

令和 2 年 5 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05772

研究課題名(和文)大環状分子を基盤とした非平面構造ナノカーボン分子の合理的設計・合成

研究課題名(英文)Rational design and synthesis of non-planar nanocarbon molecules based on macrocyclic structures

研究代表者

池本 晃喜 (Ikemoto, Koki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・講師

研究者番号：30735600

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：近年、湾曲ナノカーボンの構造を、一義的な構造を有する分子として有機合成化学的にボトムアップ合成し、その構造と特性の相補理解を試みる研究が注目を集めている。しかしながら、未だに巨大湾曲ナノカーボン分子の構造を自在に設計・合成することは極めて難しい。本研では、1,3,5-三置換ベンゼンがsp²炭素と同様の平面三方構造を有することに着眼し、これをフェニンと命名し、フェニンを用いた巨大湾曲ナノカーボン分子の合理的設計・合成を行なった。カップリング反応を用いた合成戦略により、ボウル状、サドル状、シリンダー状、半球状など、様々な湾曲構造を有するナノカーボン分子の合成を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フラーレンやカーボンナノチューブに代表されるナノカーボンは、強い・軽い・しなやかを兼ね備えた構造材料として幅広い応用が期待されている。しかしながら、これらナノカーボンは様々な構造の「混合物」であり、このことが構造に基づく物性の理解を妨げていた。本研究では、一義的構造を有する「分子」として、湾曲構造を有するナノカーボン分子を合理的に設計・合成するため戦略を確立した。原子レベルで構造が制御されたナノカーボン分子の物理的性質・化学的性質を解き明かすことで、湾曲ナノカーボン分子が有する構造的特長・物性を明らかにすることが出来た。

研究成果の概要(英文)：Recent years have witnessed an ever-growing interest in the bottom-up synthesis of nanocarbon molecules because it brings about an in-depth understanding of the unique structure-property relationships. However, it remains a formidable challenge to design and synthesize curved nanocarbon molecules in a rational way. To address this challenge, we have introduced a new concept for the design of nanocarbon molecules that used 1,3,5-trisubstituted benzene (phenine) as a basic trigonal planar unit. By adopting a synthetic strategy to utilize coupling reactions between phenine units, we successfully synthesized various curved nanocarbon molecules including bowl-, saddle-, cylinder- and hemispherical-shaped nanocarbons.

研究分野：構造有機

キーワード：ナノカーボン 大環状分子 湾曲

1. 研究開始当初の背景

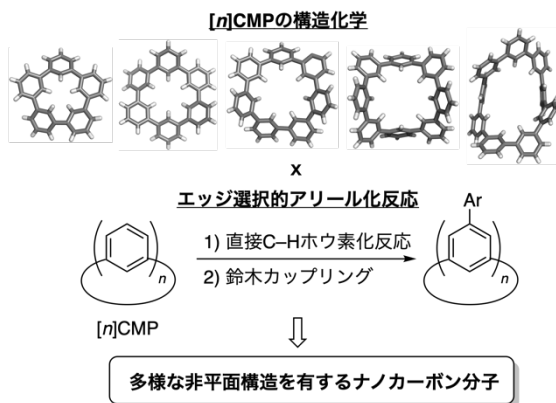
C₆₀やカーボンナノチューブなど、湾曲π電子系を有する非平面構造ナノカーボンは、その造形美のみならず、非平面湾曲構造に由来した特異的な分子認識能やエレクトロニクス特性といった興味深い物性を示すことから、大きな注目を集めている。近年では、これら非平面構造ナノカーボンを、有機合成化学的手法の強みを生かし、一義的な構造を有するナノカーボン分子としてボトムアップ合成し、その構造と特性の相補的な理解を試みる研究が注目を集めている。しかしながら、現代の有機合成化学的手法を用いてすら、未だに非平面構造ナノカーボン分子を意のままに合成することは極めて難しい。通常六員環で形成されるsp²炭素ネットワーク中に五員環を組み込むことでボウル状湾曲構造が、七員環を組み込むことによって負の曲率を有するサドル型の湾曲構造が誘起されるという事実は広く理解されているものの、汎用的かつ合理的な合成戦略が確立されていないためである。そのため、非平面構造を有する基本的なナノカーボン分子の骨格というのは極めて限定的なものとなっていた。

2. 研究の目的

本研究では、*n*角形構造を有する大環状芳香族炭化水素分子に着眼し、この骨格を基盤として「非平面構造ナノカーボン分子の合理的設計・合成」を行うこととした。ボウル状構造や負の曲率を有するサドル型構造など、多様な非平面構造ナノカーボン分子群の合理的設計・合成手法を確立することを目的とした。さらに、その特異な構造がもたらす集積構造や物性を明らかにすることで、ナノカーボン分子科学において、その物性について構造的な理解を得ることを狙いとした。

3. 研究の方法

研究代表者らは研究開始時において、大環状芳香族炭化水素分子 [n]シクロメタフェニレン ([n]CMP) について研究を展開していた。一連の研究成果として、[n]CMP の効率的な合成手法の開発 (*J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9735.), 及びそのエッジ選択的なアリール化反応の開発 (*J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 662.) を報告していた。このような背景のもと、[n]CMP がベンゼン環を頂点とした *n* 角形構造を有しているという構造化学的特徴と、エッジ選択的なアリール化反応によるπ系拡張を組み合わせることで、多様な非平面構造を有するナノカーボン分子の合理的設計・合成を着想し、研究を展開することとした。具体的には、(1) 「非平面構造ナノカーボン分子の合理的設計・合成」を確立し、さらには (2) 「集積・分子包接・表面吸着などを通じた巨大湾曲構造の振る舞いの解明」を行うこととした。



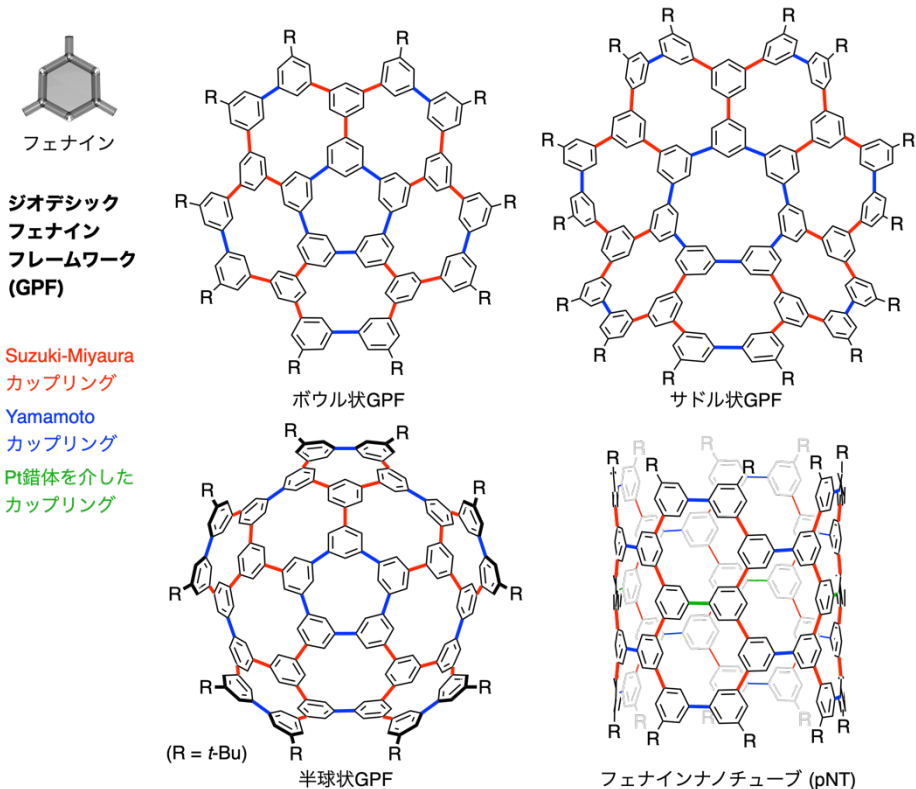
4. 研究成果

(4-1) 非平面構造ナノカーボン分子の合理的設計・合成

大環状芳香族炭化水素分子 CMP を基盤として、非平面構造ナノカーボン分子の設計・合成を行なった。その際に着目したのが、sp²炭素と同様の平面三方構造を有する1,3,5-三置換ベンゼンである。研究代表者らは、これを「フェナイン」と命名し、sp²炭素の代わりにフェナインを構成要素として用いることで、湾曲ナノカーボン分子 (ジオデシックフェナインフレームワーク: GPF) を設計・合成した。まず、フェナインによる *n* 角形大環状構造を基盤とした分子設計を行うことで、湾曲構造を合理的に設計した。さらに、sp²炭素よりも大きなフェナインを用いることで、分子サイズの迅速な「巨大化」が可能であり、さらに各種カップリング反応のみで湾曲構造を構築する「合理的な合成」が可能であることを実証した。

具体的には、Suzuki-Miyaura カップリング、Yamamoto カップリング、Pt 錯体を介したカップリング反応の3種類の骨格形成反応を用いた統一的な合成戦略により、ボウル状、サドル状、半球状という様々な形状を有した巨大湾曲ナノカーボン分子群を合成することに成功した。さらに、このフェナインを用いた分子設計を展開することで、周期孔を有するナノチューブ分子、「フェナインナノチューブ (pNT)」の合成を実現した。pNTについては、広いバンドギャップを有することを光学測定、理論計算から明らかとし、周期孔の導入によってナノチューブの電子物性を劇的に変えることができることを実証した。

これらの成果は、*Science* 誌や *Angewandte Chemie* 誌などに掲載された。



(4-2) 集積・分子包接・表面吸着などを通じた巨大湾曲構造の振る舞いの解明

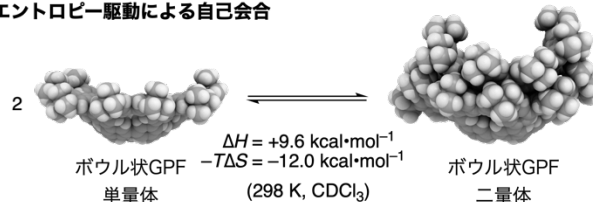
数ナノメートルサイズの巨大湾曲ナノカーボン分子群の創製を通じ、巨大湾曲構造に由来する特性・物性を解明すべく、集積・分子包接・表面吸着などの検討を行った。

興味深いことに、巨大湾曲ナノカーボン分子は、溶液中においても速度論的に安定な会合体を形成することが分かった。この会合について熱力学的解析を行ったところ、脱溶媒和によるエントロピー利得が駆動力となっていることが分かった。この結果を利用して、ボウル状 GPF とフラレン C₆₀ との強固な錯体形成、pNT 内へのフラレン複数包接が可能であることも実証した。これらの成果は、巨大湾曲構造が作り出す空間の性質について、熱力学的・構造化学的理解を与えるものとなっている。

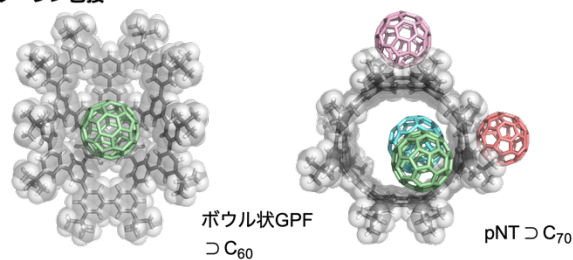
また、汎用的な本合成戦略の特長を活かし、窒素ドーピング型ナノチューブ分子の設計・合成を行った。単結晶 X 線構造解析による電子密度分布解析の結果、窒素ドーピングによる電子的効果を静電ポテンシャルマップによって可視化することに成功した。また光学測定・理論計算によって、窒素ドーピングによって、LUMO が低下し、バンドギャップが狭小化することを明らかにした。このことは、窒素ドーピングによって本分子がアクセプター性となったことを示している。分子性物質として窒素型ナノチューブ分子を合成し、そのドーピングの効果を実験的に明らかにした初めての報告となった。

これらの成果は、*Organic Letters* 誌や *Nature Communication* 誌などに掲載された。

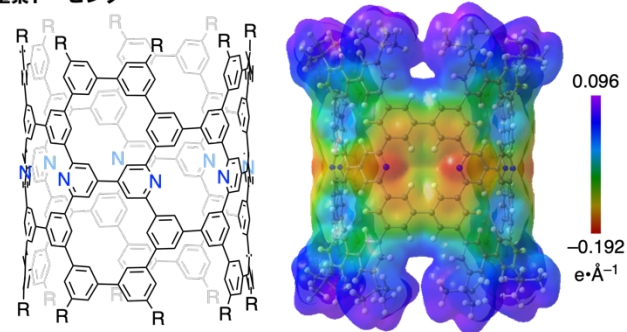
エントロピー駆動による自己会合



フラレン包接



窒素ドーピング



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ikemoto Koki, Yang Seungmin, Naito Hisashi, Kotani Motoko, Sato Sota, Isobe Hiroyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 A nitrogen-doped nanotube molecule with atom vacancy defects	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-15662-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Mio Tatsuru, Ikemoto Koki, Sato Sota, Isobe Hiroyuki	4. 巻 132
2. 論文標題 Synthesis of a Hemispherical Geodesic Phenine Framework by a Polygon Assembling Strategy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 6629 ~ 6633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.201915509	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mio Tatsuru, Ikemoto Koki, Isobe Hiroyuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Curved Phenine Normal Vectors: Geometric Measures of Geodesic Phenine Frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1355 ~ 1359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202000271	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ikemoto Koki, Tokuhira Toshiki, Uetani Akari, Harabuchi Yu, Sato Sota, Maeda Satoshi, Isobe Hiroyuki	4. 巻 85
2. 論文標題 Fluorescence Enhancement of Aromatic Macrocycles by Lowering Excited Singlet State Energies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 150 ~ 157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02379	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshii Asami, Ikemoto Koki, Izumi Tomoo, Taka Hideo, Kita Hiroshi, Sato Sota, Isobe Hiroyuki	4. 巻 21
2. 論文標題 Periphery Design of Macrocyclic Materials for Organic Light-Emitting Devices with a Blue Phosphorescent Emitter	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2759 ~ 2762
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b00717	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sun Zhe, Mio Tatsuru, Ikemoto Koki, Sato Sota, Isobe Hiroyuki	4. 巻 84
2. 論文標題 Synthesis, Structures, and Assembly of Geodesic Phenine Frameworks with Isorecticular Networks of [n]Cyclo-para-phenylenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3500 ~ 3507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b00085	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sun Zhe, Ikemoto Koki, Fukunaga Toshiya M., Koretsune Takashi, Arita Ryotaro, Sato Sota, Isobe Hiroyuki	4. 巻 363
2. 論文標題 Finite phenine nanotubes with periodic vacancy defects	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 151 ~ 155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.aau5441	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikemoto Koki, Lin Jennie, Kobayashi Ryo, Sato Sota, Isobe Hiroyuki	4. 巻 57
2. 論文標題 Fluctuating Carbonaceous Networks with a Persistent Molecular Shape: A Saddle Shaped Geodesic Framework of 1,3,5 Trisubstituted Benzene (Phenine)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 8555 ~ 8559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201803984	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Pham S.-T., Ikemoto K., Suzuki K. Z., Izumi T., Taka H., Kita H., Sato S., Isobe H., Mizukami S.	4. 巻 6
2. 論文標題 Magneto-electroluminescence effects in the single-layer organic light-emitting devices with macrocyclic aromatic hydrocarbons	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 026103 ~ 026103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5021711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tian Yi, Ikemoto Koki, Sato Sota, Isobe Hiroyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 [n]Cyclo 3,6 phenanthrenylenes: Synthesis, Structure, and Fluorescence	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2093 ~ 2097
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201700563	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikemoto Koki, Kobayashi Ryo, Sato Sota, Isobe Hiroyuki	4. 巻 19
2. 論文標題 Entropy-Driven Ball-in-Bowl Assembly of Fullerene and Geodesic Phenylene Bowl	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2362 ~ 2365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b00899	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Koki Ikemoto
2. 発表標題 Molecular Design Using Trigonal Planar "Phenine" toward Functional Nanocarbon Molecules
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池本晃喜
2. 発表標題 平面三方構造「フェナイン」を活用したナノカーボン分子の設計・合成
3. 学会等名 京都大学第4回有機若手ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池本晃喜, 孫哲, 美尾樹, Lin Jennie, 小林良, 佐藤宗太, 磯部寛之
2. 発表標題 サドル状及びブープ状構造を有するジオデシックフェナインフレームワーク
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koki Ikemoto, Jennie Lin, Ryo Kobayashi, Sota Sato, Hiroyuki Isobe
2. 発表標題 Bowl-shaped and Saddle-shaped Geodesic Phenine Framework
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koki Ikemoto
2. 発表標題 Structural Chemistry and Materials Application of Aromatic Hydrocarbon Macrocycles
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ikemoto Koki, Lin Jennie, Kobayashi Ryo, Sato Sota, Isobe Hiroyuki
2. 発表標題 Synthesis and Structures of Nanometer-sized Geodesic Phenine Framework
3. 学会等名 24th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池本晃喜、Lin Jennie、小林良、佐藤宗太、磯部寛之
2. 発表標題 1,3,5-三置換ベンゼン(フェナイン)を構成要素としたサドル状ジオデシック芳香族炭化水素分子の合成と構造
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池本晃喜、Lin Jennie、小林良、佐藤宗太、磯部寛之
2. 発表標題 ジオデシックフェナイン構造体に基づくナノメートルサイズの湾曲芳香族炭化水素分子
3. 学会等名 第5回 造形科学若手研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ikemoto, K.; Kobayashi, R.; Sato, S.; Isobe, H.
2. 発表標題 Synthesis and Molecular Recognition of Nanometer-sized Geodesic Phenylene Bowl
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ikemoto, K.; Xue, J.Y.; Izumi, T.; Yoshii, A.; Tian, Y.; Kobayashi, R.; Koretsune, T.; Akashi, R.; Arita, R.; Taka, H.; Kita, H.; Sato, S.; Isobe, H.
2. 発表標題 Aromatic Hydrocarbon Macrocycles for Highly Efficient Single-layer Organic Light-emitting Devices
3. 学会等名 ISNA 2017 (17th International Symposium on Novel Aromatics) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池本晃喜, 小林良, 佐藤宗太, 磯部寛之
2. 発表標題 ナノメートルサイズのジオデシックフェニレンボウルの合成と構造
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池本晃喜
2. 発表標題 ナノメートルサイズのジオデシックフェニレンボウルの合成と構造
3. 学会等名 第4回 造形科学若手研究会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 池本晃喜	4. 発行年 2019年
2. 出版社 日本化学会	5. 総ページ数 2
3. 書名 化学と工業, "フェナイン"を用いて巨大湾曲分子を設計・合成する"	

1. 著者名 磯部寛之, 池本晃喜, 孫哲, 佐藤宗太	4. 発行年 2019年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 6
3. 書名 化学, "周期孔をもつ筒状分子 フェナインナノチューブ"	

1. 著者名 池本晃喜, 佐藤宗太, 磯部寛之	4. 発行年 2017年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 5
3. 書名 化学, "芳香環で「筵」を編む"	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 Finite Phenine Nanotubes with Periodic Vacancy Defects	発明者 H. Isobe, Z. Sun, K. Ikemoto	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、62/745,444	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

BEHIND THE PAPER https://devicematerialscommunity.nature.com/users/381290-koki-ikemoto/posts/64691-a-nitrogen-doped-nanotube-molecule 世界初 窒素ドーピング型ナノチューブ分子登場 https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2020/6741/ 新しいナノチューブ登場：ベンゼンを連結 https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/info/6191/ Chemical synthesis of nanotubes https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/en/press/z0508_00023.html 新しいナノチューブ登場：ベンゼンを連結 http://www.jst.go.jp/pr/announce/20190111-4/index.html
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考