

PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) "Ratchet-free solid-state inertial rotation of a guest ball in a tight tubular host"

We previously reported that a tubular hydrocarbon, [4]cyclo-2,8-chrysenylene ([4]CC), strongly binds C_{60} to form ball-in-tube molecular bearing. In this work, we revealed extremely rapid solid-state rotation of C_{60} encapsulated in [4]CC by solid-state ^{13}C NMR analyses (Fig. 1). The rotational motions reached a non-Brownian, inertial regime at 335 K.

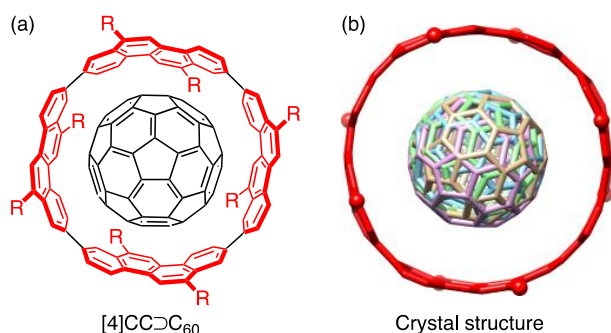


Fig. 1 (a) Molecular structure of a ball-in-tube molecular bearing composed of [4]CC and C_{60} (R = hexyl). (b) Crystal structure. Alkyl chains and hydrogen atoms are omitted for clarity.

1.(1)-5) *Nature Commun.* **9**, 1907 (2018).

(2) "Concyclic CH- π arrays for single-axis rotations of a bowl in a tube"

In this work, [4]CC was found to bind a bowl-shaped polycyclic aromatic, hydrocarbon, corannulene (COR) to form bowl-in-tube molecular bearing solely by CH- π hydrogen bonds (Fig. 2). Single-axis rotation of the bowl rotor was revealed by solid-state 2H NMR spectroscopy.

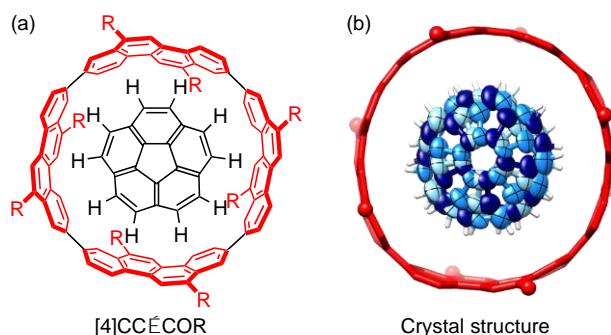


Fig. 2 (a) Molecular structure of a bowl-in-tube molecular bearing composed of [4]CC and COR (R = hexyl). (b) Crystal structure. Alkyl chains and hydrogen atoms of [4]CC are omitted for clarity.

1.(1)-2) *Nature Commun.* **9**, 3779 (2018).

(3) "A saddle-shaped geodesic framework of 1,3,5-trisubstituted benzene (phenine) "

A saddle-shaped macromolecule was designed as a geodesic framework with a 1,3,5-trisubstituted benzene ring (phenine) as the fundamental unit. With an inspiration from a saddle-shaped structure of [7]circulene, our molecular design based on phenines instead of sp^2 -hybridized carbon atoms allowed for the concise synthesis of a saddle-shaped geodesic phenine framework (GPF) with the chemical composition of $C_{220}H_{210}$ (Fig. 3). Spectroscopic analysis with the aid of theoretical calculations revealed that the saddle showed rapid conformational changes at the biaryl linkages with a very small energy barrier. Interestingly, albeit the fluctuating nature, the overall saddle shape was persistent in the conformational change. The result may deepen our understanding of structural features of defect-rich graphitic sheets.

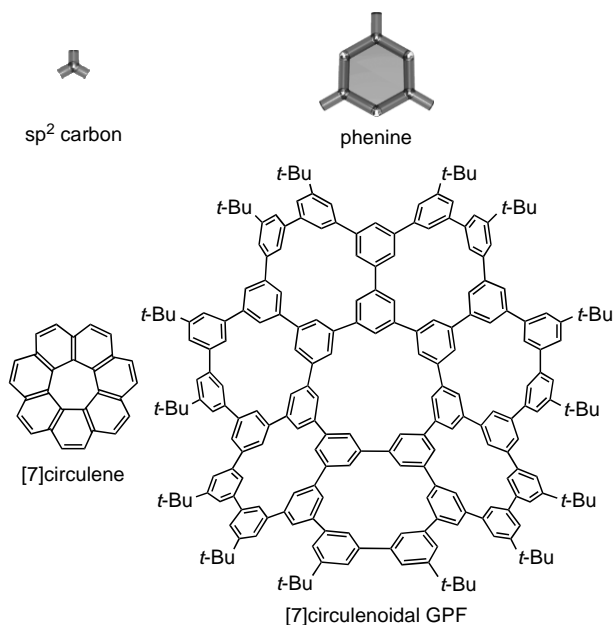


Fig. 3 A saddle-shaped geodesic polyarene ([7]circulene) derived from sp^2 -hybridized carbon atoms and a saddle-shaped geodesic phenine framework ([7]circulenoidal GPF) derived from 1,3,5-trisubstituted benzene (phenine).

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 8555-8559 (2018).

研究ハイライト

(1) 強固な筒状ホスト内での球状回転子の歯止めのない固体内慣性回転

以前に我々は筒状炭化水素[4]シクロ-2,8-クリセニレン ([4]CC) が C_{60} と強固に会合し, "ball-in-tube" 型分子ペアリングとなることを報告した. 本研究では, [4]CC 内部の C_{60} が固体中で超高速回転していることを見出した (図 1). この回転は 335 K において慣性領域に達することを見出した.

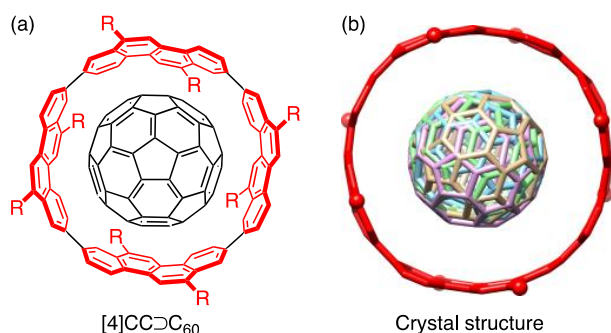


図 1 (a) [4]CC と C_{60} からなる "ball-in-tube" 型分子ペアリング (R = hexyl). (b) 結晶構造. [4]CC のアルキル基及び水素原子は表示していない.

1.(1)-5) *Nature Commun.* **9**, 1907 (2018).

(2) 同一円周に配置された CH- π 相互作用による筒内でのボウルの単軸回転

本研究では, [4]CC がボウル状炭化水素コランニユレン (COR) と会合し, "bowl-in-tube"型分子ペアリングを CH- π 水素結合のみにより形成することを見出した (図 2). COR が単軸回転を示すことを固体 2H NMR 測定を用いて明らかにした.

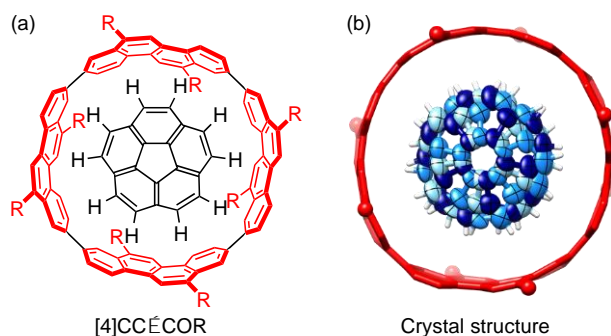


図 2 (a) [4]CC と COR からなる "bowl-in-tube" 型分子ペアリング (R = hexyl). (b) 結晶構造. [4]CC のアルキル基及び水素原子は表示していない.

1.(1)-2) *Nature Commun.* **9**, 3779 (2018).

(3) 1,3,5-三置換ベンゼン (フェナイン) で構築したサドル状ジオデシックフレームワーク

1,3,5-三置換ベンゼン (フェナイン) を構成要素としたジオデシックフレームワークによって, サドル状構造を有する巨大分子を設計した (図 3). サドル状構造を有する多環式芳香族分子, [7]サーキュレンを模倣しつつ, フェナインを構成要素とした本分子設計によって, 分子式 $C_{220}H_{210}$ を持つ巨大サドル状ジオデシックフェナインフレームワーク (GPF) の合成が可能となった. 分光測定及び計算化学的手法によって, このサドル状分子は, ピアリアル結合の回転に伴い, わずかなエネルギー障壁で配座変換していることが分かった. 興味深いことに, このような構造の揺らぎにも関わらず, 全体としては常にサドル状構造を保っていることも明らかとなった. 欠損部位を有するグラフェン状シートが有する構造特性について知見を与える成果である.

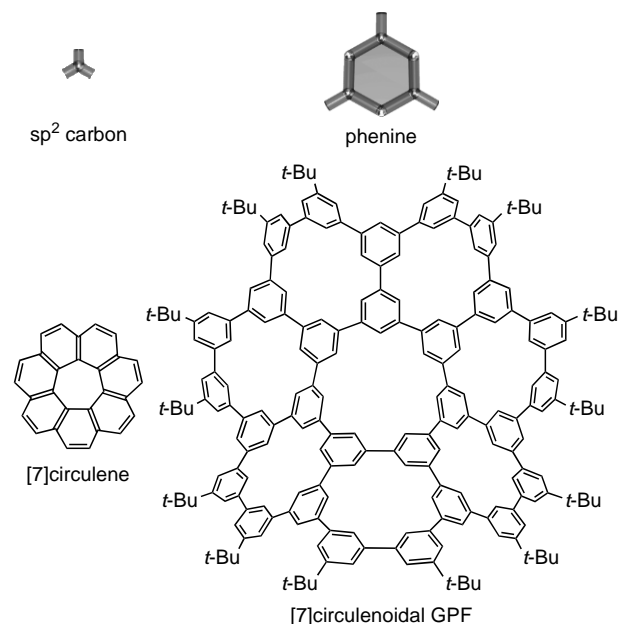


図 3 sp^2 炭素を構成要素としたサドル状多環式芳香族分子, [7]サーキュレン. フェナインを構成要素としたサドル状ジオデシックフェナインフレームワーク (GPF).

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 8555-8559 (2018)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) W. Abuillan, A. S.Becker, B. Demé, T. Homma, H. Isobe, K. Harano, E. Nakamura, and M. Tanaka, "Neutron scattering reveals water confined in a watertight bilayer vesicle", *J. Am. Chem. Soc.* **140** 11261-11266 (2018).
- 2) T. Matsuno, M. Fujita, K. Fukunaga, S. Sato, and H. Isobe, "Concyclic CH- π arrays for single-axis rotations of a bowl in a tube", *Nature Commun.* **9**, 3779 (2018).
- 3) F. Miura, T. Fujino, K. Kogashi, Y. Shibata, M. Miura, H. Isobe, and T. Ito, "Triazole linking for preparation of a next-generation sequencing library from single-stranded DNA", *Nucleic Acids Res.* **46**, e95 (2018).
- 4) K. Ikemoto, J. Lin, R. Kobayashi, S. Sato, and H. Isobe, "Fluctuating carbonaceous networks with a persistent molecular shape: A saddle-shaped geodesic framework of 1,3,5-trisubstituted benzene (phenine)", *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 8555-8559 (2018).
- 5) Y. Matsuno, Y. Nakai, S. Sato, Y. Maniwa, and H. Isobe, "Ratchet-free solid-state inertial rotation of a guest ball in a tight tubular host", *Nature Commun.* **9**, 1907 (2018).
- 6) S.-T. Pham, K. Ikemoto, K. Z. Suzuki, T. Izumi, H. Taka, H. Kita, S. Sato, H. Isobe, and S. Mizukami, "Magneto-electroluminescence effects in the single-layer organic light-emitting devices with macrocyclic aromatic hydrocarbons", *APL Mater.* **6**, 026103 (2018).
- 7) N. Miyamoto, Y. Nakazawa, T. Nakamura, K. Okano, S. Sato, Z. Sun, H. Isobe, and H. Tokuyama, "Synthesis of 9,10-diarylanthracenes via Mg(TMP)₂·2LiCl-mediated benzyne generation/[4+2] cycloaddition and deoxygenation of 9,10-epoxyanthracene intermediates", *Synlett* **29**, 513-518 (2018).

2. 総説・解説

- 1) Z. Sun, T. Matsuno, and H. Isobe, "Stereoisomerism and structures of rigid cylindrical cycloarylenes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 907-921 (2018). (Article, Award Accounts)

3. 著書

該当なし

4. その他

- 1) 財経新聞 online (2018年5月18日)「東大ら、分子の世界のベアリング ほぼ摩擦のない慣性回転を確認」
- 2) 日本経済新聞 online (2018年9月17日)「東大など、ナノサイズのボウル状分子が筒状分子の中で単軸回転することを発見」
- 3) Synfacts (2018年7月18日) "Fluctuating macromolecules from controlled defects"