

磯部縮退 π 集積プロジェクト



研究総括 磯部 寛之

(東京大学 大学院理学系研究科 教授)

研究期間：2013 年 10 月～2019 年 3 月

特別重点期間：2019 年 4 月～2020 年 3 月

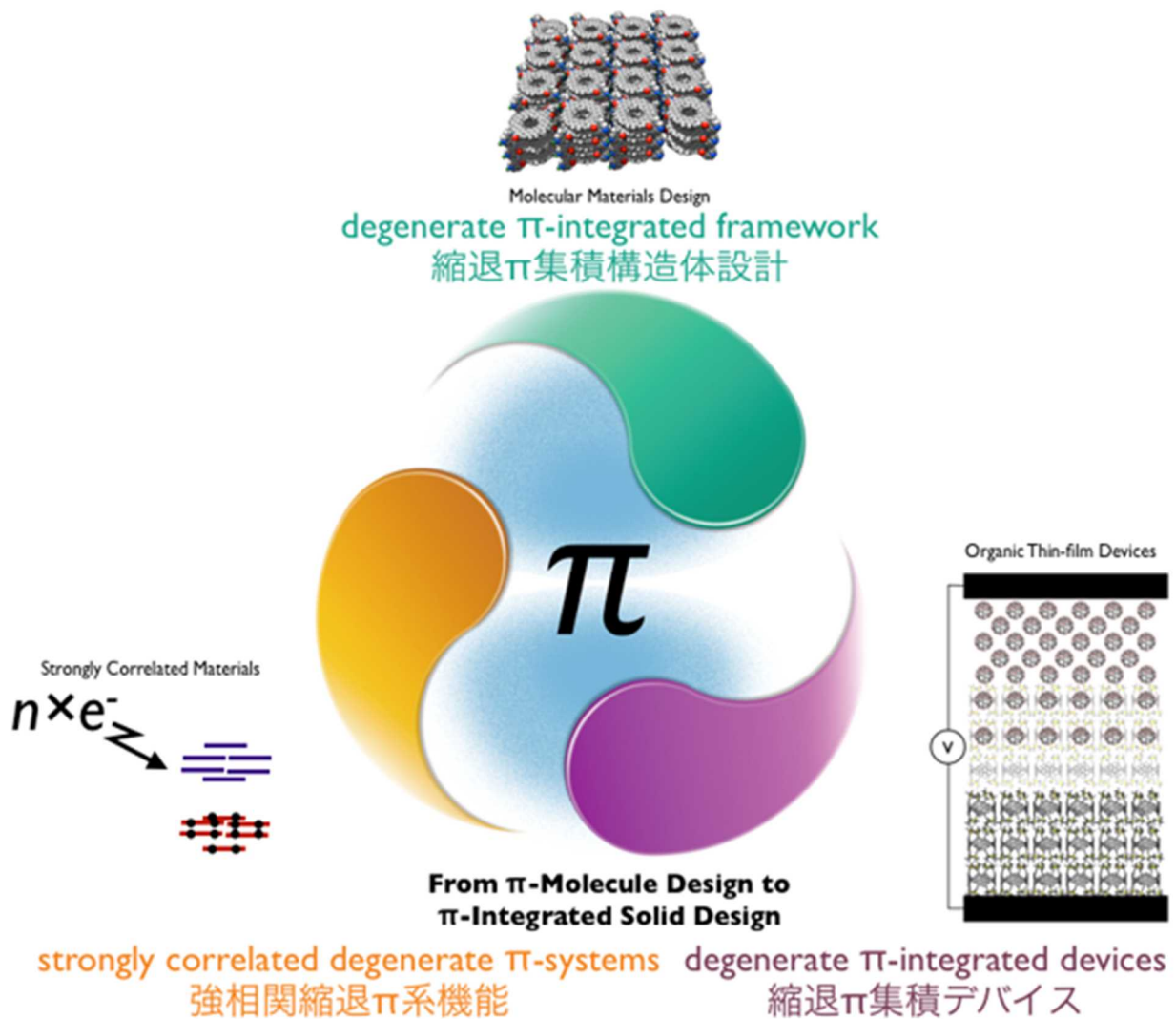
グラント番号：JPMJER1301

フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン等のナノカーボンの登場は、20 世紀末から現在に至る、ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究開発の大きな潮流を創出しました。ナノカーボンのもつ豊富な n 電子と熱的・化学的安定性に優れた剛直な構造という特長は、特に電子材料や構造材料としての応用が期待され、既に一部では実用化も進んでいます。しかし、巨大ナノカーボンであるカーボンナノチューブとグラフェンは、化学種といわれる複雑な構造混合物であり、その分子構造が明確・一義ではないことから、物性・材料研究において先端計測結果を材料・機能開発に繋げることが困難となっており、その展開を大きく阻んでいます。

このような背景のもと、本研究領域では、ナノカーボンの特長・要件をもち、かつ設計自在性など分子性物質ならではの特質を備えた「ポスト・ナノカーボン」ともいうべき機能性物質、「縮退 n 集積固体」(degenerate n -integrated solid)を創製し、その新機能の発見と有機材料の開発、さらにそれらを基にした新規デバイスの開発を目指します。

具体的には、配位高分子や超分子化学等の手法を組み合わせ、豊富な n 電子系をもち高い対称性を備えた分子(縮退 n 電子系分子)を精密に配置・集積させた固体・構造体(縮退 n 集積固体)の創出に取り組み、狙い通りの機能や特質を実現する指導原理の獲得を目指します。また、創出された縮退 n 電子系分子やその固体内での自在設計により高性能軽元素超伝導物質を生み出すことを目指します。さらに、縮退 n 集積固体ならではの高い機能や特質をもつ有機薄膜デバイスを創出します。

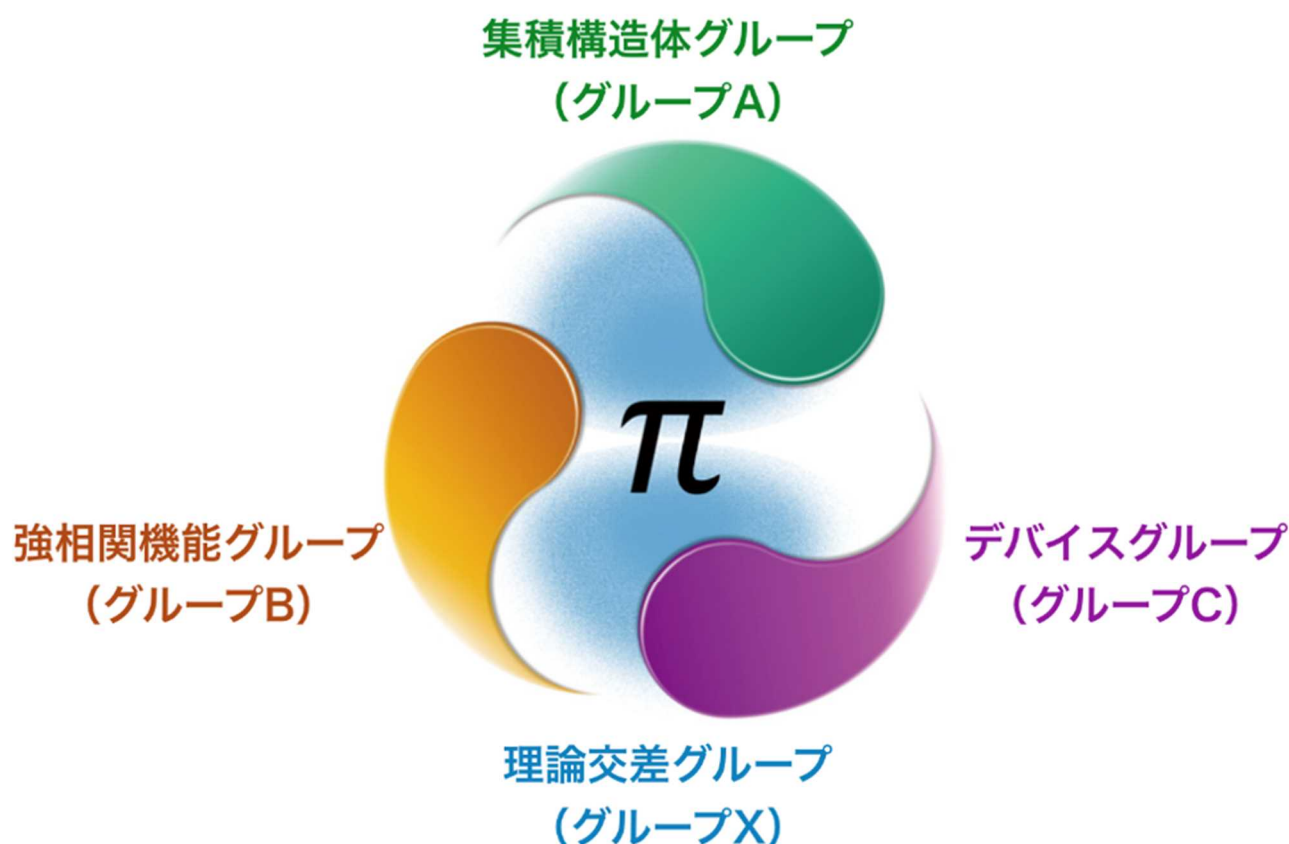
これらの研究開発により、有機分子・分子集積構造の多様性・自在設計性を実現し、シリコンデバイスでは実現不可能な有機電子デバイスや、それを活用した製品開発に繋がることが期待されます。さらには多様な有機超伝導体が数多く創出されることで、それに基づく新たな理論構築の可能性も期待できます。



研究成果の概要

巨大な「ナノカーボン」、カーボンナノチューブやグラフェンが登場して以来、物質科学、材料科学での変革をもたらすような新展開が期待されてきました。本プロジェクトでは、明確・一義な分子構造をもつ「ナノカーボン分子」の設計・合成を基礎に、分子性物質としてのナノカーボンの面白さを追求することで、新物質・新材料としての可能性を開拓しました。「ナノカーボン発見後」の物質科学、材料科学を「ポスト・ナノカーボン科学」と捉え、新しい展開を目指したものです。新奇分子構造をもつナノカーボン分子の合成はもちろん、ナノカーボン分子の形づくる集積構造体の構築や、材料科学に変革をもたらす新物質の開拓、さらには予期せぬ物理現象の探索を行ってきました。化学、物理、材料と異

なる専門性をもつ研究者が、「縮退 π 集積」をキーワードに、ナノカーボンの発見に刺激された次世代の物質・材料開拓に挑んだものです。

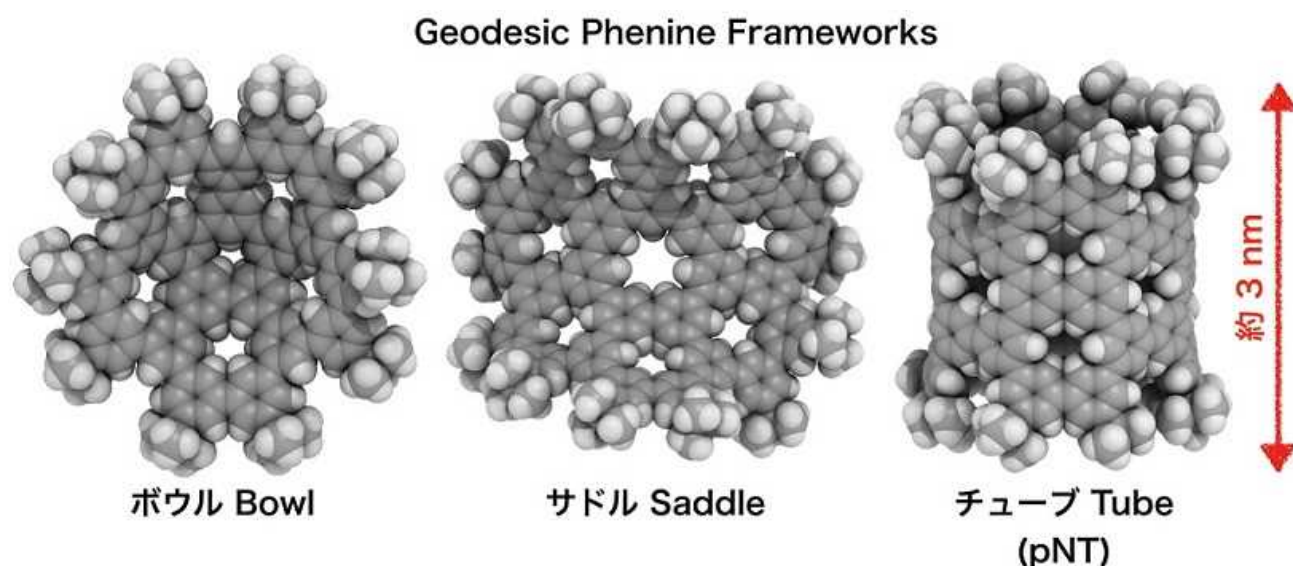


研究成果

「孔あきナノカーボン」の設計によるポストナノカーボン分子の自在合成

平面三角形構造を有する 1,3,5-三置換ベンゼンを「フェナイン (phenine)」と称し、これを基本単位とした新分子の設計戦略を開拓しました。このフェナインを用いた新設計は、進展著しいカップリング反応の組み合わせで巨大なナノカーボン分子の設計を可能とし、「Geodesic Phenine Framework (GPF)」と称する一連の巨大ナノ分子を合成しました。この設計の特徴は、ボウル（碗）状、サドル（鞍）状さらにはチューブ（筒）状と、さまざまなナノ構造の構築を可能とするとともに、原子欠損部位である「孔」の自在設計を可能とする点にあります。なかでもごく最近合成したフェナインナノチューブ (pNT) は分子量 4000 に迫る巨大分子を、ベンゼン誘導体からわずか 9 段階と簡便に合成でき、

とくに物理分野で注目されています。今後、孔あきナノカーボンの科学が展開することが期待されます。



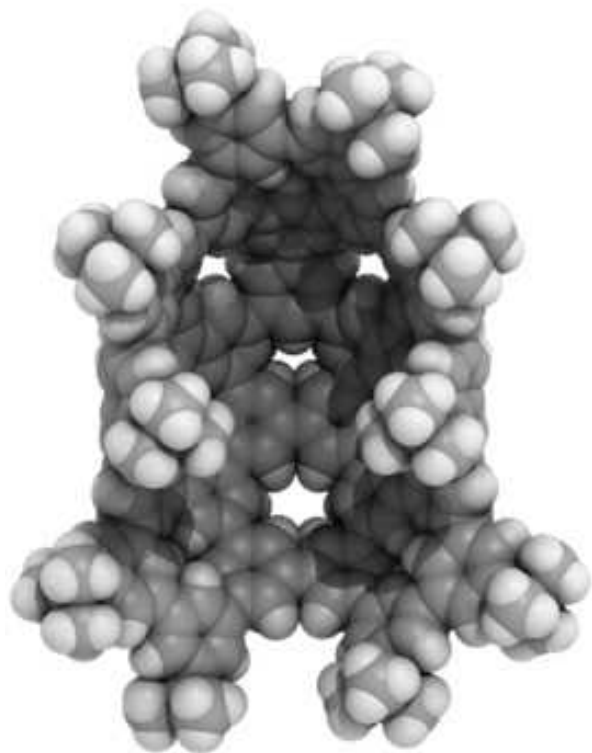
1. Synthesis and bowl-in-bowl assembly of a geodesic phenylene bowl, Ikemoto, K.; Kobayashi, R.; Sato, S.; Isobe, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (23), 6511-6514.
2. Entropy-driven ball-in-bowl assembly of fullerene and geodesic phenylene bowl, Ikemoto, K.; Kobayashi, R.; Sato, S.; Isobe, H., *Org. Lett.* **2017**, 19 (9), 2362-2365.
3. Fluctuating carbonaceous networks with a persistent molecular shape: A saddle-shaped geodesic framework of 1,3,5-trisubstituted benzene (phenine), Ikemoto, K.; Lin, J.; Kobayashi, R.; Sato, S.; Isobe, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (28), 8555-8559.
4. Finite phenine nanotubes with periodic vacancy defects, Sun, Z.; Ikemoto, K.; Fukunaga, T. M.; Koretsune, T.; Arita, R.; Sato, S.; Isobe, H., *Science* **2019**, 363 (6423), 151-155.
5. "芳香環で「筧」を編む –ナノメートルサイズのボウル分子のボトムアップ合成–" 池本晃喜; 佐藤宗太; 磯部寛之, *化学*, **2017** (7), 31-35.

GPF 分子設計を拡張した孔あき巨大ナノカーボン分子の合成

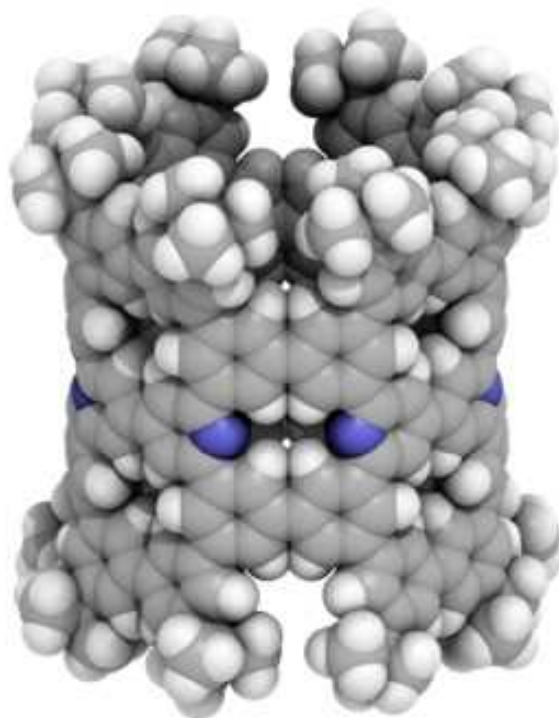
上記の GPF 分子の設計戦略を拡張し、多様な構造をもつ孔あき巨大ナノカーボン分子の合成を達成しました。ボウル状の GPF 分子の縁の部分に、さらに 10 個のフェナインを追加することで半球状の構造に到達することができました。また、チューブ状 pNT 分子中の 240 個の sp^2 炭素原子のうち、特定の 8 個だけを sp^2 窒素原子に置き換えることで、窒素原子をドーピングしたチューブ状分子を得ることができま

した。これまでに合成が困難だったナノカーボン分子のラインナップを次々と生み出すことができ、精密設計・合成に立脚したポスト・ナノカーボン科学を開拓することができています。

Extended Geodesic Phenine Frameworks



半球 Hemisphere



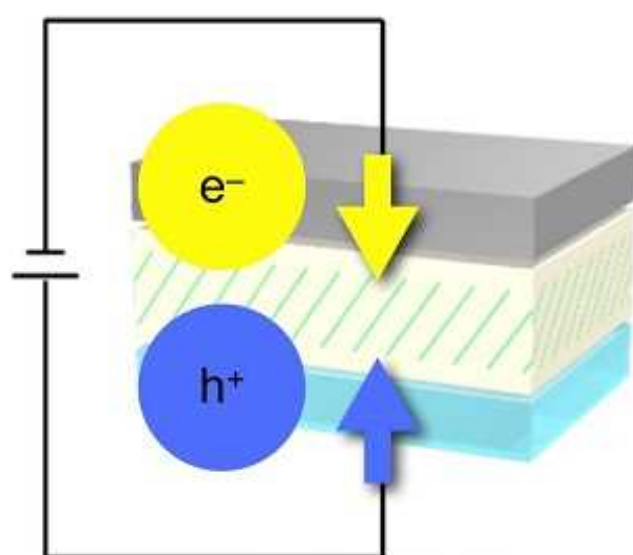
窒素ドーブチューブ NpNT

1. Synthesis of a hemispherical geodesic phenine framework by a polygon assembling strategy, Mio, T.; Ikemoto, K.; Sato, S.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59 (16), 6567-6571.
2. A nitrogen-doped nanotube molecule with atom vacancy defects, Ikemoto, K.; Yang, S.; Naito, H.; Kotani, M.; Sato, S.; Isobe, H. *Nature Commun.*, **2020**, 11, 1807.

大環状分子（孔あきナノカーボン分子）による単層型 OLED の実現

有機 EL（OLED）は、身の回りの「光源」としてよく目にするようになってきました。分子材料を活用した有機 EL では、現在、複数の分子材料を複数の層に組み込んだ「多層構成」により高効率発光を実現し、実用化されています。この戦略では、ある特定の役割・機能に特化した分子材料を、いくつも開発せねばなりません。私たちは、高効率有機 EL の開発において、「一つの分子材料で多機能を実現す

る」という新しい戦略を実現しました。それも炭素と水素のみの二つの元素を用いた非常に単純な分子材料によってです。「ありふれた分子を大環状化するのみ」で多能性材料が開発できたことで、今後の材料・分子設計に新機軸をもたらしました。



高効率発光 単層有機EL
Highly efficient single-layer OLED

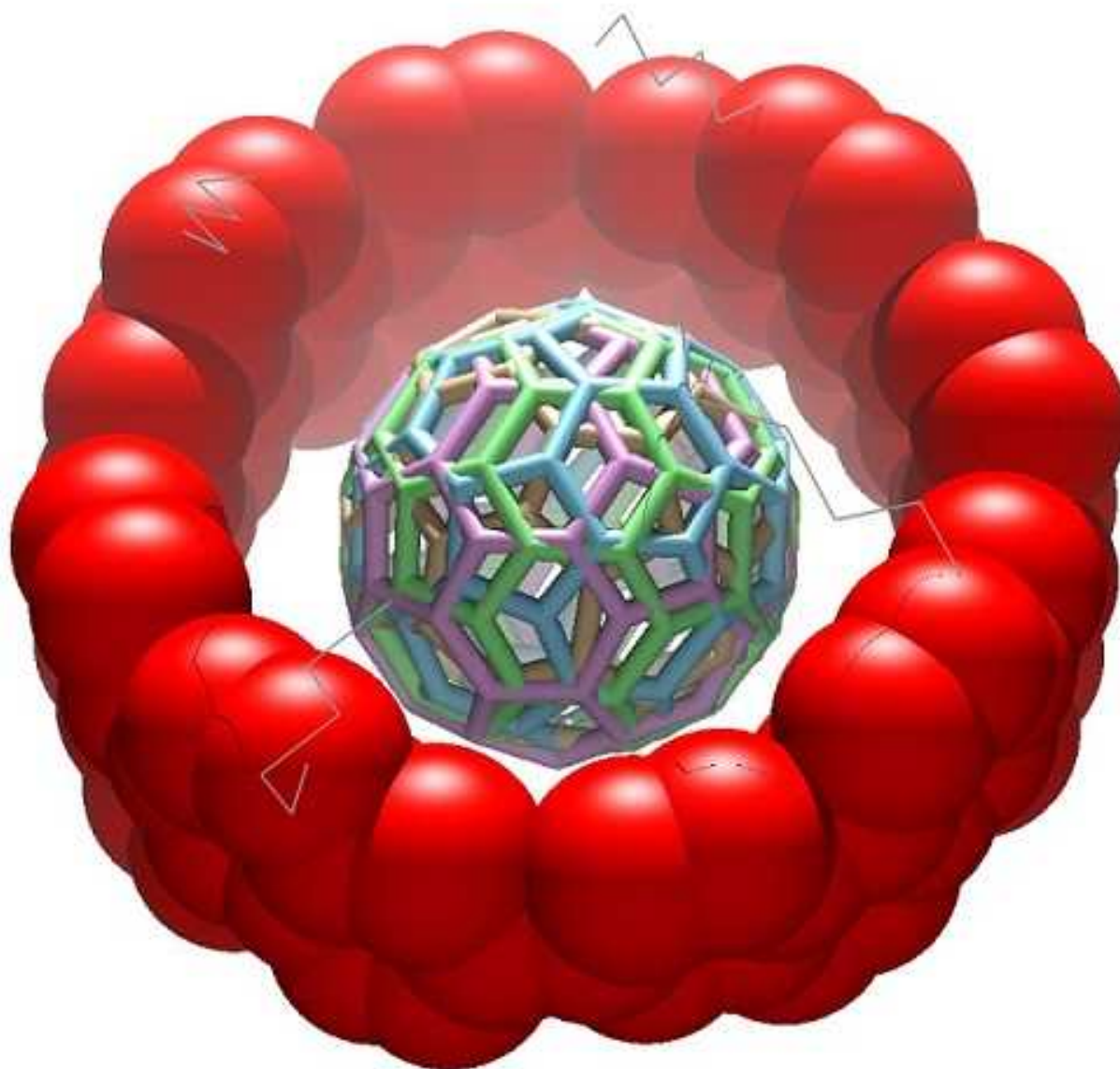


多能性分子材料
multi-potent molecular materials

1. Cyclo-*meta*-phenylene revisited: Nickel-mediated synthesis, molecular structures and device applications, Xue, J. Y.; Ikemoto, K.; Takahashi, N.; Izumi, T.; Taka, H.; Kita, H.; Sato, S.; Isobe, H., *J. Org. Chem.* **2014**, 79 (20), 9735-9739.
2. Aromatic hydrocarbon macrocycles for highly efficient organic light-emitting devices with single-layer architectures, Xue, J. Y.; Izumi, T.; Yoshii, A.; Ikemoto, K.; Koretsune, T.; Akashi, R.; Arita, R.; Taka, H.; Kita, H.; Sato, S.; Isobe, H., *Chem. Sci.* **2016**, 7 (2), 896-904.
3. Modular synthesis of aromatic hydrocarbon macrocycles for simplified, single-Layer organic light-emitting devices, Ikemoto, K.; Yoshii, A.; Izumi, T.; Taka, H.; Kita, H.; Xue, J. Y.; Kobayashi, R.; Sato, S.; Isobe, H., *J. Org. Chem.* **2016**, 81 (2), 662-666.
4. Efficient blue electroluminescence from a single-layer organic device composed solely of hydrocarbons, Izumi, T.; Yi, T.; Ikemoto, K.; Yoshii, A.; Koretsune, T.; Arita, R.; Kita, H.; Taka, H.; Sato, S.; Isobe, H., *Chem. Asian J.* **2017**, 12 (7), 730-733.

筒状ナノカーボン分子の分子ベアリング

現在、機械のような動きを実現する分子機械に注目が集まっています。私たちはナノカーボン分子を分子機械の要素構造とすることで、予期せぬ分子運動が実現できることを見いだしました。固体の中での運動です。剛直な筒状ナノカーボン分子を外枠とすると、中に分子を取り込ませ、「分子ベアリング」をつくることができます。通常ならば、「固体中」では分子運動が抑制されるはずですが、私たちの分子ベアリングのなかでは、「慣性回転」や「単軸回転」が実現できました。今後の「分子機械による仕事」の設計のために新しい設計方針をもたらし得るものと期待されます。

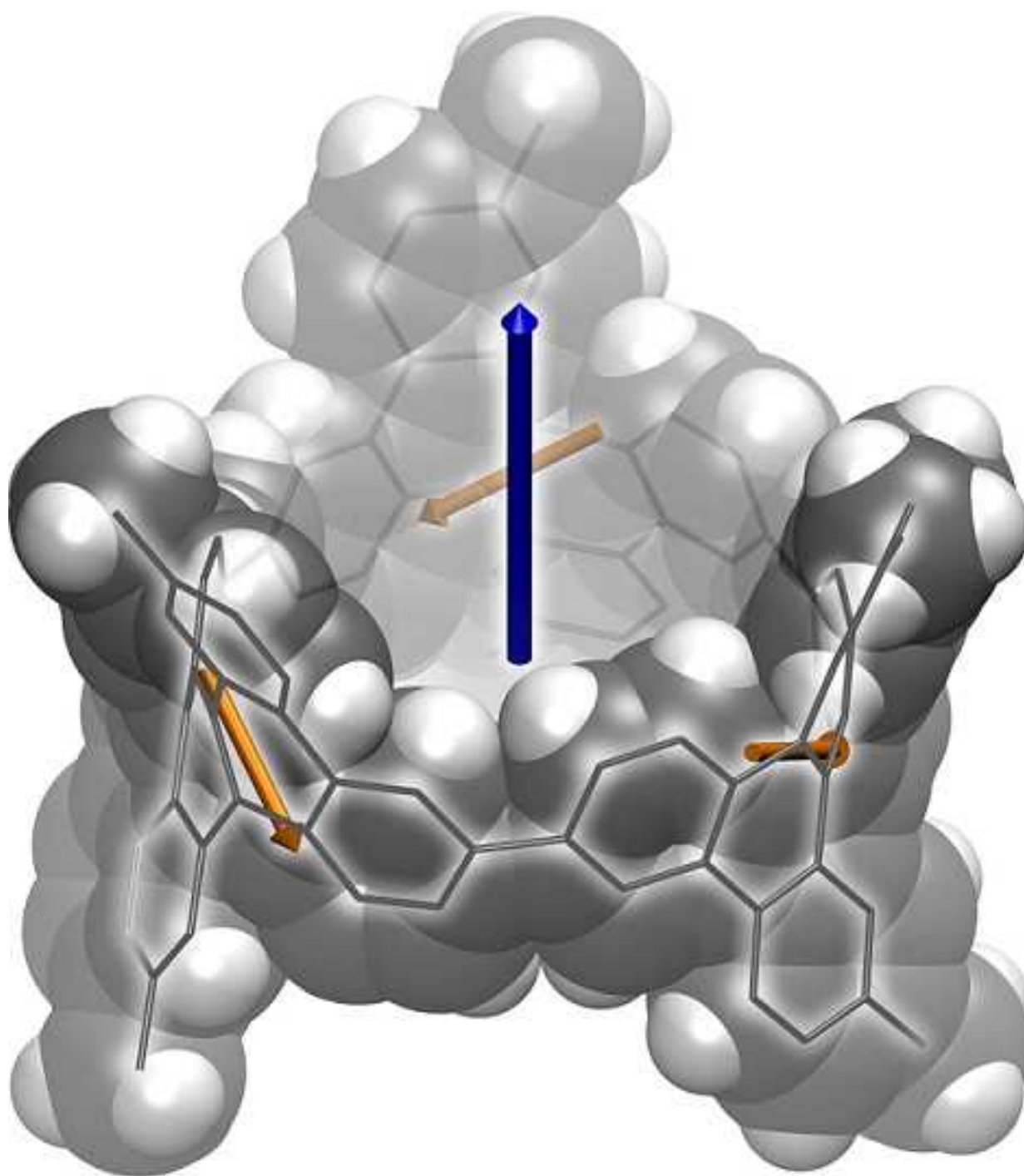


1. Solid-state structures of peapod bearings composed of finite single-wall carbon nanotube and fullerene molecules, Sato, S.; Yamasaki, T.; Isobe, H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, *111* (23), 8374-8379.

2. 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.
3. 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.
4. Ratchet-free solid-state inertial rotation of a guest ball in a tight tubular host, Matsuno, T.; Nakai, Y.; Sato, S.; Maniwa, Y.; Isobe, H., *Nature Commun.* **2018**, 9, 1907.
5. Concyclic CH- π arrays for single-axis rotations of a bowl in a tube, Matsuno, T.; Fujita, M.; Fukunaga, K.; Sato, S.; Isobe, H., *Nature Commun.* **2018**, 9, 3779.

優れたキラル光学特性を示すキラル筒状分子

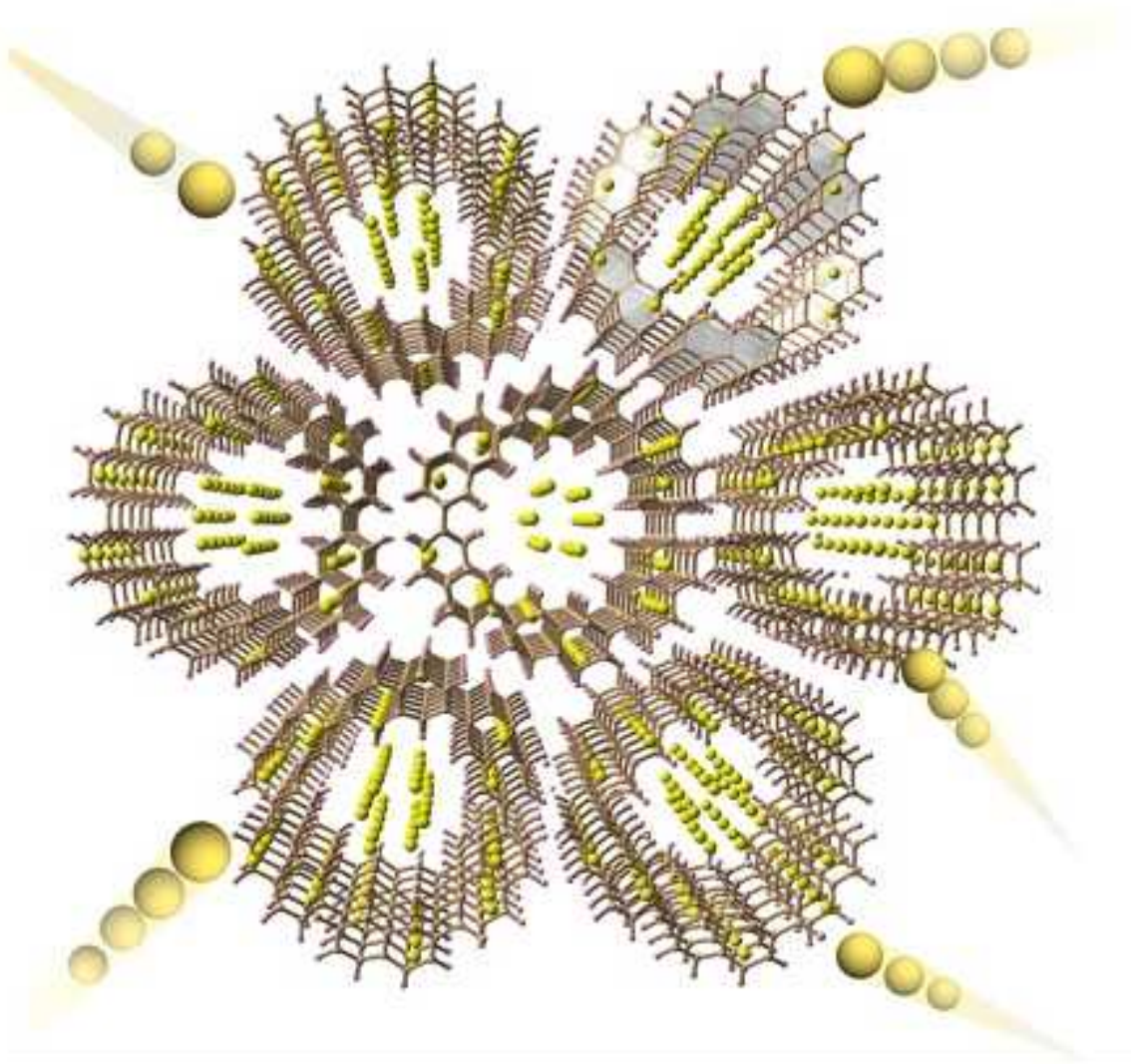
次世代ディスプレイなどへの応用にむけて、円偏光二色性や円偏光発光などのキラル光学特性を示す物質に興味があります。私たちは、キラルな筒状分子という新しい分子構造に着目し、この構造がキラル光学特性発現のための要であることを発見しました。円偏光二色性の強さが筒の直径に依存することを見出すとともに、直径の大きい筒状分子では有機分子として史上最高の円偏光発光を示すことを明らかにしました。この設計指針のもと、より高性能な分子が生み出されてくるものと期待しています。



1. Chiral intertwined spirals and magnetic transition dipole moments dictated by cylinder helicity, Sato, S.; Yoshii, A.; Takahashi, S.; Furumi, S.; Takeuchi, M.; Isobe, H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2017**, *114* (50), 13097-13101.
2. Narrowing segments of helical carbon nanotubes with curved aromatic panels, Kogashi, K.; Matsuno, T.; Sato, S.; Isobe, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (22), 7385-7389.

全固体リチウムイオン電池の初めての負極「分子」材料

電子社会の現代、私たちの生活はリチウムイオン電池により駆動しているといっても過言ではなく、その大容量化の重要性は論を俟ちません。私たちはリチウムイオン電池の負電極に孔あきナノカーボン分子が使えることを見いだしました。さらに、集積分子を材料とすることで、炭素を基本元素としながらも、電気容量を既存材料である黒鉛の2倍に上げることができることを見いだしました。リチウム運搬・貯蔵のために細孔を精緻に設計することが重要であることを解き明かし、電池負電極材料に新しい設計戦略をもたらしました。



大容量リチウムイオン電池の集積分子材料（負極）

Assembled molecules for high-capacity Li-ion battery

1. Carbon-rich active materials with macrocyclic nanochannels for high-capacity negative electrodes in all-solid-state lithium rechargeable battery, Sato, S.; Unemoto, A.; Ikeda, T.; Orimo, S.; Isobe, H., *Small* **2016**, 12 (25), 3381-3387.
2. "大環状芳香族分子のナノ細孔結晶を活用した全固体リチウムイオン電池の高容量電極材料" 佐藤宗太; 磯部寛之, 応用物理, **2017**, 86 (12), 1065-1068.