

令和 4 年 5 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15254

研究課題名(和文) 巨大湾曲 電子系空間を有するドーム状ナノカーボン分子の設計・合成

研究課題名(英文) Design and synthesis of dome-shaped nanocarbon molecules with gigantic curved pi-electron systems

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブに代表される非平面構造を有したナノカーボンは、湾曲 電子系からなる特異な物性や空間特性を有するために大きな注目を集めている。しかしながら、これら巨大湾曲 電子系の特異性について、原子・分子レベルでの精密な「構造化学」に立脚して議論している例はほとんどない。本研究では、1,3,5-三置換ベンゼン(フェニン)をカップリング反応で連結するという戦略のもと、巨大湾曲ドーム状ナノカーボン分子の設計・合成を行なった。ドーム状ナノカーボン分子のみならず、精密にヘテロ元素をドーピングした類縁体の合成にも成功し、その物性について構造化学に立脚した理解を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノチューブに代表されるナノカーボンは、湾曲構造に付随した特異な電子的性質を示すことから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、このことが精密な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、巨大湾曲ドーム状ナノカーボン分子を設計・合成した。これらナノカーボン分子の物理的性質・化学的性質を解き明かし、構造を踏まえた原理的な理解に繋げることができた。

研究成果の概要(英文)：Since the discovery of carbon nanotubes, nanocarbons with non-planar structures have attracted much attention because of their unique properties associated with their curved pi-electron systems. However, the peculiarities of these curved pi-electron spaces have been rarely discussed based on "structural chemistry" at the atomic and molecular levels. In this study, gigantic curved dome-shaped nanocarbon molecules were designed and synthesized by utilizing coupling of 1,3,5-trisubstituted benzene units (phenine). The phenine design allowed for the synthesis of not only the dome-shaped nanocarbon molecules but also their precisely hetero-doped analogs, providing an in-depth understanding of their properties based on structural chemistry.

研究分野：構造有機

キーワード：ナノカーボン 構造化学 空間 ドーム状構造

1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボンナノチューブの発見以降、湾曲 π 電子系からなる非平面構造を有したナノカーボン、その審美性のみならず、湾曲 π 電子系からなる特異な性質を有するために一大巨大研究分野を築いている。しかしながら、これら湾曲 π 電子系の特異性について、原子・分子レベルでの精密な「構造化学」に立脚して議論している例はほとんどない。例えば、内包フラーレンの化学や、Scott らにより瞬間真空高熱分解法によって合成された一連の分子群はそのような数少ない研究の一例であるが、オングストローム程度の狭小空間しか有しておらず、カーボンナノチューブ・ナノホーンの巨大な湾曲 π 電子系を再現できているとは言い難い。一方で、カーボンナノチューブ・ナノホーンは、様々な構造からなる「混合物」であるために、原子・分子レベルでの現象の理解が困難である。このように、巨大湾曲 π 電子系を有する一義的な構造を有するナノメートルサイズの「ナノカーボン分子」の化学がほぼ未開拓であるため、ナノカーボンの巨大湾曲 π 電子系の特性の理解が進んでいないというのが現状となっていた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では「巨大湾曲 π 電子系空間を有するナノカーボン分子を如何に設計・合成・理解するのか」という問いを骨子として研究を行なった。具体的な分子として、巨大湾曲 π 電子系を有するドーム状ナノカーボン分子をはじめとした分子群を設計・合成し、その特性を解き明かすとともに、「構造化学」に立脚した原理的理解に繋げることを目的とした。

3. 研究の方法

ドーム状ナノカーボン分子をはじめとする巨大湾曲 π 電子系ナノカーボン分子群の設計・合成にあたっては、独自に開発した「1,3,5-三置換ベンゼンユニット (フェナイン) をカップリングで連結する」という戦略を軸として実施した。具体的な実施項目としては、(1)「巨大湾曲 π 電子系ナノカーボン分子群の設計・合成」、さらに (2)「巨大湾曲 π 電子系の特性の解明」の2項目に分けて検討を行った。

4. 研究成果

(1) 巨大湾曲 π 電子系ナノカーボン分子群の設計・合成

フェナインを活用して、巨大ナノカーボン分子の設計・合成を行った。

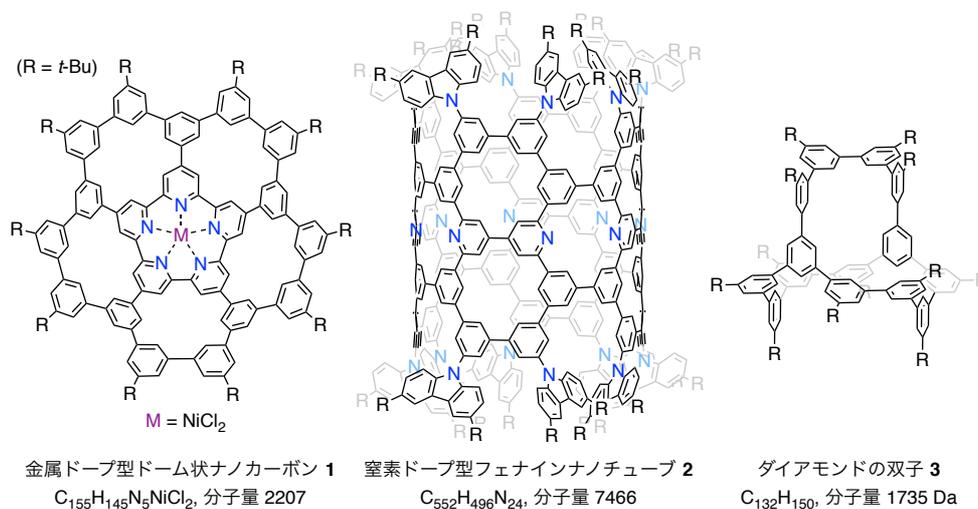
ナノカーボン分子の合成にあたっては、効率的な大環状化反応の開発が重要となってくる。一連の大環状化反応の検討の中で、思いがけず、「カップリング反応による金属鋳型多量化を用いた大環状化法 (Metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling; MOMC)」の開発に成功した。これは、ジクロロピリジンを基質とし、ニッケル試薬を過剰に用いて山本カップリング反応を行うことで、金属ドーブ型ピリジン 5 量体大環状化合物が高選択的・高収率で得られるというものである。この MOMC を活用することで、金属ドーブ型ドーム状ナノカーボン **1** の設計・合成を達成した。合成した分子の π 電子系に埋め込まれた Ni の配位環境に着目すると、5 個のピリジン窒素がエクアトリアル位に、2 個の塩素アニオンがアピカル位で配位した 7 配位バイピラミダル構造を有していることが分かった。この 7 配位バイピラミダル構造に由来して、この分子は $^1\text{H NMR}$ にて 40 ppm 付近に $^1\text{H NMR}$ 信号を与える常磁性のナノカーボン分子となっていることが分かった。

カーボンナノチューブに窒素ドーブをすることで、その電子的・化学的性質を変化させられることが知られている。この性質の変化は、ピリジン、ピロール、グラファイトといったドーブした窒素原子の種類に依存するとされている。しかしながら、しかしカーボンナノチューブは様々な構造を持つ混合物であるため、原子レベルの構造と性質の変化を相関させた議論は困難となっていた。そこで、ピリジン窒素を 8 個、ピロール窒素 16 個を精密にドーブしたフェナインナノチューブ **2** を設計・合成した。カップリング反応を活用した汎用的な合成戦略によって、分子式 $\text{C}_{552}\text{H}_{496}\text{N}_{24}$ 、分子量 7466 に及ぶフェナインナノチューブ **2** の合成に成功し、後述する興味深い電子物性を解き明かすことができた。

また、フェナインならではの分子設計として、ダイヤモンドの双子分子 **3** の設計・合成を行なった。ダイヤモンドの美しさは多くの人の興味を惹きつけてやまないが、その構造の美しさは数学的にも解明されている。すなわち、ダイヤモンドは、正四面体構造ユニットである sp^3 炭素によって、三次元空間を「完全対称性」と「等方性」を有するように充填した物質であるとされている。近年、平面三方構造ユニットである sp^2 炭素を使っても、三次元空間を「完全対称性」と「等方性」を有するように充填させられるということが数学的に提唱され、この物質は「ダイア

モンドの双子」と呼称された。しかしながら、その実在性については疑問符がついていた。本研究では、 sp^2 炭素の代わりに同様の平面三方構造を有するフェナインを単位ユニットとして三次元的に配置することで、ダイヤモンドの双子分子**3**の設計・合成を達成した。また、このダイヤモンドの双子分子が有する特異なキラリティに着目し、キラリティの固定化・異性体のキラル分割にも成功した。

これらの成果は *J. Am. Chem. Soc.* 誌, *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 誌に掲載された。

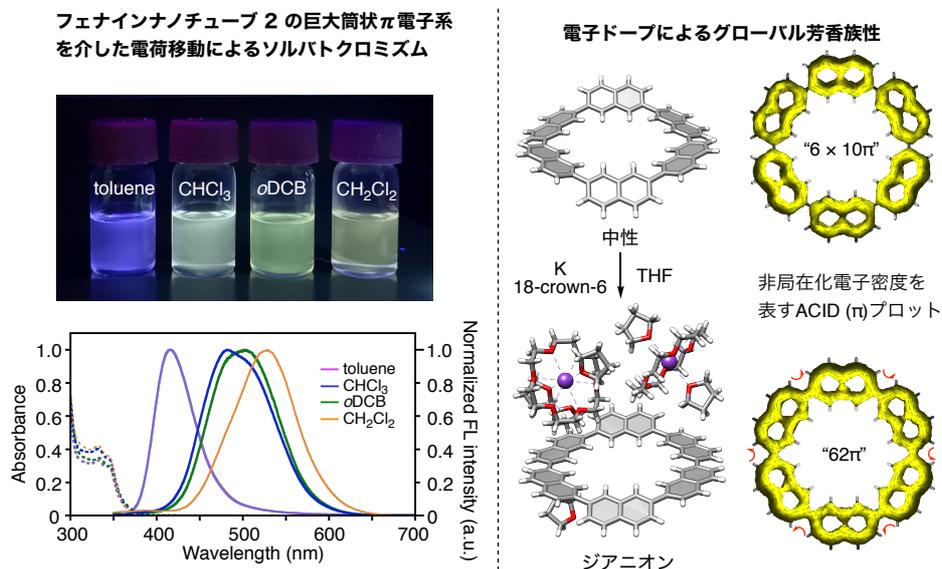


(2) 巨大湾曲 π 電子系の特性の解明

合成した巨大ナノカーボン分子の湾曲 π 電子系の特性を調べた。その中でも、ピリジン窒素を8個、ピロール窒素16個を精密にドーパしたフェナインナノチューブ**2**の発光スペクトルを測定したところ、2種類の窒素原子ドーパに由来して溶媒の極性によって発光波長が変化することが分かった。これは、ピロール窒素を有するカルバゾール部がドナー、ピリジン窒素部位がアクセプターとして働くことで、電荷移動型発光が起きたためであることが示唆された。この成果は、巨大ナノカーボン分子に対して、ヘテロ元素を精密ドーピングすることで、ナノカーボン分子の電子・光物性の精密制御が可能であることを実証する好例となった。

また、ナフタレンを2,7-位で連結した大環状分子である[6]cyclo-2,7-naphthylene ([6]CNAP)について、アルカリ金属を用いた電子ドーピングも実施した。クラウンエーテル存在下、THF中で[6]CNAPにカリウムを作用させたところ、カリウムドーパ[6]CNAPが得られた。単結晶X線構造解析から、ジアニオン体が生成していることが明らかとなり、さらに大環状構造の平面性が高まっている構造的長が明らかとなった。量子化学計算によって、非局在化電子密度を表すACIDプロットを行なったところ、反応前の中性の状態では非局在電子は個々のナフタレン環に局在しているのに対し、2電子還元されることで大環状骨格全体に非局在電子が広がる「グローバル芳香族性」を獲得したことが、この構造変化に繋がったと考えられた。

これらの成果は *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌に掲載された。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yang Seungmin, Miyachi Akira, Matsuno Taisuke, Muto Hitomi, Sasakawa Hiroaki, Ikemoto Koki, Isobe Hiroyuki	4. 巻 143
2. 論文標題 Metal-Templated Oligomeric Macrocyclization via Coupling for Metal-Doped -Systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15017 ~ 15021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c08712	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, Harada Shotaro, Yang Seungmin, Matsuno Taisuke, Isobe Hiroyuki	4. 巻 61
2. 論文標題 A Defective Nanotube Molecule of $C_{552}H_{496}N_{24}$ with Pyridinic and Pyrrolic Nitrogen Atoms	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202114305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202114305	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 Fukunaga Toshiya M., Kato Takahide, Ikemoto Koki, Isobe Hiroyuki	4. 巻 119
2. 論文標題 A minimal cage of a diamond twin with chirality	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 e2120160119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2120160119	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 Matsuno Taisuke, Takahashi Kanato, Ikemoto Koki, Isobe Hiroyuki	4. 巻 17
2. 論文標題 Activation of Positive Cooperativity by Size Mismatch Assembly via Inclination of Guests in a Single Site Receptor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e202200076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202200076	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, Onaka Yuzuka, Ikemoto Koki, Izumi Tomoo, Sato Sota, Kita Hiroshi, Taka Hideo, Isobe Hiroyuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Acyclic, Linear Oligo meta phenylenes as Multipotent Base Materials for Highly Efficient Single layer Organic Light emitting Devices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2181 ~ 2186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202000521	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, Isobe Hiroyuki	4. 巻 94
2. 論文標題 Geodesic Phenine Frameworks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 281 ~ 294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200284	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 Zhou Zheng, Wei Zheng, Ikemoto Koki, Sato Sota, Isobe Hiroyuki, Petrukhina Marina A.	4. 巻 -
2. 論文標題 Chemical Reduction of Nanosized [6]Cyclo 2,7 naphthylene Macrocyclic	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202100942	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14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Mio, T.; Ikemoto, K.; Sato, S.; Isobe, H.
2. 発表標題 Synthesis of a hemispherical geodesic phenine framework by a polygon assembling strategy
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福永隼也, 加藤昂英, 池本晃喜, 磯部寛之
2. 発表標題 キラルなフェニンナノケージの設計・合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 美尾樹, 池本晃喜, 佐藤宗太, 磯部寛之
2. 発表標題 多角形組立戦略によるフェニンナノカーボン分子の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池本晃喜, 梁承民, 宮地景, 松野太輔, 武藤仁美, 笹川拓明, 磯部寛之
2. 発表標題 「金属鑄型多量化をカップリング反応に用いた大環状化法」による金属ドープ型ナノカーボン分子合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮地景, 梁承民, 松野太輔, 武藤仁美, 笹川拓明, 池本晃喜, 磯部寛之
2. 発表標題 金属鑄型多量化をカップリング反応に用いた大環状化法の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原田昌太郎, 池本晃喜, 梁承民, 松野太輔, 磯部寛之
2. 発表標題 ビリジン及びピロール窒素有するC552H496N24組成の周期孔ナノチューブ分子
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022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 ナノカーボン分子設計と機能展開
3. 学会等名 名古屋大学GTRセミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梁承民, 池本晃喜, 内藤久資, 小谷元子, 佐藤宗太, 磯部寛之
2. 発表標題 周期孔を有する窒素ドーピング型ナノチューブ分子
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 尾仲柚香, 芳井朝美, 池本晃喜, 泉倫生, 佐藤宗太, 北弘志, 高秀雄, 磯部寛之
2. 発表標題 高性能有機発光デバイスを実現する直鎖連結型芳香族分子の開発
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 尾仲柚香, 芳井朝美, 池本晃喜, 泉倫生, 佐藤宗太, 北弘志, 高秀 雄, 磯部寛之
2. 発表標題 高性能有機発光デバイスを実現する 直鎖連結型芳香族分子の開発
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム (第0回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 美尾樹, 池本晃喜, 佐藤宗太, 磯部寛之
2. 発表標題 多角形組立戦略による半球型ジオデシックフェナインフレームワークの合成
3. 学会等名 日本化学会第101春期年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梁承民, 池本晃喜, 内藤久資, 小谷元子, 佐藤宗太, 磯部寛之
2. 発表標題 周期孔を有する窒素ドーピング型ナノチューブ分子
3. 学会等名 日本化学会第101春期年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾仲柚香, 芳井朝美, 池本晃喜, 泉倫生, 佐藤宗太, 北弘志, 高秀雄, 磯部寛之
2. 発表標題 高性能有機発光デバイスを実現する直鎖連結型芳香族分子の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春期年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾仲柚香, 芳井朝美, 池本晃喜, 泉倫生, 佐藤宗太, 北弘志, 高秀雄, 磯部寛之
2. 発表標題 高性能有機発光デバイスを実現する直鎖連結型芳香族分子の開発
3. 学会等名 第12回低温科学研究センター研究交流会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 磯部寛之, 池本晃喜	4. 発行年 2020年
2. 出版社 一般社団法人近畿化学協会 有機金属部会	5. 総ページ数 5
3. 書名 Organometallic News	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関