

令和 4 年 5 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15260

研究課題名(和文)単分子化学を指向した炭素ナノケージの創出

研究課題名(英文)Creation of Carbon Nanocages Targeting Single Molecule Chemistry

研究代表者

橋川 祥史 (Hashikawa, Yoshifumi)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：80804343

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)：フラーレンの有効内部空間の拡張法として、(1) フラーレン骨格のひずみの解消を駆動力とした二開口型フラーレン誘導体の合成および(2) 開口フラーレン誘導体へのC2ユニットの導入を実現した。前者では、開口方向の異なるエルボー型炭素ナノケージの構築を達成し、その構造は単結晶X線構造解析により明らかとした。一方後者では、C60やC70を原料としてわずか2ステップで、それらの骨格をC65NおよびC75Nへと拡張することに成功し、内包された水分子はフラーレンとの相互作用が最大になるような位置で安定化することを見い出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

サブナノ空間への小分子の導入は、構造や相互作用が究極的に規定された単純な物理モデルへと落とし込むことができ、これまでに構築された理論や物理現象を観測する上で極めて有用である。しかし、そのような実験系モデルを構築する手法は限られている。その代表例として、共役分子であるフラーレンが挙げられるが、それらが固有にもつサブナノ空間に包摂できる分子種(または適用範囲)はフラーレンの実効体積によって大きな制約を受ける。すなわち、フラーレンの有効内部空間の拡張を達成したという本研究の成果は、こうした制約を打破する一手になると期待され、これまでに実現が不可能であった新奇な超分子システムを構築できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：For the expansion of effective inner space inside fullerenes, we developed two methods, i.e., (1) synthesis of double-holed fullerenes by the use of releasing the cage strain and (2) introduction of a C2 unit into the carbon framework of cage-opened fullerene derivatives. Following the former approach, we obtained elbow-shaped carbon nanocages with different directionality, whose structures were determined by X-ray crystallography. In the latter case, C60 and C70, used as starting materials, were found to be transformed into C65N and C75N via only two steps. In addition, the encapsulated H2O molecule was confirmed to lie at the position where it gains a substantial stabilization energy via interactions with the fullerene cage.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ナノカーボン 共役系 フラーレン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、単一分子の化学が注目を集めており、単一分子接合・原子間力顕微鏡・電子顕微鏡を用いた研究が国内外で勢力的に行なわれている。しかし、分子レベルの物性測定や反応解析においては、各々の測定に適した形態で測定に供する必要がある、網羅的に情報収集するのは困難である。そこで、「1つの分子で物性を網羅的に評価できる形態」として、小分子がサブナノ空間に存在する閉鎖系に着目した。サブナノ空間への小分子の導入は、構造や相互作用が究極的に規定された簡素な物理モデルに落とし込むことができることから、これまでに構築された理論や物理現象を観測する上で極めて有用である。そこで我々は、最も単純明快な系として、フラーレンの内部空間に着目した。

しかし、フラーレンはその構造的制約により十分な空間を提供することができず、 C_{60} に至ってはわずか一分子のみが包摂されるに留まっている。こうした状況の下、高次フラーレンの利用が着目され始めているが、わずか数例のみが He 原子さえ通過できない7または8員環開口部の構築に成功している。高次フラーレンには多くの場合、金属クラスターがあらかじめ包摂されていることや、それらの入手困難性を総合的に勘案するにあたり、本手法による研究展開は困難を極めると言わざるを得ない。そこで我々は、新たなサブナノ空間を提供すべく、既存のフラーレンを用いた骨格拡張法の開発に着手した。

2. 研究の目的

球状 π 共役系分子であるフラーレンを用いた単一分子化学の推進には、「十分な広さの内部空間」を提供することが求められる。 C_{60} の内部空間には限界があり、 C_{70} でさえ最大2分子の同時包摂に留まっている。より大きな分子やより多くの分子を包摂するためには、内部空間の大きな C_{80} や C_{100} など高次フラーレンが必要となるが、極めて高価であることに加えて種々の異性体混合物から多大な労力と時間をかけて精製する必要がある。

本研究課題では、この問題に対し、(1) 独自の手法により、 C_{60} または C_{70} から“有効内部空間”の大きな炭素ナノケージを有機合成化学的に創出することを目的とした。また、(2) フラーレンの内部空間に小分子を導入可能なサイズの開口部サイズをもつ機能性分子の合成および、(3) 内包分子とフラーレンとの相互作用の解明についても取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 有効内部空間の拡張

フラーレンの内部空間の拡張のためには、フラーレン骨格の増炭反応もしくは骨格ひずみの緩和による拡張法の2つの方法が考えられる。そこで、

①高い反応性をもつ開口部上への「C2ユニット」の導入

②骨格ひずみの解消を目指した二開口型フラーレン誘導体の合成
について取り組んだ。

(2) 開口部構造の化学変換

開口フラーレン誘導体の開口部上には反応性の高いオレフィンやカルボニル基などが存在する。この開口部を反応場とすることで、

①無触媒条件下におけるアミノ化反応を用いた近赤外吸収色素の合成

②ホスフィンを用いたベタインおよびイリド形成

③光、高圧、一電子還元剤などの特殊条件を用いた構造変換反応など
について検討した。

(3) 内包分子との相互作用解明

フラーレンに閉じ込められた小分子は、バルクとは異なり単一分子としての性質を発現することから極めて興味深い。また、フラーレンの骨格を適切に設計することで、フラーレンとの相互作用を積極的に増強した系を創り出すことができ、その性質について、

①NMR 分光

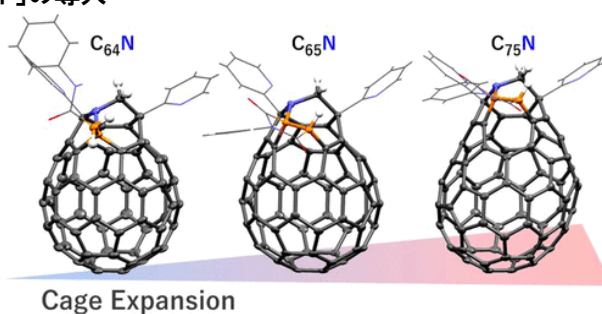
②EPR 分光, THz 分光, 熱測定
などを用いて明らかにした。

4. 研究成果

(1) 有効内部空間の拡張

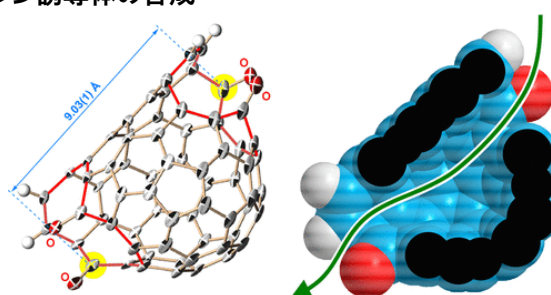
① 高い反応性をもつ開口部上への「C2 ユニット」の導入

高い HOMO 係数をもつ 8 員環開口フラレン誘導体とマレイミドとの反応により、C₆₀ または C₇₀ 骨格を C₆₅N および C₇₅N 骨格へと変換できる手法を開発した (右図)¹。C₆₅N 骨格においては脱炭素的骨格縮小反応による C₆₄N 骨格への変換も達成した。すべての拡張フラレンの構造は、単結晶 X 線構造解析により明らかとした。骨格内部への水分子および水素分子の導入も可能であり、C₇₅N 骨格に包摂された水分子はフラレン骨格との相互作用が最大になるような配置で安定化することがわかった。また、内包された水素分子の緩和時間は、骨格に導入された窒素原子との磁気双極子緩和を主とする温度依存性を示すことがわかった。



② 骨格ひずみの解消を目指した二開口型フラレン誘導体の合成

C₆₀ に開口部を設けることで、局所的なひずみが開放され、その内部空間が拡張される。そこで、C₆₀ に対して段階的に 2 つの開口部を拡張する方法を開発した (右図)²。2 つ目の反応位置に応じて、異なる曲率をもつエルボー型ナノカーボン分子が創出することがわかり、それらの構造は単結晶 X 線構造解析により明らかとされた。また、その開口部の拡張法ならびに縮小法を開発し、いずれも高い電子受容性を示すことが明らかとなった。



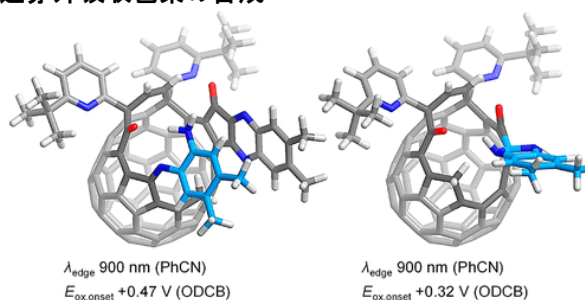
[1] *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12450–12454. (Communication) [Highlighted in Chem Station]

[2] *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20572–20576. (Communication) [Selected as Journal Cover]

(2) 開口部構造の化学変換

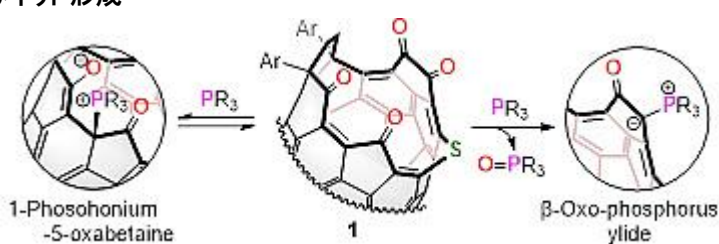
① 無触媒条件下におけるアミノ化反応を用いた近赤外吸収色素の合成

一般的に、オレフィンへのアミンの付加反応には金属触媒が必要とされる。しかし、電子受容性の高いフラレン誘導体の場合、無触媒条件下にて付加反応が進行し、場合によってはオレフィンの切断反応が起こる。この切断反応の機構はこれまで不明とされており、得られる生成物の位置選択性についても長い間議論の的となっていた。本研究では、その反応機構について明らかにするとともに、アミノ化反応による近赤外領域の強い吸収の起源を明らかとした (右図)³。



② ホスフィンを用いたベタインおよびイリド形成

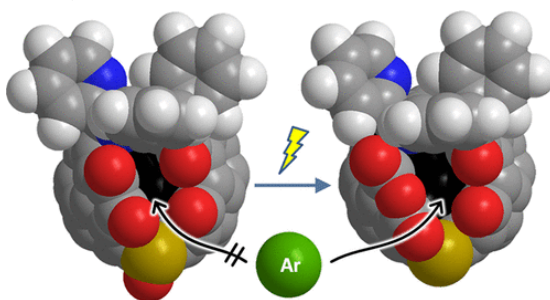
α,β -不飽和カルボニル部位への phospha-Michael 付加反応を起点とし、対応するホスホニウムベタイン体が生成する反応は、炭素-炭素結合形成等において重要なステップの 1 つである。しかし、Michael 付加体の単離例は 1 例のみに限られている。また、1,2-ジカルボニル化合物とホスフィンとの反応により得られるリンイリド形成において提唱されているカルベン経由の通説には、議論の余地がある。そこで、電子受容性の高い開口フラレン C₆₀ 誘導体を反応場とすることで、これらの反応機構ならびに中間体の構造を明らかにすると同時に、活性中間体を用いたフラレン骨格由来の球状 π 共役系の構造変換反応を見い出した (右図)⁴⁻⁶。



③光, 高圧, 一電子還元剤などの特殊条件を用いた構造変換反応など

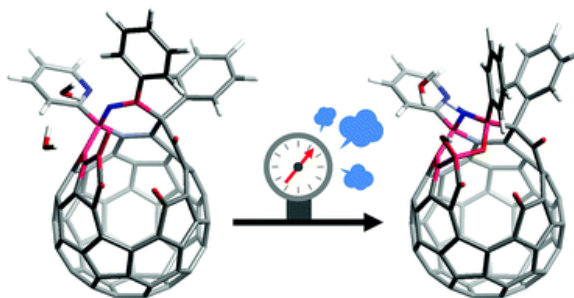
[光反応]

スルホキンド誘導体を用いて, 分子間の Pummer 型求核付加反応を基点とした酸素挿入反応により, 開口部が 17 から 18 員環に拡大した誘導体の合成に成功した (右図)⁷. 拡大された開口部は, Ar 原子でさえ通過可能であることがわかり, 単結晶 X 線構造解析により, 包摂された Ar 原子が骨格中心部に存在していることを確認した.



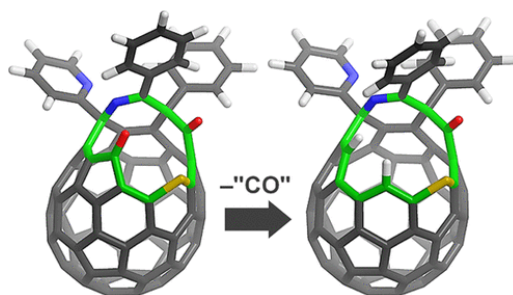
[高圧反応]

開口部への水分子の求核反応について検討した (右図)⁸. 興味深いことに, 高圧下で得られる化合物は, 常圧下で得られるものとは異なる渡環反応によって得られたことが単結晶 X 線構造解析により明らかとなった. 理論計算の結果, 反応体積効果によって速度論的に不利な化合物が生成したと示唆された. この他, 高圧下における水分子包摂挙動についても検討した⁹.



[一電子還元剤を用いた反応]

簡便な開口部拡大手法として, 一電子還元剤を用いた脱カルボニル化反応を開発した (右図)¹⁰. 開口部を構築する原子数はわずか 13 から 14 へと変化しただけであるにも関わらず, 反応条件下において自発的に水分子を取り込むことが明らかとなり, ¹H NMR および単結晶 X 線構造解析により, 包摂された水分子の存在を確認した. これは, 水分子を通過可能な世界最小の開口部である. 一方, 還元剤を用いた開口部の縮小反応についても開発した¹¹.



[その他の反応]

その他, さまざまな開口部の骨格変換反応や, 構造変換に必要な金属試薬の合成法を開発した¹²⁻¹⁶.

[3] *Org. Lett.* **2021**, *23*, 9586–9590. (Letter) [Selected as Journal Cover]

[4] *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 90. (Article) [Posted on Behind The Paper]

[5] *Chem.–Eur. J.* **2021**, *25*, 7235–7238.

[6] *Chem.–Eur. J.* **2021**, *27*, 4864–4868.

[7] *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3854–3858. (Letter) [Selected as Journal Cover]

[8] *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5322–5325. (Communication)

[9] *RSC Adv.* **2020**, *10*, 40406–40410. (Paper)

[10] *Org. Lett.* **2021**, *23*, 9495–9499. (Letter) [Selected as Journal Cover]

[11] *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8624–8628. (Letter) [Selected in a Virtual Issue copublished by OL and JOC]

[12] *Chem.–Eur. J.* **2021**, *27*, 7507–7511. (Communication)

[13] *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 1559–1562. (Communication) [Selected as Cover Feature]

[14] *ACS Omega* **2021**, *6*, 34137–34141. (Article) [Selected as Journal Cover]

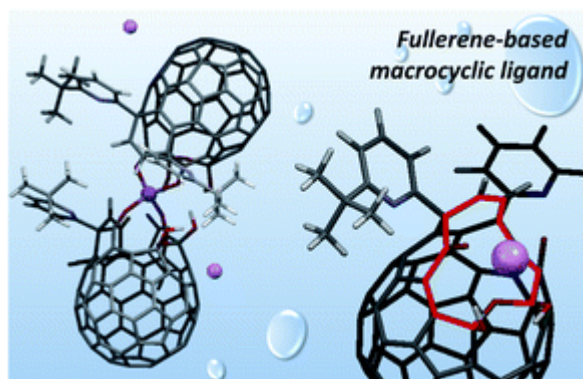
[15] *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202100676. (Communication)

[16] *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 1000–1003. (Communication) [Selected in a Themed Collection: Supramolecular Chemistry in OBC]

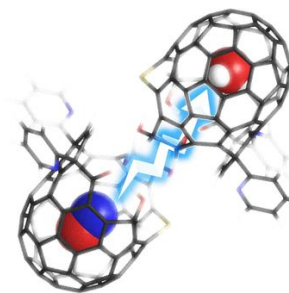
(3) 内包分子との相互作用解明

①NMR 分光

水酸化開口フラーレン誘導体の開口部をリガンドと見なすことで、アルカリ金属イオンに配位する挙動をNMRおよびUV測定によって明らかとした(右図)¹⁷。その結果、フラーレンリガンドは金属イオンに対して2:1で配位することが明らかとなった。金属イオンへの配位が及ぼす骨格内部の静電ポテンシャルへの影響を、内包された水分子の核磁気緩和時間測定により検討した結果、水分子の回転運動が顕著に抑制されることがわかった。



3つの水酸基をもつ開口フラーレン誘導体は、溶液および固体中において二量体を形成することがわかっている。本研究では、常磁性化学種であるNO分子を片側のフラーレン骨格に包摂した分子を水分子内包体と二量化させることで、約12 Åの距離に固定化された常磁性-反磁性分子間の相互作用を、核磁気緩和時間で検出した(右図)¹⁸。その結果、距離の6乗に反比例して緩和時間が短くなり、測定対象の水分子においては13%の緩和率を示すことがわかった。これは、会合ダイナミクスが存在する系で、Solomon-Bloembergen式が成立することを実証した初めての例である。



H₂O@C₆₀を配位子とする第9族金属錯体を合成した(右図)¹⁹。d-π*逆供与の程度を調査するために、内包水分子の緩和時間に着目した。強い逆供与は配位オレフィンのsp³性を高めることで、骨格内部の静電ポテンシャルに摂動を与えることが予想されたためである。その結果、逆供与はCo < Rh < Irの順に強くなることがわかり、錯体自身の電子状態が大きく変化することが、UVおよびCV測定により明らかとされた。



その他、置換基を設計することで局所静電ポテンシャル場を変動させた系における内包水分子の動的挙動の評価²⁰や水素結合で固定化された単一過酸化水素分子の隔離²¹も行なった。

[17] *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12428–12435. (Edge Article) [Selected as Inside Cover Picture; Selected as 2020 Chemical Science HOT Article]

[18] *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2866–2870. (Communication)

[19] *Organometallics* **2022**, *41*, 354–359. (Article)

[20] *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 244–247. (Letter)

[21] *Chem.–Eur. J.* **2022**, *28*, e202103836. (Research Article) [Selected as Very Important Paper]

②EPR 分光, THz 分光, 熱測定

NO分子をC₁対称性のフラーレン骨格に包摂することで得られる磁気的特性について、EPR²¹および熱測定²²により明らかとした。

また、H₂O@C₆₀を用いた単一分子トランジスタを構築し、伝導電子と水分子の相互作用に由来するオルソとパラ状態間の水分子のゆらぎをTHz分光により検出した²³。

[21] *Magn. Reson.* **2020**, *1*, 197–207. (Article)

[22] *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 10251–10256. (Paper) [Selected as a Themed Collection: 2021 PCCP HOT Articles]

[23] *Nano Lett.* **2021**, *21*, 10346–10353. (Letter) [Press Release from The Univ. of Tokyo, Kyoto Univ., and Tohoku Univ.; Highlighted in Phys.org, Nanowerk, Technology Networks, Tech+, AZO Materials, Nanotechnology Now, Chemeurope.com, EurekAlert!, OPTRONICS, Nikkan Kogyo Shimbun, Tii Gijutu Joho, TechCrunch, and Nihon Keizai Shimbun.]

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hashikawa Yoshifumi, Hasegawa Shota, Murata Yasujiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Precise Fixation of an NO Molecule inside Carbon Nanopores: A Long Range Electron?Nuclear Interaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2866 ~ 2870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202012538	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi, Okamoto Shu, Murata Yasujiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Nonclassical Abramov Products Formed on Orifices of Cage Opened C60 Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 4864 ~ 4868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004035	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi, Li Jiayue, Okamoto Shu, Murata Yasujiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Reactions on a 1,2 Dicarbonyl Moiety of a Fullerene Skeleton	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 7235 ~ 7238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202100640	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi, Li Hui, Murata Yasujiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Reactions of C60 with Pyridazine and Phthalazine	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 7507 ~ 7511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202100711	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi、Hasegawa Shota、Murata Yasujiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Photochemical Orifice Expansion of a Cage-Opened C60 Derivative	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3854 ~ 3858
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c00990	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi、Kizaki Kazuro、Murata Yasujiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Pressure-induced annulative orifice closure of a cage-opened C60 derivative	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5322 ~ 5325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01662H	査読の有無 無
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 Zhang Sheng、Hashikawa Yoshifumi、Murata Yasujiro	4. 巻 143
2. 論文標題 Cage-Expansion of Fullerenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12450 ~ 12454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c05778	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi、Murata Yasujiro	4. 巻 86
2. 論文標題 Water Mediated Thermal Rearrangement of a Cage Opened C60 Derivative	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 1559 ~ 1562
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202100421	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi、Murata Yasujiro	4. 巻 6
2. 論文標題 Synthesis and Oligomerization of CpM(CO) ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 34137 ~ 34141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c05739	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi、Sadai Shumpei、Murata Yasujiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Reductive Decarbonylation of a Cage-Opened C ₆₀ Derivative	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 9495 ~ 9499
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c03694	査読の有無 無
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 Du Shaoqing、Hashikawa Yoshifumi、Ito Haruka、Hashimoto Katsushi、Murata Yasujiro、Hirayama Yoshiro、Hirakawa Kazuhiko	4. 巻 21
2. 論文標題 Inelastic Electron Transport and Ortho-Para Fluctuation of Water Molecule in H ₂ O@C ₆₀ Single Molecule Transistors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 10346 ~ 10353
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.1c03604	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi、Sadai Shumpei、Murata Yasujiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Amino-Functionalized Cage-Opened C ₆₀ Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 9586 ~ 9590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c03798	査読の有無 無
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 Huang Guanglin, Hasegawa Shota, Hashikawa Yoshifumi, Ide Yuki, Hirose Takashi, Murata Yasujiro	4. 巻 28
2. 論文標題 An H2O2 Molecule Stabilized inside Open Cage C60 Derivatives by a Hydroxy Stopper	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202103836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103836	査読の有無 無
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 Zhang Sheng, Hashikawa Yoshifumi, Murata Yasujiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Cage Opened C60 Isomers with Different Reactivities	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202100676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202100676	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi, Murata Yasujiro	4. 巻 20
2. 論文標題 Hydrogenation of cage-opened C60 derivatives mediated by frustrated Lewis pairs	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 1000 ~ 1003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ob02316k	査読の有無 無
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 Hashikawa Yoshifumi, Murata Yasujiro	4. 巻 49
2. 論文標題 A Single H2O Molecule inside Hydrophobic Carbon Nanocavities: Effect of Local Electrostatic Potential	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 244 ~ 247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190874	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 Hashikawa Yoshifumi、Okamoto Shu、Murata Yasujiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Organophosphorus zwitterions engaged in a conjugated macrocycle on fullerene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-020-00340-x	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 Dinse Klaus-Peter、Kato Tatsuhisa、Hasegawa Shota、Hashikawa Yoshifumi、Murata Yasujiro、Bittl Robert	4. 巻 1
2. 論文標題 EPR study of NO radicals encased in modified open C60 fullerenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 197 ~ 207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/mr-1-197-2020	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 該当する

1. 著者名 Hashikawa Yoshifumi、Shimizu Yuma、Murata Yasujiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Synthesis of a Dihydroxylated Open-Cage [70]Fullerene by a Reductive Ring-Closure Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 8624 ~ 8628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c03216	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 Hashikawa Yoshifumi、Murata Yasujiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Cation recognition on a fullerene-based macrocycle	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 12428 ~ 12435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0sc05280a	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 Hashikawa Yoshifumi, Kizaki Kazuro, Hirose Takashi, Murata Yasujiro	4. 巻 10
2. 論文標題 An orifice design: water insertion into C60	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 40406 ~ 40410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra09067k	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 Hashikawa Yoshifumi, Fushino Teppei, Murata Yasujiro	4. 巻 142
2. 論文標題 Double-Holed Fullerenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 20572 ~ 20576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c10676	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20件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 杜 少卿, 伊藤 遥香, 橋本 克之, 橋川 祥史, 村田 靖次郎, 平山 祥郎, 平川 一彦
2. 発表標題 単一H2@C60分子トランジスタの磁気トンネル伝導特性
3. 学会等名 第68回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 貞井 俊平, 橋川 祥史, 廣瀬 崇至, 村田 靖次郎
2. 発表標題 二開口型フラーレンC60誘導体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李 輝, 橋川 祥史, 廣瀬 崇至, 村田 靖次郎
2. 発表標題 ジメチル-o-フェニレンジアミンによるフラーレンC60誘導体の開口部拡大反応
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiayue Li, Yoshifumi Hashikawa, Takashi Hirose, Yasujiro Murata
2. 発表標題 Synthesis and Properties of an Open-Cage Fullerene C60 Derivative Having a Carboxylic Anhydride Moiety
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Guanglin Huang, Shota Hasegawa, Yuki Ide, Yoshifumi Hashikawa, Takashi Hirose, Yasujiro Murata
2. 発表標題 Synthesis of Open-Cage Fullerene C60 Derivatives Encapsulating a Hydrogen Peroxide Molecule
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤村 光揮, 権藤 匠洋, 上田 善弘, 森崎 一宏, 橋川 祥史, 村田 靖次郎, 川端 猛夫
2. 発表標題 分子認識型触媒による分子不斉開口フラーレン誘導体の速度論的光学分割
3. 学会等名 創薬懇話会2021 in 京都 - 次世代を担う若手のためのメディシナルケミストリーフォーラム -
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋川 祥史, 岡本 脩生, 村田 靖次郎
2. 発表標題 含りん開口フラレン誘導体の合成
3. 学会等名 第31回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Anamarija Bris, Yasujiro Murata, Yoshifumi Hashikawa, Davor Margetic
2. 発表標題 Computational Study of Reactivity of Guanidine Substituted sym-Tetrazines in Cycloaddition Reactions
3. 学会等名 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sheng Zhang, 橋川 祥史, 村田 靖次郎
2. 発表標題 Cage-Expansion of Fullerenes
3. 学会等名 化学研究所第121回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 貞井 俊平, 橋川 祥史, 村田 靖次郎
2. 発表標題 還元的脱カルボニル化反応による開口フラレン誘導体の構造変換
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruka Ito, Shaoqing Du, Katsushi Hashimoto, Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata, Kazuhiko Hirakawa, Yoshiro Hirayama
2. 発表標題 Transport Characteristics of H ₂ O@C ₆₀ Single-Molecule Transistors under Magnetic Field
3. 学会等名 The 4th International Symposium for The Core Research Cluster for Spintronics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoji Horii, Hal Suzuki, Yuji Miyazaki, Motohiro Nakano, Shota Hasegawa, Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata
2. 発表標題 Strong Magnetic Anisotropy of a Nitric Oxide Molecule Encapsulated in Open-Cage Fullerene Derivatives Captured by Heat Capacity Analyses
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM2020) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshifumi Hashikawa, Shu Okamoto, Yasujiro Murata
2. 発表標題 Isolation of Organophosphorus Zwitterions
3. 学会等名 IRCCS The 4th International Symposium "Multidimensional Control over Material Structure and Function" (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshifumi Hashikawa, Shu Okamoto, Yasujiro Murata
2. 発表標題 Synthesis and Structures of Cage-Opened C ₆₀ Dimers
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 杜 少卿, 伊藤 遥香, 橋本 克之, 橋川 祥史, 村田 靖次郎, 平山 祥郎, 平川 一彦
2. 発表標題 単一H ₂ O@C ₆₀ 分子トランジスタの磁気トンネル伝導特性
3. 学会等名 第68回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 貞井 俊平, 橋川 祥史, 廣瀬 崇至, 村田 靖次郎
2. 発表標題 二開口型フラレンC ₆₀ 誘導体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李 輝, 橋川 祥史, 廣瀬 崇至, 村田 靖次郎
2. 発表標題 ジメチル-o-フェニレンジアミンによるフラレンC ₆₀ 誘導体の開口部拡大反応
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiayue Li, Yoshifumi Hashikawa, Takashi Hirose, Yasujiro Murata
2. 発表標題 Synthesis and Properties of an Open-Cage Fullerene C ₆₀ Derivative Having a Carboxylic Anhydride Moiety
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Guanglin Huang, Shota Hasegawa, Yuki Ide, Yoshifumi Hashikawa, Takashi Hirose, Yasujiro Murata
2. 発表標題 Synthesis of Open-Cage Fullerene C60 Derivatives Encapsulating a Hydrogen Peroxide Molecule
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoji Horii, Hal Suzuki, Yuji Miyazaki, Motohiro Nakano, Shota Hasegawa, Yoshifumi Hashikawa, Yasujiro Murata
2. 発表標題 Strong Magnetic Anisotropy of a Nitric Oxide Molecule Encapsulated in Open-Cage Fullerene Derivatives Captured by Heat Capacity Analyses
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM2020) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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		
ドイツ	Freie Universitat Berlin		