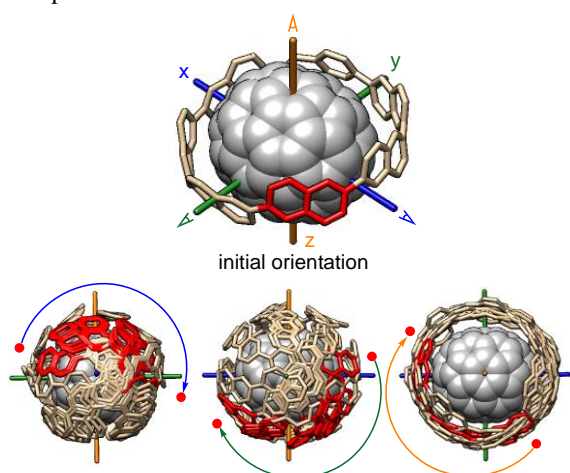


# PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) "Unbiased rotational motions of an ellipsoidal guest in a tight yet pliable host"

A cylindrical molecule, [4]cyclo-*amphi*-naphthylene ([7]CaNAP), and an ellipsoidal guest, C<sub>70</sub>, forms a supramolecular complex. In this complex, encapsulated C<sub>70</sub> shows unique dynamic behaviors of unbiased rotational motions associated with the structural change of the pliable host.

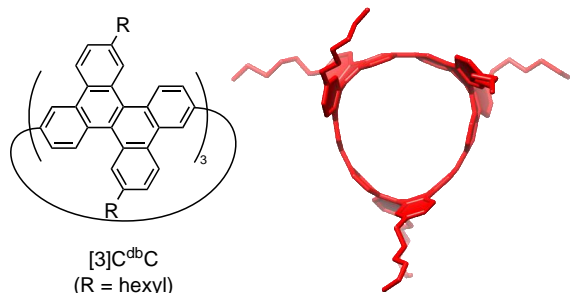


**Fig. 1** Dynamic behaviors of a supramolecular complex composed of a cylindrical molecule [7]CaNAP and an ellipsoidal guest C<sub>70</sub>.

1.(1)-7) *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 2040-2044 (2019).

### (2) "Narrowing segments of helical carbon nanotubes with curved aromatic panels"

We have been exploring the structural chemistry of finite carbon nanotube molecules. In this study, we have synthesized a narrowed cylindrical molecule, [3]cyclo-3,11-dibenzochrysenylene ([3]C<sup>db</sup>C), by using curved aromatic precursors. The effect of narrowing on the molecular structures and chiroptical properties were revealed.

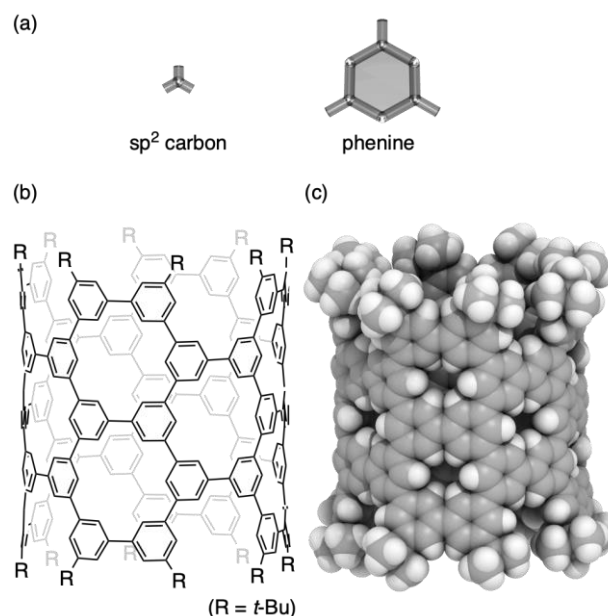


**Fig. 2** Molecular structure of [3]C<sup>db</sup>C.

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 7385-7389 (2019).

### (3) "Finite nanotubes with periodic vacancy defects: phenine nanotubes"

Discrete nanocarbon molecules serve as tunable models for the properties of extended macromolecular structures such as nanotubes and thus constitute attractive targets to explore novel properties. Here, we designed and synthesized a nanotube molecule by replacing sp<sup>2</sup>-carbon atoms of carbon nanotubes with 1,3,5-trisubstituted benzene (phenine). The cylindrical molecule (phenine nanotube molecule, pNT) possesses a structural feature as a discrete model of (12,12)-carbon nanotube with periodic six atom vacancy defects. The synthesis of pNT having a molecular formula of C<sub>304</sub>H<sub>264</sub> (3917 Da) was accomplished in 9 steps from 1,3-dibromobenzene by the construction of 52 biaryl bond linkages between 40 phenine units with an average efficiency of each biaryl bond formation of 91%. The X-ray crystallographic analysis of pNT revealed its nanometer-sized cylindrical structure featuring periodic vacancy defects. Notably, the UV-vis spectroscopy corroborated with theoretical calculations revealed a wide bandgap nature of pNT, which could showcase the unique electronic characteristics of pNT.



**Fig. 3** (a) Trigonal planar units, sp<sup>2</sup>-carbon and 1,3,5-trisubstituted benzene (phenine). (b) Molecular structure and (c) a single crystal X-ray structure of phenine nanotube (pNT).

1.(1)-6) *Science* **363**, 151-155 (2019).

研究ハイライト

(1) 柔軟なホスト分子に強固に包接された楕円体型ゲスト分子の偏りのない回転運動

筒状分子 [7]cyclo-amphi-naphthylene ([7]CaNAP) と楕円体型分子  $C_{70}$  が超分子会合体を形成することを明らかとした。会合体内部において  $C_{70}$  はホスト分子の変形を伴い自由に回転する興味深い動的挙動を示すことを明らかとした。

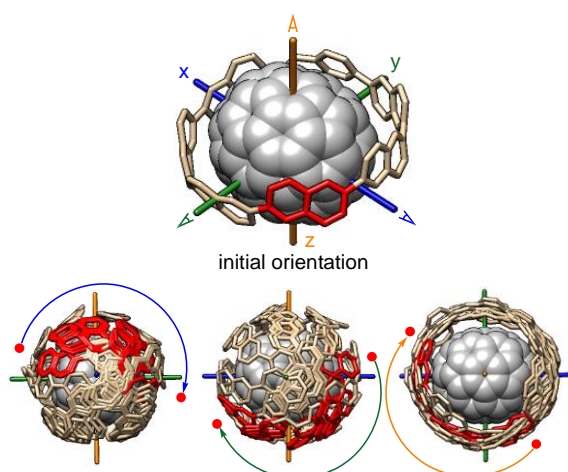


図 1 筒状分子 [7]CaNAP と楕円体型ゲスト分子  $C_{70}$  からの会合体の動的挙動。

1.(1)-7) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 2040-2044 (2019).

(2) 湾曲芳香族パネルの利用によるらせん型カーボンナノチューブ分子の直径縮小

我々はこれまで、有限長カーボンナノチューブ分子の構造有機化学研究を進めてきた。本研究では、湾曲した前駆体を利用するという新しい戦略により、直径縮小型筒状分子 [3]シクロ-3,11-ジベンゾクリセニレン ([3] $C^{db}C$ ) を合成することに成功し、分子構造と光物性を解明した。

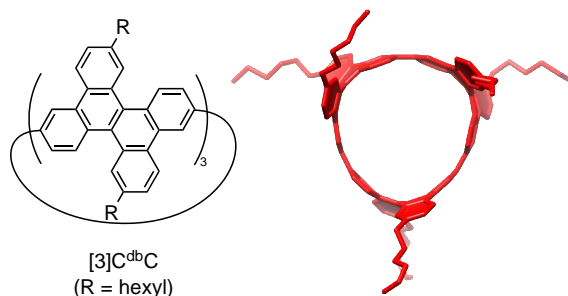


図 2 [3] $C^{db}C$  の構造式と結晶構造。

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 7385-7389 (2019).

(3) 周期孔をもつ有限長ナノチューブ分子：フェナインナノチューブ

有限長ナノカーボン分子は、ナノチューブに代表される巨大ナノカーボン構造の持つ性質を理解するための精緻なモデル分子となるのみならず、特異な構造に由来した未知の機能性を探るための分子としても魅力的である。本研究では、カーボンナノチューブの  $sp^2$  炭素原子を 1,3,5-三置換ベンゼン (フェナイン) で置換したナノチューブ分子を設計・合成した。この円筒状の分子、フェナインナノチューブ分子 (pNT) は、(12,12)-カーボンナノチューブに周期的に 6 原子欠損部位の孔を持たせた構造的特徴を有している。分子式  $C_{304}H_{264}$  (3917 Da) を有する pNT 分子は、1,3-ジブロモベンゼンから 9 工程で、40 個のフェナイン間に 52 本のビアリール結合を構築することにより合成され、各ビアリール結合形成の平均効率率は 91% であった。単結晶 X 線構造解析より、pNT が周期孔を有したナノメートルサイズのシリンダー構造をとっていることを明らかにした。また、紫外可視分光法と理論計算の結果から、pNT のバンドギャップが広いことが明らかとなり、周期孔の導入によって特異な電子的特性を示すことが分かった。

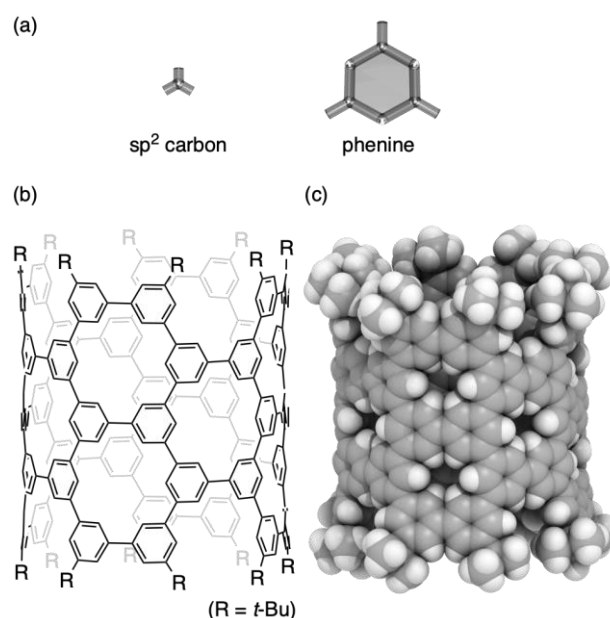


図 3 (a) 平面三方構造,  $sp^2$  炭素と 1,3,5-三置換ベンゼン (フェナイン)。フェナインナノチューブ (pNT) の (b) 分子構造, (c) 単結晶 X 線構造。

1.(1)-6) *Science* **363**, 151-155 (2019).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) T. Fujino, T. Suzuki, T. Ooi, K. Ikemoto, H. Isobe, "Duplex-forming oligonucleotide of triazole-linked RNA", *Chem. Asian J.*, **14**, 3380-3385 (2019).
- 2) T. Matsuno, K. Fukunaga, S. Sato, H. Isobe, "Retarded solid-state rotations of an oval-shaped guest in a deformed cylinder with CH- $\pi$  arrays", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 12170-12174 (2019).
- 3) A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Izumi, H. Taka, H. Kita, S. Sato, H. Isobe, "Periphery design of macrocyclic materials for organic light-emitting devices with a blue phosphorescent emitter", *Org. Lett.*, **21**, 2759-2762 (2019).
- 4) K. Kogashi, T. Matsuno, S. Sato, H. Isobe, "Narrowing segments of helical carbon nanotubes with curved aromatic panels", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 7385-7389 (2019).
- 5) Z. Sun, T. Mio, K. Ikemoto, S. Sato, H. Isobe, "Synthesis, structures and assembly of geodesic phenine frameworks with isorecticular networks of [*n*]cyclo-*para*-phenylenes", *J. Org. Chem.*, **84**, 3500-3507 (2019).
- 6) Z. Sun, K. Ikemoto, T. M. Fukunaga, T. Koretsune, R. Arita, S. Sato, H. Isobe, "Finite phenine nanotubes with periodic vacancy defects", *Science*, **363**, 151-155 (2019).
- 7) Z. Sun, T. Mio, T. Okada, T. Matsuno, S. Sato, H. Kono, H. Isobe, "Unbiased rotational motions of an ellipsoidal guest in a tight yet pliable host", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 2040-2044 (2019).

## 2. 総説・解説

- 1) T. Matsuno, S. Sato, H. Isobe, "Solid-state inertial rotation of a guest ball in a tight tubular host", *PF Highlights 2018*, 44-45 (2019).
- 2) T. Matsuno, S. Sato, H. Isobe, "Arrayed CH- $\pi$  hydrogen bonds in a circle for single-axis rotations", *SPRING-8/SACLA Research Frontiers 2018*, 78-79 (2019).
- 3) 磯部寛之, 池本晃喜, 孫 哲, 佐藤宗太, 「周期孔をもつ筒状分子フェニンナノチューブ」, *化学*, **74**, 30-35 (2019). (表紙絵)
- 4) 佐藤宗太, 磯部寛之, 「大環状芳香族分子を活用した多能材料開発」, *有機合成化学協会誌*, **77**, 4-12 (2019).
- 5) 松野太輔, 磯部寛之, 「ボールとボウルが筒のなか: 分子ベアリングの物理・化学」, *現代化学*, 53-57 (2019).
- 6) 池本晃喜, 「「フェニン」を用いて巨大湾曲分子を設計・合成する」, *化学と工業*, **72-10**, 878-879 (2019).

## 3. 著書

該当なし

## 4. その他

- 1) Physics World (2019年1月11日) "New nanocarbon hits the scene"
- 2) C&EN (2019年1月14日) "Chemists construct short nanotube with 40 aromatic rings"
- 3) 日本経済新聞 (2019年1月27日) 「ナノチューブ メッシュ状に 東大など合成」
- 4) Physics World (2019年2月7日) "Carbon fascination endures in nanoscience"
- 5) Nano Today (2019年3月8日) "New nanotube comes with built-in holes"
- 6) Synfacts (2019年3月19日) "Mind the gap: Finite nanotubes with periodic wall defects"
- 7) 磯部寛之, 藤野智子, 古樫加奈子, 「アジド基を有するリボヌクレオシド類縁体及びその製造方法, 並びに該類縁体から形成されるトリアゾール連結型オリゴリボヌクレオシドを含むキメラ型オリゴリボヌクレオチド類縁体」, 2019年3月29日, 日本, 特許第6501753号.
- 8) 泉倫生, 高秀雄, 磯部寛之, 佐藤宗太, 池本晃喜, 「有機エレクトロルミネッセンス素子, その製造方法及び表示装置」, 2019年12月6日, 日本, 特願2019-220850.