

ERATO「磯部縮退 π 集積」プロジェクト

追跡調査概要

本プロジェクトは構造科学を基盤にナノカーボン類似の「縮退 π 集積」を創造し、次世代機能・次世代材料の発見・開発を先導することで、この時代の研究潮流の発端を担うことを目指した。プロジェクト期間中の主な研究成果として、①縮退 π 集積固体・構造体の創成、②縮退 π 集積固体の新機能の発見と有機材料の開発、③新規縮退 π 集積固体の新規デバイスへの応用等が挙げられる。

本プロジェクト終了後、科研費の基盤研究(A)、(S)および特別推進研究等の競争的研究資金を得て、研究成果をさらに展開・発展させている。

プロジェクト期間中の論文は99報(Top10%以内は12報)、プロジェクト終了後の発展論文は24報(Top10%以内は2報)となっている。特許出願に関しては、プロジェクト期間中および終了後に国内出願された8件のうち6件が登録されている。

特に注目すべき研究成果としては、ナノカーボンへの窒素や金属のドーピングの影響・効果や分子ベアリングの理解と応用、化学構造や機能予測へ数学の応用、数単層型 OLED の実用化に向けた研究などが挙げられる。

以上

国立研究開発法人 科学技術振興機構
戦略的創造研究推進事業
ERATO
追跡調査報告書

「磯部縮退 π 集積」
プロジェクト
(2013.10～2020.3)

研究総括：磯部 寛之

2025年2月

目次

要旨	1
ERATO「磯部縮退 π 集積プロジェクト」まとめ図.....	2
第 1 章 プロジェクトの概要.....	3
1.1 研究期間.....	3
1.2 プロジェクトのねらい.....	3
1.3 研究体制.....	7
1.4 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義.....	7
1.4.1 縮退 π 集積固体・構造体の創成	8
1.4.2 縮退 π 集積固体の新機能の発見と有機材料の開発	9
1.4.3 新規縮退 π 集積固体の新規デバイスへの応用	11
第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況.....	15
2.1 追跡調査について.....	15
2.1.1 調査方法	15
2.2 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ	17
2.2.1 競争的研究資金の獲得状況	17
2.2.2 論文の発表状況	17
2.2.3 特許の出願・公開・登録状況	18
2.2.4 受賞状況	18
2.2.5 スタートアップの設立状況	18
2.3 プロジェクト終了後の発展状況.....	19
2.3.1 基礎的研究の追跡	19
2.3.2 新規デバイスへの応用研究の追跡	31
2.4 プロジェクト参加研究員の活動状況.....	32
2.5 第 2 章まとめ.....	33
第 3 章 プロジェクト成果の波及と展望.....	34
3.1 科学技術や社会・経済への波及と展望.....	34
3.1.1 新たな研究領域や研究の潮流の形成	34
3.1.2 分子レベルからのナノカーボンの理解	34
3.1.3 社会経済への波及と展望	36
3.2 アウトリーチ活動.....	37
3.2.1 国際シンポジウム (CURO- π) の設立・開催	37
3.2.2 最近の講演活動など	38
3.3 第 3 章のまとめ.....	38
【略号一覧】	40

要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業の「磯部縮退 π 集積」プロジェクト(2013年10月～2020年3月、以下「本プロジェクト」と略記)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)事業および事業運営の改善などに資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものである。

ナノカーボンと称される新物質の登場は、前世紀末に始まったナノサイエンス・ナノテクノロジー研究の大きな研究潮流をつくり出した鍵物質である。とくに物性物理分野での新現象発見がナノカーボンの新しい材料科学へと展開し始めていた。ところが、巨大ナノカーボンであるカーボンナノチューブやグラフェンは複雑な構造混合物である化学種であり、いわゆる分子性物質でないことから、物性物理と材料科学の間を大きく隔てる一因となっていた。ナノカーボンのもつ豊富な π 電子と剛直な構造という構造的特徴から、とくに電子材料としての期待が高いものの、化学種であるために、物質内に存在する sp^2 ネットワークの構造でさえ明確・一義でなく、新現象発見の発端となる先端計測結果から先の材料・機能開発への展開を大きく阻んでいた。

本プロジェクトでは構造科学を基盤にナノカーボン類似の「縮退 π 集積」を創造し、次世代機能・次世代材料の発見・開発を先導することで、この時代の研究潮流の発端を担うことを目指した。

第1章では、本プロジェクト期間中の研究経過をまとめた。第2章では、本プロジェクト終了後から現在に至るまでの研究成果の発展についてまとめた。第3章では、科学技術的および社会経済的な観点から、本プロジェクトが与えた波及効果について整理しまとめた。

「見いだされた」ナノカーボンの世界を「創り出された」ナノカーボンの科学に転換することで、より解明・深化された新しい世界へと導く研究の進展経過の報告である。

ERATO「磯部縮退π集積プロジェクト」まとめ図

戦略目標、達成目標/ プロジェクトの目標 (ねらい)	インプット	アクティビティ/アウトプット	アウトカム (short/mid-term)		アウトカム (long-term) /インパクト																																			
			～追跡調査時点	今後予想される展開	今後想定される波及効果																																			
<p>目的・目標</p> <p>戦略目標： 環境・エネルギー材料や電子材料、健康・医療用材料に革新をもたらす分子の自在設計『分子技術』の構築「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」</p> <p>達成目標： ○「設計・創成の分子技術」に係る技術体系の構築 ○「形状・構造制御の分子技術」に係る技術体系の構築。ナノテンプレートを利用して、各構成成分の精密な配置・配列を実現し、各成分同士の相互作用を精密に制御することで、単なる成分の足し合わせ以上の性質をもつ材料(超集積材料)を創出</p>	<p>研究体制</p> <p>研究総括： 磯部寛之 (東京大学大学院理学系研究科教授)</p> <p>研究体制 (開始時)</p> <p>A.集積構造体グループ (佐藤宗太) B.強相関機能グループ (K.Prassides) C.デバイスグループ (高 秀雄) X.理論交差グループ (有田亮太郎)</p> <p>研究体制 (終了時)</p> <p>A.集積構造体グループ (佐藤宗太) B.強相関機能グループ (山本浩史) C.デバイスグループ (高 秀雄) X.理論交差グループ (有田亮太郎)</p>	<p>研究成果のまとめ</p> <p>論文投稿</p> <table border="1"> <tr> <td>①成果論文数</td> <td>②発展論文数</td> </tr> <tr> <td>99(12)</td> <td>24(2)</td> </tr> </table> <p>()の値はTop10%以内論文数</p> <p>特許申請・登録</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>期間中</th> <th>終了後</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>出願</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>国内</td> <td>7</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>海外</td> <td>3</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>登録</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>国内</td> <td>6</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>海外</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table> <p>受賞</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>賞の名称</th> <th>受賞年</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>日本化学会学術賞</td> <td>2015</td> </tr> <tr> <td>第33回井上学術賞</td> <td>2016</td> </tr> <tr> <td>有機合成化学協会：企業冠賞 富士フィルム・機能性材料化学賞</td> <td>2017</td> </tr> <tr> <td>The Gilbert Stork Lecture</td> <td>2024</td> </tr> </tbody> </table>	①成果論文数	②発展論文数	99(12)	24(2)		期間中	終了後	出願			国内	7	1	海外	3	0	登録			国内	6	0	海外	0	0	賞の名称	受賞年	日本化学会学術賞	2015	第33回井上学術賞	2016	有機合成化学協会：企業冠賞 富士フィルム・機能性材料化学賞	2017	The Gilbert Stork Lecture	2024	<p>終了後を含む本プロジェクトの成果 (要約)</p> <p>青字は終了後の発展成果</p> <p>(1)「孔あきナノカーボン」の設計によるポスト・ナノカーボン分子の自在合成 (2) GPF分子設計を拡張した孔あき巨大ナノカーボン分子、半球状および窒素ドーパチューブ状ナノカーボン分子の合成 (3)大環状分子 (孔あきナノカーボン分子) による単層型OLEDの実現</p> <p>A-STEP シーズ育成タイプ(2018-2020) 正孔遅延効果を利用したSimple OLEDの開発</p> <p>(4)筒状ナノカーボン分子の分子ベアリング (5)優れたキラル光学特性を示すキラル筒状分子 (6)全固体リチウムイオン電池の初めての負極「分子」材料 (7)ナノカーボン分子による「モアレ (ずれの周期性)」の実現に成功 (8)最小ダイヤモンド分子を筒状分子に詰めた分子機械 (9)ダイヤモンドの双子「ポルクセン」 (10)超分子錯体の新しい会合比決定法</p> <p>研究プロジェクトの展開</p> <p>ポスト・ナノカーボン科学: ナノπ空間の精密構造科学(科研費(S)) (1)多様構造の創造 (2)基本特性の解明 (3)機能性への展開</p> <p>アウトリーチ活動</p> <p>・2014年国際シンポジウム「CURO-π(曲面有機π分子・材料の合成と応用に関する国際シンポジウム)」設立</p> <p>・2020年SANSIN研究設備総合カタログ vol.6「SATISFACTORY」で、ERATOで使用した磯部研実験室設備が紹介される ・2020年東京大未来社会協創推進本部「d3イニシアティブ登録プロジェクト」に、「多機能性芳香族炭化水素分子を鍵とした高効率単層有機発光デバイスの開発」で参画 ・2022年日本化学会年会のハイライト講演に選出され、記者会見で「実験計画と機械学習の組み合わせ：化学反応最適化法の新展開」と題してハイライトプレゼンテーション ・2024年全国科学部連合第1回化学分科会にて、加盟中高生科学系部活に所属する中高生を対象に「ナノサイズのベアリング：フィンマンさんの見た夢」講演 ・2024年コロンビア大ギルバートストーク講演</p>	<p>科学技術的な展望</p> <p>ナノカーボン分子科学の深化 (1)ナノカーボン自在合成法の確立 (2)固体内分子運動の解明 (3)CNT分子機械技術確立 (4)他分子との会合可能性</p> <p>ナノカーボン分子応用の拡大 (1)半導体デバイスとしてのナノカーボン (2)固体内分子運動の適用 (3)CNT分子機械の具現化 (4)合成ナノカーボンの用途開発</p> <p>・単層有機ELの技術完成と実用化 ・LIB負極材としてのナノカーボン採用</p>	<p>科学技術的および社会・経済的な波及効果</p>
①成果論文数	②発展論文数																																							
99(12)	24(2)																																							
	期間中	終了後																																						
出願																																								
国内	7	1																																						
海外	3	0																																						
登録																																								
国内	6	0																																						
海外	0	0																																						
賞の名称	受賞年																																							
日本化学会学術賞	2015																																							
第33回井上学術賞	2016																																							
有機合成化学協会：企業冠賞 富士フィルム・機能性材料化学賞	2017																																							
The Gilbert Stork Lecture	2024																																							

第 1 章 プロジェクトの概要

本調査の対象である ERATO「磯部縮退 π 集積」プロジェクト(以降、「本プロジェクト」と記載)の概要を下記に示す。

1.1 研究期間

研究期間は 2013 年 10 月～2020 年 3 月。ただし、最後の 1 年(2019 年 4 月～2020 年 3 月)は特別重点期間として、延長された。

1.2 プロジェクトのねらい

フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン等、「ナノカーボン」と称されるこれらの新物質の登場は、前世紀末に始まったナノサイエンス・ナノテクノロジー研究の大きな研究潮流をつくり出した鍵物質である。とくに物性物理分野での新現象発見がこれらナノカーボンの新しい材料としての期待を高め、ナノカーボン材料科学へと展開し始めていた。ところが、ナノカーボンのうち、「明確な分子構造をもつ同一種分子からなる物質」、すなわち「分子性物質(Molecular entity)」であるのはフラーレンのみであり、巨大ナノカーボンであるカーボンナノチューブやグラフェンは「複雑な構造混合物」である「化学種(Chemical species)」であることが、物性物理と材料科学の間を大きく隔てる一因となっていた。ナノカーボンのもつ豊富な π 電子と剛直な構造という構造的な特徴から、とくに電子材料としての期待が高いものの、カーボンナノチューブ・グラフェンが化学種であるために、物質内に存在する sp^2 ネットワークの構造でさえ明確・一義でなく、新現象発見の発端となる先端計測結果から先の材料・機能開発への展開を大きく阻んでいた。

磯部研究総括(以下、磯部)は、本プロジェクトの構想時の 2007 年までに、構造有機化学・物理有機化学に立脚した「ナノカーボン構造化学研究」を展開し、異分野・周辺分野に大きな波及効果をもつ化学修飾ナノカーボン分子群を登場させていた。フラーレン誘導体の分子設計は分子性物質である利点から、組織化構造構築や動物への遺伝子導入分子など自在な機能設計が可能であると理解されたが、一方、化学種であるカーボンナノチューブでは、単一有機分子として TEM 観察などの新発見は可能であるものの、発展・展開の基礎となる分子の構造情報に欠け、さらに単一分子の量的供給が不可能であること、などが精密な機能設計を阻む大きな要因であった。

そこで本プロジェクトでは『構造科学を基盤に「縮退 π 集積」を創造し、次世代機能(固体物理)・次世代材料(材料科学)の発見・開発を先導することで、この時代の研究潮流の発端を担う』ことを目指した。この構想を実現するために縮退 π 電子系分子の合成・物性評価・機能発現を検討する 3 つのグループ A～C をおき、グループ間の緊密な連携を理論計算から下支えするグループ X を有するプロジェクト体制を編成した。

全体の構想を図 1-1 に示した。



図 1-1 本プロジェクトの全体構想¹

各グループの理念・構想を以下に示す。

(1) 集積構造体グループ (A) の理念・構想

本グループは磯部の合成化学・有機化学研究を背景に構想したグループで、本プロジェクトの基盤として設定した。このグループ形成においては、「ナノカーボン分子を設計・合成すること」、さらに「ナノカーボン分子の集積構造を設計・構築すること」を両輪にすれば、新機能・新材料の開拓ができるという研究理念があった。他のグループを含め多くの共同研究を可能としたグループであり、さらに新しい発見の土台を提供したグループである。磯部は、2007年、独立研究室の主宰を契機に、巨大ナノカーボンの構造を模した「ナノカーボン分子」の構造化学研究に着手した。進展著しいカップリング反応に独自の芳香族分子基盤を活用することで、カーボンナノチューブやグラフェンの要素構造を分子性物質として登場せしめ、それらの新機能を探求する構想であった。ここでは芳香族分子を単結合連結により環状化する合成戦略を用いて、2011年に最初の原子欠損型グラフェンモデル分子となる $[n]$ cyclo-2,7-naphthylene ($[n]$ CNAP) を報告²した。その後、二原子欠損グラフェンモデル分子 cyclobis[4]helicene (CBH)³、有限長カーボンナノチューブ分子 [4]cyclochrysenylene

¹ 磯部縮退π集積プロジェクト 研究成果集

https://www.jst.go.jp/erato/research_area/completed/jpmjer1301/results_2013-2018_isobe.pdf

² W. Nakanishi, T. Yoshioka, H. Taka, J. Y. Xue, H. Kita, H. Isobe, “[*n*]Cyclo-2,7-naphthylenes: synthesis and isolation of macrocyclic aromatic hydrocarbons having bipolar carrier transport ability”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 5323 (2011).

³ W. Nakanishi, T. Matsuno, J. Ichikawa, H. Isobe, “Illusory molecular expression of “Penrose stairs” by an aromatic hydrocarbon”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 6048 (2011).

([4]CC)および[4]cycloanthanthrenylene([4]CA)の合成を実現^{4,5,6}し、最初の報告から2年間で明確なナノカーボン要素構造に、さまざまな対称性・構造を有する36 π から120 π までの豊富な π 電子系をもつ20種の分子性物質を登場させていた(図1-2)。本グループの課題は、①ナノカーボン分子の構造多様化をさらに進めること、②構造多様化に基づきナノカーボン分子の集積構造の設計・構築を行うことと設定した。①については、「ナノカーボンとはなにか?」という根源的問いに答えるために必要な知見を積み重ねることとし、②については、他のグループや他の研究者との共同研究において、新しい機能性、新しい材料を提供するための集積構造の設計・構築を目指した。

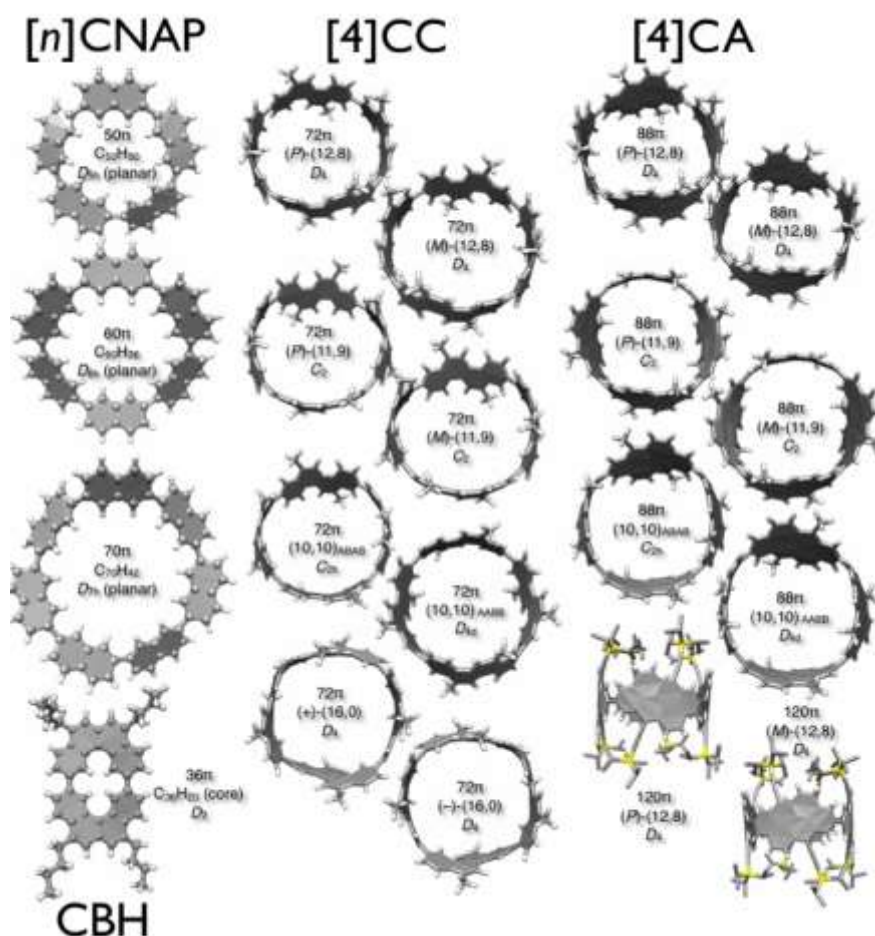


図1-2 研究構想時の過去2年弱の間に総括が報告したナノカーボン要素構造をもつ分子性物質群、原子欠損グラフェン分子と有限長カーボンナノチューブ分子¹、 π 電子数と対称性に加え組成式(原子欠損グラフェン分子)、またはキラル指数⁷(有限長カーボンナノチューブ分子)

⁴ S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, "Bottom-up synthesis of finite models of helical (n,m)-single-wall carbon nanotubes", *Nat. Commun.* 2, 492 (2011).

⁵ S. Hitosugi, T. Yamasaki, H. Isobe, "Bottom-up synthesis and thread-in-bead structures of finite (n,0)-zigzag single-wall carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.* 134, 12442 (2012).

⁶ T. Matsuno, S. Kamata, S. Hitosugi, H. Isobe, "Bottom-up synthesis and structures of π -lengthened tubular macrocycles", *Chem. Sci.* 4, 3179 (2013).

⁷ キラル指数: カーボンナノチューブの構造を示すパラメーター。2つの数字の組み合わせ(n,m)でアームチェア型、ジグザグ型、キラル型を表す。

(2) 強相関機能グループ(B)の理念・構想

金属ドープしたフラーレンには超伝導状態があり、含炭素強相関系として興味を集めてきた。さらに、2010年にはカリウムをドープした芳香族炭化水素(ピセン)にも超伝導状態があることが見いだされた⁸。π電子系に電子注入することで生じる強相関系は、物性物理分野でも注目される機能性・特異性が存在することを期待させる成果であった。磯部は本プロジェクト計画段階において、コスマス・プラシデスおよび谷垣勝己らと共同研究に着手する機会を得ていたことで、本グループの構想に至った。本プロジェクトで生み出される多様な芳香族炭化水素に金属をドープし、多様な強相関系を生み出し、そこから特異な物質を見つけようとするものである。なかでも超伝導の高温化を可能にできれば、芳香族炭化水素の構造化学としても新しい展開となると期待した。コスマス・プラシデスとの議論から「芳香族炭化水素の熱的安定性が低いことがアルカリ金属ドープにおけるボトルネックである」ので、本プロジェクトで生み出される超高安定な芳香族炭化水素の活用場所としても最適であると考えられた。初期の結果として大環状芳香族分子にアルカリ金属をドープした新物質を生み出すことができ、それは結晶様固体であったが、その後の検討により、芳香族分子が分解していることが示唆され⁹、本グループは大きな方向転換を余儀なくされた。こうした状況を受け、デバイスを活用した電荷注入などの別法を専門とする山本浩史にグループBのリーダーを依頼し、鋭意検討を進めた。デバイス基板上での結晶成長や、電界結晶法などの検討が進められ、大環状芳香族分子の強相関系についての所見が得られることを期待した。

(3) デバイスグループ(C)の理念・構想

本グループは、先行していた磯部とコニカミノルタ株式会社との共同研究¹⁰を基に構想したグループである。大環状芳香族分子を薄膜デバイス内の材料として用いれば、新しい材料の発見・開発が可能となるという研究理念に基づいた。「大環状芳香族分子に何ができるのか?」という探索研究では、大きな成果が得られ、「なぜ大環状芳香族分子なのか?」という根源的な問いに対して、答えが見えつつある時点にあった。ナノカーボンに対する興味を基盤としながらも、生み出した構造の機能・特性を探ることで、新しい展開を促そうとしたグループであり、OLED¹¹デバイス構成の根本的な見直しを目指した。計画当初には金属・有機フレームワークを活用した積層構造の精密設計などを想定していたが、この点において

⁸ R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa, Y. Kubozono, "Superconductivity in alkali-metal-doped picene", *Nature* 464, 76 (2010).

⁹ S. Heguri, K. Tanigaki, "Questioning the existence of superconducting potassium doped phases for aromatic hydrocarbons", *Phys. Rev. B* 92, 00014502 (2015).

¹⁰ W. Nakanishi, S. Hitosugi, A. Piskareva, Y. Shimada, H. Taka, H. Kita, H. Isobe, "Disilanyl double-pillared bisanthracene: A bipolar carrier transport material for organic light emitting diode devices", *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 7239 (2010).

¹¹ OLED(Organic Light Emitting Device) : 有機発光デバイス(電流を流すと発光する有機物質素子)。

は、研究戦略の見直し・訂正を行った。この見直しに至った発見の一つは、「明確な積層構造をもたせないこと＝アモルファス化」が OLED 材料では重要であることを確認したことであり、もう一つは、「積層構造の構築には、結晶工学的手法が適切であること」を見いだしたことである。

(4) 理論交差グループ(X)の理念・構想

理論科学は、現代科学の理解を深め、また、原理・原則に基づいた外挿を可能とすることで、新物質の設計を可能とする。本グループは、集積構造、強相関機能、デバイス機能、いずれの課題においても理論的解析が必須であると考えたことで構想した。とくに固体での解析が必須であることから、こうした検討に長けたグループ構成を行った。「理解を深める」点で大きな貢献を果たし、さらに材料設計においては、「どのような分子構造が求められるか」という設計戦略の確立も目指した。計画段階からグループ間を繋ぐ重要なグループであった。

1.3 研究体制

グループ名	集積構造体グループ	強相関機能グループ	デバイスグループ	理論交差グループ	ヘッドクォーター
実施場所	東北大/東京大	東北大/分子研	東北大/コニカミノルタ(株)/東京大	理研	東北大/東京大
リーダー	佐藤宗太	コスマス・プラシデス/山本浩史	高 秀雄	有田亮太郎	研究総括補佐 佐藤宗太(兼任)
研究員	9名	7名	7名	2名	研究推進主任
技術員	7名	0名	1名	0名	生沼みどり
研究補助員	0名	0名	0名	0名	斎藤歳夫
リサーチアシスタント	25名	0名	0名	0名	研究推進員 植野貴子
研究協力員	0名	0名	0名	0名	女池和子
計	42名	9名	9名	3名	5名

1.4 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義

巨大な「ナノカーボン」、カーボンナノチューブやグラフェンが登場して以来、物質科学、材料科学での変革をもたらすような新展開が期待されてきた。本プロジェクトでは、明確・一義な分子構造をもつ「ナノカーボン分子」の設計・合成を基礎に、分子性物質としてのナノカーボンの面白さを追求することで、新物質・新材料としての可能性を開拓した。「ナノカーボン発見後」の物質科学、材料科学を「ポスト・ナノカーボン科学」と捉え、新しい展

開を目指した。新奇分子構造をもつナノカーボン分子の合成はもちろん、ナノカーボン分子の形づくる集積構造体の構築や、材料科学に変革をもたらす新物質の開拓、さらには予期せぬ物理現象の探索を行ってきた。化学、物理、材料と異なる専門性をもつ研究者が、「縮退 π 集積」をキーワードに、ナノカーボンの発見に刺激された次世代の物質・材料開拓に挑んだ。研究成果は多岐に亙るが①縮退 π 集積固体・構造体の創成、②縮退 π 集積固体の新機能の発見と有機材料の開発、③新規縮退 π 集積固体の新規デバイスへの応用、と分類した。

1.4.1 縮退 π 集積固体・構造体の創成

(1) 「孔あきナノカーボン」の設計によるポスト・ナノカーボン分子の自在合成(グループA主体)

平面三角形構造を有する1,3,5-三置換ベンゼンを「フェナイン(phenine)」と称し、これを基本単位とした新分子の設計戦略を開拓した。このフェナインを用いた新設計は、進展著しいカップリング反応¹²の組み合わせで巨大なナノカーボン分子の設計を可能とし、「Geodesic Phenine Framework(GPF)」と称する一連の巨大ナノ分子を合成した。この設計の特徴は、ボウル(碗)状、サドル(鞍)状、さらにはチューブ(筒)状と、さまざまなナノ構造の構築を可能とするとともに、原子欠損部位である「孔」の自在設計を可能とする点にある。中でも本プロジェクト終了直前に合成したフェナインナノチューブ(pNT)は分子量4000に迫る巨大分子を、ベンゼン誘導体からわずか9段階と簡便に合成でき、とくに物理分野で注目されている¹³。これに続き孔あきナノカーボンの科学が展開していった。

(2) GPF分子設計を拡張した孔あき巨大ナノカーボン分子の合成(グループA/X主体)

上記のGPF分子の設計戦略を拡張し、多様な構造をもつ孔あき巨大ナノカーボン分子を合成した。ボウル状のGPF分子の縁の部分に、さらに10個のフェナインを追加することで半球状の構造に到達できた¹⁴。また、チューブ状pNT分子中の240個の sp^2 炭素原子のうち、特定の8個だけを sp^2 窒素原子に置き換えることで、窒素原子をドーピングしたチューブ状分子を得た¹⁵。これまでに合成が困難だったナノカーボン分子のラインナップを次々と生み出すことができ、精密設計・合成に立脚したポスト・ナノカーボン科学を開拓することができるようになった。

¹² (芳香族)カップリング反応：Cuを用いる「伊興田カップリング反応」、Niを用いた「山本カップリング反応」、Pdを用いた「鈴木・宮浦カップリング反応」およびPtを用いた「大環状化反応」など。

¹³ 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 (2019).

¹⁴ T. Mio, K. Ikemoto, S. Sato, H. Isobe, "Synthesis of a hemispherical geodesic phenine framework by a polygon assembling strategy", *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 6567 (2020).

¹⁵ K. Ikemoto, S. Yang, H. Naito, M. Kotani, S. Sato, H. Isobe, "A nitrogen-doped nanotube molecule with atom vacancy defects", *Nature Commun.* 11, 1807 (2020).

1.4.2 縮退 π 集積固体の新機能の発見と有機材料の開発

(1) 筒状ナノカーボン分子の分子ベアリング¹⁶(グループ A 主体)

磯部のグループは、2013 年に有限長カーボンナノチューブ分子を外枠、フラーレンを回転子としたナノサイズの「カーボンナノチューブ分子ベアリング」の大量合成を実現していた¹⁷。分光分析から、このカーボンナノチューブ分子ベアリング内では回転子がナノサイズのコマのように軸回転していることが明らかになっていた。さらに、温度を変えることで回転運動に何らかの変化が起こることまではわかっていたが、その詳細は未解明のままであった。本プロジェクトでは、実験化学者と理論化学者の共同研究により、カーボンナノチューブ分子ベアリングの回転運動の詳細を明確にした。グループは、はじめに密度汎関数法¹⁸のなかで、カーボンナノチューブ分子ベアリングの理論分析に適した手法を探索した。カーボンナノチューブ分子ベアリングは、湾曲した π 電子系が接触した独特な構造をもつため、どのような手法が適用できるのかでさえ知見はなかった。グループは 10 種を超える手法のなかから、密度汎関数 LC-BLYP 法¹⁹が最適であり、実験的な熱力学エネルギーを非常に精度良く再現することをつきとめた。その上で、この手法を活用し、遷移状態の計算ならびに分子動力学法の計算を行うことで、カーボンナノチューブ分子ベアリングの動きを再現した。その結果、分子ベアリングの回転には「歳差運動」と「自転運動」という二種類の異なる動きがあり、さらに、温度が低い(低エネルギー状態)ときには「歳差運動」が主に起こっており、温度を高く(高エネルギー状態)するにつれ、そこに「自転運動」が加わっていくことを見いだした。この二種類の運動の存在と、その温度による変化が、これまでの分光分析の解析を困難にした原因であった。実世界でのコマの動きでは、回し始め(高エネルギー状態)には、軸が直立した回転「自転運動」が主になるが、回転が止まる頃(低エネルギー状態)には、首を振る「歳差運動」が主になる。この研究成果は、ナノサイズのコマでも、これと同じことが起こっていることを明らかにした。ただし、今回の理論研究は、同時に、このナノサイズコマの回転には、摩擦(エネルギー障壁)がほとんどなく、一度エネルギーを与えると、なかなか回転が止まらないことを示しており、ナノサイズの世界でのみ起こる不思議な現象の一つをも明らかにしている。

この研究成果は、ナノサイズの分子機械の分子設計に新しい方向性を示すものであり、これからの化学合成とそれを活用した新しい機能性ナノ分子機械の登場を期待させる。

¹⁶ 東北大学プレスリリース (2015/3/2) : 「ナノサイズのコマ」も「歳差運動」と「自転運動」の二種で回る。H. Isobe, K. Nakamura, S. Hitosugi, S. Sato, H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno, H. Kono, “Theoretical studies on a carbonaceous molecular bearing: Association thermodynamics and dual-mode rolling dynamics”, *Chem. Sci.* 6, 2746 (2015).

¹⁷ H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki, R. Iizuka, “Molecular bearings of finite carbon nanotubes and fullerenes in ensemble rolling motion”, *Chem. Sci.* 43, 1293 (2013).

¹⁸ 密度汎関数法: 電子密度から分子のエネルギーなどの物性を計算する理論的手法。凝集系物理学や計算物理、計算化学の分野で、もっとも汎用性の高い手法の一つ。

¹⁹ LC-BLYP 法: 長距離補正を考慮した密度汎関数法。

(2) 優れたキラル光学特性を示すキラル筒状分子²⁰(グループ A/他大学他主体)

単層カーボンナノチューブは、「筒状構造」という極めて特徴的な構造をもつ物質である。近年は、カーボンナノチューブの「剛直で筒状」という構造を分子で模倣する研究が注目されている。「分子」としての特徴を明らかにし、新物質・新材料の展開が可能と期待されるからである。磯部のグループでは 2011 年、初めて「剛直で筒状」という構造を分子で実現し、キラリティ²¹をもつ筒状分子を登場させた。この分子は炭素と水素の極めて簡素な元素構成からなる分子である。本プロジェクトでは、この「筒状分子のキラリティ」が、独特な物性を決定づける重要な要素であることを明らかにした。

まず筒状分子が結晶固体中、二重のらせん階段状に積み重なる(集積する)ことを発見した。二重らせんという高次元集積構造は、自然界では核酸分子やたんぱく分子などで見られるが、炭素と水素のみの炭化水素では、分子間の相互作用が弱く、さらに方向性がないため見つかっていなかった。この集積の発見は、弱い分子間相互作用でも、「筒状」という独特な構造を付与することで高次元集積構造が実現できることを示したものである。グループではさらに、らせんの巻き方(右巻き・左巻き)が筒状分子のキラリティにより決定されていることを見いだした。これは分子上のキラリティが、ナノサイズの集積体に伝播することを示す発見である。次に筒状分子の溶液中での光物性を探るなか、材料として応用可能な物性である「円偏光²²発光」において史上最強の偏光発光を見いだした。これは、3D ディスプレイなどの要素として注目される光物性であるが、高い強度を実現するためには金属を活用することが必須であると考えられていた。近年はさまざまな分子設計が試みられ、金属を含まない有機分子でも円偏光発光は実現できるようにはなったが、その強度を示す非対称要素 g 値²³での最高値は 1967 年に記録された 0.035 という低い値であった。この値はケトン化合物で実現されたが、その作用機作は十分には理解されていなかった。本プロジェクトでは筒状分子が非対称要素 g 値で 0.152 という、有機分子として最も高い値を示した。文字通り「桁違い」の強度で、有機分子での最高円偏光発光強度が 50 年ぶりに更新された。グループは、理論化学による解析により、この強い円偏光発光の理由を探索した。それは、「剛直な筒状」構造にあった。光電磁波を分子に照射すると、その分子の上にある電子がわずかに動くことで吸光・発光する。この電子のわずかな動きを可視化したものが遷移密度²⁴であるが、筒状分子ではこの遷移密度が「筒状分子上で回る」。その結果、筒状構造では対面の壁

²⁰ 東京大学プレスリリース (2017/11/28) : 「キラル筒状分子の右手と左手～二重らせん型集積と有機分子での最強円偏光発光～」。S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, S. Furumi, M. Takeuchi, H. Isobe, “Chiral intertwined spirals and magnetic transition dipole moments dictated by cylinder helicity”, *Proc Natl. Acad. Sci. USA* 114, 13097 (2017).

²¹ キラリティ: 鏡像同士が重ね合わさらない性質。

²² 円偏光: 電場および磁場が偏った方向に振動する光が偏光と呼ばれ、特に光の伝播方向に円を描くように偏りをもつ偏光を円偏光という。

²³ 非対称要素 g 値: 発光現象の偏光の左右非対称性を表す。発光効率を示す量子収率と高い g 値を示す材料が望ましい。

²⁴ 遷移密度: 分子による光の吸収・発光過程では、分子上の電子密度がわずかに変化し電磁波との相互作用が表れる。この相互作用を担うのは遷移双極子であるが、それをもたらす電子密度の変化が遷移密度。

上の電子は反対方向を向いて動き、分子全体での電子遷移が小さくなる。これが電子遷移双極子モーメントである。ところが「電子が筒状分子の上を回転する」と、そこには磁気双極子が生じる。「右ねじの法則」としても知られる「アンペールの法則」が現れるため、分子構造が「筒状」であることで生じる最大の特徴である。生じた磁気双極子を可視化したものが磁気遷移双極子モーメントで、この巨大な磁気モーメントが史上最強の円偏光を生み出す原動力であり、円偏光発光材料の新しい分子設計指針を示す。これまで、分子では電子遷移双極子モーメントが大きく磁気遷移双極子モーメントが小さいと考えられてきたが、この発見により、有機分子の円偏光発光では磁気遷移双極子モーメントが重要となる特異例が存在することが分かった。この理解は実はカーボンナノチューブの世界にも適用可能であることは容易に想定でき、その今後の展開にも影響を及ぼす発見となる。これから単層カーボンナノチューブを含めた筒状分子が、有用な光学材料として活用されることを予見させる成果であった。

1.4.3 新規縮退 π 集積固体の新規デバイスへの応用

(1) 大環状分子(孔あきナノカーボン分子)による単層型 OLED の実現(グループ C/A/X 主体)

リン光発光材をドープした薄膜有機発光デバイス(OLED)は、発光内部量子効率 100%(発光外部量子効率換算で 20-30%)を実現し、OLED 開発の中心となっている。一方、その高効率発光は、何層もの薄膜を積層した多層化デバイスで実現されてきた。現状の OLED では、必要となる機能要素をそれぞれ別の分子に担わせ、それを多層に積み重ねた構成が必須であると信じられてきたためである。本プロジェクトでは、リン光材をドープした OLED で、単層構成により発光内部量子効率 100%を実現できることを発見した。ナノカーボンモデル分子を端緒とした大環状芳香族分子を用いた新材料による発見であり、元素組成も「炭素と水素のみ」と極限まで簡素化した。さらに、この大環状芳香族分子 5Me-[5]CMP の場合、ジプロモトルエンの環状化反応による単段階合成をも実現し、合成化学的にも優れた設計であることを実証した²⁵。その後、第二世代分子を設計・合成²⁶し、単層構成 OLED の蛍光発光材への展開²⁷などを実現しており、新構成デバイスの高い将来性を期待させる成果となった。また本成果は、Chemical Science 誌の Top50 articles of 2016 に選出されるなど、世界的

²⁵ 東北大学プレスリリース(2015/11/05)：近未来の照明のかたち：「さっと一吹き、できあがり」。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 (2016).

²⁶ 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 (2016).

²⁷ T. Izumi, Y. Tian, K. Ikemoto, A. Yoshii, T. Koretsune, R. Arita, H. Kita, H. Taka, S. Sato, H. Isobe, "Efficient blue electroluminescence from a single-layer organic device composed solely of hydrocarbons", *Chem. Asian J.* 12, 730 (2017).

にも注目される成果で、その選出分野は「Materials Chemistry and Nanoscience」と「Physical Chemistry」の二分野であり、有機化学を基盤とした本成果の異分野への波及効果が認められている。

本テーマは本プロジェクト期間中ではあるが 2018～2020 年度の A-STEP(研究成果展開事業 最適支援プログラムシーズ育成タイプ)に「正孔遅延効果を利用した Simple OLED の開発」というテーマでコニカミノルタ株式会社をプロジェクトリーダー、磯部を研究責任者として採択された。正孔遅延効果および同効果を利用した有機 EL デバイスの原理・仮説検証に必須となる特異な機能性材料である環状化合物 5Me-[5]CMP (methylated [5]cyclo-*meta*-phenylene) や直鎖化合物 [5]LOMP ([5]linear oligo-*meta*-phenylene) とその類縁体の設計とその合成方法を確立した²⁸。

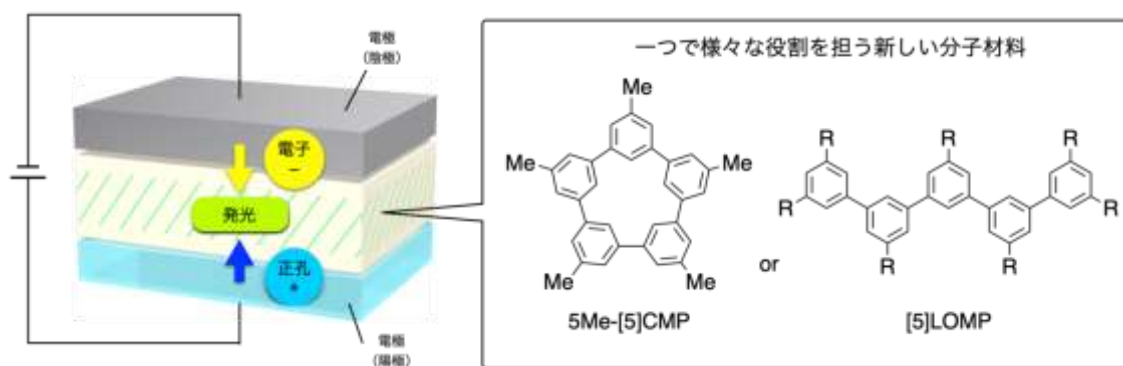


図 1-3 単一層からなる OLED の模式図と 5Me-[5]CMP 及び [5]LOMP²⁹

一方で、デバイスの設計・評価・解析による種々の仮説検証から発光機構や劣化の機構を明らかにすることができ、これは Simple OLED という言葉が示す通り、非常に簡単なデバイス構成であることが利点であり、各種の分析や解析結果からデバイス内部で生じている現象をダイレクトに観察できた。その結果として本提案のモデルケースとなる分野で必要と思われるデバイス特性を実現するに至った³⁰。有機 EL の開発に対してシンプルな層構成の OLED を可能とする新たな材料や知見を開発できたことは成果であるが、実用化に向けては未だ可能性の提示に留まり、例えば、それらにより工程が単純になることでどれだけ競争力があるのか等の具体的なデータが不十分で、市場優位性が判断できなかった。今後は本技術のターゲット商材を定め、その仕様や開発課題を明確にして、早期実用化を目指した研究の推進が期待される³¹。

²⁸ A. Yoshii, Y. Onaka, K. Ikemoto, T. Izumi, S. Sato, H. Kita, H. Taka, 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 (2020).

²⁹ 東京大学磯部研究室より提供

³⁰ 及川 *et al.*, “意匠性とオンデマンド性を兼ね備えた新コンセプト OLED”, *KONICA MINOLTA Tech. Report*, 19, 103 (2022).

³¹ A-STEP 「正孔遅延効果を利用した Simple OLED の開発」事後評価報告書(令和 2 年度終了課題)

(2)全固体リチウムイオン電池の初めての負極「分子」材料³²(グループB/A/東北大金属材料研/産総研主体)

充電可能なリチウムイオン電池³³(二次電池)は、生活に欠かせないエネルギー蓄積技術で、身の回りには携帯電話やパソコン、電気自動車まで、リチウムイオン電池をエネルギー蓄積・供給源にした「現代の道具」があふれている。充電池の中でも最大の電気容量を誇るリチウムイオン電池であるが、これからの科学・技術の発展のためには、さらなる大容量化が欠かせない。こうした背景から、リチウムイオン電池の基本材料の研究は、世界中のさまざまな分野の科学者・技術者がしのぎを削る一大分野である。

近年、特に注目されているのが負電極材料で、これは長い間、黒鉛(グラファイト)の独壇場であった。それは黒鉛が、軽量でかつ大きな電気容量をもっているためである。最近ではグラフェンやカーボンナノチューブが新しい炭素材料として登場し、負電極炭素材料の電気容量を2倍から3倍にまで大容量化できる可能性が示されたため、一躍注目されている。しかしながら、ナノカーボンは、いろいろな構造体の混合物であるために、大容量化の原理・指針を解明できていない。それが、ナノカーボン負電極の再現性の高い大容量化や、さらなる大容量化を実現するための妨げとなっており、その研究は「トライ&エラー」による手探りで進めざるを得なかった。磯部らの共同研究グループは、新しい負電極材料として「孔あきグラフェン分子(CNAP)(図1-2)」を適用した。この分子は、磯部らが、2011年に設計・合成したもので、分子中央部にナノメートルサイズの孔をもっている。本プロジェクトでは、この大環状有機分子がリチウムイオン電池の大容量電極材料となることを発見した。この分子の固体を電極にして電池をつくると、そこに多量のリチウムを出し入れすることができ、その電気容量・リチウム容量は、実用されている黒鉛電極の2倍以上にも及び、その大容量は、65回の繰り返し充放電を行っても完全に保たれ、電極としてとても優れた材料であることが分かった。これまで大環状有機分子をリチウムイオン電池負電極に用いた例はなく、新しい「負電極分子材料」が誕生した。また、この研究では、通常の電池で用いられる液体電解質ではなく固体電解質が使用され、次世代電池として期待の高い全固体電池³⁴を視野に入れた電極開発が進んでいる。リチウムイオン伝導率が高く、かつ安定な炭化水素化合物を固体電解質に利用したことがこの発見につながった。さらに、グループは、この新しい負電極分子材料CNAPがなぜ、大きな電気容量・リチウム容量を実現できるのかを原子レ

³² 東北大学プレスリリース(2016/5/16):大環状有機分子から全固体リチウムイオン電池の大容量負電極が誕生。S. Sato, A. Unemoto, T. Ikeda, S.-I. Orimo, H. Isobe, "Carbon-rich active materials with macrocyclic nanochannels for high-capacity negative electrodes in all-solid-state lithium rechargeable batteries", *Small* 12, 3381 (2016).

³³ リチウムイオン電池:電解質に含まれるリチウムイオンが、電気を伝導し、酸化・還元反応を経て電気を放出・貯蔵する電池。

³⁴ 全固体電池:固体物質を電解質として利用した電池。従来の液体電解質に比べ、揮発による漏洩がなく、重量あたりのエネルギー密度を上げられる可能性が高いため、安全な次世代電池として注目される。

ベルで精密に解明した。粉末 X 線回折³⁵を使うと、CNAP が積層しながら、中央にある孔が揃うことが解明された。すなわち、CNAP の固体では、黒鉛に似た積層構造に加え、それを貫く細い孔(細孔構造)ができあがる。このナノサイズの空間が、リチウムに通り道と蓄積場所を提供したと考えられる。通常、黒鉛では炭素膜が積層した構造の「隙間」にのみリチウムが蓄積するが、CNAP では、精密に設計されたナノサイズの「隙間」と「細孔」の 2 つの場所にリチウムが蓄積され、大容量化につながった。この CNAP はありふれた分子であるナフトレンからつくられた。それを環状に連ねるだけで、大容量負電極材料に変換できることを示したことは、わが国に端を発した元素戦略研究の成果の一環である。

³⁵ 粉末 X 線回折：均一で小さな粒子サイズを持つ結晶性粉末に X 線を照射することで得た回折結果と、充填された分子のモデルを比較して構造解析する。固体中で分子がどのように並んだ構造をとっているかを決定する手法。単結晶を用いた構造解析がなされてきたが、粉末からの回折でも精密な構造決定が行えるようになっている。

第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況

2.1 追跡調査について

2.1.1 調査方法

調査は、文献調査(本プロジェクト終了報告書、解説、原著論文など)、インターネットによる調査、各種データベースによる業績(論文・特許・受賞他)の調査からなる基礎データ調査と、本プロジェクト関係者や外部有識者へのインタビュー調査を行った。

(1) 基礎データ調査の方法

研究総括(一部グループリーダーも含む)を基本的に対象とした。利用したデータベースと調査範囲等を下記に記す。

①競争的研究資金の獲得状況

データベースとしては、調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイト及び KAKEN 科学研究費助成事業データベース等の競争的研究資金に関する検索サイトと、補助的に Google 等の検索サイトを利用し、調査対象者(研究総括、グループリーダー)が当該研究助成金の研究代表者でかつ、競争的研究資金の総額が 1 千万円/件以上のものを抽出した。

②論文

以下 2 つのどちらかの条件に合うものをプロジェクト期間中の成果論文(①)と定義する。

(a)プロジェクトの終了報告書に成果論文としてリストアップされている論文(*in press* を含む)。

(b)2013 年 10 月以降 2020 年 12 月までに研究総括が著者となっている論文であり、Scopus の項目の助成金もしくは、著者アドレスに当該 ERATO の記載のある論文。

本プロジェクト終了年である 2020 年の論文で成果論文(①)とマークされなかったものと、2021 年以降、検索時点までの期間において、研究総括が著者の論文と合わせて、本プロジェクト終了後の論文とした。

本プロジェクト終了後の論文は、「成果論文(①)」を引用しているものを発展論文(②)、それ以外を展開論文(③)に分類し、リスト化した。

データベースは、主としてエルゼビア社の Scopus を利用し、文献タイプは Book(Book chapter、Book review)、Editorial、Erratum を除く全文献タイプとした。

各論文についての評価の一つである FWCI(Field-Weighted Citation Impact)³⁶、及び Journal の指標となる CiteScore³⁷についても収集した。同時に、研究総括の調査時点の h-index も取得した。

③特許の出願・登録状況

本プロジェクト期間中の特許は、本プロジェクト終了報告書の成果リスト記載の特許とした。本プロジェクト終了後の特許は 2020 年 4 月以降に出願されかつ、研究総括が発明者の特許とし、データベースは、主に PatentSQUARE を利用し、補助的に特許情報プラットフォームと Espacenet を利用し、国内外の登録状況などを確認した。

④受賞

本プロジェクト期間中、終了後の受賞を調査対象者(研究総括、グループリーダー)の所属する研究室や本人の WEB サイト、Google 等の検索サイトで調査を行い、研究総括に関する受賞のみをリストにした。

⑤スタートアップ情報

インターネット検索やベンチャー情報の記載のある DB を用いて検索し、研究総括及びグループリーダーに本プロジェクトとの関係をインタビューで確認した。

⑥参加研究者の動静

終了報告書を元に本プロジェクト参加研究者を特定し、本プロジェクト参加時の職位及び、終了時の職位、現在の職位の調査を行った。

(2)インタビュー調査の方法

研究総括へのインタビューを行い、本プロジェクトの展開状況を知るためにインタビューする候補の人(企業)について確認し、検討の結果、本プロジェクトでは、研究総括及び、グループ C のグループリーダーとその所属する企業研究者に対して実施した。

³⁶ FWCI(Field-Weighted Citation Impact) : 1 文献あたりの被引用数を世界平均(年別・分野別・文献タイプ別に算出)で割った数値。

³⁷ ジャーナル評価指標(Web of Science の Impact Factor と同様の指標)。論文の出版年の CiteScore を取得した。

2.2 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ

2.2.1 競争的研究資金の獲得状況

研究総括であった磯部は、本プロジェクトの研究成果をさらに発展させる目的で、科研費の基盤研究(A)および(S)の競争的研究資金を得ている。また、2022～2023年にはA-STEPの研究責任者も務めている。さらに、令和7(2025)年度科学研究費「特別推進研究」に採択された。

グループリーダーを務めた佐藤宗太は基盤研究(B)、それぞれのグループリーダーが本プロジェクトの研究終了後も種々の競争的研究資金を獲得して、発展研究を推進している。

2.2.2 論文の発表状況

成果論文および発展論文の全論文の Field-Weighted Outputs in Top Citation Percentiles の論文数を表 2-1 に示す。

成果論文数は 99 報であり、Top10%はそのうち 12 報である。一方、発展論文数 24 報のうち 2 報が Top10%である。

表 2-1 プロジェクトの論文投稿状況一覧

成果論文数	発展論文数	FWCI TOP0.01%		FWCI TOP0.1%		FWCI TOP1%		FWCI TOP10%		TOP10%圏外	
		成果論文	発展論文	成果論文	発展論文	成果論文	発展論文	成果論文	発展論文	成果論文	発展論文
99	24	0	0	0	0	1	0	12	2	87	22

検索日：2024年4月17日

更新日：2024年7月1日

指標取得日：2024年8月1日(DB:Scopus)

(1)本プロジェクト成果に直接関わる論文

前述の「2.1.1 調査方法」で定義した本プロジェクトの成果論文数は 99 報であるが、その中で 12 報が FWCI TOP10%の論文となっている。特に、2017年 PNAS に掲載された「キラリ筒状分子」に関する論文²⁰は FWCI Percentile が 3.0%であり、被引用数 170 に達し、2019年 Science に掲載された「孔あきフェナインナノチューブ」に関する論文¹³は FWCI Percentile は 1.7%で、被引用数 140 に達している。本プロジェクト終了後においても安定して引用されていることが示唆される。

(2)本プロジェクトの成果の発展、または本プロジェクトから波及した研究内容の文献

本プロジェクト終了後に発表された発展論文の数は 24 報となり、研究終了後も順調に論文が投稿されていることが判る。この内、2 報が FWCI TOP10%の論文となっている。

2.2.3 特許の出願・公開・登録状況

本プロジェクトの期間中と終了後の調査時点に至るまでの特許出願状況を表 2-2 に示す。期間中および終了後に国内出願された 8 件のうち、6 件は登録されている。

表 2-2 プロジェクトの特許出願状況一覧

	出願件数		登録件数	
	国内	海外 ³⁸	国内	海外
プロジェクト期間中	7	3	6	0
プロジェクト終了後	1	0	0	0
合計	8	3	6	0

検索日：2024 年 5 月 8 日
再検索/更新日：2024 年 8 月 27 日

2.2.4 受賞状況

主な受賞実績として、プロジェクト期間中に日本化学会 第 33 回学術賞（平成 27 年度）、第 33 回井上学術賞、有機合成化学協会：企業冠賞 富士フイルム・機能性材料化学賞などを受賞している。

2.2.5 スタートアップの設立状況

本プロジェクトに関連したスタートアップはない。

³⁸ 海外は国内出願に優先権主張をかけて、海外に出願した特許を示す。

2.3 プロジェクト終了後の発展状況

本プロジェクトの内容は大別すると、ポスト・ナノカーボンの基礎的研究と、デバイスなどへの応用研究に分かれる。基礎的研究における発展状況については2.3.1に、応用研究における発展状況については2.3.2に記す。

2.3.1 基礎的研究の追跡

磯部はプロジェクトが終了する2020年に科研費基盤研究(A)を獲得(研究課題名:「ポスト・ナノカーボン科学:ナノ π 空間の精密構造科学」)、さらに同じ研究課題名で基盤研究(S)を獲得し、明確・一義な構造を持つ新しいナノカーボン分子を設計・合成し、その特性解明に基づく機能開拓を目指す基礎研究を実施中である(2024年現在)。内容的にはERATOプロジェクトの基礎的研究としての深化・継続発展であり、本プロジェクトの基礎的研究の発展状況については科研費基盤研究(S)における主な研究成果³⁹を中心に述べる。

科研費基盤研究(S)では、ポスト・ナノカーボンの「①多様構造の創造」「②基本特性の解明」「③機能性への展開」の3項目を検討項目とし、その三つ巴の研究展開により、「分子性ナノカーボンの科学」を発展させる。①では sp^2 炭素と同様の平面三方構造を有するフェナインを構成要素とし芳香族カップリング反応による汎用的な結合生成を利用して、多種多様な分子性ナノカーボンを登場させる。②では「新分子の構造解析」を基本とし、分子性ナノカーボンの基本特性を解明する。ナノカーボンを「分子」とすることで、電子状態の精密解析や、基底状態・励起状態におけるグローバル環電流⁴⁰や磁気モーメント特性など、分子構造に基づく理解に繋げる。③では「大きく曲がった π 電子系の基本特性」を機能特性へと展開する。特に注目するのが固体物性である。既に見いだしている固体内慣性回転の発見を踏まえ、特異な物性を有する分子機械⁴¹を生み出すことを目指している⁴²。

(1) 多様構造の創造

本プロジェクトで進めたフェナインを芳香族カップリング反応によって連結する合成戦略によって、多様なナノカーボンを合成する。炭素・水素以外の元素のドーピング反応も拡大された。

³⁹ 2020年度科学研究費助成事業(科学研究費補助金)(基盤研究(S))採択課題

https://www.jsps.go.jp/file/storage/grants/j-grantsinaid/12_kiban/ichiran_r02/abstract/r4gaiyou_20H05672.pdf

⁴⁰ グローバル環電流:芳香族分子において、磁場が芳香族系の平面に対して垂直に位置しているときに、芳香環の非局在 π 電子に誘起される電流を環電流というが、個々の芳香環だけでなく分子内全体の芳香環で観察されるものを言う。

⁴¹ 分子機械:ミクロスケール、あるいはナノスケールで制御された機械的動きを起こす分子、あるいは分子複合体で、生体分子機械と合成分子機械に大別される。後者は有機化学的に合成された分子マシンであり、光、熱、pH変化、酸化還元などの外部刺激に応じて分子の構造が変化する。ナノテクノロジーの中で注目される化学領域の一つである。

⁴² 本研究課題(科研費基盤研究(S))では事後評価が行われ、「A+(期待以上の成果があった)」と評価された。

A. ドープπ系におけるカップリングによる金属テンプレートオリゴマー大環状化反応

梁・磯部らは、カップリング反応による金属鋳型大環状化反応(MOMC)を見だし、金属ドープ型π電子系分子を合成するための高効率手法を開発した⁴³。この方法、すなわちカップリングによる金属テンプレートオリゴマー大環状化法は、Ni をテンプレートとして採用し、Ni を介したカップリング反応を介して 5 つのピリジンユニットを組み立ててアリアル-アリアル結合を形成した。五量体オリゴピリジル大環状体が高収率で選択的に得られ、この反応はグラムスケールの合成にも適用可能であった。五量体オリゴピリジル大環状体は、d⁸-Ni(II)を中心に常磁性五方両錐形錯体を形成する。この手法を大きなπ分子の合成に応用し、120π電子と 8d 電子のユニークな組み合わせを持つナノメートルサイズのお椀状の分子を作製した。

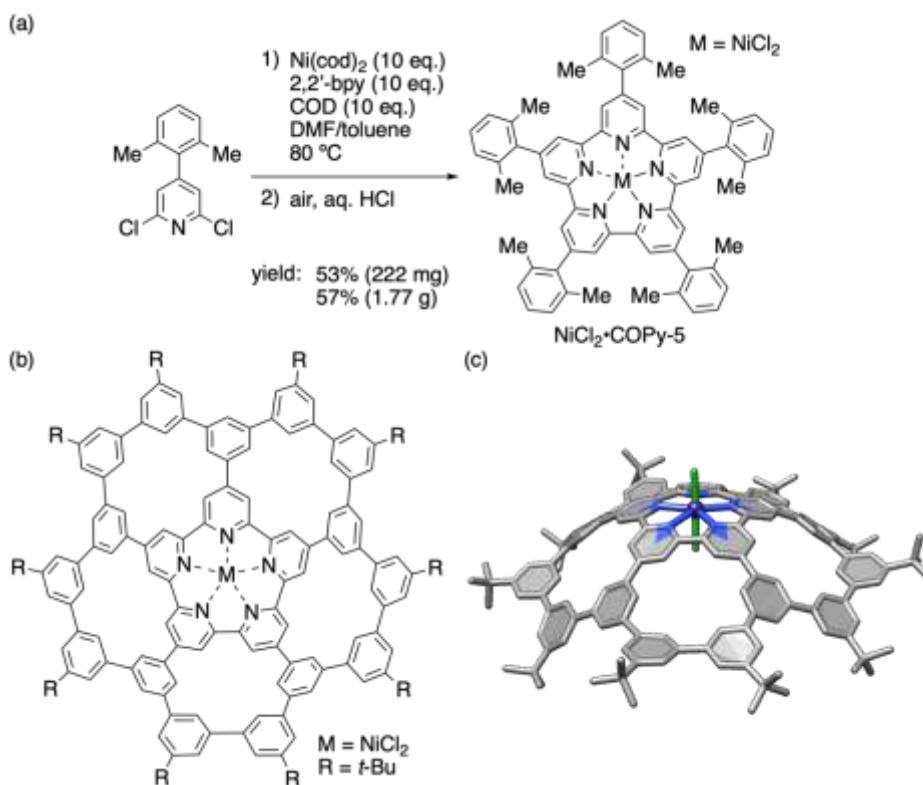


図 2-1 (a) MOMC による COPy-5 の合成、(b) ニッケル・窒素ドープ型 GPF 分子の化学構造、(c) 同、単結晶 X 線回折で解析した結晶構造²⁹

⁴³ S. Yang, A. Miyachi, T. Matsuno, H. Muto, H. Sasakawa, K. Ikemoto, H. Isobe, “Metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling for metal-doped π-systems”, *J. Am. Chem. Soc.* 143, 15107 (2021). *Photon Factory Activity Report* 2021 #39 (2022).

B. ピリジン系およびピロール窒素を入れた孔あきカーボンナノチューブ⁴⁴

孔あきナノチューブ分子に複数のカルバゾールユニットを取り付けた 3nm の巨大な分子を設計した。孔あきシリンダーには、ピリジン系窒素原子とピロール系窒素原子の 2 種類の窒素原子が合成ドーピングされ、電荷移動相互作用によって蛍光にソルバトクロミックシフト⁴⁵が生じた。原子数 1072、分子式 $C_{552}H_{496}N_{24}$ を有する巨大な分子構造が結晶構造解析により開示でき、結晶中の窒素ドーピングシリンダーのユニークならせん状配列が明らかになった。

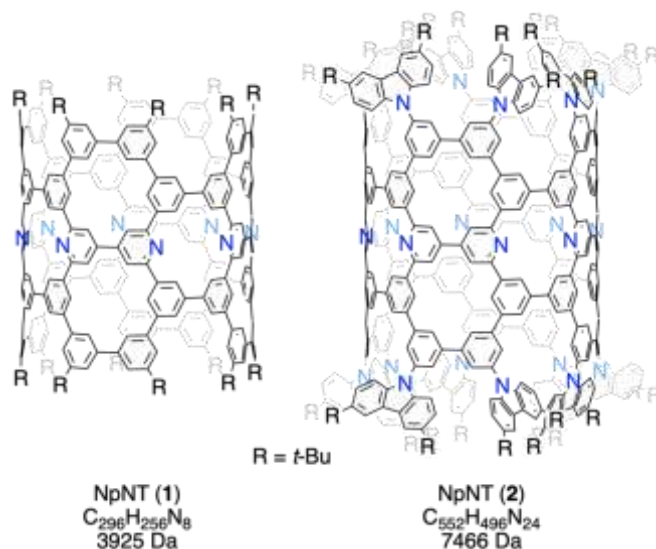


図 2-2 8 個のピリジン窒素を有するナノチューブ分子(左)とさらに 16 個のピロール窒素を有するナノチューブ分子(右)²⁹

C. 新しいキラル炭素ネットワークの最小かご単位「ポルクセン」の合成⁴⁶

ダイヤモンドは高強度な美しい物質であるが、その sp^3 炭素のネットワークには「完全対称性」と「強等方性」の二つの特徴が備わっていることが数学的に見いだされている。この二つの特徴を備えたネットワークが sp^2 炭素でも可能であることが提唱され「ダイヤモンドの双子」とも見なされていた。しかし、その十角形を基本としたかご構造は歪みが大きく理論的にも存在が疑問視される「夢の物質」と言われた。磯部らは、「フェナイン」を合成単位とすることで、このダイヤモンドの双子(ポルクス)の最小かご単位(ポルクセン)を合成することに成功した(図 2-3)。溶液中および結晶固体中での分子構造を明確にし、さらにかご構造に由来する独特な幾何学の存在を明らかにした。ポルクス・ポルクセンの特徴の一つは「キラリティ²¹」が存在することであったが、本研究ではキラル型のポルクセンの合成、

⁴⁴ K. Ikemoto, S. Harada, S. Yang, T. Matsuno, H. Isobe, “A defective nanotube molecule of $C_{552}H_{496}N_{24}$ with pyridinic and pyrrolic nitrogen atoms”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61, e202114305 (2022).
Photon Factory Activity Report 2021 #39 (2022).

⁴⁵ ソルバトクロミックシフト：溶媒の極性の変化によってその化学物質の発光色調が変化する現象。

⁴⁶ 東京大学プレスリリース(2022. 2. 8)：「誕生：ダイヤモンドの双子の弟—新しいキラル炭素ネットワークの最小かご単位—」。T. M. Fukunaga, T. Kato, K. Ikemoto, H. Isobe, “A minimal cage of a diamond twin with chirality”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 119, e2120160119 (2022).

エナンチオマー⁴⁷分離を実現した。高い対称性をもつかご構造とそのキラリティがさまざまに展開・発展するものと期待している。

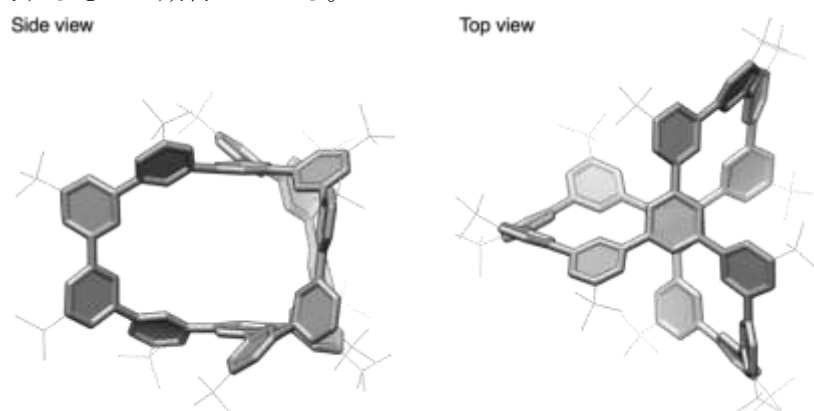


図 2-3 化学合成されたフェナインポルクセンの結晶構造を横から見た図(左)と上から見た図(右)²⁹

D. 機械学習を活用した方法論によるナノカーボン分子の設計・合成⁴⁸

(負の曲率構造を有するナノカーボン分子の設計・合成)

サドル(鞍)状のナノカーボン分子を合成し、192 個の π 電子を持つ 3nm の分子構造に負のガウス曲率⁴⁹が存在することを明らかにした。合成は、実験計画法と機械学習による予測で開発された条件最適化手法によって促進され、分光法と結晶構造解析を使用して分子のサドル状構造を明らかにした。溶液相分析では二量体集合体の存在が示され、結晶学的分析では積層された二量体構造が明らかになった。積層結晶構造を幾何学の離散表面理論から導出するガウス曲率など様々な手法で精査し、二量体集合における分子ガウス曲率の重要な役割を明らかにした。

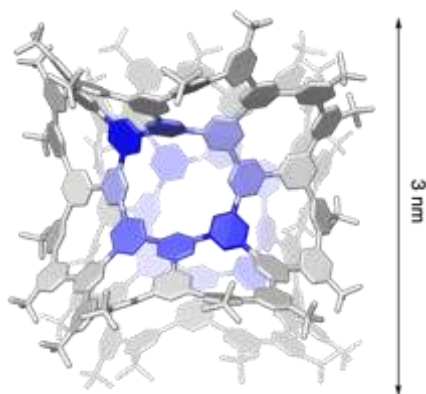


図 2-4 負のガウス曲率を有するナノカーボン²⁹

⁴⁷ エナンチオマー：鏡像異性体。

⁴⁸ K. Ikemoto, M. Akiyoshi, T. Mio, K. Nishioka, S. Sato, H. Isobe, “Synthesis of a negatively curved nanocarbon molecule with an octagonal omphalos via Design-of-Experiments optimizations supplemented by machine learning”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61, e202204035 (2022).

⁴⁹ 負のガウス曲率面：微分幾何学において与えられた点での主曲率の積をガウス曲率という。負の場合、双曲面を指す。0 は円筒、正は球面となる。

また、実験計画法と機械学習を用いた条件最適化手法についてはパラメータ空間の階層的拡張を行った⁵⁰。データ駆動型の経験モデルと従来の機構モデルを組み合わせることで、最適な合成条件を見つける方法を考案した。本手法では、機械学習を用いて実験パラメータ空間の予測を経験的に取得し、反応経路の機構モデルの検討により実験パラメータ空間を戦略的に拡張した。元の $3 \times 3 \times 3$ パラメータ空間に拡張された追加の層は、拡張された $3 \times 3 \times 4$ パラメータ空間で最適な反応条件を割り当てることに成功した。この手法は、ナノサイズの大環状体である $[n]$ シクロ-メタ-フェニレン($[n]$ CMP)の合成に特化して考案され、 $n=12$ の最大の大環状物を初めて合成し、完全に特性評価できた。結晶学的および光物理学的分析により、 $[12]$ CMPの材料用途に適した特性が明らかになった。

E. その他(フェナイン戦略による分子設計の展開⁵¹)

フェナインを原料とする一連の湾曲したナノカーボン大環状芳香族分子の設計・合成が拡張されてきたが、その方法・経緯と結果などを集大成した。6 π フェナインを原料として $>400\pi$ を越えるナノカーボン分子群が容易に合成でき、またナノカーボン分子の大きな π 系の特定の位置にヘテロ原子や遷移金属をドーブさせることもできた。加えて欠陥/ドーパントの位置を特定して、三角パネルのピラミッド化を定量化し、離散表面の分子ガウス曲率を推定するための基本的なツールも開発された。立体異性体、エントロピー駆動の分子集合体、ドーパントが電子的/磁気的特性に及ぼす影響など、フェナインナノカーボンのユニークな特徴の明確化に貢献できた。

(2) 基本特性の解明

合成した多様なナノカーボン分子の π 電子系に由来する物性を解明する。光物性測定や、単結晶X線構造解析による電子密度分布解析を通し、構造化学に立脚した π 電子系物性の発現機構への理解に繋げる。

A. ナノカーボン分子の「曲率」⁵²

CPNV解析⁵³では、1,3,5-三置換ベンゼン(フェナイン)のピラミッド化を定量的に記述するベクトルを導入することにより、ねじれの重要な役割を明らかにすることで、ナノメートルサイズの分子の幾何学的特徴を視覚的に示した。このベクトルは、平面三方構造フェナイン

⁵⁰ M. Akiyoshi, K. Ikemoto, H. Isobe, "Tier-grown expansion of Design-of-Experiments parameter spaces for synthesis of a nanometer-scale macrocycle", *Chem. Asian J.* 18, e202201141 (2023).

⁵¹ K. Ikemoto, T. M. Fukunaga, H. Isobe, "Phenine design for nanocarbon molecules", *Proc. Jpn. Acad. B* 98, 379 (2022).

⁵² T. Mio, K. Ikemoto, H. Isobe, "Curved phenine normal vectors: Geometric measures of geodesic phenine frameworks", *Chem. Asian J.* 15, 1355 (2020).

⁵³ CPNV解析 (Curved phenine normal vectors) : フェナインのピラミッド化を定量的に記述するために導入されたベクトルを用いた解析。

パネルのピラミッド化の方向を定義し、ピラミッド化の程度を定量化した。2つのCPNVの相対的な向きは、さらに二面角を定義し、フェナイン間のねじれを定量化した。CPNV解析は、ねじれの重要な役割を明らかにすることにより、ナノメートルサイズの分子の幾何学的特徴を視覚的に示した。偏った静電ポテンシャルは、CPNVピラミッド化とも関連していた。

B. 固体のなかの超高速テラヘルツ回転⁵⁴

本プロジェクトでは筒状分子と最小ダイヤモンド分子(アダマンタン)を組み合わせた小さな分子の機械「分子ベアリング」をつくりだした。筒状分子は主に sp^2 炭素からできており、最小ダイヤモンド分子は主に sp^3 炭素からできていることから、種類の異なる炭素原子を組み合わせることによってつくりあげられたハイブリッドナノカーボンである。「 sp^2 炭素と sp^3 炭素を組み合わせたナノカーボン物質はどのようなものになるか」という疑問を多くの研究者が抱き始めていて、このハイブリッドナノカーボンは材料科学分野や理論科学分野での検討が始まっていたが、実験と理論で相反する結果が出てくるなど、謎多き物質となっていた。このハイブリッドナノカーボンを核磁気共鳴スペクトル(NMR)で調べたところ、固体中で内部の最小ダイヤモンド分子が超高速回転しており、「回転周波数がテラヘルツ領域にある」ことが見いだされた。テラヘルツ周波数の活用は、さまざまな分野での新技術・新科学として注目されているが、この領域の超高速回転が、固体のなかの分子回転で実現できることを初めて明示した⁵⁵。しかも、分子機械の固体内回転として、回転周波数の史上最高値を記録した。本グループでは、また、この超高速回転が分子の「慣性回転」の結果であることを明らかにしており、これまで「ブラウン運動(拡散運動)」に捕らわれていた分子の固体内回転運動が慣性回転となることで超高速化できることを明らかにした。テラヘルツ周波数は、さまざまな分野での新技術・新科学として注目されているが、この領域の超高速回転が、固体のなかの分子回転で実現できることを明示したことで、さまざまなテラヘルツ分子材料の設計・合成への期待が高まっている。

⁵⁴ 東京大学プレスリリース(2021.8.25):「最小ダイヤモンド分子を筒状分子に詰めた分子機械 — 固体の中の超高速回転「テラヘルツ回転周波数」の実現—」。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”, *Nature Commun.* 12, 5062 (2021).

⁵⁵ 本研究は、科学研究費助成事業の一環として進められた。X線回折による分子構造決定には、大型放射光施設 SPring-8 BL38B1 及び高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所フォトンファクトリー(PF)BL17Aが活用されている。また、固体NMR装置の一部には、NIMS微細構造解析プラットフォームの最先端設備が活用された。



図 2-5 ハイブリッドナノカーボンの組み上げ方法²⁹。
 二つの物質を溶液中で混ぜるだけで分子ベアリングが組み上がる

C. 二次元結晶⁵⁶

グラフェンの研究は、三方平面原子の共有結合によるネットワーク構造が、ユニークな特性を持つ層状原子 2 次元結晶をもたらすことを示した。層状分子結晶は、2 次元材料の元素や構造を多様化するが、分子の構造の多様性や分子間相互作用の弱さから、必然的に一回限りの個別設計になってしまう。磯部らは、層状分子結晶を組み立てるための汎用性の高い方法を報告した。頂点に D_3 対称性ホストを発達させてハニカム層を形成することで、多様な層状 2 次元ホストゲスト結晶が得られた。ホストの置換基、ゲストの元素・構造、ホストの立体化学、挿入物質(インターカラント)の種類が多様化により、 $6 \times 32 \times 3 \times 2$ 通りの組み合わせで構造多様化が可能になる。例として図 2-6 に $(P)/(M)$ -[3] $C^{db}C$ -R { (9,6)-[3]cyclo-3,11-dibenzochrysenylene } の各種ゲストとの二次元ハニカム結晶を示した。

⁵⁶ S. Terasaki, Y. Kotani, R. Katsuno, T. Matsuno, T. M. Fukunaga, K. Ikemoto, H. Isobe, “Exfoliatable layered 2D honeycomb crystals of host-guest complexes networked by CH- π hydrogen bonds”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 63, e202406502 (2024).

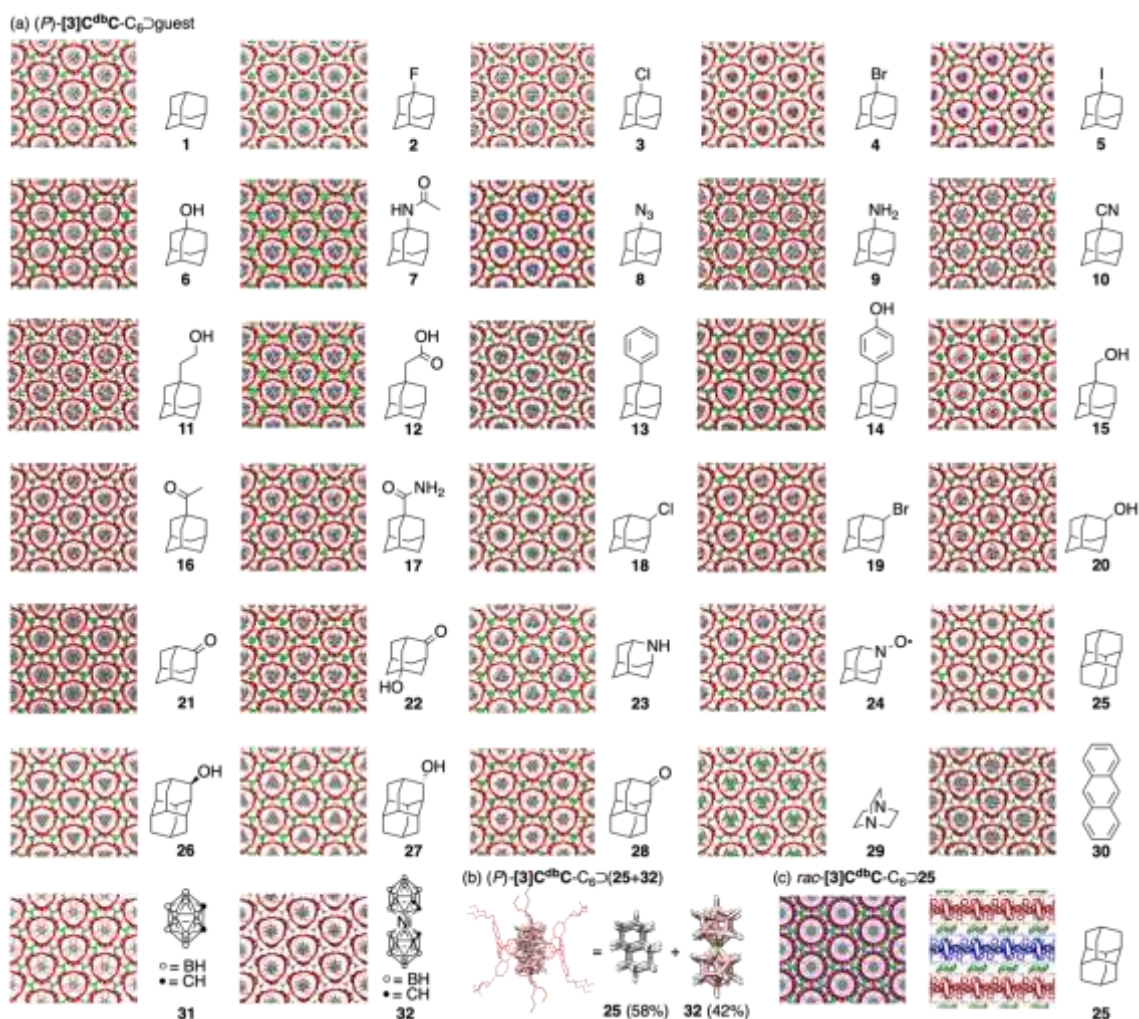


図 2-6 (a) (P) - $[3]C^{db}C-C_6$ の 32 種のゲストとの二次元ハニカム結晶、(b) (P) - $[3]C^{db}C-C_6$ の各種ゲストとの二次元ハニカム結晶²⁹。ゲスト 25 と 32 の分布を実験的に決定した。(c) 二次元ハニカム結晶のゲストとしてダイヤモンド(25)を使った (P) -と (M) - $[3]C^{db}C-C_6$ の相互に詰まったホモキラル層⁵⁷

この種の原子層は低次元物質を半導体デバイス構造に活用することを目指す際の、基板としての可能性を示している。

(3) 機能性への展開

固体物性の理解に必要な「構造」「固体内運動」「固体物性の機能開拓・展開」を行う。固体 NMR 測定により固体内での分子運動を評価するとともに、誘電率・磁化率・電気伝導率等の測定により機能発現を検討する。ここでは特に二層型カーボンナノチューブやフェニールポルクセンに取り込まれるクロロホルムのような超分子錯体のような会合現象の正確な理解と今後の展開への提言などについての現状をまとめる。

⁵⁷ ホモキラル層：キラル分子において片側のエナンチオマー（鏡像異性体）だけが存在している（偏っている）層。

A. モアレ⁵⁸をナノカーボン分子で実現⁵⁹

これまでのナノカーボンのモアレは、一つの明確な分子構造をもつ例がなく、「化学」として理解できるまでには至っていなかった。磯部らは、カーボンナノチューブの部分構造をもったナノカーボン分子を、大小二種類の筒状分子として設計・合成した。この二つの筒状分子を混ぜたところ、自発的に二層型カーボンナノチューブ分子が組み上がった。一義的に構造の決まった「分子性物質」として「モアレ」を登場させたはじめての例である。

大きな発見は、二層型カーボンナノチューブ分子の組み上げの際、特定の組み合わせ構造が好まれて生成する「選択性」があったことである。この筒状分子は、いずれも「らせん型カーボンナノチューブ分子」であり、それぞれに右巻きと左巻きという種類が存在した。そして、二層型カーボンナノチューブ分子の組み上げの際には「右巻きと左巻き」の「異なるらせんをもつ組み合わせ」のみが得られた。この二層型カーボンナノチューブ分子では、層間での電子的な相互作用があることが見いだされており、モアレによる物性制御が可能となることが示唆された。先行研究では、電子顕微鏡の観察結果により「同じらせんをもつ組み合わせの二層型カーボンナノチューブが安定であろう」という提唱がなされていた⁶⁰が、結果はその定説を覆すものとなった。

本成果は、長い二層型カーボンナノチューブの研究からは解き明かせなかった特性を明確にするとともに、不整合性による「モアレ」が分子を用いて設計・合成できることをはじめて明示したものである。

⁵⁸ モアレ：層状構造を二層に重ねる際のずれの周期性。

⁵⁹ 東京大学プレスリリース (2021/03/10)：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。T. Matsuno, Y. Ohtomo, M. Someya, H. Isobe, “Stereoselectivity in spontaneous assembly of rolled incommensurate carbon bilayers”, *Nature Commun.* 12, 1575 (2021).

⁶⁰ L. Zheng, K. Suenaga, H. Yoshida, T. Sugai, H. Shinohara, S. Iijima, “Determination of optical isomers for left-handed or right-handed chiral double-wall carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* 95, 187406 (2005).

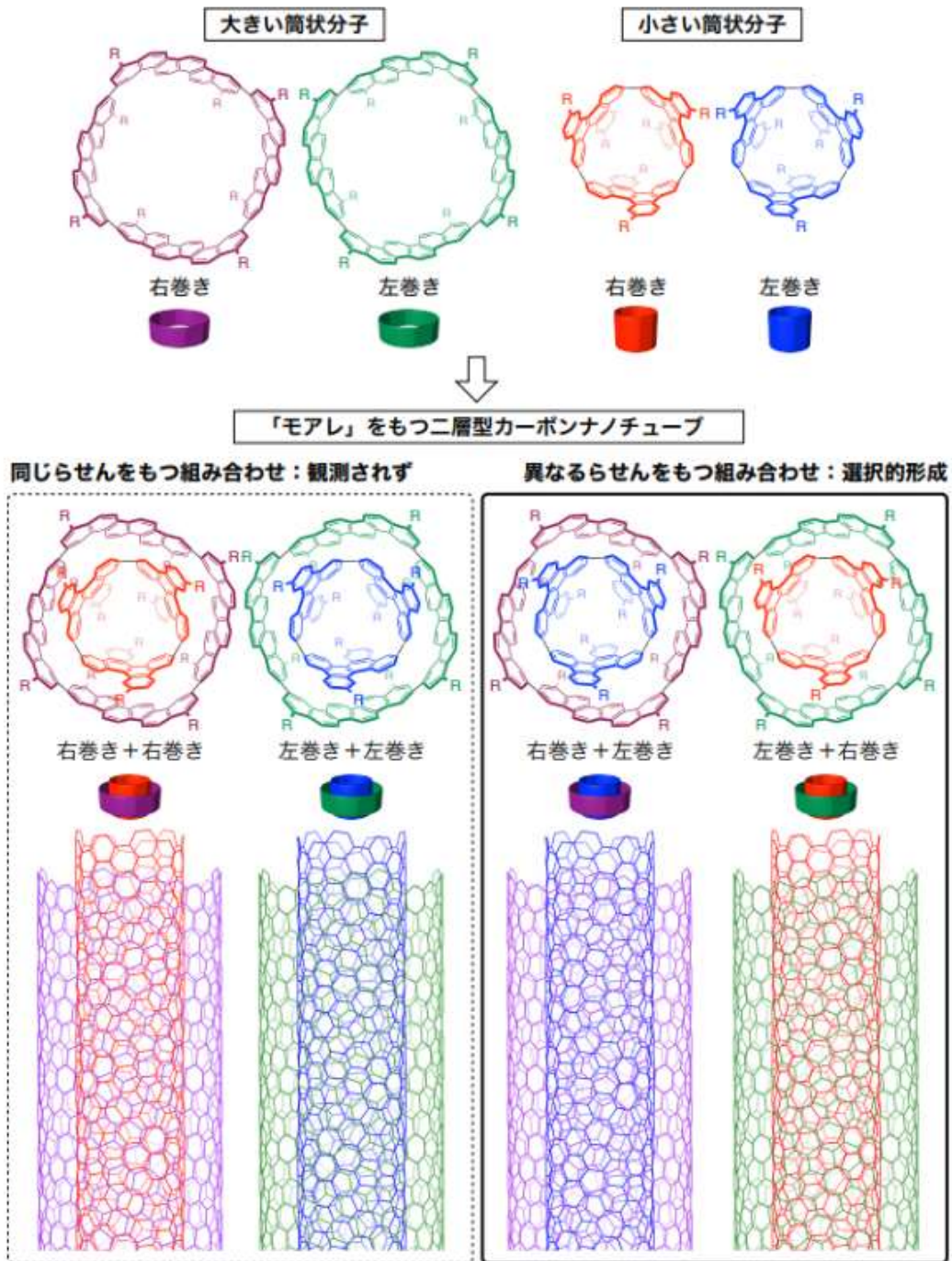


図 2-7 分子モアレのつくりかた⁵⁹

大小二種類の筒状ナノカーボン分子を混ぜて二層型カーボンナノチューブ分子を組み上げる。筒状分子には右巻きと左巻きがあり、原理的には、その組み合わせから4種類の二層型カーボンナノチューブ分子が生じ得る。実験では、右巻きと左巻きの組み合わせである「異なるらせんをもつ組み合わせ」のみが得られた。それぞれの分子の下には、対応する長い二層型カーボンナノチューブの構造を示している。

B. 超分子錯体の会合比の新しい決定法を発見⁶¹

複数の分子が弱い相互作用を介して会合した「超分子錯体」の研究では、会合した分子の比(会合比)を決定することが、化学平衡や相互作用を理解するための第一歩であり、最初に決定すべき基盤事項となる。伝統的に会合比の決定には、P. ジョブの「ジョブプロット」⁶²が用いられてきたが、2016年に「ジョブプロットは実際の化学量論について誤解を招く結果を与えることがある」とその信頼性に疑問があることが明示⁶³されたことで、統計学や情報学などを取り込んださまざまな手法が検討・開発され始め、さながら「現代化学での難題」の様相を呈していた。

磯部らはこの問題に対し1つの解決法として、赤池情報量基準(AIC)⁶⁴を導入した。AICはデータ数、残差二乗和、パラメータ数を用いて比較的単純な式で算出できる。有限長カーボンナノチューブ分子のホストゲスト錯体を8つほどAICで吟味したところ、何れの例でも合理的なモデルが支持された⁶⁵。

一方、モデルの確からしさの確認にはファントホッフが編み出した手法「ファントホッフ・プロット⁶⁶」を、この難題に適用することで、明確な解答が得られることを発見した。この研究の最大の発見は、「会合比の異なる錯体、それぞれのモデルで、ファントホッフ・プロットを行うと、正しいモデルでは直線関係が確認されるが、誤ったモデルでは直線関係が確認されない」ということであった。

具体的な例として、本研究では、2.3.1(1)-Cで上記したフェナインポルクセンというかご状分子を設計・合成した。研究チームは、まずかごが「ホスト分子」として働き、その中に「ゲスト分子」(クロロホルム)が取り込まれることを発見した。この超分子錯体では、かごの大きさが十分に大きいので、ホスト・ゲストの会合比が1:1と1:2のいずれでも可能となることが推定された。そこで、会合比決定法として、*F*検定法⁶⁷やAICを用いた会合比

⁶¹ 東京大学プレスリリース(2023/12/21):「会合比はいくつか?」-1884年のファントホッフの手法が現代化学の難題の解法に。T. M. Fukunaga, Y. Onaka, T. Kato, K. Ikemoto, H. Isobe, “Stoichiometry validation of supramolecular complexes with a hydrocarbon cage host by van 't Hoff analyses”, *Nat. Commun.* 14, 8246 (2023).

⁶² P. Job, “Recherches sur la formation de complexes minéraux en solution, et sur leur stabilité”, *Ann. Chim.* 9, 113 (1928).

⁶³ D. B. Hibbert, P. Thordarson, “The death of the Job plot, transparency, open science and online tools, uncertainty estimation methods and other developments in supramolecular chemistry data analysis”, *Chem. Commun.* 52, 12792 (2016).

F. Ulatowski, K. Dąbrowa, T. Bałakier, J. Jurczak, “Recognizing the limited applicability of Job plots in studying host-guest interactions in supramolecular chemistry”, *J. Org. Chem.* 81, 1746 (2016).

⁶⁴ 赤池情報量基準(AIC):赤池弘次により考案された、統計モデルの良さを評価するための指標。モデルの複雑さとデータとの適合度のバランスを考慮して、最適なモデルを評価する。

⁶⁵ K. Ikemoto, K. Takahashi, T. Ozawa, H. Isobe, “Akaike’s information criterion for stoichiometry inference of supramolecular complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 62, e202219059 (2023).

⁶⁶ ファントホッフ・プロット:平衡反応について、様々な温度で平衡定数を測定、このデータを、y軸に $\ln K_{eq}$ 、x軸上に $1/T$ を取ったグラフ上にプロットすると、データは線形関係をしめす。

⁶⁷ *F*検定法:統計学的仮説検定法のひとつ。*F*検定の*F*はR. A. Fisherに敬意を表してつけられている。単純なモデルと複雑なモデルの分散を比較し、有意な違いが生じているかを検定する。

決定を試みたところ「1:2」が支持される結果となった。ところが、この会合比に基づいて解析をさらに進めると、至る所で矛盾が生じることがわかってきた。つまり、「既存の会合比決定法では、どれも誤った会合比が示唆されてしまう」という問題があることが明確になった。そこで研究チームは、1:1モデルと1:2モデルの双方について、ファントホッフ・プロットを行ってみたところ、「誤った1:2モデルでは直線関係が見いだせない」ということがわかった。より具体的には、図2-8の1:1では、赤い実験値と黒い理論直線が一致しているが、1:2では青い実験値と黒い理論直線が一致していない。つまりファントホッフ・プロットで「会合比の正しさ・正しくなさ」を判別できたということである。

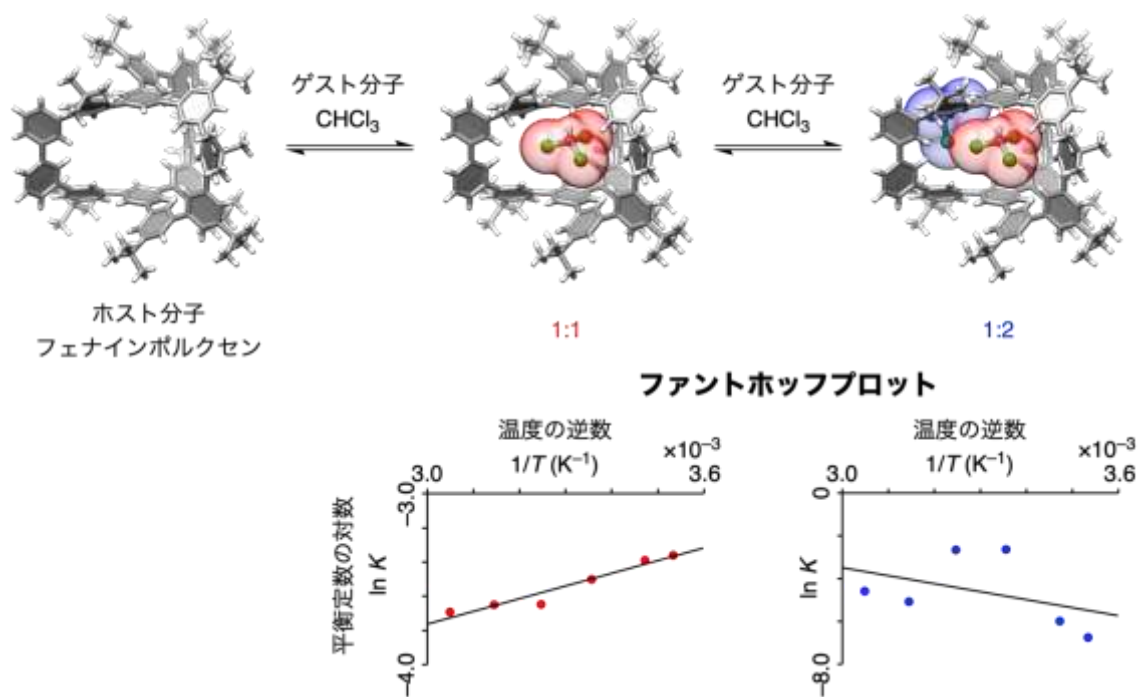


図 2-8 「超分子錯体の会合比の決定」の具体例²⁹

この「超分子錯体の会合比の決定」の新しい解法は、今後広い適用研究が期待される。特に生体内反応の理解や医薬品の開発が進められていて、将来、生命科学分野や医薬品開発の現場などで活用される知見をもたらす基盤となると期待される。

この超分子複合体のモデル解析例として 126 π 電子系お椀状ナノカーボン分子、フェナントリデヒドロスマネンを Ni を介した大環化によって多角形前駆体を組み立てる多角形環化戦略の開発により、12 ステップで合成した。お椀状の構造には凹面部位のゲストとして C₇₀ を収容した。そのボールインボウル構造は X 線結晶構造解析により決定した。溶液中のホストゲスト平衡は、等温熱量測定法を用いた滴定実験で研究し、ホストゲスト化学量論を研究するためのテストケースとなった。平衡の化学量論的解析にベイズ推論⁶⁸を導入し、パ

⁶⁸ ベイズ推論：観測事象(観測された事実)から推定したい事柄(その起因である原因事象)を確率的な意味で推論すること。

ラメータ空間における事前確率の体積を推定する手順を開発した。ベイズ推論は「オッカムの剃刀」⁶⁹として機能し、特定の化学量論を定量的に支持した。この手法は、ナノカーボンホストを含む 5 つのホストゲストの例で検討され、超分子複合体の研究におけるベイズ推論の有用性が示された⁷⁰。

2.3.2 新規デバイスへの応用研究の追跡

本プロジェクトの実装化に向けた成果(1.4.3)として単層型 OLED と全固体リチウムイオン電池 (LIB) の負極分子材料があった。単層型 OLED については第 1 章で述べたように 2018～2020 年度には A-STEP (研究成果展開事業 最適支援プログラムシーズ育成タイプ) に採択 (研究開発課題名: 「正孔遅延効果を利用した Simple OLED の開発」) され、コニカミノルタ株式会社において Simple OLED への適用性および高生産性の検証が行われた。2022～2023 年度には A-STEP 産学共同 (本格型) に採択 (研究開発課題名: 「サイバーフィジカルシステムに好適な多点光センサーの開発」) され、光センサー応用に向けた要素技術開発が行われた。先の A-STEP の「単層」だけでは意味がなく、高発光効率でも寿命が短くなる。この問題を逆手に取って「色の変化を計測に応用できないか」という発想に変えたのがこの A-STEP であった。これは Simple OLED を (蒸着法ではなく) インクジェット方式でデバイス化するとインクジェットの各点を光センサーとして利用できるのではないかと、という発想で検討したテーマである。一個一個の点が「狙って作る混合物」であり (この点を磯部は、「OLED 合成の後の精製工程を省いて混合・合成系をそのまま OLED 型センサーとして評価する」と表現した) 分布をもつ。上記短寿命であっても色計測ができれば良いわけで、各点からなる膨大な色計測データを AI 機械学習で整理、座標化することを目指した。OLED では劣化防止のため水蒸気透過率 $10^{-6} \text{g/m}^2/\text{day}$ のバリアが必要で水の影響が大きいので、この性質を逆にとり、混合物により光り方が異なることを利用し、Mg、Ca などの金属イオンが含まれる水の判別にも応用できることを示した。これは AI 活用による帰納的センサー技術と言えるかも知れない。論文投稿までは進んだ⁷¹。それ以上の進展には予算経費の問題があって進展していない。コニカミノルタ株式会社は照明用 OLED の実用化を目指していて、Roll-to-Roll の製造工場まで建設しているが、現在は樹脂コート品「ヒカルカミ」の試作販売を行っている。照明用 OLED とは言えるが、本プロジェクトの実装化とは言えず、周辺技術に留まっている。

LIB 陰極のその後については、多くの企業から問合せがあり関心を得たが、その後共同研究には進展しなかった。応用サイド (企業サイド) としてはどうしても現在のプロセスや技

⁶⁹ オッカムの剃刀: 「ある事柄を説明するためには、必要以上に多くを仮定するべきでない」とする指針。

⁷⁰ Y. Onaka, R. Sakai, T. M. Fukunaga, K. Ikemoto, H. Isobe, “Bayesian inference for model analyses of supramolecular complexes: A case study with nanocarbon hosts”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 63, e202405388 (2024).

⁷¹ 第 36 回有機 EL 討論会「インクジェット式 OLED を用いる多次元データ解析に向けたセンシングデバイスの開発」(コニカミノルタ株式会社・南 晴貴) (2023)

術の改良などに繋がらないと、すぐには製造ラインの置き換えには進展しない。ナノカーボンの応用となると全く新しいアプローチになり、かつ対象は全固体 LIB となる。(LIB では電極が溶ける問題があり、特に低分子系は適さない。)電子移動速度は共有結合系の方が速く有利になる。新全固体 LIB が実用化される場合、新負極材として見直される可能性はある。

2.4 プロジェクト参加研究員の活動状況

磯部は 2013 年から 2020 年は本プロジェクトの研究総括を務め、その間の 2016 年には東京大学大学院理学系研究科に異動、現在も同科で教授として活躍している。2022 年には *Angew. Chem.* の Most Outstanding Referees に選ばれ、2023 年には京都大学客員教授も務めている。2014 年には京都にて京都大学の山子茂教授、加・ニューファンドランドメモリアル大学の G. Bodwell 教授と共に第 1 回 Curo- π (Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials) シンポジウムを開催、2016(米国)、2018(英国)、2022(中国)、2023(チェコ)と同シンポジウムは継続されている。

グループ A のグループリーダー(GL)を務めた佐藤宗太は東北大学で本プロジェクトに参加途中の 2017 年から東京大学大学院 特任准教授となり、本プロジェクト終了後 2020 年より東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 特任教授を務めている。現在は早稲田大学グローバル科学知融合研究所 招聘研究員や自然科学研究機構分子科学研究所 客員教授などを併任している。グループ A の主力メンバーであった東京大学大学院生 池本晃喜は本プロジェクト終了時は講師となり、現在は准教授となっている。また松野太輔は本プロジェクト期間中に東京大学の助教に就任、現在は三菱ケミカル株式会社 主任研究員である。

本プロジェクトスタート時のグループ B の GL であったコスマス・プラシデスは終了時は東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 教授であった。現在は大阪公立大学大学院理学研究科 客員研究員である。GL を交代した山本浩史は本プロジェクト終了時は分子科学研究所協奏分子システム研究センターの教授で 2022 年以降は同研究所 研究総主幹である。現在は東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻の教授も兼任している。

グループ C はコニカミノルタ株式会社での実用化を目指して、本プロジェクト期間中は該社の高秀雄が GL で東京大学大学院理学系研究科 客員共同研究員として併任していた。終了後は該社に戻り、現在は該社技術開発本部研究戦略センター連携推進部のシニアエキスパートである。該社は 2022~2023 年度の A-STEP 産学共同(本格型)「サイバーフィジカルシステムに好適な多点光センサーの開発」でも企業責任者であり磯部と共同研究している。

グループ X の GL であった有田亮太郎は本プロジェクト期間中に東京大学工学系研究科の准教授から教授に昇任するとともに理化学研究所創発物性科学研究センターのチームリーダーとなった。現在は東京大学先端科学技術研究センターの教授である。

2.5 第2章まとめ

本プロジェクトの終了後の追跡をしようとする、大きくナノカーボン材料分野とそのデバイスへの応用分野に分かれる。材料分野のテーマとしてはポスト・ナノカーボン化学の原点に還ってきて、「ナノ空間の精密構造科学」と言うアプローチが進んでいる。窒素や金属のドーピングの影響・効果や分子ベアリングの理解と応用の可能性など新しい機能へと繋がる研究が進んでいる。その中で、数学と化学の関連が、新しい化学構造への数学の応用や、新しい機能予測への数学の応用などを進めている。

デバイスへの応用分野については単層型 OLED と LIB 負極材があつて、OLED は A-STEP で追加検討されたが実用化は企業判断に頼る所まで行っている。LIB 負極材も固体 LIB という大きな構造体の一部品であり今後の技術革新の一部として採用されるかどうかにかかっている。おそらく全体のコスト構造と性能のバランスで決まってくるであろう。

第 3 章 プロジェクト成果の波及と展望

3.1 科学技術や社会・経済への波及と展望

磯部は本プロジェクトでは科学技術面の成果と社会経済へ波及する成果の両方を目指した。結果として前者については多くの分子性物質としてのナノカーボンモデル物質の設計・合成を行い、それらから分子性ナノカーボンの特性を捉えた。後者としては新規縮退 π 集積固体の新規デバイスへの応用として、単層構成 OLED の発光材、新規 LIB 大容量負極材としての応用などを提案、企業で検討が進められた。今後の期待としては、基礎検討としての分子ベアリングの合成や THz 回転周波数の発見から将来の分子機械への応用などが期待されている。

3.1.1 新たな研究領域や研究の潮流の形成

(1) 巨大分子設計と合成法の確立

ナノグラフェンやナノチューブを分子として設計・合成するため、まず 1,3,5-三置換ベンゼン(フェナイン)を出発物質としてそれに日本の誇る各種カップリング反応¹²を駆使して GPF ナノカーボン分子群の合成に成功した。その後ナフタレン、置換ベンゼンなど他の芳香族群を原料にして各種筒状ナノチューブ、ポルクセンなどを設計・合成、続いてナノカーボン分子への炭素水素以外の元素の導入にも成功した。

ナノカーボン研究の流れは、新奇なカーボン化合物の合成技術を競う場になっている。これは過去の各種天然物を合成して、新奇な π 系の合成技術を競った流れの代替である。例えばフェナイン戦略は色々な対称性指向を含めた汎用合成戦略であり次世代有機合成化学としての飛躍に繋がる。

(2) 数学と化学の融合

磯部は有機化学と数学を組み合わせ、分子の構造に関する問題を解明することを目指して、筒状ナノカーボンやカーボンナノチューブの合成に機械学習を利用している。また、「超分子錯体」の研究では、分子間平衡(会合比の決定)の議論に統計学を応用、会合した分子の比を求める新しい方法を見いだすなど、昔のジョブプロットを否定し、最終的にファントホッフ・プロットの有効性を示すところまで到達するなど数学的アプローチを広く応用している。数学を応用した外挿論による新規性の設計は駆動力の「発見」に負う所が大きく、探索型研究となり将来の具体的方向性を示すのは難しい。

3.1.2 分子レベルからのナノカーボンの理解

ナノカーボンの科学は「発見された」混合物であるグラファイトやナノチューブを出発点として研究されてきた。一方、磯部らのアプローチはこれまでの研究結果をもとに、設計・

合成した「合成した」分子性物質をベースに進められてきた。その性質や特徴についても分子構造と対比して理解・発展が進んでいる。「発見された」ナノカーボンで得られた興味深い特徴や特長についても分子面から解明し、改良改善が進められる。上記2章で明らかにされ、本プロジェクトで解明された発現機構や基本的物性の内容からみて、今後のナノカーボン研究に貢献しそうな項目は以下の通りである。

①合成ナノカーボンの特性

光物性測定や、単結晶X線構造解析による電子密度分布解析を通し、その π 電子系に由来する物性やその発現機構を解明できた。またCPNV解析によりナノメートルサイズの分子の幾何学的特徴を視覚的に示すことが出来ている。

②ハイブリッドナノカーボンにおけるテラヘルツ領域での超高速分子回転の発見

sp^2 炭素と sp^3 炭素の組み合わせのハイブリッドナノカーボンを、組成・構造が明確な分子性物質として登場させ、その基本的物性を探った。アダマンタンを筒状分子の中に閉じ込め分子ベアリングを組み立てたところ、内部分子が超高速回転しており、高温で「慣性回転」により「テラヘルツ回転周波数」領域に至った。これは、分子機械の固体内回転として、回転周波数の史上最高値であった。テラヘルツ周波数は、さまざまな分野での新技術・新科学として注目されているが、この領域の超高速回転が、固体のなかの分子回転で実現できることを明示したことで、さまざまなテラヘルツ分子材料の設計・合成への期待が高まる。

③層状分子結晶

グラフェンの研究から、三方平面原子の共有結合によるネットワーク構造が、ユニークな特性を持つ層状原子2次元結晶をもたらすことを示した。層状分子結晶は、2次元材料の元素や構造を多様化するが、分子の構造の多様性や分子間相互作用の弱さから、必然的に一回限りの個別設計になってしまうが、この成果により層状分子結晶を組み立て設計するための汎用性の高い方法を提供することができる。

④超分子錯体会合現象

機能性への展開として固体内での分子運動の評価が進んでいる。特に二層型カーボンナノチューブやフェナインポルクセンに取り込まれるクロロホルムのような超分子錯体の会合現象の正確な理解と今後の展開が期待される。炭素の層状構造を二層に重ねる際には、ずれた重ね合わせ「不整合組み合わせ」と、そこから生まれる大きな繰り返し模様(モアレ)から超伝導などの新しい性質をもたらすことも見いだされている。カーボンナノチューブの部分構造をもったナノカーボン分子を、大小二種類の筒状分子として設計・合成し、この二つの筒状分子を混ぜたところ、自発的に二層型カーボンナノチューブ分子が組み上がった。一義的に構造が決まった「分子性物質」としてはじめて「モアレ」を登場させた例である。大きな発見は、二層型カーボンナノチューブ分子の組み上げの際、特定の組み合わせ構造が好まれて生成する「選択性」があったことで、右巻きと左

巻きの異なるらせんをもつ組み合わせのみが得られた。二層型カーボンナノチューブ分子では、層間での電子的な相互作用があることが見いだされており、モアレによる物性制御が可能となることが示唆されている。

3.1.3 社会経済への波及と展望

(1) エレクトロニクス分野への応用

本プロジェクトでは、リン光材をドープした OLED で、薄膜有機発光デバイス単層構成により発光内部量子効率 100%を実現できることを発見した。ナノカーボンモデル分子を端緒とした大環状芳香族分子を用いた新材料による発見である。さらに、この大環状芳香族分子 5Me-[5]CMP の場合、ジプロモトルエンの環状化反応による単段階合成をも実現し、合成化学的にも優れた設計であることを実証した。本プロジェクトのグループ C はコニカミノルタ株式会社の研究者が GL を務め同社のメンバーも多数参画した。同社は発光材としての有機 EL に注力して 2017 年パイオニアと合弁会社コニカミノルタパイオニア OLED 株式会社を設立して車載照明の開発に注力したが、2019 年、合弁を解消、関連事業はコニカミノルタ OLED 株式会社に移管された。該社は今後「光るスマートプリンティング」分野に注力、高付加価値印刷による事業拡大を目指す、としている。また同時に光センサーへの応用も進めている。実用化は道半ばであるが、発光材料としての技術的発展が期待される。

(2) エネルギー分野への応用

充電可能なリチウムイオン電池 (LIB) は、充電電池の中でも最大の電気容量を誇るが、今後さらなる大容量化が欠かせない。こうした背景から、LIB の基本材料の研究は、世界中のさまざまな分野の科学者・技術者がしのぎを削る一大分野である。

その中で特に注目されているのが負電極材料で、これは長い間、黒鉛(グラファイト)の独壇場であった。最近ではグラフェンやカーボンナノチューブが新しい炭素材料として登場し、負電極炭素材料の電気容量を 2 倍から 3 倍にまで大容量化できる可能性が示されたため、一躍注目されている。しかしながら、ナノカーบอนは、いろいろな構造体の混合物であるために、大容量化の原理・指針を解明できていない。それが、ナノカーボン負電極の再現性の高い大容量化や、さらなる大容量化を実現するための妨げとなっており、その研究は「トライ&エラー」による手探りで進めざるを得なかった。磯部らは、新しい負電極材料として構造が明確で合成された「孔あきグラフェン分子 (CNAP)」を適用し、この大環状有機分子がリチウムイオン電池の大容量電極材料となることを発見した。新しい「負電極分子材料」が誕生した。また、この研究では、通常の電池で用いられる液体電解質ではなく固体電解質が使用され、次世代電池として期待の高い全固体電池を視野に入れた電極開発が進んでいる。こ

の CNAP はありふれた分子であるナフタレンからつくられた。それを環状に連ねるだけで、大容量負電極材料に変換できることを示した。

(3) 生物化学分野への応用の期待

磯部はナノカーボン研究の初期にフラーレン誘導体の分子設計から組織化構造構築や、遺伝子導入フラーレンなどを研究、動物への遺伝子導入機能を目指した⁷²。現状を尋ねたが、「初期のテーマ設定にはやや無理があったかも知れない。 π の存在や形などとニーズとの相関など、スコープがなかった。」との意見であった。ただ現状のように生物医療系へ大きな予算が投下されつづけられるのであれば結びつける研究は続くであろう。国全体として方向性を決める時期ではないかとの意見だった。ただ磯部には以前の「 π 電子豊富分子の生体内化学」の研究⁷³があり、最近の CNT の優れたキラル光学特性を示すキラル筒状分子の話題などをみるとこの分野への拡大の可能性も覗わせる。また、2.3.1(3)で示した「超分子錯体の会合比の決定」の新しい解法は生体内反応の理解や医薬品の開発など、生命科学分野や医薬品開発の現場などで活用される知見をもたらす基盤として期待される。

3.2 アウトリーチ活動

3.2.1 国際シンポジウム (CURO- π) の設立・開催

磯部は 2014 年京都で京都大学山子茂教授、カナダ G. Bodwell 教授と共に「湾曲有機 π 分子・化合物 (CURO- π) の合成と応用 (International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials)」という国際シンポジウムを設立・開催した。これが第 1 回となり、その後、2016 年(米・オレゴン州)、2018 年(英・オックスフォード)、2022 年(中・北京)、2023 年(チェコ・プラハ)と継続している。

2023 年の CURO- π ⁵ の講演者を表 3-1 に示した。広く世界に広がっていてこの新しい学問領域の将来の進展が期待される。

表 3-1 CURO- π ⁵ Speakers

Role	Name	Nation	Affiliation
Keynote Lectures	R. Naaman	Israel	Weizmann Institute of Science
	C. Nuckolls	USA	Columbia University
Invited Lectures	J. Crassous	France	Université de Rennes
	B. Esser	Germany	Ulm University
	M. Fuchter	UK	Imperial College London
	H. Isobe	Japan	The University of Tokyo

⁷² E. Nakamura, H. Isobe, "In vitro and in vivo gene delivery with tailor-designed aminofullerenes", *Chem. Rec.* 10, 260 (2010).

⁷³ 磯部寛之: 「 π 電子豊富分子の生体内化学」研究成果報告書 (<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PLANNED-20108015/20108015seika.pdf>)

Role	Name	Nation	Affiliation
	P. Jelínek	Czech Republic	Czech Academy of Sciences
	M. Mayor	Switzerland	University of Basel
Contributed Lectures	H. Anderson	UK	University of Oxford
	A. G. Campaña	Spain	University of Granada
	L. Gan	PRC	Peking University
	O. Gidron	Israel	The Hebrew University of Jerusalem
	M. Kotora	Czech Republic	Charles University
	A. Mateo-Alonso	Spain	Donostia-San Sebastián
	A. Nowak-Król	Germany	University of Würzburg
	M. A. Petrukhina	USA	University at Albany
	M. Pittelkow	Denmark	University of Copenhagen
	M. Rickhaus	Switzerland	University of Zurich
	H. Sakurai	Japan	Osaka University
	M. Solà	Spain	University of Girona
	T. Šolomek	Switzerland	University of Bern
	M. Stuparu	Singapore	Nanyang Technological University
Y-T. Wu	Taiwan	National Cheng Kung University	

3.2.2 最近の講演活動など

- ・2020年 SANSWIN 研究設備総合カタログ vol.6「SATISFACTORY」で、ERATO で使用した磯部 研実験室設備が紹介された。
- ・2020年東京大学未来社会協創推進本部「d3 イニシアティブ登録プロジェクト」に、「多機能性芳香族炭化水素分子を鍵とした高効率単層有機発光デバイスの開発」で参画した。
- ・2022年日本化学会年会のハイライト講演に選出され、記者会見で「実験計画法と機械学習の組み合わせ：化学反応最適化法の新展開」と題してハイライトプレゼンテーションを行った。
- ・2024年全国科学部連合第1回化学分科会にて、加盟中高生科学系部活に所属する中高生を対象に「ナノサイズのベアリング：フラインマンさんの見た夢」を講演した。
- ・2024年9月に米国コロンビア大学のギルバート・ストークレクチャーで「フェナインナノカーボン分子の科学」について講演した。

3.3 第3章のまとめ

本プロジェクトはポスト・ナノカーบอนを、設計・合成したナノカーボン分子からナノカーบอนを解明していくというアプローチであった。本プロジェクト終了後も磯部は分子の

範囲を広げ、自在に設計、合成し、かつその機能を解明していった。研究の主体は探索研究型アプローチであった。

プロジェクト期間中の成果としてデバイス関係への応用の提案もあり、特に有機 EL への適用は期待されたが現状では実用化までは至っていない。もう一つ、リチウムイオン電池の負極材の可能性も提案されたが、電池全体の一部であり、実用化には到達していない。共に基盤技術としては今後の可能性は秘めている。

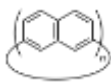
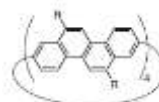

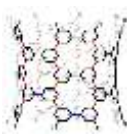
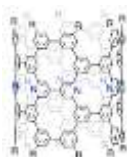
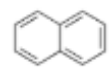
磯部には「美しい分子の合成を目指す」という価値観があり、その面ではナノカーボン分子の設計・合成は多くの美しい分子を生み出し、それに伴う新しい機能から新しい分子を発想するという好循環を生み出している。

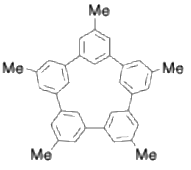
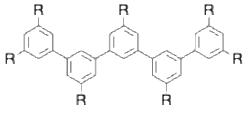


【略号一覧】

略号一覧(用語)

GPF	Geodesic Phenine Framework	ジェオデシックフェナインフレームワーク
OLED	Organic Light-Emitting Device	有機EL素子(電流を流すと発光する有機物質素子)
LIB	Lithium Ion Battery	リチウムイオン電池
CNT	Carbon nanotube	カーボンナノチューブ
キラリ指数	chirality(キラリティ：螺旋度)	カーボンナノチューブの構造を理解する上で、重要な螺旋度指数(≒巻き方) 2つの数字の組み合わせ (n, m) (3種類：アームチェア型、ジグザグ型、キラリ型)

略号一覧(化学物質名)

GPF	Geodesic Phenine Framework	フェナインを用いて合成した巨大ナノカーボン分子	
[n]CNAP	[n]cyclo-2,7-naphthylene	シクロナフチレン	
CBH	cyclobis[4]helicene	シクロビスヘリセン	二つのヘリセンからなる環状共役分子
[4]CC	[4]cyclochrysenylene	シクロクリセニレン	
[4]CA	[4]cycloanthanthrenylene	シクロアントラントレニレン	
pNT	phenine nanotube	フェナインナノチューブ	
NpNT	nitrogen-doped phenine nanotube	窒素ドーピングフェナインナノチューブ	
	phenine	フェナイン	平面三角形構造を有する1,3,5-三置換ベンゼン
	naphthalene	ナフタレン	

5Me- [5]CMP	methylated [5]cyclo- <i>meta</i> -phenylene		
[5]LOMP	[5]linear oligo- <i>meta</i> -phenylene		
CMP	ベンゼン環がメタ位で環状に連なった大環状分子	シクロ-メタ-フェニレン	
	helicene	ヘリセン	複数の芳香環が辺を共有しながららせん状につながった(縮環した)化合物
	adamantane	アダマンタン	
[3]C ^{db} C-R	(9,6)-[3]cyclo-3,11-dibenzochrysenylene	(9,6)-[3]シクロ-3,11-ジベンゾクリセニレン	