

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2020年度～2024年度
課題番号：20H05672
研究課題名：ポストナノカーボン科学：ナノ π 空間の精密構造科学

研究代表者氏名（ローマ字）：磯部 寛之（ISOBE Hiroyuki）
所属研究機関・部局・職：東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：30302805

研究の概要：

本研究は、「ポストナノカーボン科学：ナノ π 空間の精密構造科学」と題し、明確・一義な構造を持つ新しいナノカーボン分子を設計・合成し、その特性解明に基づく機能開拓を目指すものである。「大きく曲がった π 電子系の特性とはなにか？」を根源的な問いに据え、「新分子・新物質創造」によりその解を追い求めることを目的とする。

研究分野：構造有機化学、物理有機化学

キーワード：ナノカーボン、 π 電子

1. 研究開始当初の背景

「ナノカーボンの科学」は、フラーレン（1985）、カーボンナノチューブ（1991）、グラフェン（2004）の発見に端を発す。とくに、巨大なナノカーボンであるナノチューブやグラフェンに寄せられる期待が高まっているが、これらの物質には、「分子構造が明確になっていない」という大きな問題がある。これらの巨大なナノカーボンは単一の分子性物質ではなく「混合物（=化学種）」なのである。ナノカーボンに、明確・一義的な分子構造に基づいた、原子レベル精度の構造論をもたらすことで、新しい特性の発見と理解の深化が望めると考えられる。

2. 研究の目的

本研究課題では、「1. 多様構造の創造」「2. 基本特性の解明」「3. 機能性への展開」の3項目を検討項目とし、その三つ巴の研究展開により、「分子性ナノカーボンの科学」を発展させる。「1. 多様構造の創造」では、 sp^2 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（フェナイン）を構成要素とし、芳香族カップリング反応による汎用的な結合生成を利用して、多種多様な分子性ナノカーボンを登場させる。「2. 基本特性の解明」では、「新分子の構造解析」を基本とし、分子性ナノカーボンの基本特性を解明する。ナノカーボンを「分子」とすることで、電子状態の精密解析や、基底状態・励起状態におけるグローバル環電流や磁気モーメント特性など、分子構造に基づく理解に繋げる。「3. 機能性への展開」では、「大きく曲がった π 電子系の基本特性」を機能性へと展開する。特に注目するのが固体物性である。すでに見出している固体内慣性回転の発見を踏まえ、特異な物性を有する分子機械を生み出す。

3. 研究の方法

本研究課題で実施する3つの検討項目について、以下のように研究を実施していく。「1. 多様構造の創造」では、フェナインを芳香族カップリング反応によって連結する合成戦略によって、多様なナノカーボン分子を合成する。「2. 基本特性の解明」では、合成した多様なナノカーボン分子の π 電子系に由来する物性を解明する。光物性測定や、単結晶 X 線構造解析による電子密度分布解析を通し、構造化学に立脚した π 電子系物性の発現機構への理解に繋げる。「3. 機能性への展開」では、固体物性の理解に必要な「構造」「固体内運動」「固体物性の機能開拓・展開」を行う。固体 NMR 測定により固体内での分子運動を評価するとともに、誘電率・磁化率・電気伝導率等の測定により機能発現を検討する。

4. これまでの成果

フェナインを芳香族カップリング反応によって連結する合成戦略に基づき、フェナインの多角形配置を工夫することで、Ni および窒素をドーピングしたボウル状分子、 $C_{552}H_{296}N_{24}$ 組成の窒素ドーピングナノチューブ分子、ダイヤモンドの双子の分子などの多様構造を作り出すことに成功した。

ナノカーボンの湾曲 π 電子系の性質をヘテロ元素・金属のドーピングによって大きく変化させ、その基

本特性を解明した。16 個のピロール窒素と 8 個のピリジン窒素をドーピングしたナノチューブ分子の精密合成を行ったところ、溶媒の極性による発光波長の変化が観測され、この分子がドナー・アクセプターによる CT 発光特性を有することが分かった。また、ナノカーボンの π 電子系に簡便に金属を埋め込むことができる新たな手法、「カップリング反応による金属鑄型多量化による大環状化 (MOMC)」を開発し、高スピン状態を有するナノカーボン分子錯体の合成に成功した。精密ドーピングにより、ナノカーボン分子の電子・光物性を精密制御できることを示した。

機能性への展開のため、ナノカーボン分子の固体中・溶液中での挙動について検討を行った。直径縮小型有限長カーボンナノチューブ分子とかご状回転子アダマンタンの超分子会合体を合成し、分析を行ったところ、回転周波数 1.06 THz にも及ぶ「固体内テラヘルツ回転」現象を観測した。また、二種類の筒状分子からなる「不整合二層カーボンナノチューブ分子」の合成にも成功し、ナノチューブのキラリティーに由来してヘテロヘリカル会合体が安定に形成することを見出した。

5. 今後の計画

今後もフェナインを活用した GPF 設計法に基づき、多様な湾曲ナノカーボン分子を創造する。これら分子の合成とともに、ナノカーボン分子骨格への精密ヘテロドーピングを活用して、さらなる基本特性の解明に挑む。また、「固体内テラヘルツ回転を実現する超分子会合体」を機能展開する。極性回転子の導入による誘電応答特性・磁化率応答特性、電気伝導率変化などを評価することで、固体内運動を固体物性の機能開拓に繋げていく。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

原著論文 (全て査読あり)

- Activation of positive cooperativity by size-mismatch assembly via inclination of guests in a single-site receptor, Matsuno, T.; Takahashi, K.; *Ikemoto, K.; *Isobe, H. *Chem. Asian J.* **2022**, published online.
- A minimal cage of a diamond twin with chirality, Fukunaga, T. M.; Kato, T.; Ikemoto, K.; *Isobe, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2022**, 119(7), e2120160119.
- A defective nanotube molecule of $C_{552}H_{496}N_{24}$ with pyridinic and pyrrolic nitrogen atoms, *Ikemoto, K.; Harada, S.; Matsuno, T.; *Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61(1), e202114305.
- Synthesis and chiral resolution of twisted carbon nanobelts, Fan, W.; Matsuno, T.; Han, Y.; Wang, X.; Zhou, Q.; *Isobe, H.; *Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143(39), 15924-15929.
- Metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling for metal-doped π -systems, Yang, S.; Miyachi, A.; Matsuno, T.; Muto, H.; Sasakawa, H.; *Ikemoto, K.; *Isobe, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143(37), 15017-15021.
- A hybrid molecular peapod of sp^2 - and sp^3 -nanocarbons enabling ultrafast terahertz rotations, *Matsuno, T.; Terasaki, S.; Kogashi, K.; Katsuno, R.; *Isobe, H. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 5062.
- Manipulations of chiroptical properties in belt-persistent cycloarylenes via desymmetrization with heteroatom doping, Fukunaga, T. M.; Sawabe, C.; Matsuno, T.; Takeya, J.; Okamoto, T.; *Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60(35), 19097-19101.
- Stereoselectivity in spontaneous assembly of rolled incommensurate carbon bilayers, Matsuno, T.; Ohtomo, Y.; Someya, M.; *Isobe, H. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 1575.
- Chemical reduction of nanosized [6]cyclo-2,7-naphthylene macrocycle, Zhou, Z.; Wei, Z.; Ikemoto, K.; Sato, S.; *Isobe, H.; *Petrukhhina, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60(20), 11201-11205.
- Fused quinoidal dithiophene-based helicenes: Synthesis by intramolecular radical-radical coupling reactions and dynamics of interconversion of enantiomers, Li, G.; Matsuno, T.; Han, Y.; Wu, S.; Zou, Y.; Jiang, Q.; *Isobe, H.; *Wu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60(18), 10326-10333.
- A case study of stereoisomerism with [6]cyclo[4]helicenylene, Matsuno, T.; Yang, Y.; Nanjo, Y.; *Isobe, H.; *Sato, S. *Chem. Lett.* **2021**, 50(1) 110-112. [Highlighted as Editor's choice]
- Crystalline naphthylene macrocycles capturing gaseous small molecules in chiral nanopores, Matsuno, T.; Fukunaga, K.; Kobayashi, S.; Sarkar, P.; Sato, S.; Ikeda, T.; *Isobe, H. *Chem. Asian J.* **2020**, 15(22), 3829-3835. [Cover]

受賞

- 2022 年 2 月、磯部寛之、Most Outstanding Referees for Angewandte Chemie in 2021 (Among the top 10% of reviewers for Angewandte Chemie), Wiley.

7. ホームページ等

<https://physorg.chem.s.u-tokyo.ac.jp>