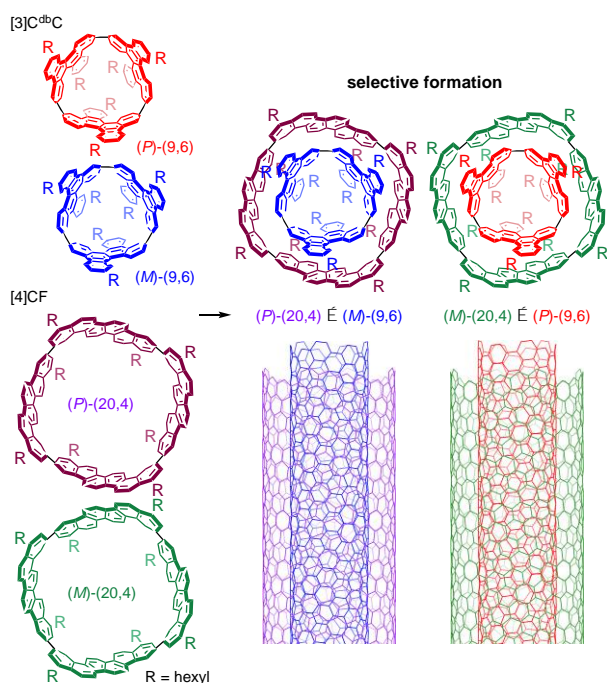


# PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) "Steroselectivity in spontaneous assembly of rolled incommensurate carbon bilayers"

We constructed incommensurate carbon bilayers as molecular entities by assembling two helical cylindrical molecules, [3]cyclo-3,11-dibenzochrysenylene ([3]<sup>db</sup>C) and [4]cyclo-3,11-fulminenylene ([4]CF) (Fig. 1). The spontaneous assembly proceeded stereoselectively in solution to give specific bilayer structures among several possible combinations. Notably, the selectivity was different from the proposal in studies of infinite carbon nanotubes.

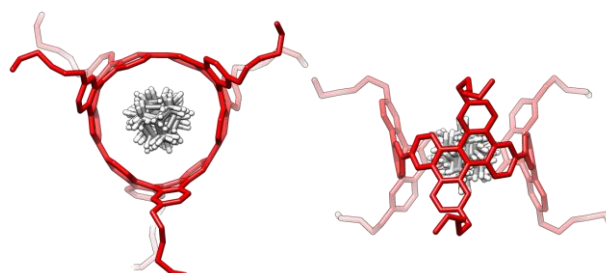


**Fig. 1** Finite molecular versions of incommensurate carbon bilayers, [4]CF  $\supset$  [3]<sup>db</sup>C.

1.(1)-5) *Nat. Commun.*, **12**, 1575 (2021).

### (2) "A hybrid molecular peapod of sp<sup>2</sup>- and sp<sup>3</sup>-nanocarbons enabling ultrafast terahertz rotations"

We constructed a hybrid molecular peapod comprising an sp<sup>2</sup>-carbonaceous cylinder, [3]<sup>db</sup>C, and an sp<sup>3</sup>-diamondoid, adamantane (**adm**) (Fig. 2). Crystallographic analysis of the hybrid revealed an ideal peapod structure with **adm** disordered at the center of the cylinder of [3]<sup>db</sup>C. Solid-state NMR analyses clarified the ultrafast inertial rotations of **adm** in the carbonaceous cylinder with the 1.06-THz rotation at 560 K.

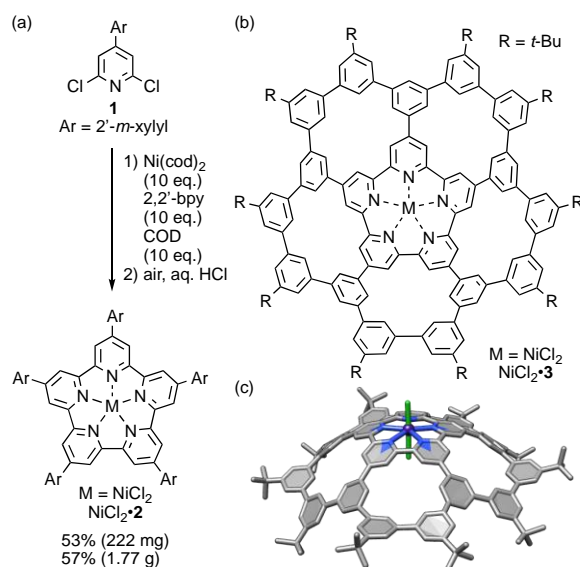


**Fig. 2** Crystal structures of a molecular peapod, [3]<sup>db</sup>C  $\supset$  **adm**, which exhibited ultrafast solid-state rotations.

1.(1)-3) *Nat. Commun.*, **12**, 5062 (2021).

### (3) "Metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling for metal-doped $\pi$ -systems"

We developed a method for the synthesis of metal-doped aromatic macrocycles, which was coined metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling (MOMC). The method allowed for the efficient assembly of five pyridine units with Ni as the template to furnish Ni-embedded macrocycles (Fig. 3a). Harnessing this method, we succeeded in the synthesis of a 120 $\pi$  nanocarbon molecule doped with Ni/N elements (Fig. 3b). X-ray crystallographic analysis revealed the large bowl-shaped structure with a unique pentagonal bipyramidal Ni coordination geometry (Fig. 3c).



**Fig. 3** Metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling (MOMC). (a) Reaction scheme. (b) Metal-doped nanocarbon molecule (NiCl<sub>2</sub>·**3**) and (c) its crystal structure.

1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 15017-15021 (2021).

研究ハイライト

(1) 不整合な筒状炭素二重層の立体選択的会合

筒状の炭素膜を2枚ずらして重ねて生じる「不整合な筒状炭素二重層」を、分子として初めて合成した(図1). サイズの異なる2種類の筒状分子, [3]シクロ-3,11-ジベンゾクリセニレン ([3]C<sup>db</sup>C) と[4]シクロ-3,11-フルミネニレン ([4]CF) を混ぜ合わせるだけで, 二重層構造が自発的に得られた. 組み上がる二重層構造には数種類の組み合わせが想定されるが, 定説とは異なる選択性で特定の二重層構造が得られることが分かった.

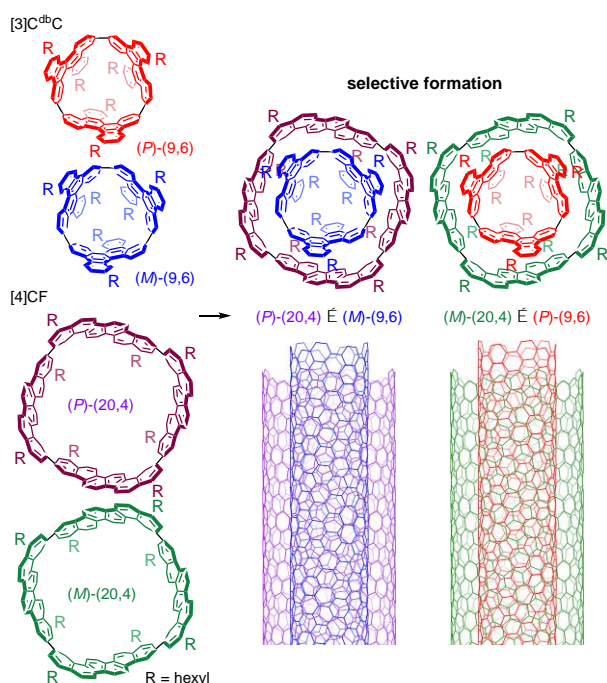


図1 分子としての不整合な筒状炭素二重層 ([4]CF ⊃ [3]C<sup>db</sup>C).

1.(1)-5) *Nat. Commun.*, **12**, 1575 (2021).

(2) sp<sup>2</sup>-/sp<sup>3</sup>-ナノカーボンからなるハイブリッド分子ピーポッドと超高速テラヘルツ回転

sp<sup>2</sup> 炭素でできた筒状分子[3]C<sup>db</sup>C と sp<sup>3</sup> 炭素のダイヤモンド分子であるアダマンタン (adm) を組み合わせた分子ピーポッドを合成した(図2). 結晶構造解析により, adm が筒状分子[3]C<sup>db</sup>C の内部でディスオーダーしたピーポッド構造を明らかにした. 固体 NMR 測定を行ったところ, adm が筒内部で超高速で慣性回転をしており, その回転速度は 560 K にて 1.06 THz にまで及ぶことが分かった.

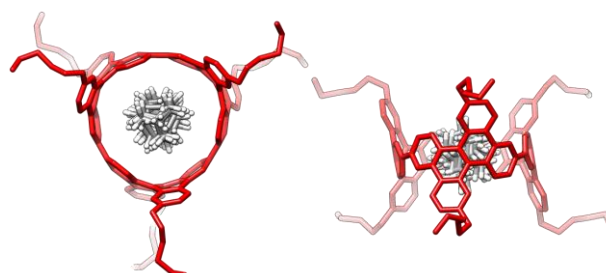


図2 超高速テラヘルツ回転する分子ピーポッド [3]C<sup>db</sup>C ⊃ adm の結晶構造.

1.(1)-3) *Nat. Commun.*, **12**, 5062 (2021).

(3) 金属ドープπ電子系の創製を可能とする「カップリング反応による金属鋳型多量化を用いた大環状化法」

「カップリング反応による金属鋳型多量化を用いた大環状化法 (MOMC)」を開発した. この方法により, Ni が鋳型として働くことで, 5つのピリジン環により構築された Ni ドープ大環状化合物の効率的合成が可能となった(図3a). さらに MOMC 法によって, 120π 電子系を有する Ni/N ドープ型ナノカーボン分子の合成に成功した(図3b). X線結晶構造解析により, 特異な五方両錐 Ni 中心を有する巨大ボウル構造を明らかとした(図3c).

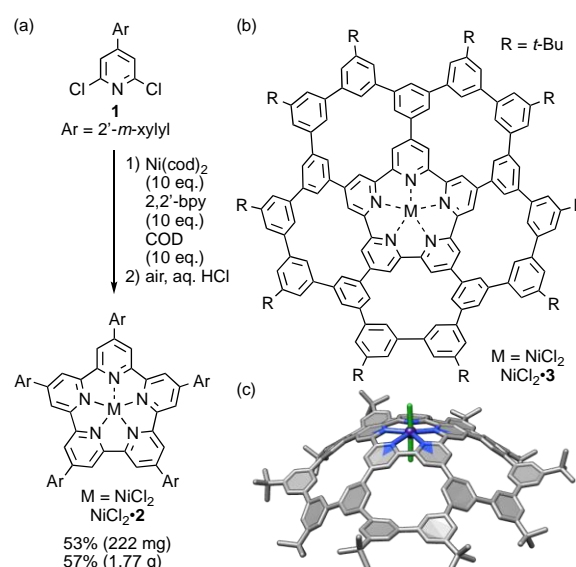


図3 カップリング反応による金属鋳型多量化を用いた大環状化法 (MOMC). (a) 反応スキーム. (b) 金属ドープ型ナノカーボン分子 (NiCl<sub>2</sub>·3). (c) NiCl<sub>2</sub>·3 の結晶構造.

1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 15017-15021 (2021).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) W. Fan, T. Matsuno, Y. Han, X. Wang, Q. Zhou, H. Isobe, J. Wu, "Synthesis and chiral resolution of twisted carbon nanobelts", *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 15924-15929 (2021).
- 2) S. Yang, A. Miyachi, T. Matsuno, H. Muto, H. Sasakawa, K. Ikemoto, H. Isobe, "Metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling for metal-doped  $\pi$ -systems", *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 15017-15021 (2021).
- 3) T. Matsuno, S. Terasaki, K. Kogashi, R. Katsuno, H. Isobe, "A hybrid molecular peapod of  $sp^2$ - and  $sp^3$ -nanocarbons enabling ultrafast terahertz rotations", *Nat. Commun.*, **12**, 5062 (2021).
- 4) T. M. Fukunaga, C. Sawabe, T. Matsuno, J. Takeya, T. Okamoto, H. Isobe, "Manipulations of chiroptical properties in belt-persistent cycloarylenes via desymmetrization with heteroatom doping", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 19097-19101 (2021).
- 5) T. Matsuno, Y. Ohtomo, M. Someya, H. Isobe, "Stereoselectivity in spontaneous assembly of rolled incommensurate carbon bilayers", *Nat. Commun.*, **12**, 1575 (2021).
- 6) Z. Zhou, Z. Wei, K. Ikemoto, S. Sato, H. Isobe, M. A. Petrukhnina, "Chemical reduction of nanosized [6]cyclo-2,7-naphthylene macrocycle", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 11201-11205 (2021).
- 7) G. Li, T. Matsuno, Y. Han, S. Wu, Y. Zou, Q. Jiang, H. Isobe, J. Wu, "Fused quinoidal dithiophene-based helicenes: Synthesis by intramolecular radical-radical coupling reactions and dynamics of interconversion of enantiomers", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 10326-10333 (2021).
- 8) T. Matsuno, Y. Yang, Y. Nanjo, H. Isobe, S. Sato, "A case study of stereoisomerism with [6]cyclo[4]helicenylene", *Chem. Lett.*, **50**, 110-112 (2021). (Inside Cover)
- 9) K. Ikemoto, H. Isobe, "Geodesic phenine frameworks", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 281-294 (2021). (Award Accounts).

## 2. 総説・解説

- 1) 磯部寛之, 「ナノカーボンってなに? いち有機化学者の解への歩み」, 化学と工業, **74**, 403-405 (2021).
- 2) 松野太輔, 「滑らかな固体内分子運動を実現する分子ベアリングの開発」, 化学と工業, **74**, 686-687 (2021).
- 3) T. Matsuno, "Stereoselectivity in spontaneous assembly of rolled incommensurate carbon bilayers", Nature Portfolio, Behind the Paper, published Mar 18, 2021.

## 3. 著書

該当なし

## 4. その他

- 1) プレスリリース (2021年8月25日) 「最小ダイヤモンド分子を筒状分子に詰めた分子機械 固体のなかの超高速回転『テラヘルツ回転周波数』の実現」
- 2) プレスリリース (2021年3月10日) 「分子で探るモアレの化学 『不整合二層炭素膜』を選んで組み上げ」
- 3) Synfacts (2021年11月17日) "If I Had a Nickel for Every Macrocycle..."
- 4) OPTRONICS online (2021年8月26日) 「東大, テラヘルツ回転周波数の分子機械を作製」
- 5) OPTRONICS online (2021年3月12日) 「東大, 『モアレ』を『ナノカーボン分子』で実現」
- 6) ELE Times (2021年3月11日) "New carbon nanotube patterns called moiré for materials research"
- 7) ScienceDaily (2021年3月10日) "Carbon nanotube patterns called moiré created for materials research"
- 8) EurekAlert! (2021年3月10日) "Moiré than meets the eye"
- 9) Brinkwire (2021年3月10日) "Moiré than meets the eye: Carbon nanotubes self-assemble into complex structures for materials research"

- 10) PHYSORG (2021 年 3 月 10 日) "Researchers make carbon nanotube patterns called moiré for materials research"
- 11) 高秀雄, 泉倫生, 磯部寛之, 佐藤宗太, 池本晃喜, シュエジン, 「環状ヘテロ芳香族化合物, 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」, 2021 年 1 月 6 日, 日本, 特許 6809468 号