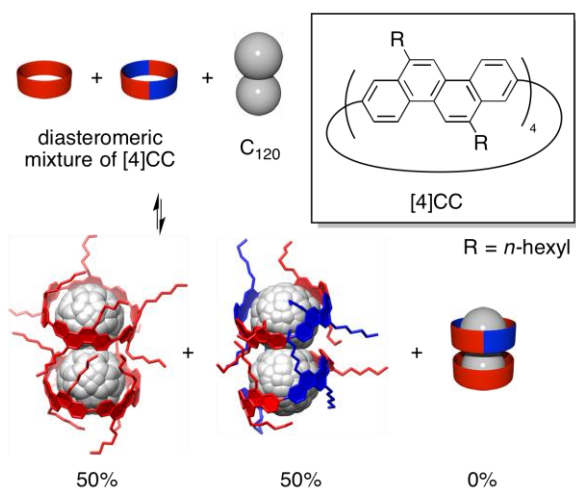


# PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) "Self-sorting of two-wheeled molecular bearings"

We found that two-wheeled hydrocarbon bearings were spontaneously constructed from tubular hydrocarbon receptors, [4]-cyclo-2,8-chrysenylene ([4]CC), and dumbbell-shaped carbonaceous ligand C<sub>120</sub> through van der Waals forces. Unexpectedly, the van der Waals forces allowed for the discrimination of diastereomeric receptors of [4]CC, realizing narcissistic self-sorting of the two-wheeled hydrocarbon bearings (Fig. 1). The result highlighted that a sophisticated molecular recognition process of high fidelity self-sorting could emerge solely from non-directional van der Waals interactions.



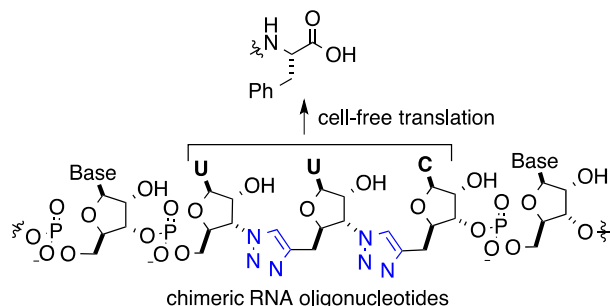
**Fig. 1** Narcissistic self-sorting of tubular hydrocarbon receptors of [4]CC by carbonaceous ligand of C<sub>120</sub>. Structures of complexes were determined by X-ray crystallography.

1.(1)-1) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 15339-15343 (2016)

### (2) "Chimeric RNA oligonucleotides incorporating triazole-linked trinucleotides"

A methodology to synthesize chimeric RNA oligonucleotides was developed by incorporating triazole-linked trinucleotides into natural phosphate-linked RNA oligomers. The synthesis began with a preparation of triazole-linked trinucleotides via copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction in solution, followed by subsequent automated, solid-phase phosphoramidite synthesis to extend longer sequences. High efficiency of the method allowed for a preparation of 13-mer chimeric RNA oligonucleotides. The chimeric

RNA oligonucleotide was found applicable to cell-free translation reactions as mRNA to produce dipeptides according their genetic code embedded (Fig. 2).

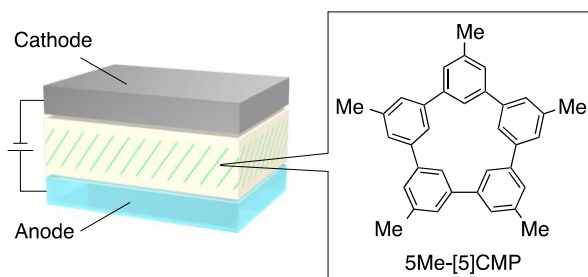


**Fig. 2** Chimeric RNA oligonucleotide incorporating triazole-linked trinucleotides and function as mRNA in cell-free translation reactions.

1.(1)-3) *J. Org. Chem.* **81**, 8967-8976 (2016)

### (3) "Aromatic hydrocarbon macrocycle for highly efficient single-layer organic light-emitting devices"

Conventional phosphorescent organic light-emitting devices (OLED) achieve highly efficient emission by using multi-layers of several molecular materials designed for specific functions. In this work, we found that aromatic hydrocarbon macrocycles, methylated [n]cyclo-meta-phenylene (nMe-[n]CMP), served as omnipotent materials in OLED, thus realizing highly efficient OLED with single-layer device configurations. Among the macrocycle examined, notably, a single-layer OLED fabricated with 5Me-[5]CMP exhibited almost theoretically maximum level of the electro-optical conversion with external quantum efficiency of 22.8%.



**Fig. 3** Highly efficient single-layer OLED composed of an aromatic hydrocarbon macrocycle of 5Me-[5]CMP.

1.(1)- 10) *Chem. Sci.* **7**, 896-904 (2016).

研究ハイライト

(1) 二輪型分子ペアリングの自己選別組み上げ

筒状炭化水素分子 [4]-cyclo-2,8-chrysenylene ([4]CC) とダンベル型分子 C<sub>120</sub> から、二輪型分子ペアリングがファンデルワールス力によって自発的に組み上がることを見出した。驚くべきことに、ジアステレオマー混合物の[4]CC を用いた場合には、同一種の筒状分子同士で二輪型分子ペアリングが選択的に組み上がり、ナルシシスティックな自己選別が起きることが分かった (図1)。指向性を持たないファンデルワールス力のみでの分子認識で厳密な自己選別が生じることが示された。

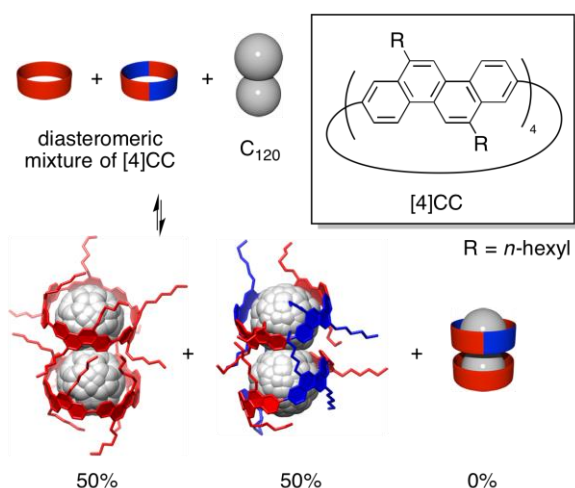


図1 筒状炭化水素分子[4]CC と C<sub>120</sub> によるナルシシスティックな自己選別。会合体の構造については単結晶 X 線構造を示している。

1.(1)-1) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 15339-15343 (2016)

(2) トリアゾール連結部を導入したキメラ型 RNA オリゴヌクレオチド

トリアゾール連結トリヌクレオチドを天然のホスホン酸エステル連結 RNA オリゴマーに組み込んだ、キメラ型 RNA オリゴヌクレオチドの合成手法を開発した。トリアゾール連結トリヌクレオチドを銅触媒アジド-アルキン付加環化反応を用いた液相法によって合成し、これをホスホロアミダイト固相合成法によって伸長することでキメラ型 RNA オリゴヌクレオチド合成法を確立した。本手法によって、キメラ型 RNA オリゴヌクレオチド 13 量体を効率的に合成できることが分かった。さらに、得られたキメラ型 RNA オリゴヌクレオチド 13 量体が無細胞翻訳系に適用可能であり、ジペプチド合成における

mRNA として働くことを見出した (図2)。

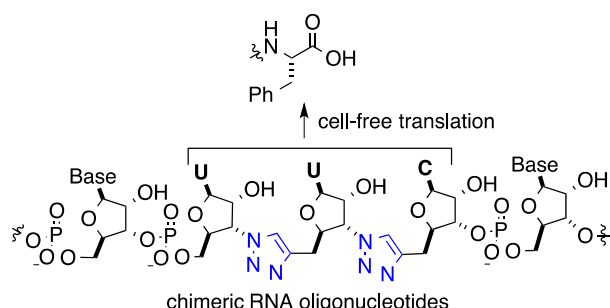


図2 トリアゾール連結部を導入したキメラ型 RNA オリゴヌクレオチドと無細胞翻訳系における mRNA としての機能。

1.(1)-3) *J. Org. Chem.* **81**, 8967-8976 (2016)

(3) 大環状芳香族炭化水素分子を用いた高効率単層有機発光デバイス

通常の燐光型有機発光デバイス (OLED) は、特定の機能に特化した材料を複数使い、多層構成デバイスにすることで高効率発光を実現している。本研究において我々は、大環状芳香族炭化水素分子であるメチル化 [n]シクロメタフェニレン (nMe-[n]CMP) が OLED 中で多機能材料として働くことを見出し、単層構成 OLED で高効率発光を示すことを明らかにした。特に 5Me-[5]CMP を用いた単層 OLED では、外部発光量子効率が 22.8%と、理論上限に迫る光電変換効率で高効率発光を示すことが分かった。

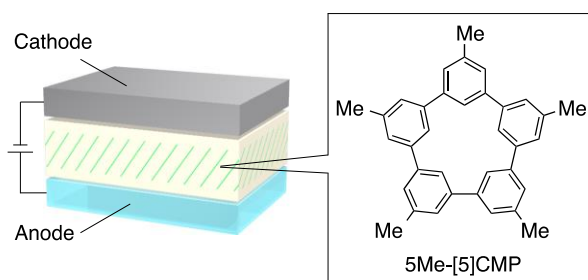


図3 大環状芳香族炭化水素分子 5Me-[5]CMP を用いた高効率単層 OLED。

1.(1)-10) *Chem. Sci.* **7**, 896-904 (2016).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) T. Matsuno, S. Sato, A. Yokoyama, S. Kamata, H. Isobe, "Self-sorting of two hydrocarbon receptors with one carbonaceous ligand", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 15339-15343 (2016).
- 2) P. Sarkar, Z. Sun, S. Sato, T. Tokuhira, H. Isobe, "Stereoisomerism in nano hoops with heterogeneous biaryl linkages of *E/Z*- and *R/S*-geometries", *ACS Cent. Sci.* **2**, 740-747 (2016).
- 3) T. Fujino, T. Suzuki, K. Okada, K. Kogashi, K. Yasumoto, K. Sogawa, H. Isobe, "Chimeric RNA oligonucleotides incorporating triazole-linked trinucleotides: Synthesis and function as mRNA in cell-free translation reactions", *J. Org. Chem.* **81**, 8967-8976 (2016).
- 4) Z. Sun, T. Suenaga, P. Sarkar, S. Sato, M. Kotani, H. Isobe, "Stereoisomerism, crystal structures, and dynamics of belt-shaped cyclonaphthylenes", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, 8109-8114 (2016).
- 5) S. Sato, A. Unemoto, T. Ikeda, S. Orimo, H. Isobe, "Carbon-rich active materials with macrocyclic nanochannels for high-capacity negative electrodes in all-solid-state lithium rechargeable battery", *Small* **12**, 3381-3387 (2016). (Back cover)
- 6) K. Ikemoto, M. Fujita, P. C. Too, Y. L. Tnay, S. Sato, S. Chiba, H. Isobe, "Synthesis and structures of  $\pi$ -extended [*n*]cyclo-*para*-phenylenes ( $n = 12, 16, 20$ ) containing  $n/2$  nitrogen atoms", *Chem. Lett.* **45**, 658-660 (2016). (Editor's choice)
- 7) J. Y. Xue, K. Ikemoto, S. Sato, H. Isobe, "Introduction of nitrogen atoms in [*n*]cyclo-*meta*-phenylenes via cross-coupling macrocyclization", *Chem. Lett.* **45**, 676-678 (2016).
- 8) K. Ikemoto, S. Sato, H. Isobe, "One-pot synthesis of [*n*]cyclo-1,3-pyrenylenes via Ni-mediated macrocyclization", *Chem. Lett.* **45**, 217-219 (2016).
- 9) K. Ikemoto, A. Yoshii, T. Izumi, H. Taka, H. Kita, J. Y. Xue, R. Kobayashi, S. Sato, H. Isobe, "Modular synthesis of aromatic hydrocarbon macrocycles for simplified single-layer organic light-emitting devices", *J. Org. Chem.* **81**, 662-666 (2016).
- 10) J. Y. Xue, T. Izumi, A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Koretsune, R. Akashi, R. Arita, H. Taka, H. Kita, S. Sato, H. Isobe, "Aromatic hydrocarbon macrocycles for highly efficient organic light-emitting devices with single-layer architectures", *Chem. Sci.* **7**, 896-904 (2016).
- 11) H. Isobe, K. Nakamura, S. Hitosugi, S. Sato, H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno, H. Kono, "Reply to the 'Comment on "Theoretical studies on a carbonaceous molecular bearing: association thermodynamics and dual-mode rolling dynamics"' by E. M. Cabaleiro-Lago, J. Rodriguez-Otero and A. Gil, *Chem. Sci.*, 2016, 7, DOI: 10.1039/C5SC04676A", *Chem. Sci.* **7**, 2929-2932 (2016).

## 2. 総説・解説

- 1) 磯部寛之, 松野太輔, 「有機化学で拓く分子ベアリングの科学」, 固体物理 (トピックス), **51**, 319-326, (2016).

## 3. 著書

該当なし

## 4. その他

- 1) 日経産業新聞 (2016年11月21日), 「炭素で微小軸受け, 東北大が試作, 分子組み合わせ」
- 2) 特許発表者名: 高秀雄, 泉倫生, 磯部寛之, 佐藤宗太, 発明の名称: 「環状縮合芳香族化合物, 有機エレクトロニクス素子用材料, 有機エレクトロニクス素子, 及び, 電子機器」, 出願年月日: 2016年10月5日, 出願国名: 日本, 出願番号: 2016-197082