

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24241036

研究課題名(和文)精密有機合成に立脚したナノカーボン構造化学

研究課題名(英文)Structural chemistry of nanocarbon molecules on the basis of organic synthesis

研究代表者

磯部 寛之(Isobe, Hiroyuki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：30302805

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では「精密有機合成に立脚したナノカーボン構造化学」と題し、ナノカーボン分子構造の理解と、構造有機化学的理解に基づいたナノカーボン分子の発展的活用を図った。ナノカーボンは明確な構造をもつ「分子」として取り扱うことが困難であるために、前世紀の間に培われた有機構造化学的知見を活用し得ない。本研究では、精密有機合成を活用することで構造の明確なナノカーボンモデル分子をつくりだすことに成功し、これをもってナノカーボンの構造化学研究を推進した。筒状分子の幾何学、「分子ベアリング」の構築と挙動解明をはじめとする、構造化学を基盤とする発展研究を遂行した。

研究成果の概要(英文)：In this project entitled "Structural chemistry of nanocarbon molecules on the basis of organic synthesis", fundamental understandings of the molecular structures of nanocarbons and application of nanocarbon molecules have been explored. Well-established knowledge in organic structural chemistry from the last century could not be applied directly to nanocarbons, because nanocarbons were not "molecular entities" but rather "chemical species". In this project, the lack of with discrete structures of nanocarbon has been challenged, and model, segmental molecules of nanocarbons have been constructed by organic synthesis. These models were utilized to deepen the structural chemistry of nanocarbon molecules, and advanced applications of nanocarbon molecules were explored in the interdisciplinary fields. As the result, important results such as stereoisomerism of tubular hydrocarbons or dynamic "molecular bearings" were obtained.

研究分野：有機化学

キーワード：ナノチューブ・フラーレン 合成化学 有機化学 ナノ材料 分子ベアリング 分子機械

解析から、芳香族パネルの回転におけるエントロピー項の効果が短い筒状分子のものは異なるという興味深い結果を得た。筒状分子の「長さ」がその分子構造や物性に与える影響について、はじめて定量的な議論を可能とした成果である。

③ 筒状炭化水素の「長さ」の評価 (*Pure Appl. Chem.* **2014**, *86* (4), 489-495.)

カーボンナノチューブの炭素骨格は、カイラル指数と呼ばれる一組の整数 (n,m) で表される。幾何学に基づいて提案されたカイラル指数により、例えば金属性などのカーボンナノチューブの特性が大まかに整頓され、理解されている。一方で、カーボンナノチューブの「長さ」を表す指標は存在せず、われわれが登場させた「異なる長さの有限長カーボンナノチューブ分子」を幾何学的に区別する方法は存在しなかった。これまでにカーボンナノチューブに「特定の長さ」という概念自体がなかったことを示している。本研究では、「長さ」を表現する幾何学指標「有限長指数 Length index l_f 」を提案した。さらに原子および結合の充填割合を表現する「原子充填指数」「結合充填指数」を提案した。また、これらの指標を簡便に利用可能とするために Web アプレットを開発、公開した (<http://www.orgchem2.chem.tohoku.ac.jp/finite/>)。カイラル指数により理解される炭素骨格の巻き方のみならず、長さや充填率と物性の関連研究に資する指標となることを期待している。

④ ベルト状シクロナフチレンの合成 およびその立体化学 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (43), 12800-12804; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113* (29), 8109-8114.)

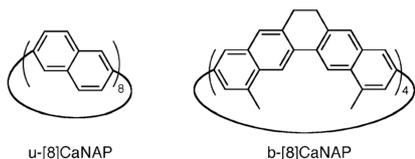


図 3. u-[8]CaNAP と b-[8]CaNAP の分子構造。

ベンゼン環を単結合により環状に連結した「シクロフェニレン」は古くは 1940 年代から注目を集めてきたが、ベンゼンの次に小さな芳香族分子であるナフタレンを環状に連結したシクロナフチレンについては、われわれが 2011 年に初例を報告するまでは全く未開拓であった。本研究では、シクロナフチレンで初めて筒状構造を実現した。最初にナフタレンの 2,6-位 (*amphi* 位) 環状連結し、[8]シクロ-*amphi*-ナフチレン ([8]CaNAP) を合成した (図 3 左)。単結晶 X 線結晶構造解析により、u-[8]CaNAP は固体中筒状分子構造をもつことが明らかになったが、NMR スペクトルにより、溶液中では柔軟な構造となっていることが明らかになった。そこで、ナフタレ

ン環をメチレン鎖で架橋した b-CaNAP を設計・合成したところ、剛直な筒状構造が実現できることを明らかにした (図 3 右)。

筒状シクロアリーレンのパネル数と柔軟性の相関関係は全く知見がなかった。そこで本研究では、ナフタレンパネルの数が異なる一連の $[n]$ CaNAP を合成し、構造と柔軟性の相関を明らかにした。その結果、室温条件下、最も小さい環サイズをもつ [6]CaNAP の構造が「剛直」であることがスペクトルにより明らかとなった。また本研究においては、数学と化学の組み合わせにより立体化学を明確にする方法を提示し、分子の基本骨格と筒状構造についての理解を深めることができた。

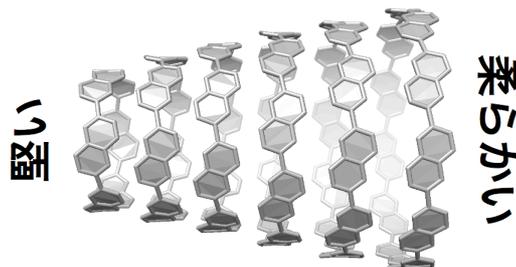


図 4. $[n]$ CaNAP の分子構造。

⑤ 二種類のピアリール単結合を有するナノフープ分子の特異な立体異性 (*ACS Cent. Sci.* **2016**, *2* (10), 740-747.)

筒状シクロアリーレンの立体化学は、ほとんど理解されていない未開拓の分野であることが明らかとなったことから、次にその深化を試みた。本研究では、ナフタレンにさらにひとつベンゼン環を縮環した「フェナントレン」を 3,9 位で連結し筒状分子を設計した。[8]シクロ-3,9-フェナントレニレン ([8]CPhen_{3,9}) の合成である (図 5)。この分子は、3,3'-結合の *E/Z* 異性のみならず、9,9'-結合の立体障害による *R/S* 異性も存在する。本研究では、二種類の単結合周りの配座の組み合わせが非常に複雑な立体異性を可能とすることを明らかにし、ナノフープ分子に特有の立体異性についての新たな知見を与えた。

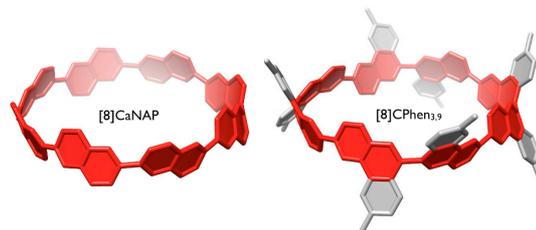


図 5. [8]CaNAP と [8]CPhen_{3,9} の結晶構造。

- (2) 分子ベアリングの構築と機能開発
① 分子ベアリングの構築と溶液中の構造と動的挙動の解明 (*Chem. Sci.* **2013**, *4* (3), 1293-1297; *Org. Lett.* **2013**, *15* (13), 3199-3201; *Chem. Sci.* **2015**, *6* (2), 909-916; *Chem. Sci.* **2015**, *6* (5), 2746-2753.)

本研究では、新しい分子機械としてのナノ

カーボン分子の超分子構造に着目した。ナノカーボン類における convex-concave の π 境界面は分子機械分野では未開拓ではあったが、特異な相互作用・構造による新機能探索を企画したものである。本研究では、有限長単層カーボンナノチューブ分子である [4]CC, [4]CA を外側ベアリング，炭素分子であるフラーレンを内部回転子とした分子機械を構築した。超分子錯体はフラーレン錯体としては会合定数の史上最高値を記録した。強固な会合力が存在するにも関わらず、各種スペクトル分析から、内部回転子が高速回転する「分子ベアリング」となっていることを明らかにした。さらに内部回転子の構造多様化を実現し、回転子への「シャフト」部位導入により一軸回転を実現した。理論計算を用いた会合・運動の精密解析では、適切な理論手法を見いだすとともに、一軸回転において「歳差」「自転」の二種の運動が存在することを明らかにした (図 6)。

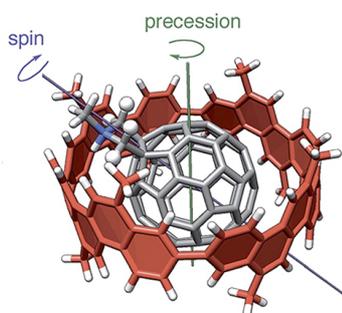


図 6. [4]CC とフラーレン類縁体からなる分子ベアリング。

② 分子ベアリングの固体中の構造と動的挙動の解明 (*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, *111* (23), 8374-8379; *Chem. Sci.* **2015**, *6* (2), 909-916.)

本研究では、この分子ベアリング固体に着目した。結晶構造解析により精密構造決定を実現するとともに、固体 NMR を活用した「個体内での動的挙動」という異常挙動を明らかにした。X 線結晶構造解析の例を Hirshfeld 表面解析の結果で図 5 に示した。[4]CC, [4]CA 及び [10]CPP と C_{60} の会合体 Hirshfeld 表面である。[4]CC, [4]CA では、筒状分子と C_{60} の炭素-炭素接触面が、変曲点のない滑らかな曲面をなしており、「球と筒」という分子認識であることが明確となった。一方、同径となる [10]CPP では、接触面に変曲線が存在しており、 π - π 相互作用を基本とした多面体同士の分子認識であった (図 7)。固体 ^{13}C NMR による測定では、分子ベアリング固体内で C_{60} が自由に回転していることがわかった。通常測定では必要とされるマジック角回転測定条件を付さずに、 C_{60} の共鳴線が対照的なシグナルとして観測されたものである。本研究は、既存の分子機械にはない異常動的挙動を見いだしたのものとして、研究の新しい研究展開を構想・企画する礎となった。

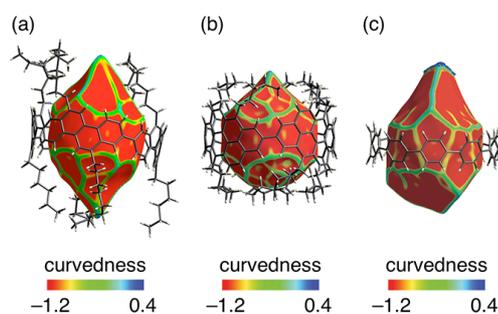


図 7. フラーレン包接錯体の結晶構造とフラーレンの Hirshfeld 表面。(a) [4]CC \supset C₆₀, (b) [4]CA \supset C₆₀, (c) [10]CPP \supset C₆₀,

③ 分子ベアリングにおける光誘起電子移動 (*Org. Lett.* **2014**, *16* (12), 3352-3355; *Chem. Asian J.* **2015**, *10* (11), 2404-2410.)

我々の構築した分子ベアリングの光励起挙動を精査することで、分子運動のエネルギー源として光を活用できる可能性を見いだした。[4]CC や [4]CA は、フラーレンを包接することで、その強い蛍光が消光する。本研究では、過渡吸収スペクトルを活用することで、この蛍光消光時でのエネルギー移動過程を明確にし、励起エネルギーの失活過程に非輻射散逸が含まれていること、すなわち分子・原子の運動として消費されることを明確にした。今後、この光エネルギー変換プロセスを活用することで、光駆動型分子機械への発展研究を検討する。

④ 「炭化水素レセプター」と「炭素性リガンド」からなる二輪型分子ベアリングの構築と自己選別 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (49), 15339-15343.)

選択的な分子認識は、超分子化学分野のみならず、さまざまな生命現象を支える重要な化学過程である。一般に精密な分子認識には、水素結合などの指向性相互作用が重要であるとされ、非指向性のファンデルワールス力は二次的な効果を示すのみと考えられてきた。本研究では、筒状分子をホストとした分子認識において、ファンデルワールス力のみで高選択的な自己識別という精密分子認識が実現できることを見いだした。ゲスト分子として二つの包接部位をもつフラーレン二量体 C_{120} を用いた錯形成において、[4]CC 異性体を二種混合した。その結果、同種のホストのみが錯形成する「自己選別」挙動が見いだされ、生命科学分野でも「ナルシシスティック自己選別」として知られる精密分子認識が実現できることを明らかにした (図 8,9)。本成果は、超分子化学における基礎的知見として重要であるのみならず、複数の成分からなる超分子機械「二輪型分子ベアリング」の構築法としても重要となる。

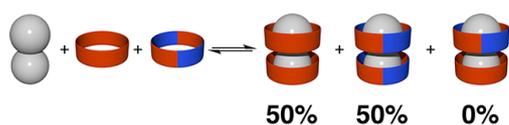


図 8. ファンデルワールス力のみによる自己選別.

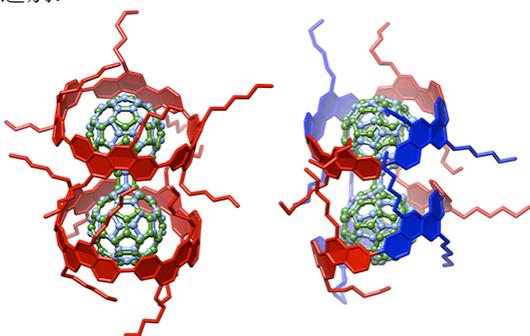


図 9. 「二輪型分子ベアリング」の結晶構造.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 43 件)

- (1) Crystal structure of 7,15-bis(4-*tert*-butylphenyl)-1,9-dimethyl-heptazethrene, Kamata, S.; Sato, S.; Wu, J.; Isobe, H. *Acta Cryst.* **2017**, *E73*, 99-102. doi: 10.1107/S2056989016020247 査読有
- (2) An obtuse-angled corner unit for fluctuating carbon nanohoops, Sun, Z.; Miyamoto, N.; Sato, S.; Tokuyama, H.; Isobe, H. *Chem. Asian J.* **2017**, *12* (2), 271-275. doi: 10.1002/asia.201601614 査読有
- (3) Self-sorting of two hydrocarbon receptors with one carbonaceous ligand, Matsuno, T.; Sato, S.; Yokoyama, A.; Kamata, S.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (49), 15339-15343. doi: 10.1002/anie.201609444 査読有
- (4) Stereoisomerism in nanohoops with heterogeneous biaryl linkages of *E/Z*- and *R/S*-geometries, Sarkar, P.; Sun, Z.; Sato, S.; Tokuhira, T.; Isobe, H. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2* (10), 740-747. doi: 10.1021/acscentsci.6b00240 査読有
- (5) Stereoisomerism, crystal structures, and dynamics of belt-shaped cyclonaphthylenes, Sun, Z.; Suenaga, T.; Sarkar, P.; Sato, S.; Kotani, M.; Isobe, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113* (29), 8109-8114. doi: 10.1073/pnas.1606530113 査読有
- (6) Synthesis and structures of π -extended [*n*]cyclo-*para*-phenylenes ($n = 12, 16, 20$) containing $n/2$ nitrogen atoms, Ikemoto, K.; Fujita, M.; Too, P.C.; Tnay, Y.L.; Sato, S.; Chiba, S.; Isobe, H. *Chem. Lett.* **2016**, *45* (6), 658-660. doi: 10.1246/cl.160258 査読有
- (7) Introduction of nitrogen atoms in [*n*]cyclo-*meta*-phenylenes via cross coupling macrocyclization, Xue, J. Y.; Ikemoto, K.; Sato, S.; Isobe, H. *Chem. Lett.* **2016**, *45* (6), 676-678. doi: 10.1246/cl.160218 査読有
- (8) Synthesis and dynamic structures of a hybrid nanohoop molecule composed of anthanthrenylene and phenylene panels, Sarkar, P.; Sato, S.; Kamata, S.; Matsuno, T.; Isobe, H. *Chem. Lett.* **2015**, *44* (11), 1581-1583. doi: 10.1246/cl.150801 査読有
- (9) Belt-shaped cyclonaphthylenes, Sun, Z.; Sarkar, P.; Suenaga, T.; Sato, S.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (43), 12800-12804. doi: 10.1002/anie.201506424 査読有
- (10) Modulation of energy conversion processes in carbonaceous molecular bearings, Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Kawashima, Y.; Matsuno, T.; Kamata, S.; Nakamura, K.; Kono, H.; Sato, S.; Fukuzumi, S.; Isobe, H. *Chem. Asian J.* **2015**, *10* (11), 2404-2410. doi: 10.1002/asia.201500673 査読有
- (11) Theoretical studies on a carbonaceous molecular bearing: Association thermodynamics and dual-mode rolling dynamics, Isobe, H.; Nakamura, K.; Hitosugi, S.; Sato, S.; Tokoyama, H.; Yamakado, H.; Ohno, K.; Kono, H. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (5), 2746-2753. doi: 10.1039/c5sc00335k 査読有
- (12) Molecular recognition in curved π -systems: Effects of π -lengthening of tubular molecules on structures and thermodynamics, Matsuno, T.; Sato, S.; Iizuka, R.; Isobe, H. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (2), 909-916. doi: 10.1039/c4sc02812k 査読有
- (13) Photoinduced electron transfer in a dynamic supramolecular system with curved π -structures, Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Iizuka, R.; Kawashima, Y.; Nakamura, K.; Sato, S.; Kono, H.; Fukuzumi, S.; Isobe, H. *Org. Lett.* **2014**, *16* (12), 3352-3355. doi: 10.1021/ol501381x 査読有
- (14) Solid-state structures of peapod bearings composed of finite single-wall carbon nanotube and fullerene molecules, Sato, S.; Yamasaki, T.; Isobe, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, *111* (23), 8374-8379. doi: 10.1073/pnas.1406518111 査読有
- (15) Asymmetric autocatalysis initiated by finite single-wall carbon nanotube molecules with helical chirality, Hitosugi, S.; Matsumoto, A.; Kaimori, T.; Iizuka, R.; Soai, K.; Isobe, H. *Org. Lett.* **2014**, *16* (3), 645-647. doi: 10.1021/ol403384q 査読有
- (16) Geometric measures of finite carbon nanotube molecules: A proposal for length index and filling indexes, Matsuno, T.; Naito, H.; Hitosugi, S.; Sato, S.; Kotani, M.; Isobe, H. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86* (4), 489-495. doi:

- 10.1515/pac-2014-5006 査読有
- (17) Assessment of fullerene derivatives as rolling journals in a finite carbon nanotube bearing, Hitosugi, S.; Iizuka, R.; Yamasaki, T.; Zhang, R.; Murata, Y.; Isobe, H. *Org. Lett.* **2013**, *15* (13), 3199-3201. doi: 10.1021/ol400982r 査読有
- (18) Bottom-up synthesis and structures of π -lengthened tubular macrocycles, Matsuno, T.; Kamata, S.; Hitosugi, S.; Isobe, H. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (8), 3179-3183. doi: 10.1039/c3sc50645b 査読有
- (19) Molecular bearing of finite carbon nanotube and fullerene in ensemble rolling motion, Isobe, H.; Hitosugi, S.; Yamasaki, T.; Iizuka, R. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (3), 1293-1297. doi: 10.1039/c3sc22181d 査読有
- (20) Bottom-up synthesis and thread-in-bead structures of finite (*n*,0)-zigzag single-wall carbon nanotubes, Hitosugi, S.; Yamasaki, T.; Isobe, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (30), 12442-12445. doi: 10.1021/ja305723j) 査読有

[学会発表] (計 35 件)

- (1) Hiroiyuki Isobe "Carbon-rich Molecular Bearing: Design, Synthesis, Assembly and Dynamics" Laboratory of Organic Chemistry Organic Chemistry Colloquium (Zurich (Switzerland), 2016 年 10 月 17 日)
- (2) Hiroiyuki Isobe "Solid-state dynamics of molecular bearing" International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO-Pi II) (Eugene (USA), 2016 年 9 月 14 日)
- (3) Hiroiyuki Isobe "Structural Chemistry with Hydrogen Carbon Atoms: Molecules, Nano-entities and Materials" Seminar of Department of Organic Chemistry, University of Geneva (Geneva (Switzerland), 2016 年 5 月 9 日)
- (4) Hiroiyuki Isobe "Carbonaceous Molecular Bearings" 51st EUCHEM CONFERENCE ON STEREOCHEMISTRY "BURGENSTOCK CONFERENCE" (Brunnen (Switzerland), 2015 年 5 月 5 日)
- (5) Hiroiyuki Isobe "Science of Finite Carbon Nanotube Molecules" 日本化学会第 96 春季年会 (同志社大学, 京田辺, 京都, 2016 年 3 月 24 日)
- (6) Hiroiyuki Isobe "Carbonaceous Molecular Bearings" The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Honolulu (USA), 2015 年 12 月 16 日)
- (7) Hiroiyuki Isobe "Carbonaceous Molecular Bearing –Bottom-up Chemical Synthesis and Dynamic Motions–" International Symposium on the Synthesis and Application of Curved

Organic π -Molecules and Materials (CURO- π) (京都大学, 宇治, 京都, 2014 年 10 月 21 日)

- (8) Hiroiyuki Isobe "Defining Carbon Nanotube Molecules with Chemistry" IGER International Symposium on Chemical Science in Asia: Facilitating Singapore-Japan Scientific Interchange (名古屋大学, 名古屋, 愛知, 2014 年 5 月 28 日)
- (9) Hiroiyuki Isobe "Nano-bearing of Finite Carbon Nanotube and Fullerene Molecules" Chem On Tubes 2014 (The 5th International Meeting on the Chemistry of Graphene and Carbon Nanotubes) (Riva del Garda (Italy), 2014 年 3 月 31 日)
- (10) Hiroiyuki Isobe "Bottom-up Synthesis of Finite Single-Wall Carbon Nanotube "molecules" and the Ensemble Bearing Motion" 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15) (台北 (台湾), 2013 年 7 月 30 日)

[図書] (計 1 件)

- (1) 磯部寛之, 一杉俊平, 中西和嘉 「未来材料を創出する π 電子系の科学 CSJ Current Reviews 12」化学同人, 216 (pp 54-60) (2013).

[産業財産権]

○出願状況 (計 8 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/physorg/>

<http://www.orgchem2.chem.tohoku.ac.jp/finite/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯部 寛之 (ISOBE, Hiroiyuki)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号 : 30302805

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者