

PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) "Regulated single-axis rotations of a carbonaceous guest in a van der Waals complex with an entropy cost"

The solid-state dynamics of a complex of a cylindrical host, [4]cyclo-2,8-chrysenylene ([4]CC), and an ellipsoidal guest, C_{70} , was revealed by solid-state NMR spectroscopy. We revealed the single-axis rotation of C_{70} along the longitudinal axis and the importance of the entropy term contribution to the rotational dynamics.

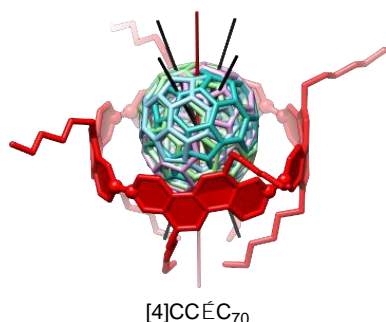


Fig. 1 Crystal structure of the complex of a cylindrical molecule [4]CC and an ellipsoidal guest C_{70} .

1.(1)-9) *Chem. Asian J.*, **15**, 273-278 (2020).

(2) "Ineffective OH pinning of the flipping dynamics of a spherical guest within a tight-fitting tube"

We constructed supramolecular complexes consisting of [4]CC and azafullerene derivatives, and their dynamic behaviors were investigated. In particular, we revealed an interesting flipping dynamics in the complex with the hydroxylated derivative $HOC_{59}N$ as a guest. Theoretical calculations revealed that the importance of the presence of OH- π hydrogen bond in the transition state of the flipping.

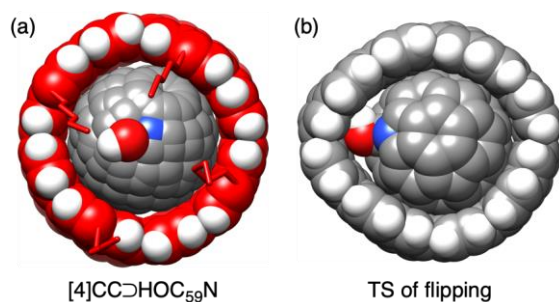


Fig. 2 (a) Crystal structure of the complex of [4]CC and $HOC_{59}N$. (b) Transition state of the up-and-down flipping.

1.(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 14570-14576 (2020).

(3) "A nitrogen-doped nanotube molecule with vacancy defects"

We synthesized a nitrogen-doped nanotube molecule ($C_{296}H_{256}N_8$) by embedding eight nitrogen atoms at designated positions of a gigantic cylindrical structure (Fig. 3). An original hydrocarbon nanotube, phenine nanotube (pNT), was synthesized by assembling 40 phenine panels in a cylindrical shape, and the present study demonstrated the use of alternative pyridine panels as the fundamental unit. The synthesis of NpNT was accomplished in 10 steps from dibromopyridine to achieve 1.4% overall yield. State-of-the-art X-ray diffraction analyses revealed the cylindrical molecular structure as well as lone-pair electrons of nitrogen atoms of NpNT. In addition, optical measurements and theoretical calculations revealed the acceptor properties of NpNT, which originated from the nitrogen doping.

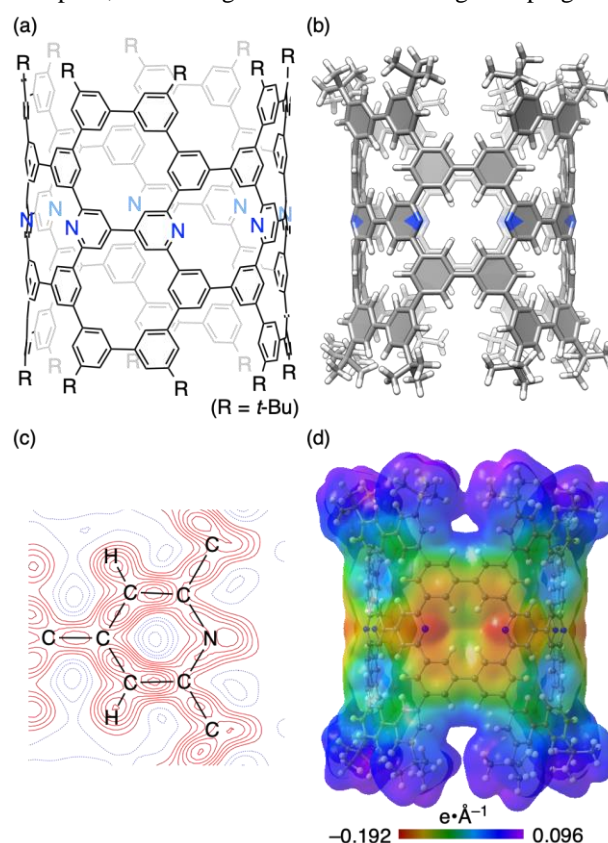


Fig. 3 (a) Molecular structure and (b) X-ray crystal structure of NpNT. (c) Electron densities around a nitrogen atom. (d) An electrostatic potential map revealed by X-ray charge density analysis.

1.(1)-5) *Nat. Commun.* **11**, 1807 (2020).

研究ハイライト

(1) エントロピー損失を伴う van der Waals 会合体中の炭素性ゲストの単軸回転

筒状分子[4]シクロ-2,8-クリセニレン ([4]CC) と楕円体状分子 C_{70} からなる会合体の固体内ダイナミクスを固体 NMR を用いて解明した。包接された C_{70} は固体中で長軸周りの単軸回転を示し、またその回転運動はエントロピー項により支配されることを明らかにした。

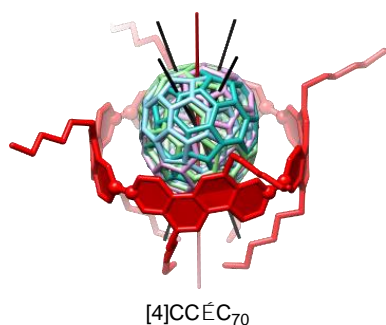


図 1 筒状分子[4]CC と楕円体状分子 C_{70} からなる会合体の結晶構造。

1.(1)-9) *Chem. Asian J.*, **15**, 273-278 (2020).

(2) 酸素官能基による極性球状ゲストの円筒状ホスト内での反転ダイナミクス制御

[4]CC とアザフラーレン誘導体からなる超分子会合体を構築し、動的挙動を解明した。特にヒドロキシ基を有する誘導体 HOC₅₉N をゲストとする会合体において、興味深い反転ダイナミクスを明らかにした。理論計算により OH- π 水素結合が遷移状態に寄与することが示された。

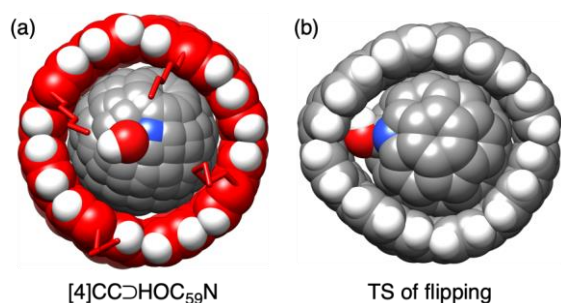


図 2 (a) 筒状分子[4]CC とアザフラーレン類縁体 HOC₅₉N の会合体の結晶構造。 (b) 反転挙動の遷移状態構造。

1.(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 14570-14576 (2020).

(3) 周期孔を有する窒素ドープ型ナノチューブ分子

位置・数選択的に窒素原子を精密にドーピングした巨大な筒状分子 ($C_{296}H_{256}N_8$) の合成を達成した。以前に、我々は 1,3,5-三置換ベンゼン (フェナイン) を 40 枚連結したナノチューブ分子「フェナインナノチューブ (pNT)」を報告していたが、本研究ではピリジンパネルを用いることで窒素ドープ型フェナインナノチューブ (NpNT) を簡便に合成できることを明らかにした。NpNT の合成は、ジプロモピリジンを原料とした 10 段階の反応により、総収率 1.4% で実現した。最先端単結晶 X 線構造解析を活用することで、直径・高さ 2 nm の巨大筒状分子構造を明らかにするとともに、窒素の孤立電子対に由来する局在電子を可視化した。光学測定および理論計算により、窒素ドープによって、アクセプター性が付与されることを明らかにした。

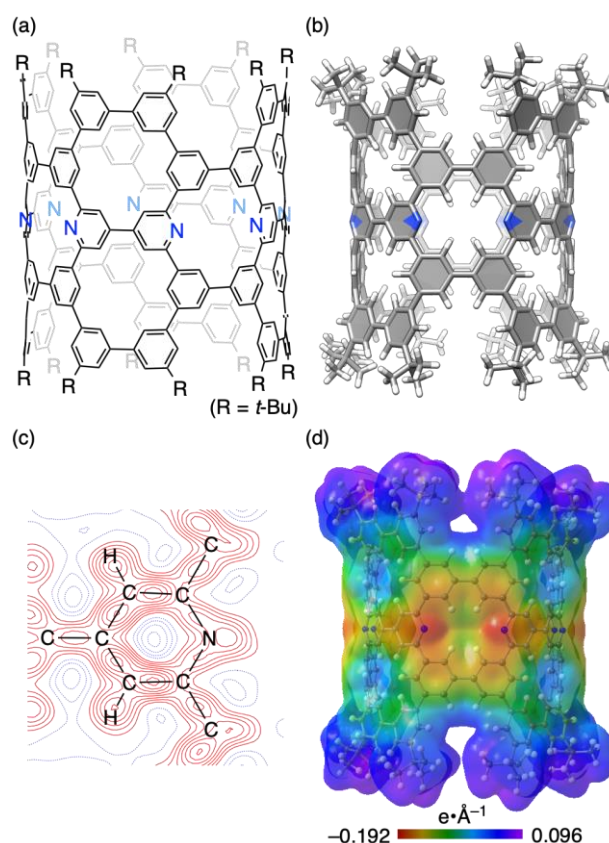


図 3 窒素ドープ型フェナインナノチューブ (NpNT) の (a) 分子構造及び (b) 単結晶 X 線構造。X 線電荷密度解析より明らかになった NpNT の (c) 窒素原子周りの電子分布、(d) 静電ポテンシャル図。

1.(1)-5) *Nat. Commun.*, **11**, 1807 (2020).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Matsuno, K. Fukunaga, S. Kobayashi, P. Sarkar, S. Sato, T. Ikeda, H. Isobe, "Crystalline naphthylene macrocycles capturing gaseous small molecules in chiral nanopores", *Chem. Asian J.*, **15**, 3829-3835 (2020). (Front Cover)
- 2) Y. Yang, Y. Nanjo, H. Isobe, S. Sato, "Synthesis and stereoisomerism of [n]cyclo-2,9-phenanthrylene congeners possessing alternating *E/Z*- and *R/S*-biaryl linkages", *Org. Biomol. Chem.*, **18**, 4949-4955 (2020).
- 3) T. Matsuno, M. Someya, S. Sato, S. Maeda, H. Isobe, "Ineffective OH pinning of the flipping dynamics of a spherical guest within a tight-fitting tube", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 14570-14576 (2020).
- 4) A. Yoshii, Y. Onaka, K. Ikemoto, T. Izumi, S. Sato, H. Kita, H. Isobe, "Acyclic, linear oligo-*meta*-phenylenes as multipotent base materials for highly efficient single-layer organic light-emitting devices", *Chem. Asian J.*, **15**, 2181-2186 (2020).
- 5) K. Ikemoto, S. Yang, H. Naito, M. Kotani, S. Sato, H. Isobe, "A nitrogen-doped nanotube molecule with atom vacancy defects", *Nat. Commun.*, **11**, 1807 (2020).
- 6) G. Li, T. Matsuno, Y. Han, S. Wu, Q. Jiang, H. Zou, H. Isobe, J. Wu, "Benzidine/quinoidal-benzidine linked, superbenzene based π -conjugated chiral macrocycles and cyclophanes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 9727-9735 (2020).
- 7) T. Mio, K. Ikemoto, H. Isobe, "Curved phenine normal vectors: Geometric measures of geodesic phenine frameworks", *Chem. Asian J.*, **15**, 1355-1359 (2020).
- 8) T. Mio, K. Ikemoto, S. Sato, H. Isobe, "Synthesis of a hemispherical geodesic phenine framework via a polygon assembling strategy", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 6567-6571 (2020).
- 9) T. Matsuno, Y. Nakai, Y. Maniwa, M. Someya, S. Sato, H. Isobe, "Regulated single-axis rotations of a carbonaceous guest in a van der Waals complex with an entropy cost", *Chem. Asian J.*, **15**, 273-278 (2020).
- 10) K. Ikemoto, T. Tokuhira, A. Uetani, Y. Harabuchi, S. Sato, S. Maeda, H. Isobe, "Fluorescence enhancement of aromatic macrocycles by lowering excited singlet state energies", *J. Org. Chem.*, **85**, 150-157 (2020).

2. 総説・解説

- 1) 磯部寛之, 池本晃喜, 「フェナイン」, はじまりの物語, *Organometallic News*, **1**, 2-6 (2020).
- 2) K. Ikemoto, "A Nitrogen-doped Nanotube Molecule with Atom Vacancy Defects", BEHIND THE PAPER, *Nature Research Device and Materials*, April 14 (2020).

3. 著書

該当なし

4. その他

- 1) 日本経済新聞 (2020年4月27日) 「窒素埋め込んだナノチューブ」
- 2) Synfacts (2020年6月17日) "A nitrogen-doped nanotube molecule with atom vacancy defects"
- 3) 日経サイエンス (2020年6月25日) 「窒素埋め込んだナノチューブ」
- 4) Communications Chemistry (2020年7月28日) "The phenine concept delivers a nitrogen-doped nanotube and evokes infinite possibilities"
- 5) 高秀雄, 泉倫生, 磯部寛之, 佐藤宗太, 池本晃喜, シュエジン, 「有機エレクトロニクス素子」, 2020年2月10日, 日本, 特許 6657596号.
- 6) 高秀雄, 泉倫生, 磯部寛之, 佐藤宗太, 「有機エレクトロニクス素子, 及び, 電子機器」, 2020年6月15日, 特許 6717150号.