

## ERATO「伊丹分子ナノカーボン」プロジェクト

### 追跡調査概要

本プロジェクトはナノカーボンを分子として自在に合成・活用することを目的に、有機合成化学的な手法を駆使して分子ナノカーボンのボトムアップ合成研究を進め、様々な新奇ナノカーボンの合成を目指した。プロジェクト期間中の主な研究成果として、「カーボンナノベルト」、「オールベンゼンカタナン」、および「オールベンゼンノット」の合成、単層カーボンナノチューブ(CNT)の合成と構造決定の確立や物性評価と有機素子への展開などが挙げられる。

本プロジェクト終了後、科研費特別推進研究や JST 未来社会創造事業の研究助成金を得て、研究成果をさらに展開・発展させている。なお、2024 年度から伊丹は理研で「伊丹分子創造研究室」を発足させた。プロジェクト期間中の論文は 125 報 (TOP10%以内は 51 報)、プロジェクト終了後の発展論文は 52 報 (Top10%以内は 9 報) であり、着実に研究成果を発信している。なお、伊丹はクラリベイト・アナリティクス社の Highly Cited Researchers に 2017 年以來の 5 年連続選出されている。

注目すべき研究成果としては、「ジグザグ型カーボンナノベルト」、「メビウスカーボンナノベルト」、「infinite」といったナノカーボン分子の精密合成、また縮環  $\pi$  拡張 (APEX) 反応を展開し脱芳香族的縮環  $\pi$  拡張 (DAPEX) 反応、含硫黄縮環  $\pi$  拡張 (Thia-APEX) 反応、含ヘテロ縮環  $\pi$  拡張 (Hetero-APEX) 反応の開発と様々なナノグラフェンの合成、さらにカタナン構造の形成によるカーボンナノリングへの他の大環状分子の簡便固定法、アダマンタンの芳香族分子縮環、 dendritic 担体上での重合による難溶性の分子ナノカーボンの合成、分子ナノカーボンのエレクトロニクスへの応用展開などが挙げられる。

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

「伊丹分子ナノカーボン」プロジェクト  
(2013.10～2020.3)

研究総括：伊丹 健一郎

2025 年 2 月

## 目次

要旨 .....	1
プロジェクトの展開状況および波及効果(まとめ図) .....	3
<b>第 1 章 プロジェクトの概要</b> .....	<b>4</b>
1.1 研究期間 .....	4
1.2 プロジェクトのねらい .....	4
1.3 研究体制 .....	4
1.3.1 化学合成グループ .....	5
1.3.2 分子集積グループ .....	5
1.3.3 物理工学グループ .....	5
1.4 プロジェクト終了時点での研究成果 .....	5
1.4.1 新奇分子ナノカーボンの開発 .....	5
1.4.2 ナノカーボンの精密構造解析と特性の評価 .....	7
1.4.3 分子ナノカーボンの機能開拓 .....	10
<b>第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況</b> .....	<b>12</b>
2.1 追跡調査について .....	12
2.1.1 調査方法 .....	12
2.2 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ .....	13
2.2.1 競争的研究資金の獲得状況 .....	13
2.2.2 論文の発表状況 .....	14
2.2.3 特許の出願・公開・登録状況 .....	14
2.2.4 受賞状況 .....	15
2.2.5 スタートアップの設立状況 .....	15
2.3 プロジェクト終了後の発展状況 .....	15
2.3.1 ナノカーボンの分子科学・ナノカーボンの精密合成 .....	15
2.3.2 未踏ナノカーボン分子の合成 .....	21
2.3.3 溶解性問題に対する検討 .....	25
2.3.4 新規合成手法の開発 .....	27
2.3.5 ナノカーボンの応用展開 .....	33
2.4 プロジェクト参加研究者の活動状況 .....	36
2.4.1 八木 亜樹子(名古屋大学准教授) .....	36
2.4.2 瀬川 泰知(分子科学研究所生命・錯体分子科学研究領域准教授) .....	36
2.4.3 坂本 裕俊(京都大学高等研究院特定講師) .....	36
2.4.4 宮内 雄平(京都大学エネルギー理工学研究所特任准教授) .....	36
2.5 第 2 章まとめ .....	37

第 3 章 プロジェクト成果の波及と展望.....	38
3.1 科学技術や社会・経済への波及と展望.....	38
3.1.1 新規な理論や概念の提唱.....	38
3.1.2 新たな研究領域や研究の潮流の形成.....	38
3.1.3 国際共同研究.....	38
3.1.4 社会への貢献.....	38
3.2 波及のまとめと展望.....	38
3.2.1 新合成方法の開発.....	39
3.2.2 ナノカーボンの構造物性マッピング.....	39
3.2.3 新奇ダイヤモンドイドへの展開.....	39
3.2.4 実用化に向けての研究.....	39

## 要旨

本調査報告書は、戦略的創造研究推進事業の「伊丹分子ナノカーボン」プロジェクト(2013年10月～2020年3月、以後、本プロジェクトと記載)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。

本プロジェクトは、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」の下、ナノカーボンを分子として自在に合成・活用することを目的に、有機合成化学的な手法を駆使し、分子ナノカーボンのボトムアップ合成研究を進め、様々な新奇ナノカーボンの合成を目指した。

第1章では、本プロジェクトの概要を、プロジェクトのねらい、研究体制、およびプロジェクト終了時点での研究成果等からまとめた。

本プロジェクトでは、「化学合成グループ」、「分子集積グループ」、「物理工学グループ」の3研究グループが設置、運営され、相互に連携しながら研究が進められた。

プロジェクト研究期間中、「カーボンナノベルト」、「オールベンゼンカテナン」、および「オールベンゼンノット」の世界初の合成を達成した。また、単一架橋・長尺単層カーボンナノチューブ(CNT)の合成法、単層CNTの効率的な構造決定法が確立され、従来法と比較して圧倒的にすばやく、構造が明確に定まった単層CNTを提供することが可能となった。この技術を基盤とした「単一架橋単層CNTの励起子熱光物性の評価」および「単層CNTの機械特性の幾何構造依存性の評価」を行った。

第2章では、本プロジェクト終了後から現在に至る状況を、競争的研究資金の獲得状況や論文の発表状況等の基礎データ、プロジェクト終了後の発展状況、プロジェクト参加研究者の活動状況からまとめた。

本プロジェクト終了後、「ジグザグ型カーボンナノベルト」、「メビウスカーボンナノベルト」、「infinitenene」といった未踏ナノカーボン分子の合成を世界で初めて達成した。有機合成法については、本プロジェクトで開発された縮環 $\pi$ 拡張(APEX)反応を展開し、脱芳香族的縮環 $\pi$ 拡張(DAPEX)反応、含硫黄縮環 $\pi$ 拡張(Thia-APEX)反応、含ヘテロ縮環 $\pi$ 拡張(Hetero-APEX)反応を開発した。特に脱芳香族的縮環 $\pi$ 拡張(DAPEX)反応を用いることによって、これまで未開発だった様々なナノグラフェンにアクセスすることが可能となった。

有機合成の本質的課題である溶解性問題に対しては、カテナン構造を形成することで、共有結合を介することなくカーボンナノリングに対し他の大環状分子を簡便に固定化させる手法、アダマンタンを芳香族分子に縮環させる手法、 dendroliマー状の構造を有する担体を新たに設計し、その上で重合反応を行う手法を開発し、難溶性の分子ナノカーボンの合成をより促進することができた。

第3章では、プロジェクト成果の科学技術や社会・経済への波及と展望をまとめた。

エレクトロニクス分野の応用面では「オール炭素エレクトロニクス材料」という概念の下、東ソー株式会社(以後、東ソーと記載)との共同研究で、ヘテロ原子や置換基を一切用いずに、有機 EL の正孔輸送材料として機能する炭化水素系正孔輸送材料を発見している。伊丹は 2024 年に国立研究開発法人理化学研究所(以後、理研と記載)に移籍し新研究室を立ち上げるにあたって、研究方針として、分子ナノカーボン科学の発展とともに、それをを用いたバイオ、エレクトロニクスへの応用面にも展開しようとしている。

プロジェクトの展開状況および波及効果(まとめ図)

戦略目標 プロジェクトのねらい	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																																					
<p><b>目的・目標</b></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</p> <p>プロジェクトのねらい： 未踏・新奇なナノカーボンを構造的に純粋な分子として設計・合成するとともに、それらを基盤として圧倒的に優れた機能性材料を創成することを目指す。 化学的手法と物理的手法の融合によるナノカーボンの精密合成に加え、分子配列・配向制御、構造・機能解明、デバイス・バイオ応用が一体となった異分野融合研究を推進することで、「分子ナノカーボン科学」という新分野の確立と日本発のカーボン・イノベーションの創出を目指す。</p> <p>応用分野： ①機能性材料 ②エレクトロニクス ③バイオテクノロジー ④医薬業</p>	<p><b>研究体制</b></p> <p>研究総括 伊丹 健一郎 名古屋大学 トランスフォーメティブ生命分子研究所 拠点長・教授</p> <p>グループ</p> <p>・化学合成G リーダー：瀬川 泰知 名古屋大学 物質科学国際研究センター 助教</p> <p>目的： 分子ナノカーボンの設計と化学合成 触媒を駆使した革新的分子連結法の開発</p> <p>・分子集積G リーダー：坂本 裕俊 信州大学 エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点 助教</p> <p>目的： 分子ナノカーボンからなる機能性集合体の構築 均一ナノ空間に基づく機能の開発</p> <p>・物理工学G リーダー：宮内 雄平 京都大学 エネルギー理工学研究所 特任准教授</p> <p>目的： ナノカーボンの分子科学的物性計測 分子ナノカーボンの物理化学的超精密構造制御法の開発</p>	<p><b>研究成果のまとめ</b></p> <p>論文投稿</p> <table border="1"> <tr> <th>①成果論文数</th> <th>②発展論文数</th> </tr> <tr> <td>125 (51)</td> <td>52 (9)</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"> <tr> <th></th> <th>期間中</th> <th>終了後</th> </tr> <tr> <td>出願</td> <td>国内 11 海外 5</td> <td>11 7</td> </tr> <tr> <td>登録</td> <td>国内 2 海外 0</td> <td>0 0</td> </tr> </table> <p>受賞</p> <table border="1"> <tr> <th>賞の名称</th> <th>受賞年</th> </tr> <tr> <td>Highly Cited Researchers, Clarivate Analytics</td> <td>2017 2018 2019 2020 2021</td> </tr> <tr> <td>Netherlands Scholar Award for Supramolecular Chemistry</td> <td>2018</td> </tr> <tr> <td>The Guthikonda Lecturer</td> <td>2018</td> </tr> <tr> <td>日本化学会 学術賞</td> <td>2018</td> </tr> <tr> <td>読売テクノ・フォーラム ゴールド・メダル賞</td> <td>2017</td> </tr> <tr> <td>ICI Distinguished Lecturer</td> <td>2017</td> </tr> <tr> <td>第70回中日文化賞</td> <td>2017</td> </tr> <tr> <td>永瀬賞</td> <td>2016</td> </tr> </table>	①成果論文数	②発展論文数	125 (51)	52 (9)		期間中	終了後	出願	国内 11 海外 5	11 7	登録	国内 2 海外 0	0 0	賞の名称	受賞年	Highly Cited Researchers, Clarivate Analytics	2017 2018 2019 2020 2021	Netherlands Scholar Award for Supramolecular Chemistry	2018	The Guthikonda Lecturer	2018	日本化学会 学術賞	2018	読売テクノ・フォーラム ゴールド・メダル賞	2017	ICI Distinguished Lecturer	2017	第70回中日文化賞	2017	永瀬賞	2016	<p><b>科学技術的および社会・経済的な波及効果</b></p> <p>ナノカーボンの分子科学・ナノカーボンの精密合成 ・カーボンナノベルトの合成 ・ジグザグ型カーボンナノベルトの合成 ・オールベンゼンカテナンの合成 ・オールベンゼンノットの合成 ・[6]MCPFPの合成</p> <p>未踏ナノカーボン分子についての研究 ・メビウスカーボンナノベルト ・infiniteの合成 ・新奇ダイヤモンドイドの合成 ・多様性志向のテンプレートからのナノグラフェン合成</p> <p>新規合成方法の開発・溶解性問題への検討 ・APEX法 ・Hetero-APEX法 ・脱芳香族的縮環π 拡張反応(DAPEX) ・反復環状π 伸長反応(APEX) ・メカノケミカルによる合成法 ・アダマンタン縮環芳香族分子による溶解性向上 ・カテナン構造によるカーボンナノリングに大環状分子を固定化させる手法の開発 ・デンドリマー担体を用いた「主鎖むき出し」の芳香族ポリマーの合成</p> <p>生物応用 ・核酸輸送ナノカーボン分子の発見</p> <p>エレクトロニクス材料 ・ナノグラフェンを用いた正孔輸送材料の開発</p> <p>新規分子の試薬化による研究のすそ野の拡大 ・カーボンナノベルト(東京化成工業) ・[6]MCPFP(東京化成工業) ・NanoPapillon(キシダ化学、田岡化学工業)</p> <p>赤字は、プロジェクト終了時点の研究成果</p> <p>研究の展開</p> <table border="1"> <tr> <th>機関</th> <th>事業</th> </tr> <tr> <td>科研費</td> <td>特別推進研究 未踏分子ナノカーボンの創製 2019年4月～2022年3月</td> </tr> </table>		機関	事業	科研費	特別推進研究 未踏分子ナノカーボンの創製 2019年4月～2022年3月	<p>今後予想される展開</p> <p>sp<sup>3</sup>構造の分子ナノカーボンの開発 ・新奇ダイヤモンドイドの展開</p> <p>ナノグラフェンライブラリの構築 ・ナノカーボンの構造物性マッピングとの連携</p> <p>ナノカーボン・クリック化学の確立 ・簡単かつ短時間で複数の化合物を結合させることのできるシンプルな化学反応の開発</p> <p>分子ナノカーボンに対する創業プラットフォームを活用した計算科学での創薬スクリーニング</p> <p>オール炭素エレクトロニクス材料の展開</p>	<p>今後想定される波及効果</p> <p>分子ナノカーボンマテリアル科学の創成</p> <p>分子ナノカーボンバイオロジーの創成</p> <p>標準物質としてのオール炭素エレクトロニクス材料の確立</p>
①成果論文数	②発展論文数																																								
125 (51)	52 (9)																																								
	期間中	終了後																																							
出願	国内 11 海外 5	11 7																																							
登録	国内 2 海外 0	0 0																																							
賞の名称	受賞年																																								
Highly Cited Researchers, Clarivate Analytics	2017 2018 2019 2020 2021																																								
Netherlands Scholar Award for Supramolecular Chemistry	2018																																								
The Guthikonda Lecturer	2018																																								
日本化学会 学術賞	2018																																								
読売テクノ・フォーラム ゴールド・メダル賞	2017																																								
ICI Distinguished Lecturer	2017																																								
第70回中日文化賞	2017																																								
永瀬賞	2016																																								
機関	事業																																								
科研費	特別推進研究 未踏分子ナノカーボンの創製 2019年4月～2022年3月																																								

## 第 1 章 プロジェクトの概要

本プロジェクト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 月である。但し、最後の 1 年(2019 年 4 月～2020 年 3 月)は特別重点期間として継続された。

### 1.2 プロジェクトのねらい

ナノメートルサイズの炭素物質(ナノカーボン)は、1990 年代から次世代材料として脚光を浴び続けてきたが、CNT やグラフェンなどのナノカーボンは単一の分子として分離・精製することが困難であり、「構造的に純粋な分子」として取り扱えていないという現実があるため、ナノカーボン科学は様々な構造をもつ分子の「混合物」としてのサイエンスに留まっていた。

このような背景の下、本プロジェクトでは、未踏・新奇なナノカーボンを構造的に純粋な分子として設計・合成するとともに、それらを基盤として優れた機能性材料を創成し、それらの応用展開まで図ることにより、「分子ナノカーボン科学」という新分野の確立と、イノベーションの創出を目指した。

具体的には、次の 3 つのテーマに取り組んだ。第 1 のテーマとして、構造が明確に定まった CNT、さらには新奇な 3 次元湾曲ナノカーボンの精密合成法を開発するとともに、その応用展開を図った。一例として、化学合成により構築した分子ナノカーボンをテンプレートとして化学気相成長法などの手法を用い精密成長させ、巨大な分子ナノカーボンを得ることを目指した。また、第 4 のナノカーボンと位置づけられる 3 次元湾曲ナノカーボンを太陽電池、ユニバーサル有機エレクトロニクス材料、バイオイメーキングに応用することも行った。第 2 のテーマとして、走査型プローブ顕微鏡、単一ナノ構造近接場分光イメージング、単一光子計数技術ならびに X 線結晶構造解析を駆使した単一ナノカーボンの構造・物性解析を行い、ナノカーボンの構造・物性やナノカーボン間の相互作用を明らかにした。第 3 のテーマとして、ナノカーボン分子の集合体や単結晶のユニークな特徴を活かした新しい吸着・磁性・光学マテリアルの創出に取り組んだ。

これらの研究を通じて、ナノカーボンを単一の分子として理解して活用するとともに、炭素材料の潜在能力を引き出す新たな標準を構築し、画期的な分子ナノカーボンマテリアルの創製により、産業界にも貢献することを目指した。

### 1.3 研究体制

本プロジェクトでは表 1-1 に示すように、3 研究グループを設置し、相互に連携しながら研究を進めた。

### 1.3.1 化学合成グループ

「分子ナノカーボンの設計と化学合成」と「触媒を駆使した革新的分子連結法の開発」を目的とした。

### 1.3.2 分子集積グループ

「分子ナノカーボンからなる機能性集合体の構築」と「均一ナノ空間に基づく機能の開発」を目的とした。

### 1.3.3 物理工学グループ

「ナノカーボンの分子科学的物性計測」と「分子ナノカーボンの物理化学的超精密構造制御法の開発」を目的とした。

表 1-1 研究グループと人員および実施場所(2019年3月時点)

グループ名	化学合成グループ	分子集積グループ	物理工学グループ	ヘッドクォーター
実施場所	名古屋大学野依記念物質科学研究館4階、高等総合研究館地下1階			
リーダー	瀬川 泰知	坂本 裕俊	宮内 雄平	研究総括補佐 瀬川 泰知 研究推進主任 佐藤 収 三浦 亜季 研究推進員 石田 由美 野口 貴代 植山 唯
サブリーダー	1名	0名	1名	
研究員	4名	1名	1名	
技術員	3名	1名	2名	
研究補助員	0名	0名	0名	
計	9名	3名	5名	
総計	23名			

## 1.4 プロジェクト終了時点での研究成果

主要な研究成果について概略は以下の通りである。

### 1.4.1 新奇分子ナノカーボンの開発

ナノカーボンを分子として自在に合成・活用することを目的に、有機合成化学的な手法を駆使した。

分子ナノカーボンのボトムアップ合成研究を進め、様々な新奇ナノカーボンの合成を達成した。中でも、「カーボンナノベルト(CNB)」、「オールベンゼンカテナン」、および「オールベンゼンノット」の世界初の合成が、特筆すべき成果として挙げられる。

#### (1) CNB の合成

CNB はベンゼン環が縮環してできた筒状構造の有機分子である。1954年に理論化学者によって提唱されて以降、世界中で合成が挑戦されてきたが、ベルト状構造がもつ大きなひずみのために非常に合成が困難であり、有効な合成法はこれまで存在しなかった。本プロジェ

クトでは、大きなひずみを乗り越える新たな合成法によって、CNB の合成に世界で初めて成功した<sup>1</sup>。X 線結晶構造解析によって、CNB が美しい筒状分子であり、(6, 6)CNT を輪切りにした構造をもつことを明らかにした。さらに、様々なサイズの CNB の合成に成功<sup>2</sup>し、サイズにより分子の性質が変化することを明らかにした(図 1-1)。

CNB は、試薬会社とライセンス契約締結後、2018 年 3 月より市販化されている<sup>3</sup>。

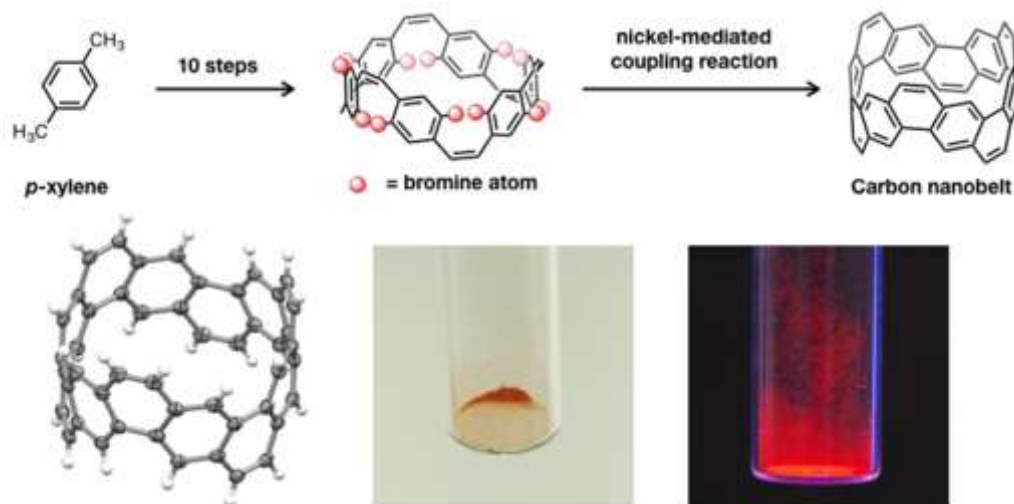


図 1-1 CNB の合成<sup>4</sup>

## (2) 「オールベンゼンカテナン」、「オールベンゼンノット」の合成

これまでに合成された分子ナノカーボンには、ベンゼンが連なったオールベンゼンリングなど、幾何学的に単純な構造であった。理論化学的に予測されている複雑な幾何学構造をもつ未踏のナノカーボンを合成するには、分子ナノカーボンにトポロジーを付与する新しい合成法が必須となる。本プロジェクトでは、ケイ素原子を用いる新たな方法によって、結び目(ノット)や絡み目(カテナン)をもつ分子ナノカーボンを合成することに成功した<sup>5</sup>(図 1-2)。合成した「オールベンゼンカテナン」と「オールベンゼンノット」は X 線結晶構造解析によって構造が確認され、それぞれの幾何学構造に由来する特異な光物性や動的挙動をもつことが明らかになった。本研究成果は、複雑な幾何学構造をもつ新たなナノカーボン材料の開発に道をひらく画期的な成果といえる。

<sup>1</sup> Povie G.; Segawa Y.; Nishihara T.; Miyauchi Y.; Itami K. “Synthesis of a carbon nanobelt”, Science 2017, 356, 172-175

<sup>2</sup> Povie G.; Segawa Y.; Nishihara T.; Miyauchi Y.; Itami K. “Synthesis and Size-Dependent Properties of [12], [16], and [24]Carbon Nanobelts”, Journal of the American Chemical Society 2018, 140, 10054-10059

<sup>3</sup> <https://www.tcichemicals.com/JP/ja/support-download/tcicemail/application/178-28>

<sup>4</sup> [https://www.jst.go.jp/erato/research\\_area/completed/jpmjer1302.html](https://www.jst.go.jp/erato/research_area/completed/jpmjer1302.html) (JST ERATO ホームページ)

<sup>5</sup> Segawa Y.; Kuwayama M.; Hijikata Y.; Fushimi M.; Nishihara T.; Pirillo J.; Shirasaki J.; Kubota N.; Itami K. “Topological molecular nanocarbons: All-benzene catenane and trefoil knot”, Science 2017, 356, 172 2019, 365, 272-276

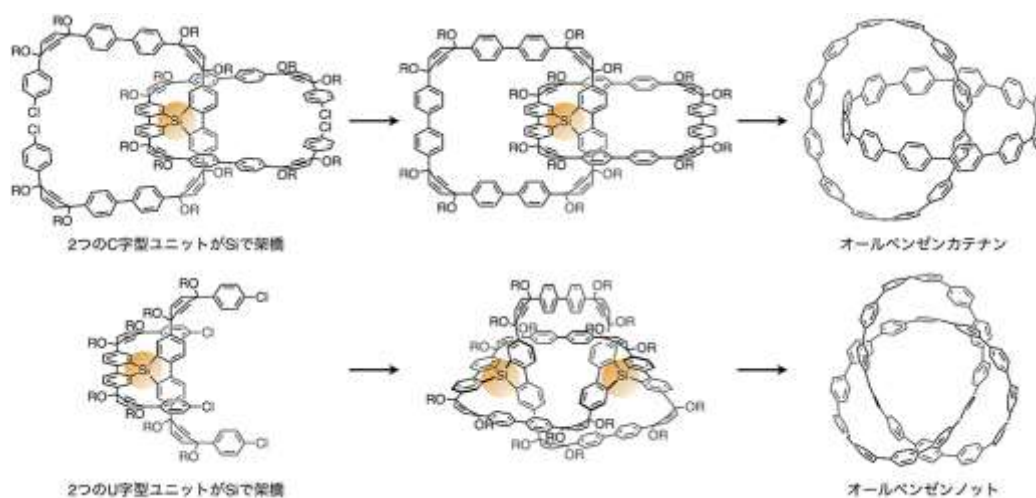


図 1-2 「オールベンゼンカタナン」、「オールベンゼンノット」の合成<sup>4</sup>

### (3) ナノグラフェン分子の精密合成

事前官能基化を経ずに小さな芳香環から、より大きな縮環芳香環を1段階で構築するまったく新しい合成概念「縮環 $\pi$ 拡張(APEX: Annulative  $\pi$ (pi)-Extension)」を提唱し、種々の新触媒を開発した。これら新しく開発したパラジウム触媒を用いた一連の縮環 $\pi$ 拡張(APEX)反応によって、様々な大きさ・構造のナノグラフェンを効率的かつ精密に合成できることを実証した<sup>6</sup>(図 1-3)。



図 1-3 縮環 $\pi$ 拡張(APEX)反応によるナノグラフェンの合成<sup>7</sup>

#### 1.4.2 ナノカーボンの精密構造解析と特性の評価

本プロジェクトにおいて、単一架橋・長尺単層CNTの合成法および、単層CNTの効率的な構造決定法が確立され、従来法と比較して圧倒的にすばやく、構造が明確に定まった単層

<sup>6</sup> Ozaki K.; Kawasumi K.; Shibata M.; Ito H.; Itami K. "One-shot K-region-selective annulative  $\pi$ -extension for nanographene synthesis and functionalization" Nature Communications 2015, 6, 6251

<sup>7</sup> 「伊丹分子ナノカーボンプロジェクト」研究終了報告書

CNT を提供することが可能となった。この技術を基盤とした特筆すべき成果として、「単一架橋単層 CNT の励起子熱光物性の評価」および「単層 CNT の機械特性の幾何構造依存性の評価」が挙げられる。

### (1) 単一架橋単層 CNT の励起子熱光物性の評価

物質の熱放射現象は革新的な熱エネルギー利用技術の実現に繋がるため、今日までに、様々な物質系の熱放射の研究が盛んに行われてきた。しかし、CNT に代表される「1次元物質」と呼ばれる電子の動ける方向が1方向に制限された極限的な物質系に関しては、その固有の特性を保ったまま 1000°Cを超えるような高温に加熱することが技術的に難しく、基本的な熱放射特性が未だに明らかにされていなかった。本プロジェクトで、1本のCNTの熱放射だけを観測可能な独自の実験システムを開発し、半導体特性を示すCNTを高温に加熱すると、励起子効果と呼ばれる量子力学的効果によって熱が近赤外域の極めて狭い波長範囲の光だけに変換されることを明らかにした<sup>8</sup>(図 1-4)。この現象は一般のバルク物質系には見られない特殊なものであり、熱放射制御技術に応用することで、熱を光に変換して高効率に発電する革新技術の実現にもつながりうると期待される。

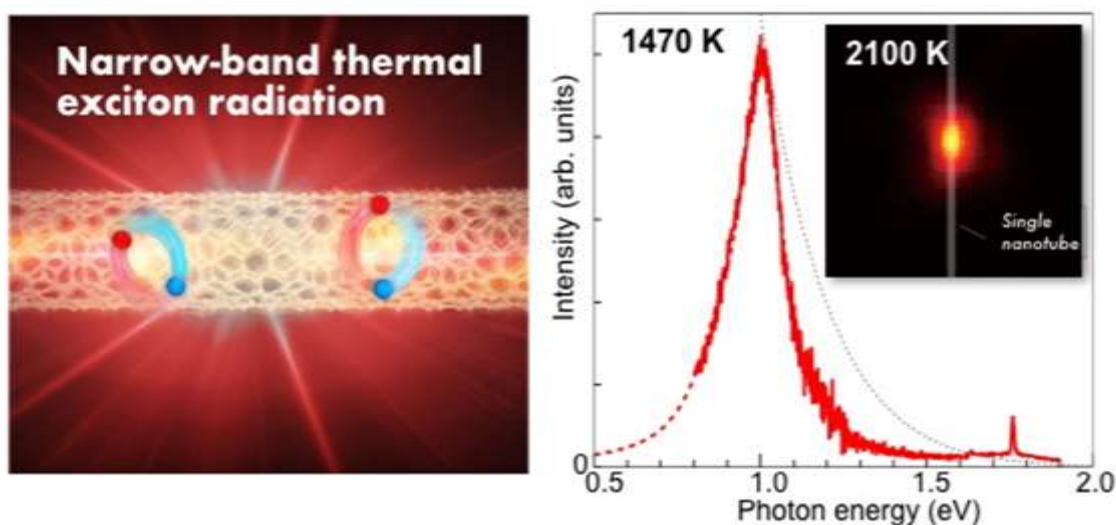


図 1-4 単一架橋単層 CNT の励起子熱放射<sup>4</sup>

### (2) 単層 CNT の機械特性の幾何構造依存性の評価

CNT は軽くて丈夫な物質であり、構造材料物質として期待されているが、引張強度が試料ごとに大きくばらついており、どのようなCNTの強度が高いのかについては、不明であった。本プロジェクトで、幾何構造を決定した単層CNTの引張強度の直接測定に世界で初

<sup>8</sup> Nishihara T.; Takakura A.; Miyauchi Y.; Itami K. “Ultra-narrow-band near-infrared thermal exciton radiation in intrinsic one-dimensional semiconductors” Nature Communications 2018, 9, 3144

めて成功し、直径が小さい近アームチェア型の CNT が高い引張強度をもつことを示した<sup>9</sup> (図 1-5)。さらに実験結果の解析から、幾何構造と引張強度に強い相関があることが分かり、その関係式を見出した<sup>10</sup>。

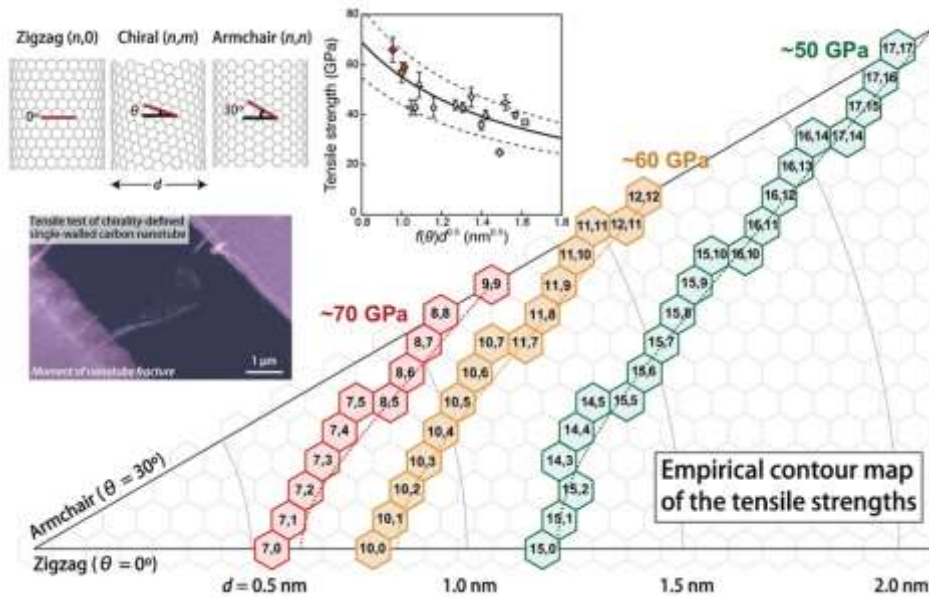
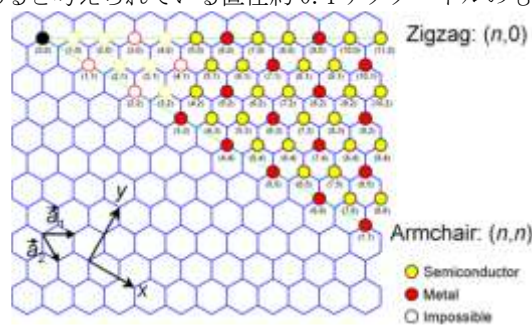


図 1-5 単層 CNT の機械特性の幾何構造依存性<sup>4</sup>

<sup>9</sup> Takakura A.; Beppu K.; Nishihara T.; Fukui A.; Kozeki T.; Namazu T.; Miyauchi Y.; Itami K. “Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures” Nature Communications 2019, 10, 3040

<sup>10</sup> 下図は CNT の性質を決めるカイラリティ (Chirality: 螺旋度) を示している。CNT は青色で示した六角形格子でできたグラフェンシートを丸めることでできるため、たとえば一枚の紙を縦から巻いた場合、横から巻いた場合、斜めから巻いた場合でそれぞれできあがった CNT の性質が変わる。図で、(0,0) と書かれた格子点をどこも重ねて巻くかで CNT は半導体になったり金属になったりする。たとえば (0,0) と (9,0) を重ねるように巻いた場合は金属的な性質をもつ CNT ができる。(0,0) と (9,1) を重ねて巻いた場合は半導体的な性質をもつ CNT が作製される。特に (0,0) と (n,0) で巻いた CNT をジグザグ型、(n,n) と巻いた CNT をアームチェア型と呼ぶ。現在までに発見されている CNT の中で最も直径の小さなものは、カイラリティが (5,0)、(4,2)、(3,3) であると考えられている直径約 0.4 ナノメートルのものである。



<https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/se/old/research/CNT.htm>

### 1.4.3 分子ナノカーボンの機能開拓

#### (1) カーボンナノリングを用いた刺激応答性材料の開発

電圧や光などの刺激に応答して性質が変化する刺激応答性機能物質は、記録素子や人工筋肉など、多岐にわたる応用が期待されているが、刺激応答性と機能性の両方の発現を合理的にコントロールすることが難しく、こうした材料の合成は容易でなかった。そこで、刺激応答性を示す分子が「ナノ空間」をもち、その空間内に機能性分子を効率的に並べることができれば、刺激応答性と機能性の両方を発現させることができると考えた。検討の結果、カーボンナノリング・シクロパラフェニレンの細孔内にヨウ素が規則的に配列した複合体を合成することに成功した。この複合体に電気刺激を加えると、細孔内のヨウ素分子が連結し、電子伝導性および白色発光を発現することを見出した<sup>11</sup>(図 1-6)。

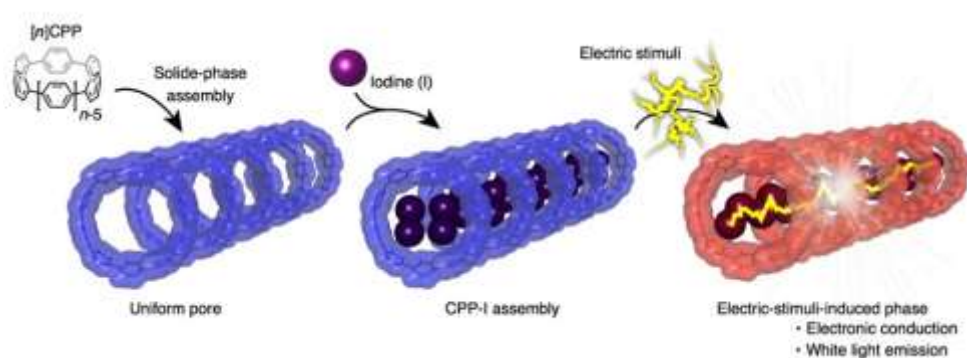


図 1-6 カーボンナノリングを用いた刺激応答性材料<sup>4</sup>

#### (2) 3次元ワープドナノグラフェンの合成と応用

高度に湾曲した多環芳香族炭化水素である「ワープドナノグラフェン」は、鞍状に大きく湾曲した3次元構造をもち、有機溶媒によく溶け、緑色の蛍光を発することから、既存のナノカーボンとは異なる応用が期待されている。本プロジェクトでは、湾曲ナノグラフェンの系統的合成法の開発や物性解明研究を進め、その過程の中で、水に溶ける性質を付与した「水溶性湾曲ナノグラフェン」の合成およびケミカルバイオロジーへの応用に成功した。水溶性湾曲ナノグラフェンはヒト培養細胞に取り込まれ、リソソームという細胞小器官に蓄積する。さらに、ここにレーザー光を照射すると、光刺激を受けた細胞だけが死滅する現象が起きることを発見した<sup>12</sup>(図 1-7)。

<sup>11</sup> Ozaki N.; Sakamoto H.; Nishihara T.; Fujimori T.; Hijikata Y.; Kimura R.; Irle S.; Itami K. "Electrically Activated Conductivity and White Light Emission of a Hydrocarbon Nanoring-Iodine Assembly" *Angewandte Chemie - International Edition* 2017, 56, 11196-11202

<sup>12</sup> Lin H.-A.; Sato Y.; Segawa Y.; Nishihara T.; Sugimoto N.; Scott L. T.; Higashiyama T.; Itami K. "A Water-Soluble Warped Nanographene: Synthesis and Applications for Photoinduced Cell Death" *Angewandte Chemie - International Edition* 2018, 57, 2874-2878

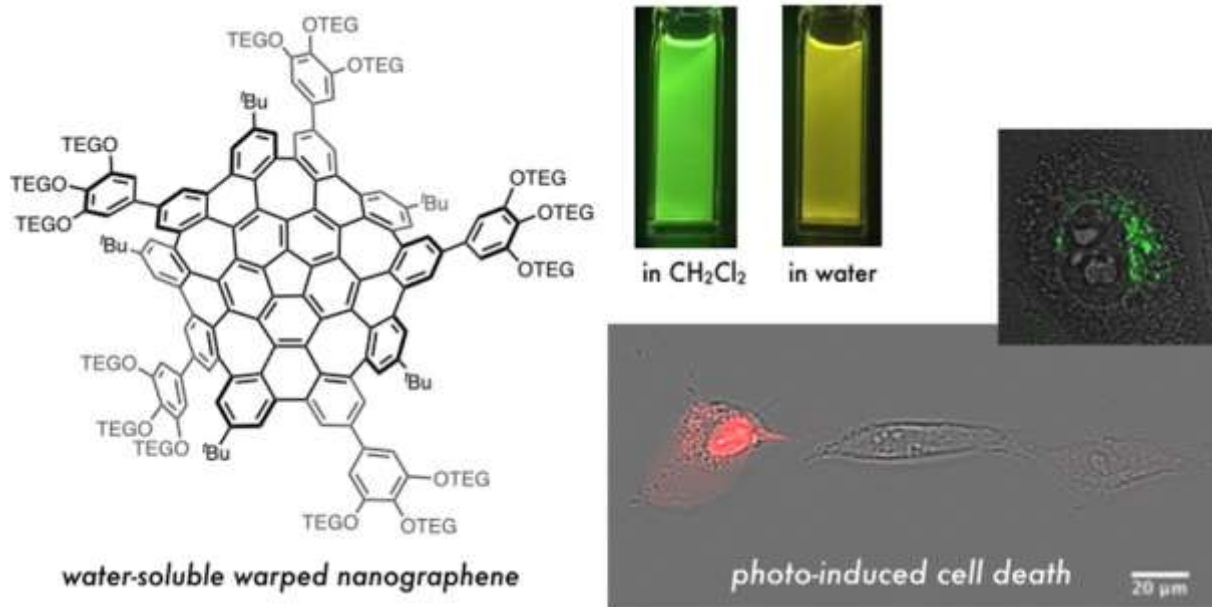


図 1-7 3次元ワープドナノグラフェンの合成と応用<sup>4</sup>

## 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 サイトおよび 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、研究総括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2021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を合わせて、本プロジェクト終了後の論文とした。

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)<sup>13</sup>、および Journal の指標となる CiteScore<sup>14</sup>についても収集した。

<sup>13</sup> 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。

<sup>14</sup> 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。

### 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、研究総括およ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および、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について確認し、実施した。

## 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

本プロジェクト期間中から現在までの伊丹の競争的研究資金の獲得状況をまとめた。調査の範囲は、本人が研究代表者であり、かつ総額が1千万円以上の資金に限定した。プロジェクト参加研究者については、別途参加研究者の動向の項で触れる。

伊丹は、本プロジェクトの研究成果をさらに発展させる目的で、独立行政法人日本学術振興会(以後、JSPS と記載)科学研究費助成事業(以後、科研費と記載)特別推進研究「未踏分子ナノカーボンの創製」(2019~2021年度)、科研費特別研究員奨励費「多環芳香族化合物の領域選択的な縮環 $\pi$ 拡張反応の開発」(2019~2021年度)、JST 未来社会創造事業「分子ナノカーボン育種による必須脂肪酸増産」(2020~2021年度)の競争的研究資金を得ている。しかし、「グラフェンナノリボン」の合成に関する内容に関して、元大学院生による複数の研究不正が確認され、伊丹は研究不正には関わっていないが当該論文の責任著者であり不正行為のあった研究に係る論文等の責任を負う著者として認定された。このため、2022年3月から JST および JSPS からの競争的研究資金は得られていない。

## 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<sup>15</sup>の論文数を表 2-1 に示す。

成果論文数は 125 報であり、TOP10%はそのうち 51 報である。一方、発展論文数 52 報のうち 9 報が TOP10%である。

Clarivate Analytics 社が世界中で引用された回数の多い論文の著者(高被引用論文著者)を研究分野ごとに選出した Clarivate Analytics の Highly Cited Researchers<sup>16</sup>を、2017、2018、2019、2020、2021 年に連続して受賞していることは、伊丹の論文の影響力の高さを表している。

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
125	52	0	0	0	0	3	1	51	9	71	42

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

### (1)本プロジェクト研究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 125 報であるが、その中で 51 報が FWCI TOP10%の論文となっている。特に、Science に掲載された CNB の合成に関する論文は FWCI Percentile が 0.50%であり、被引用数も 371 に達している。

### (2)本プロジェクト研究成果の発展、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 52 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、9 報が FWCI TOP10%の論文となっている。特に、Nature Synthesis に掲載されたメビウス CNB の合成に関する論文は FWCI Percentile が 0.83%であり、被引用数も 50 に達している。

## 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。特許第 6516272 号「カーボンナノベルト及びその製造方法」が登録されている。

<sup>15</sup> 出版年別の FWCI が世界全体の上位 X%に含まれる文献数/率。0.01%は、0.01%以内に含まれる論文の数を示し、0.1%は、0.01%より大きく、0.1%以内のものを示す。

<sup>16</sup> Highly Cited Researchers(高被引用論文著者)とは、Clarivate Analytics 社が、過去 10 年以上の論文の引用データを元に分析し「世界的に最も影響力のある研究者」として選出する。

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 <sup>17</sup>	国内	海外
プロジェクト期間中	11	5	2	0
プロジェクト終了後	11	7	0	0
合計	22	12	2	0

検索日：2024年8月27日

更新日：2024年11月26日

## 2.2.4 受賞状況

伊丹の主な受賞実績として、Highly Cited Researchers を、2017、2018、2019、2020、2021年に連続して受賞している。

また、2014年度日本学術振興会賞、2015年度アメリカ化学会賞、2016年度永瀬賞、2017年度読売テクノ・フォーラム ゴールド・メダル賞等多数受賞している。

## 2.2.5 スタートアップの設立状況

なし。

## 2.3 プロジェクト終了後の発展状況

本プロジェクト終了後、科研費特別推進研究「未踏分子ナノカーボンの創製」（2019年度～2021年度）において、ナノカーボンの分子科学・ナノグラフェンの精密合成を目指した研究に非常に大きな進展が見られた。研究終了後もこの研究は継続されており、ナノカーボンの分子科学の創製に向けて進展が見られる。以下ナノカーボンの分子科学という観点からプロジェクト終了後の発展状況を「未踏分子ナノカーボンの創製」の研究成果、および発表された論文を中心に概説する。

### 2.3.1 ナノカーボンの分子科学・ナノカーボンの精密合成

本プロジェクトで掲げられた CNT の精密合成という目標については、本プロジェクトにおいて(CNB)の合成に成功し、精密合成の可能性を世に示すことができた。このことによつて、CNBの研究に多くの有機合成化学者が参加し、様々なCNBが合成された。伊丹もその中でCNTの精密合成に繋がるジグザグ型CNB、メチレン炭素で架橋されたナノベルト[6]MCP、cyclotetracosipicene、パーフルオロシクロパラフェニレン(PFCPP)を下記のように合成し、この分野の研究を牽引した。

#### (1) ジグザグ型 CNB の合成

カーボンナノチューブの精密合成のためには、CNBの合成が重要であり、本プロジェクトで達成することができた(図 1-1)。この(6,6)CNBの合成のあとは、様々なCNBの合成がさ

<sup>17</sup> 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。

れている<sup>18</sup>(図 2-1)。その中で本プロジェクトでは、同様の手法で(8,8)CNB および(12,12)CNBを合成した。本プロジェクト終了後、さらに3種類のCNB(アームチェア型、キラル型、ジグザグ型)の中で、最も合成が難しいとされているジグザグ型CNB((18,0)CNB)の合成、単離、構造解析を行った。合成は、酸素架橋部位の還元的芳香族化とDiels-Alder反応を繰り返すことで達成した<sup>19</sup>(図 2-2)。3種類のCNB<sup>20</sup>の合成戦略が揃ったことで、CNTの精密合成に向けて大きく前進した。

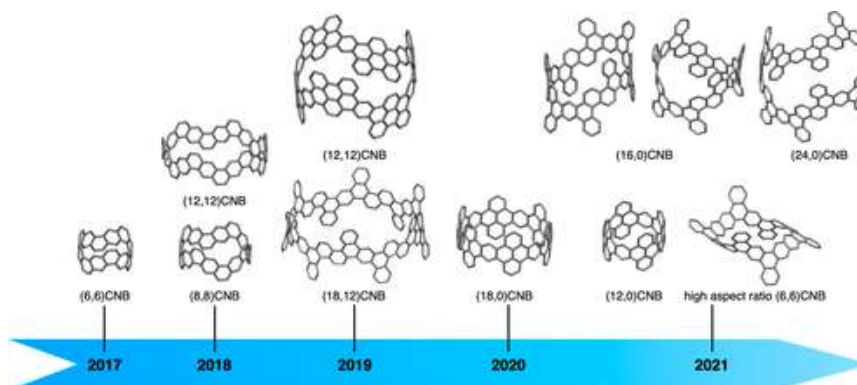


図 2-1 CNB の合成の変遷<sup>18</sup>

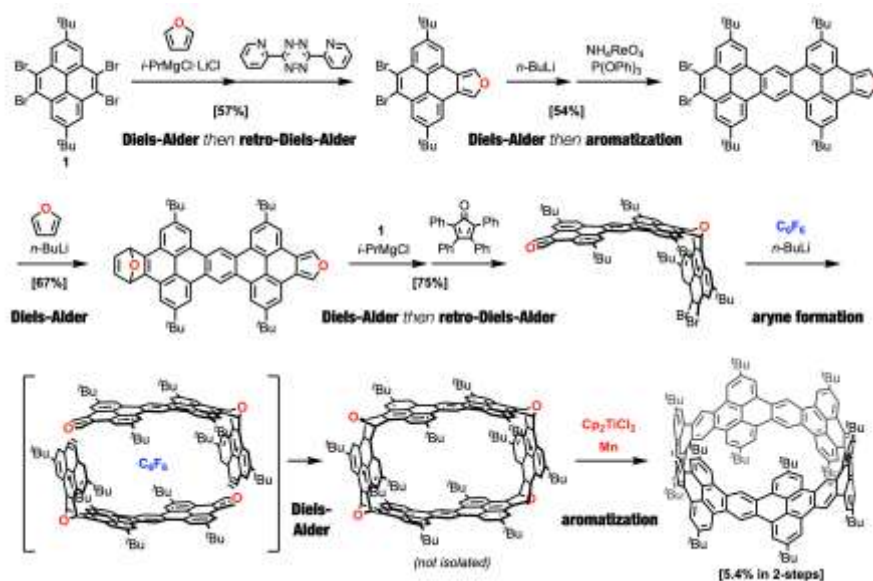


図 2-2 ジグザグ型CNB((18,0)CNB)の合成<sup>21</sup>

<sup>18</sup> Imoto D.; Yagi A.; Itami K. “Carbon Nanobelts: Brief History and Perspective” Precision Chemistry 2023, 1, 516-523

<sup>19</sup> Cheung K. Y.; Watanabe K.; Segawa Y.; Itami K. “Synthesis of a zigzag carbon nanobelt” Nature Chemistry 2021, 13, 255-259

<sup>20</sup> CNB は、CNT カイラル指数(n, m)によって、アームチェア型(n = m)、キラル型(n > m > 0)、ジグザグ型(m = 0)に分類される。

<sup>21</sup> 伊丹先生提供

## (2) メチレン炭素で架橋されたナノベルト[6]MCPP の合成

シクロパラフェニレン(CPP)は、ベンゼン環がパラ位に繋がった大環状  $\pi$  共役炭化水素である。ピラー[6]アレーンの変換により、6 個のベンゼン環およびメチレン炭素からなるメチレン架橋[6]CPP([6]MCPP)の合成に成功し<sup>22</sup>、東京化成工業株式会社にて市販化した<sup>23</sup>。[6]MCPP は 5 員環構造をもつメチレン炭素で架橋されたナノベルトであり、[6]CPP に対して大きな歪みを有することや小さな HOMO-LUMO ギャップをもつことを明らかにした。さらに、サイズの異なる 3 種類のメチレン架橋シクロパラフェニレン(MCPP)の合成(図 2-3)に成功し、そのサイズ依存的性質を明らかにした<sup>24</sup>。

[6]MCPP においては CH 結合が超共役になるので、ラジカルカチオンが非常に安定になる(通常は芳香族では難しい)という非常に面白い物性を示す。ベルトに沿って電流が流れることを理論に基づいて確認した<sup>25</sup>。

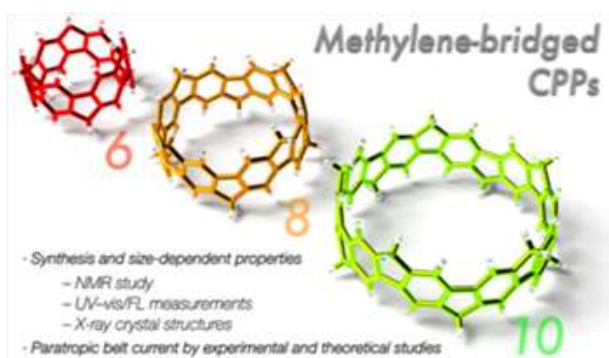


図 2-3 サイズの異なる 3 種類のメチレン架橋シクロパラフェニレン (MCPP)<sup>26</sup>

また、6 個のナフタレン環で構成されるピラーアレーンであるプリズム[6]アレーンを出発物質とし、3 段階の変換を経て[6]MCN の合成に成功した<sup>27</sup>(図 2-4)。理論的・実験的両面での性質評価を行い、[6]MCN は[6]MCPP に比べ小さなひずみエネルギーを有することや高い蛍光量子収率をもつことを明らかにした。[6]MCPP 合成法は他の芳香環をもつメチレンベルト合成にも有用であることが示唆され、今後本手法によって様々なナノベルトが合成されると期待できる。

<sup>22</sup> Li Y.; Segawa Y.; Yagi A.; Itami K. “A Nonalternant Aromatic Belt: Methylene-Bridged [6]Cycloparaphenylene Synthesized from Pillar[6]arene” *Journal of the American Chemical Society* 2020, 142, 12850-12856

<sup>23</sup> <https://www.tcichemicals.com/JP/ja/p/M3419>

<sup>24</sup> Kono H.; Li Y.; Zanasi R.; Monaco G.; Summa F. F.; Scott L. T.; Yagi A.; Itami K. “Methylene-Bridged [6]-, [8]-, and [10]Cycloparaphenylenes: Size-Dependent Properties and Paratropic Belt Currents” *Journal of the American Chemical Society* 2023, 145, 8939-8946

<sup>25</sup> <https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/article-details/6684b8ba5101a2ffa838b7a9>

<sup>26</sup> 伊丹先生提供

<sup>27</sup> Kai N.; Kono H.; Yagi A.; Itami K. “Synthesis and Properties of Methylene-Bridged [6]Cyclo-2,6-naphthylene” *Synlett* 2022, 34, 1433-1436

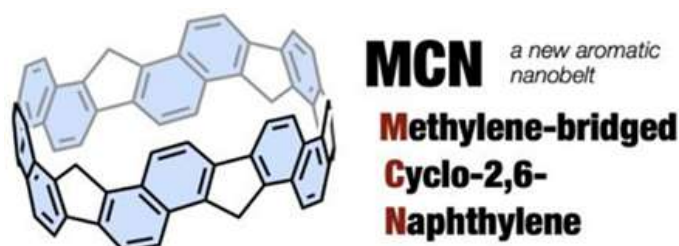


図 2-4 [6]MCN<sup>28</sup>

### (3) 窒素原子を有する芳香族ベルトの合成

パラジウム触媒による 6 回のダブル N アリール化により、(6,6)CNB の前駆体であるシクロ[6]パラフェニレン-Z-エテニレンから 1 段階で 6 つの窒素原子を有する芳香族ベルトを合成した<sup>29</sup>(図 2-5)。X 線結晶構造解析によって N ベルトの C3i 対称構造を明らかにした。6 つの p-メトキシアニリン部分に起因した多段階酸化挙動が見られ、安定したジカチオン種の単離および結晶構造解析に成功した。

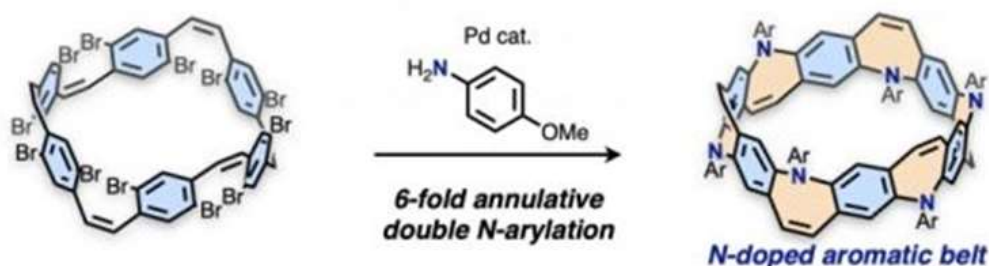


図 2-5 窒素原子を有する芳香族ベルトの合成<sup>29</sup>

### (4) イプチセンの合成

一方、CNB を水平方向に延ばすことにより、2次元の多孔質ナノカーボンシートを構築できると考えられる。これには、CNT の側壁の分子レベルでの機能化が必要になるが、これまで報告されていなかった。ここで、(6,6)CNB に対するアラインやアルキンとのマルチプル付加環化反応によって、これまでに合成された中で最大のイプチセンである cyclotetracosipticene の合成に成功した(図 2-6)。このことによって、水平方向に延ばす CNB の合成戦略が得られ、CNT の精密合成に向けて大きく前進した<sup>30</sup>。

<sup>28</sup> <https://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/publication/6mcnsynlett>

<sup>29</sup> Sato H.; Suizu R.; Kato T.; Yagi A.; Segawa Y.; Awaga K.; Itami K. "N-doped nonalternant aromatic belt via a six-fold annulative double N-arylation" *Chemical Science* 2022

<sup>30</sup> Shudo H.; Kuwayama M.; Segawa Y.; Itami K. "Synthesis of cycloipticenes from carbon nanobelts" *Chemical Science* 2020, 11, 6775-6779

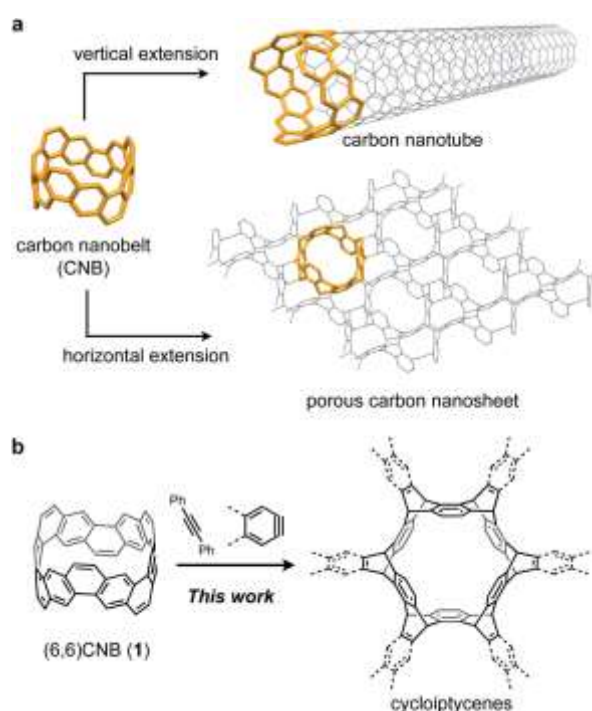


図 2-6 イプチセンの合成<sup>30</sup>

### (5) パーフルオロシクロパラフェニレン (PF CPP) の合成

鋳型分子を繋げて伸長させるためには分子の中に反応点が必要(図 2-7)であるので、CPP の全ての水素原子を他の原子に置き換えた合成を試み、環状パーフルオロアレーンの一種であるペルフルオロシクロパラフェニレン (PF CPP) を、大環状ニッケル錯体を用いることで、貴金属を含まないワンポットで F[n]CPP (n=10, 12, 14, 16) を合成することに成功した<sup>31</sup>。PF[n]CPP (n=10, 12) の分子構造を X 線結晶構造解析により決定し、管状の配列を確認した。F16[8]CPP および F12[6]CPP、さらに F16[8]CPP の誘導体化により、CPP 骨格上に 16 個のピロール環が密に置換された新しいカーボンナノリングを作製した<sup>32</sup>。

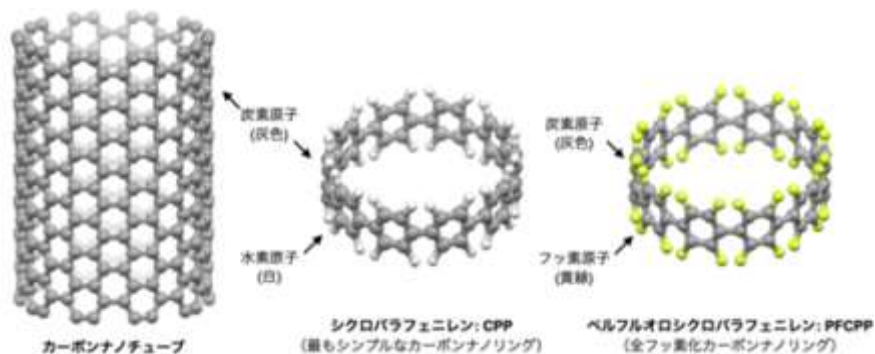


図 2-7 カーボンナノチューブ、CPP、PF CPP の構造<sup>33</sup>

<sup>31</sup> Shudo H.; Kuwayama M.; Shimasaki M.; Nishihara T.; Takeda Y.; Mitoma N.; Kuwabara T.; Yagi A.; Segawa Y.; Itami K. "Perfluorocycloparaphenylenes" *Nature Communications* 2020, 13, 3713

<sup>32</sup> Shudo H.; Kuwayama M.; Segawa Y.; Yagi A.; Itami K. "Half-substituted fluorocycloparaphenylenes with high symmetry: synthesis, properties and derivatization to densely substituted carbon nanorings" *Chemical Communications* 2023, 59, 13494-13497

<sup>33</sup> <https://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/publication/pfcpp>

## (6) 超分子 2 層カーボンナノチューブ(ベルト in リング複合体)の構築

直径の異なる 2 種類の短いカーボンナノチューブ分子(CNB とフッ素化カーボンナノリング)が、溶液中で混ぜるだけで瞬間的に結び付くことを見出した<sup>34</sup>(図 2-8、図 2-9)。また、この会合体は結晶中で一直線上に整列し、超分子 2 層ナノチューブを形成することを明らかにした。

超分子 2 層 CNT は構造が明確に定まった 2 層 CNT を構成する全ての炭素原子を含んでいるため、高い構造均一性と構造回復力をもつ超分子材料としての応用のみならず、2 層 CNT 合成の足掛かりにもなることが期待される。

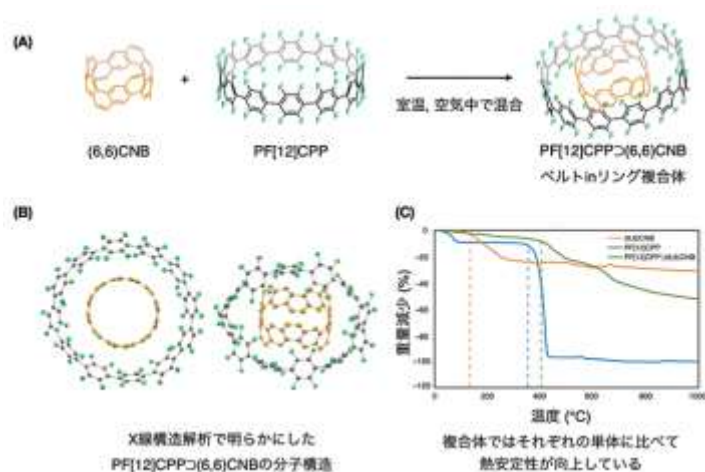


図 2-8 ベルト in リング複合体<sup>34</sup>

- (A) PF[12]CPP $\supset$ (6,6)CNB(ベルト in リング複合体)の合成スキーム。  
 (B) X 線構造解析で明らかにした PF[12]CPP $\supset$ (6,6)CNB の分子構造。  
 (C) (6,6)CNB、PF[12]CPP、および複合体の熱安定性試験。複合体ではそれぞれの単体に比べて分解が始まる温度が上がっており、熱安定性の向上が示唆される。

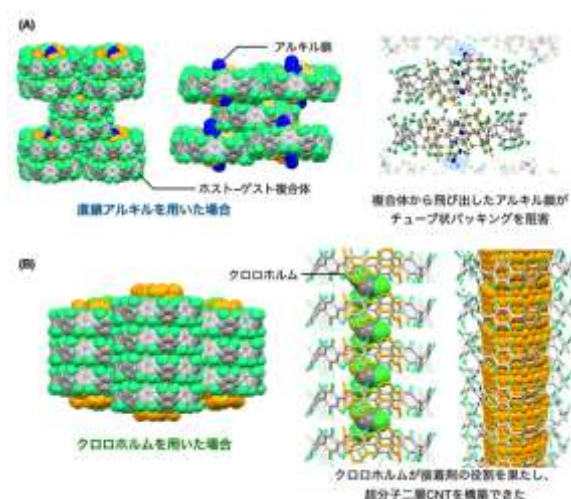


図 2-9 ベルト in リング複合体の結晶構造<sup>34</sup>

- (A) 直鎖アルキルを用いた際の結晶構造。  
 (B) クロロホルムを用いた際の結晶構造。

<sup>34</sup> [https://www.riken.jp/press/2024/20241031\\_4/index.html](https://www.riken.jp/press/2024/20241031_4/index.html)

## 2.3.2 未踏ナノカーボン分子の合成

### (1) 「メビウス CNB」の合成

伊丹は、複雑なトポロジーをもつ分子ナノカーボンである「トポロジカル分子ナノカーボン」を提唱し、本プロジェクトでオールベンゼンカテナン、オールベンゼンノットの合成を行った。プロジェクト終了後、メビウスの輪の形状をもつ分子ナノカーボン「メビウス CNB<sup>35</sup>」の合成を試みた。合成に先立ち、自然科学研究機構計算科学研究センターのスーパーコンピュータを用いた量子化学計算によって、メビウス CNB にかかるひずみエネルギーの定量的解析を行った結果、ベンゼン環 38 個以上が必要であると推定された。市販の有機分子フェナントレンを左右非対称に修飾する手法を新たに開発し、逐次的に炭素鎖を伸ばしていく合成手法を用いて 14 段階の有機合成を経て、ベンゼン環 50 個からなるメビウス CNB の合成に成功した<sup>36</sup>(図 2-10)。類似の手法で、ベンゼン環 30 個からなるメビウス CNB の合成も試みたが、目的物質が得られなかったことから、計算科学による推定がある程度妥当であったことが示唆された。

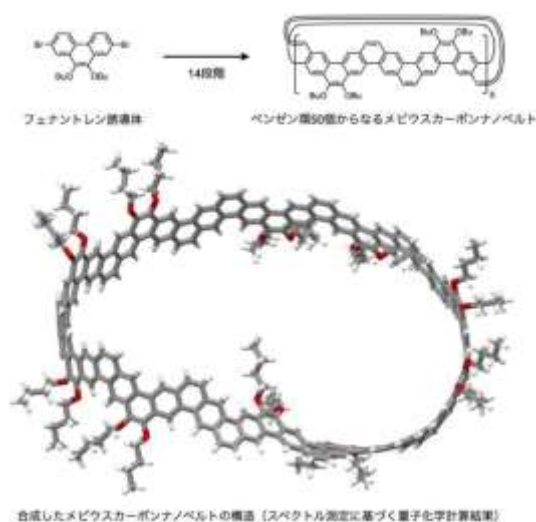
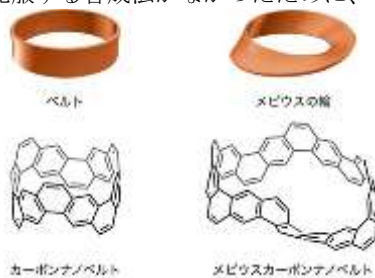


図 2-10 メビウス CNB の合成<sup>37</sup>

<sup>35</sup> メビウスの輪は、帯を半分ひねって環状につないだ形で、裏と表の区別のない特異なトポロジー構造として知られている。この構造をもつ分子ナノカーボンは古くから興味をもたれていたが、環状構造とひねりの両方からなる大きなひずみを克服する合成法がなかったために、これまで報告はなかった。



[https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/upload/20220520\\_itbm.pdf](https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/upload/20220520_itbm.pdf)

<sup>36</sup> Segawa Y.; Watanabe T.; Yamanoue K.; Kuwayama M.; Watanabe K.; Pirillo J.; Hijikata Y.; Itami K. "Synthesis of a Möbius carbon nanobelt" Nature Synthesis 2022, 1, 535-541

<sup>37</sup> [https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/upload/20220520\\_itbm.pdf](https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/upload/20220520_itbm.pdf)

合成したメビウス CNB から、メビウスの輪の形状に由来する特異な性質が観測された。NMR 測定から、メビウス CNB に存在するひねり部分は分子全体をすばやく移動しており、全体として平均化された磁氣的性質が観測され、ベルト状にもかかわらず裏表の区別のない分子であることが確認された。また、メビウスの輪はキラリティをもつことが知られており、メビウス CNB についても、右ひねりと左ひねりを実際に分割しそれぞれの紫外可視吸収の円二色性を確認した。

メビウスナノカーボンの合成は、反響が大きく、有機化学だけでなく、物理学、数学からも興味をもたれ、論文が書かれた。硬い構造をねじったことが衝撃で、その後メビウス型の分子が作られた。シンガポール大学 Wu, Jishan 教授<sup>38</sup>、東京工業大学田中健教授<sup>39</sup>等が報告している。さらにこれらの発展として関連する芳香族ベルトが合成されている。

## (2) infinitene の合成

ケクレン<sup>40</sup>の構造異性体かつ同一トポロジーをもった化合物でありながら、無限形のまったく新しい構造をもった infinitene<sup>41</sup>を合成した<sup>42</sup>(図 2-11)。infinitene は、1970 年代から注目されていたが、作られていなかった。CNB と同様に ACS の molecule of the year(2021 年)に選ばれた。注目を集め、理論研究が進み、理論系の論文が多く出ている。メビウス CNB と同様に構造の特異性に特徴がある。

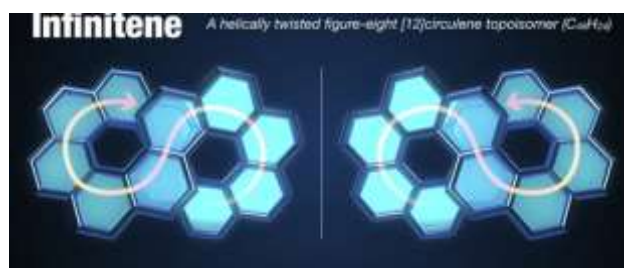


図 2-11 infinitene<sup>43</sup>

<sup>38</sup> Lu, X.; Gopalakrishna, T. Y.; Han, Y.; Ni, Y.; Zou, Y.; Wu, J. "Bowl-Shaped Carbon Nanobelts Showing Size-Dependent Properties and Selective Encapsulation of C70". J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 5934.

<sup>39</sup> <https://www.titech.ac.jp/news/2023/066818>

<sup>40</sup> ケクレン(kekulene)は、多環芳香族炭化水素の一つ。化学式が C<sub>48</sub>H<sub>24</sub> であらわされるサーキュレンである。1978 年に初めて合成され、ベンゼン分子の構造を解明したアウグスト・ケクレの功績を称え名付けられた。



<https://orgchem.web.fc2.com/youki/PAH/PAH.html>

<sup>41</sup> <https://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/publication/infinitene>  
インフィニテン：ねじれた 8 の字形構造をもつケクレンのトポ異性体。

<sup>42</sup> Krzeszewski M.; Ito H.; Itami K. "Infinitene: A Helically Twisted Figure-Eight [12]Circulene Topoisomer" Journal of the American Chemical Society 2022 144, 862-871

<sup>43</sup> <https://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/publication/infinitene>

また、infitene の発展と考えられる拡張カルボヘリセンについては、官能基化フェナントレン単位の  $\pi$  伸長 Wittig 反応と山本縮環反応を逐次使うことにより [2, 1][15]ヘリセンと [2, 1][17]ヘリセンを合成した(図 2-12)。X 線結晶構造、光物性、密度汎関数理論(DFT)計算により、合成された膨張ヘリセンの特異な特性が明らかになった。さらに、広範囲の螺旋内  $\pi$ - $\pi$  相互作用に由来する高い鏡像異性体化障壁により、[2, 1][17]ヘリセンの光学分解能を達成し、原始的な [2, 1][n]ヘリセンコアの鏡像異性体として、円二色性や円偏光ルミネッセンスなどのカイロ光学特性<sup>44</sup>を初めて解明した<sup>45</sup>。

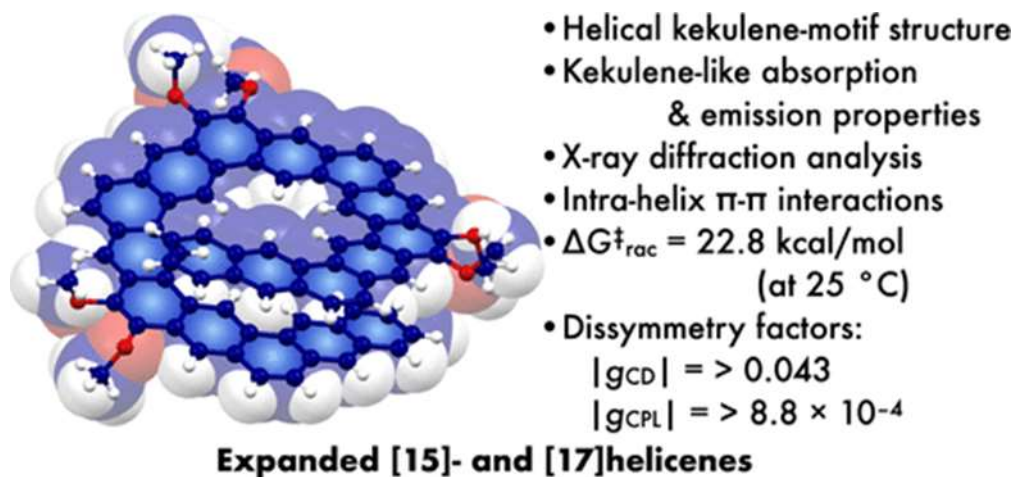


図 2-12 [2, 1][15]ヘリセンと [2, 1][17]ヘリセン<sup>46</sup>

### (3) 多様性指向のテンプレートからのナノグラフェン合成

低分子多環芳香族炭化水素 (PAH) 出発物質からの反復環状  $\pi$  伸長反応によって可能になった、多様性指向のテンプレートからのナノグラフェン合成を行った<sup>47</sup>(図 2-13)。開発された脱芳香族的縮環  $\pi$  拡張 (DAPEX) 反応は、PAH の反応性の低い M 領域での  $\pi$  伸長を可能にし、K 領域およびベイ領域で発生する相補的な縮環  $\pi$  拡張 (APEX) 反応とうまく組み合わせることで、これまで未開発だった様々なナノグラフェンにアクセスすることが可能となった。

<sup>44</sup> 電子円二色性、振動円二色性、円偏光ルミネッセンス (CPL) の光学特性を言う。

<sup>45</sup> Toya M.; Omine T.; Ishiwari F.; Saeki A.; Ito H.; Itami K. “Expanded [2, 1][n]Carbohelicenes with 15- and 17-Benzene Rings” *Journal of the American Chemical Society* 2023, 145, 11553-11565

<sup>46</sup> <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.3c00109>

<sup>47</sup> Matsuoka W.; Ito H.; Sarlah D.; Itami K. “Diversity-oriented synthesis of nanographenes enabled by dearomative annulative  $\pi$ -extension” *Nature Communications* 2021, 12, 3940

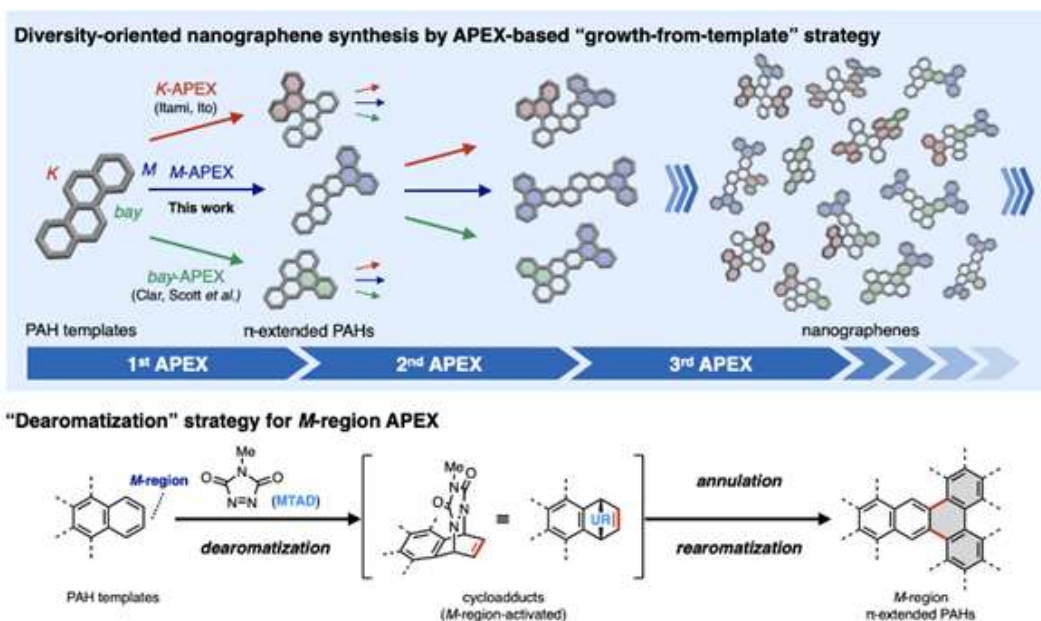


図 2-13 多様性指向のテンプレートからのナノグラフェン合成<sup>47</sup>

#### (4) 新奇ダイヤモンドイド<sup>48</sup>の合成

アダマンタン縮環アレーンに対してロジウムおよび白金の二元金属系ナノ粒子を触媒とした水素化還元反応を行うことで、新奇ダイヤモンドイドの合成に成功した<sup>49</sup>(図 2-14)。その X 線結晶構造解析を行い構造について議論を行ったほか、量子化学計算を用いて生成反応機構を調査した。

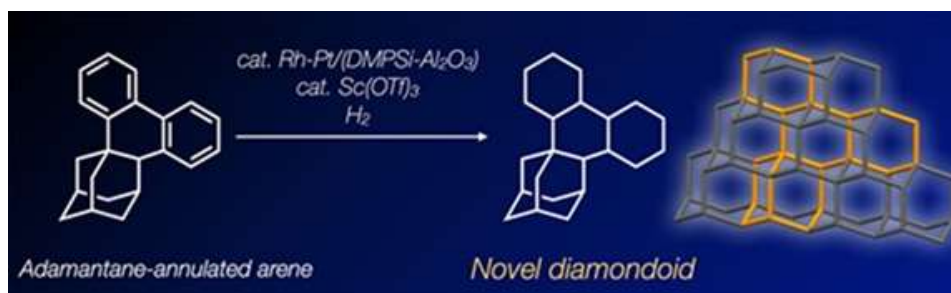


図 2-14 新奇ダイヤモンドイドの合成<sup>49</sup>

<sup>48</sup> ダイヤモンドイドとは、ダイヤモンドの部分骨格であるアダマンタン構造を複数有する分子群の総称であり、ジアママンタン(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>)、トリアマンタン(C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>)、テトラマンタン(C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>)などが知られている。ダイヤモンドイドは物理的、化学的安定性が高く、負の電子親和力を有することから光電子放出材料としての応用が注目されている。一方、これらは主に原油中からの抽出、分離によって供給されており、分子合成的アプローチは十分に開拓されていない。また、既存のダイヤモンドイドに対する官能基化や誘導化は報告されているが、新奇構造をもつダイヤモンドイドの合成はなされてこなかった。

<sup>49</sup> Toyama Y.; Yoshihara T.; Shudo H.; Ito H.; Itami K.; Yagi A. “Synthesis of diamondoids through hydrogenation of adamantane-annulated arenes” Chemistry Letters 2024, 53, upad037

### (5) ワープナノグラフェン(WNG)の3つの異なる還元状態の単離合成

負に湾曲した大きな $\pi$ 面をもつ分子「ワープナノグラフェン(WNG)」の段階的な化学還元により、3つの異なる還元状態を単離することに成功した(図2-15)。セシウムを用いた還元反応条件において、セシウムの当量を調整し、適切なエーテル配位子を共存させることで、WNGのモノアニオン、ジアニオン、トリアニオンをそれぞれ単結晶として得た。中性および各還元段階によってWNGの曲率が微小に変化することをX線結晶構造解析によって確認した。計算化学的解析により、各還元状態の負電荷は分子中央のコラニュレン部位に多く分布していることを明らかにした<sup>50</sup>。

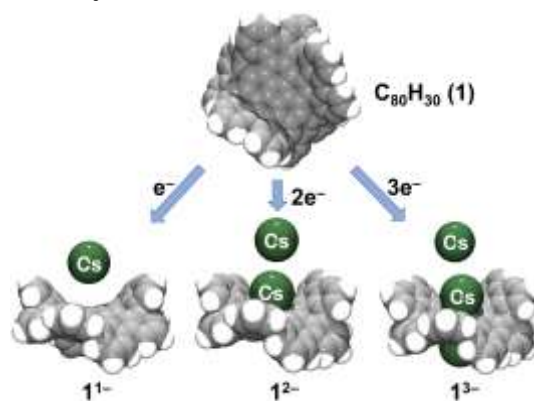


図2-15 ワープナノグラフェン(WNG)の3つの異なる還元状態の単離合成<sup>21</sup>

### 2.3.3 溶解性問題に対する検討

カーボンナノリング等の芳香族化合物、ポリチオフェンやポリパラフェニレンなどの芳香族ポリマーは、溶液中において凝集しやすく溶け難いという性質をもつ。そのため、精密合成や応用展開、また溶解性を付与するための修飾基の導入等によって本来有する性質の評価が阻まれていた。このため、今までにない溶解性問題に対するアプローチを次のように行った。

#### (1) カテナン構造を形成することで、共有結合を介することなくカーボンナノリングに対し他の大環状分子を簡便に固定化させる手法

Active Metal Template (AMT) 法という戦略を用いてカテナン構造を形成することで、共有結合を介することなくカーボンナノリングに対し他の大環状分子を簡便に固定化させる手法を開発した<sup>51</sup>(図2-16)。この手法により、カーボンナノリングの構造を変えずに様々な分子構造をつなぐことができ、カテナン構造を活かして金属イオンと相互作用させることにより、カーボンナノリングの示すリン光の長寿命化にも成功した。

<sup>50</sup> Spisak S. N.; Zhou Z.; Liu S.; Xu Q.; Wei Z.; Kato K.; Segawa Y.; Itami K.; Rogachev A. Y.; Petrukhina M. A. “Stepwise Generation of Mono-, Di-, and Triply-Reduced Warped Nanographenes: Charge-Dependent Aromaticity, Surface Nonequivalence, Swing Distortion, and Metal Binding Sites” *Angewandte Chemie – International Edition* 2021, 60, 25445–25453

<sup>51</sup> Ishibashi H.; Rondelli M.; Shudo H.; Maekawa T.; Ito H.; Mizukami K.; Kimizuka N.; Yagi A.; Itami K. “Noncovalent Modification of Cycloparaphenylene by Catenane Formation Using an Active Metal Template Strategy” *Angewandte Chemie – International Edition* 2023, 62, e202310613

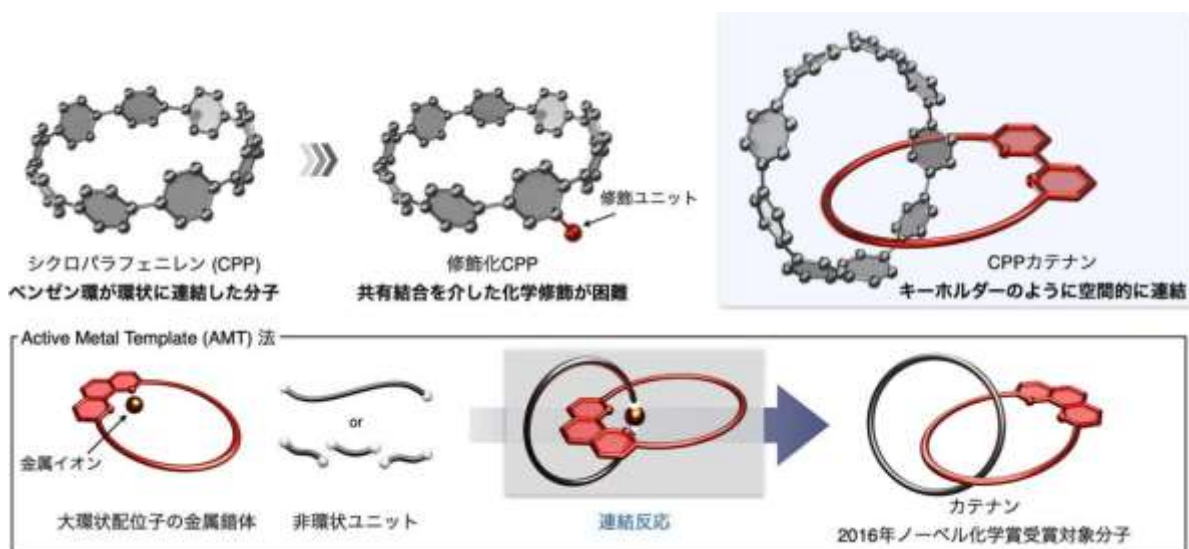


図 2-16 カテナン構造によるカーボンナノリングに大環状分子を固定化させる手法<sup>52</sup>

## (2) アダマンタンを芳香族分子に縮環させる手法

アダマンタンを芳香族分子に縮環させる手法を開発し、30 種類以上のアダマンタン縮環芳香族分子を合成してその構造的特徴や電子的性質を明らかにした<sup>53</sup>(図 2-17)。

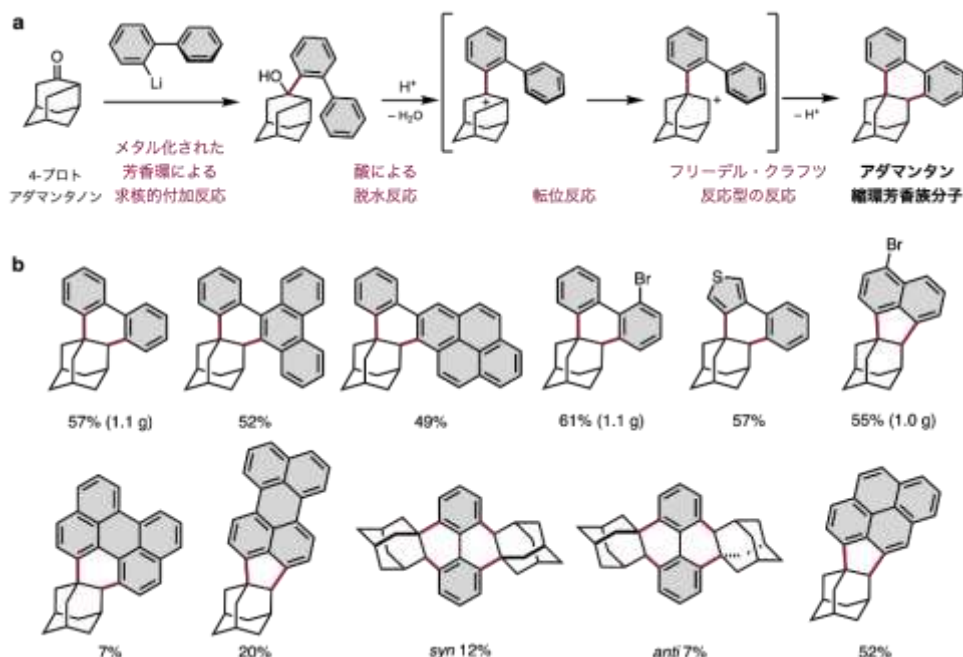


図 2-17 アダマンタンを芳香族分子に縮環させる手法<sup>54</sup>

a: 代表的な反応のスキーム

b: 合成されたアダマンタン縮環芳香族分子(収率)

<sup>52</sup> <https://www.itbm.nagoya-u.ac.jp/ja/research/2023/09/post-62.php>

<sup>53</sup> Yoshihara T.; Shudo H.; Yagi A.; Itami K. "Adamantane Annulation to Arenes: A Strategy for Property Modulation of Aromatic  $\pi$ -Systems" *Journal of the American Chemical Society* 2023, 145, 11754-11763

<sup>54</sup> <https://eetimes.itmedia.co.jp/ee/articles/2305/29/news037.html>

この結果、単体の芳香族分子に比べて、「紫外可視吸収スペクトル」と「蛍光スペクトル」が長波長側に観測された。1つのアダマンタンが密結合することで、芳香族分子の溶解性が飛躍的に向上することが分かった。

さらに、アダマンタン縮環芳香族分子を化学酸化することで、安定したカルボカチオンが得られることを明らかにした。多くのカルボカチオンは室温環境の空気中では不安定となり分解する。これに対し、アダマンタン縮環芳香族分子から得られるカルボカチオンは、室温環境の空気中や溶液状態であっても、分解することなく安定していることが分かった。アダマンタンの炭素-炭素結合とカルボカチオン中心において、超共役が起きたことが安定性につながったとみている。

### (3) 『主鎖むき出し』の芳香族ポリマーの合成

無修飾の芳香族系高分子(「主鎖がむき出し」の芳香族ポリマー)を合成する新たな手法の開発を行った。デンドリマー状の構造を有する担体を新たに設計し、その上で重合反応を行うことによって、最大で17個の芳香環からなる無修飾ポリチオフェンの合成をはじめ、種々のポリアリーレンの合成に成功した。また、シリカゲルやタンパク質などに対し、デンドリマー上からポリアリーレンをトランスファーさせる手法を確立し、難溶性高分子を無機材料や生体材料に結合させる技術の開発にも成功した(図 2-18)。本研究の合成法は、難溶性であっても溶液中での挙動調査や分子変換が可能になることから、芳香族ポリマーの持つ難溶性問題の解決の一つとなると考えられる<sup>55</sup>。



図 2-18 『主鎖むき出し』の芳香族ポリマーの合成<sup>56</sup>

## 2.3.4 新規合成手法の開発

### (1) 縮環 $\pi$ 拡張(APEX)反応の拡張

<sup>55</sup> Fujiki S.; Amaike K.; Yagi A.; Itami K. "Synthesis, properties, and material hybridization of bare aromatic polymers enabled by dendrimer support" Nature Communications 2022, 13, 5358

<sup>56</sup> <https://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/publication/fujikifirstdendrimer>

有機電子材料への応用研究が古くから知られているルブレンを原料に、これまで開発してきた脱芳香族的縮環 $\pi$ 拡張(DAPEX)反応を用いることで、あらたな $\pi$ 拡張ルブレン類を合成することに成功した<sup>57</sup>(図 2-19)。合成した $\pi$ 拡張ルブレン類は、ルブレンと同様な電子構造を有するが、アセン方向への $\pi$ 拡張によって吸収帯・発光帯が大きく長波長側にシフトした。X線結晶構造解析等により、電荷移動に有利な slipped brick-wall 型の結晶配置をとることがわかった。また、ホール輸送性能を調べるために有機電界効果トランジスタを作成したところ、ルブレンと同程度の正孔輸送能をもつことがわかった。

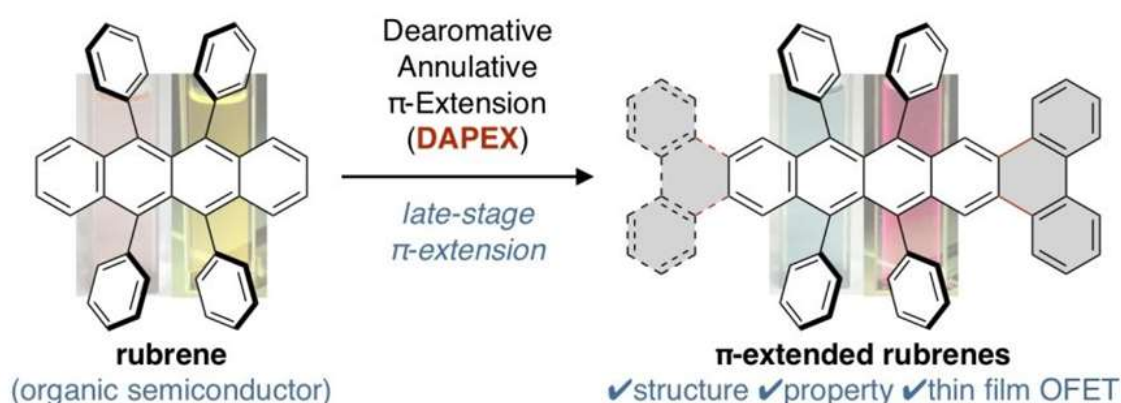


図 2-19  $\pi$  拡張ルブレン類の合成<sup>57</sup>

また、含硫黄多環芳香族化合物であるチオピリリウム骨格を迅速に与える含硫黄縮環 $\pi$ 拡張(Thia-APEX)反応を開発した。オルト位にケトン部位をもち、硫黄原子がイミドイル化されたアレーンチオール類を $\pi$ 拡張剤として新たに合成し、種々の未官能基化芳香族化合物と反応させたところ、一段階で $\pi$ 拡張チオピリリウム塩が得られることがわかった<sup>58</sup>(図 2-20)。本反応で得られる $\pi$ 拡張チオピリリウム塩は他の手法では合成困難な縮環構造をもった新規化合物であり、溶液中において多彩な発色を呈した。また、一部の化合物は近赤外領域に吸収と蛍光を示すなどの興味深い光物性が観測された。

S-ジイミド化 1,2-アレーネジチオールをベンゼン-1,2-ジチオールジカチオンシンコンとして利用することにより、新しいベンゾジチンアームが非官能基化芳香族基質に 1 ステップで融合し、21~87%の収率で $\pi$ 伸長チアントレンが得られた。含硫黄縮環 $\pi$ 拡張(Thia-APEX)反応は、等モル量の芳香族基質と S-ジイミド化 1,2-アレーネジチオールと触媒量のトリフルオロメタンスルホン酸で起こり、新規 $\pi$ 伸長チアントレンの効率的な生成反応と言える。また、合成した $\pi$ 伸長チアントレン類の特異な固相充填構造と光物性を解明した<sup>59</sup>。

<sup>57</sup> Matsuoka W.; Kawahara K.P.; Ito H.; Sarlah D.; Itami K. “ $\pi$ -Extended Rubrenes via Dearomative Annulative  $\pi$ -Extension Reaction” *Journal of the American Chemical Society* 2023, 145, 658-666

<sup>58</sup> Kawahara K.P.; Ito H.; Itami K. “Rapid access to polycyclic thiopyrylium compounds from unfunctionalized aromatics by thia-APEX reaction” *Chemical Communications* 2022, 59, 11571160

<sup>59</sup> Kawahara K.P.; Ito H.; Itami K. “One-step synthesis of polycyclic thianthrenes from unfunctionalized aromatics by thia-APEX reactions” *Organic Chemistry Frontiers* 2023, 10, 1880-1889



図 2-20 含硫黄縮環  $\pi$  拡張 (Thia-APEX) 反応<sup>21</sup>

### (2) 含ヘテロ縮環 $\pi$ 拡張 (Hetero-APEX) 反応

ヘテロ原子を含む多環芳香族化合物(ヘテロ PAC)は、材料科学、ケミカルバイオロジーなど様々な研究分野の発展に貢献する化合物群である。ヘテロ PAC の性質はその芳香環の縮環様式、ヘテロ原子の種類、導入位置などによって多彩に変化するため、自在に様々な骨格のヘテロ PAC を効率的に合成することが不可欠である。適切なヘテロ原子含有  $\pi$  拡張剤や触媒、反応剤を用いて、官能基化されていない芳香族化合物をヘテロ PAC に直接的に変換する反応、いわゆる含ヘテロ縮環  $\pi$  拡張 (Hetero-APEX) 反応を開発した<sup>60</sup>(図 2-21)。



図 2-21 含ヘテロ縮環  $\pi$  拡張 (Hetero-APEX) 反応<sup>21</sup>

### (3) メカノケミカル反応による脱水素環化(通称グラフェン化)

ナノグラフェンを合成する最終工程で必ず必要となる脱水素環化(通称グラフェン化)において、従来の手法の欠点や問題点を解決した新手法を開発した。従来法の欠点は自然発火

<sup>60</sup> Ito H.; Kawahara K.P.; Itami K. "Heteroatom-Embedding Annulative  $\pi$ -Extension (Hetero-APEX) Reactions - An Overview" *Synthesis* (Germany) 2023

性の高いリチウムを用い、アルゴン雰囲気下、加熱有機溶媒中での10時間以上の長時間反応という過酷な条件だったが、新手法では空気中での比較的安全に取り扱い容易なリチウムを用い、有機溶媒をほとんど使わない(従来の250分の1以下)固体状態での迅速合成(反応時間最短5分)が可能となった<sup>61</sup>(図2-22)。新手法は、ボールミルによって、固体反応剤同士を有機溶媒に溶かすことなく機械的に混合攪拌して反応(メカノケミカル反応)させたことにある。この手法によって、特殊な処理をすることなく市販のリチウムワイヤーから切り出した金属リチウム片を用いることが可能となった。それだけではなく、有機溶媒中で行われていた従来法に比べて、コスト・反応時間・安全性・大量合成の可能性の全ての点で優れた画期的な手法である。また、これまで合成不可能であったクインテリレン<sup>62</sup>をはじめとする20種類以上のナノグラフェンの短時間・高効率合成が可能となった。



図2-22 メカノケミカル反応による脱水素環化反応<sup>63</sup>

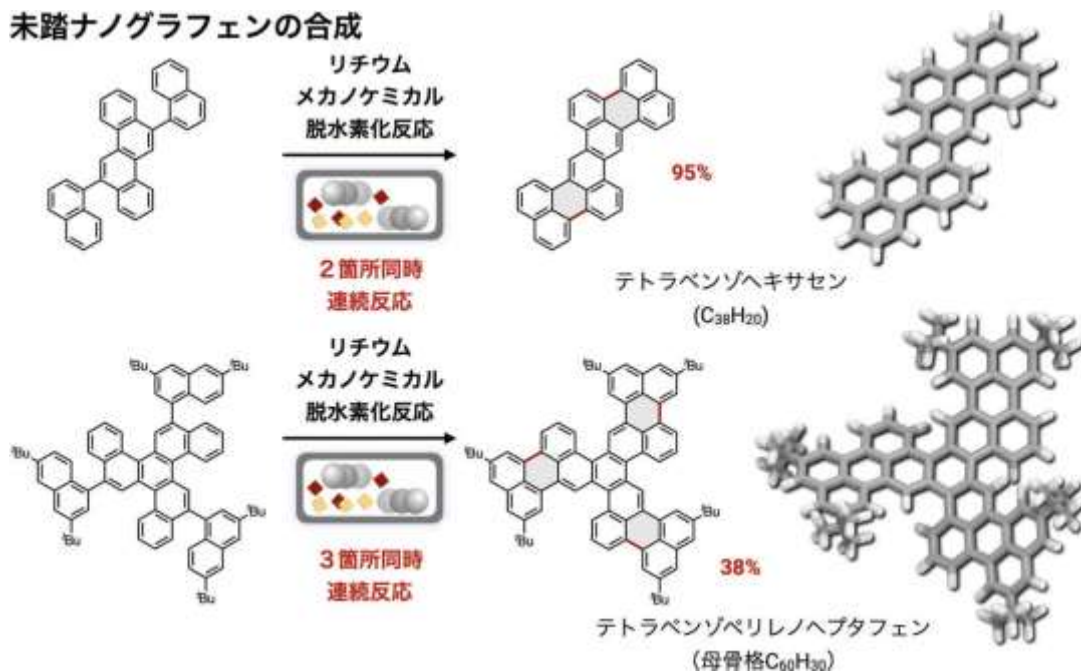
クインテリレンの合成に成功したことから、“有機溶媒に溶かして反応させ、生成物を有機溶媒に溶かして単離精製する”といった従来の有機合成化学的なアプローチでは合成困

<sup>61</sup> Fujishiro K.; Morinaka Y.; Ono Y.; Tanaka T.; Scott L. T.; Ito H.; Itami K. “Lithium-Mediated Mechanochemical Cyclodehydrogenation” *Journal of the American Chemical Society* 2023, 145, 8163-8175

<sup>62</sup> ナフタレン骨格が繰り返りつらな化合物は「リレン」と呼ばれ、ナノグラフェンの中でも有機電子材料として魅力的であることが知られている。しかしこのリレンは、高い平面性による分子間相互作用が強いため有機溶媒にまったく溶けず、一般的な有機合成法では合成困難な化合物として知られている。そのため、有機溶媒に溶けるように分子間の凝集を抑える目的でアルキル置換基などをあらかじめ導入しておく必要があり、これまで純粋な無置換のクインテリレンの合成は達成されていなかった。

<sup>63</sup> <https://www.chem-station.com/blog/2023/06/li.html>

難だった巨大なナノグラフェンに対し、今回の手法が画期的で効果的な次世代の合成手法の1つとなることが予想される(図 2-23)。



### 世界最長無置換リレンの合成

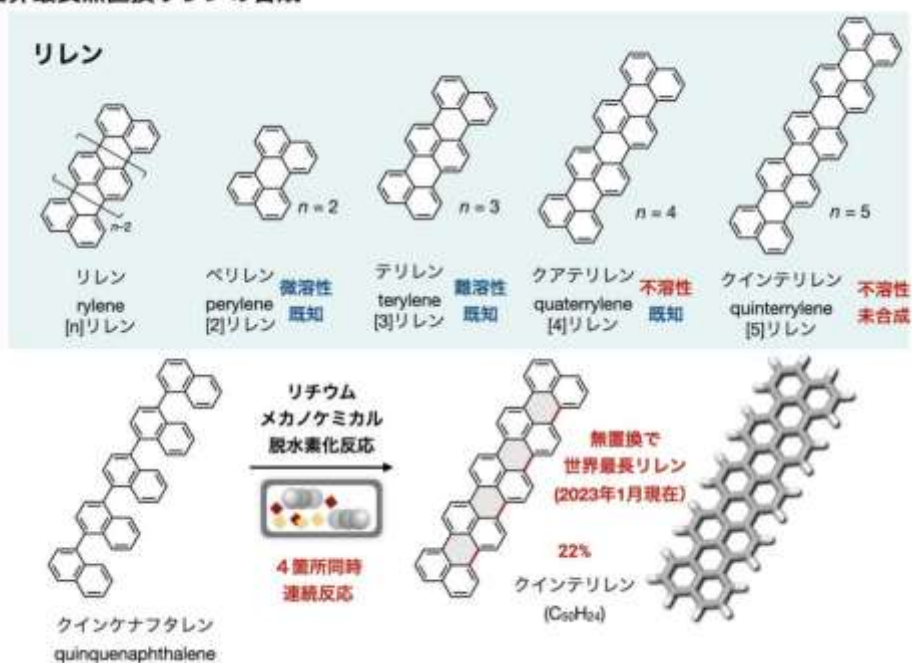


図 2-23 メカノケミカル反応によるクインテリレンの合成<sup>64</sup>

<sup>64</sup> <https://news.mynavi.jp/techplus/article/20230413-2651752/2>

#### (4) 触媒的 C-H 活性化による含七員環多環芳香族化合物の合成

五員環、七員環、八員環などの非六員環骨格を含むナノカーボン、湾曲した構造、分子同士のユニークな一次元充填構造、磁気、光学、電子伝導特性など、様々な興味深い物性を有する。パラジウム触媒を用いた分子内 Ar-H/Ar-Br カップリングによる七員環を含む多環芳香族化合物の効率的な合成法を開発した(図 2-24)。この方法では、炭化水素だけからなる骨格に加え、ヘテロ原子を導入した七員環含有多環芳香族化合物も効率よく合成できる。また、容易に入手可能なアリールアセチレンおよびビフェニルボロン酸からロジウムおよびパラジウム触媒による C-H 活性化を用いた逐次的な六員環および七員環形成反応により、複雑な七員環含有分子ナノカーボンを得ることができる。DFT<sup>65</sup>計算による詳細な機構解析から、協奏的な金属化-脱プロトン化(CMD)機構による七員環形成が可能であることが示された。本研究で合成された七員環含有分子ナノカーボンは構造的にも機能的にも魅力的な分子であり、実際、七員環に起因した非平面構造によって大きく折れ曲がった構造をとっており、一般的な平面ナノカーボンより遥かに有機溶媒に溶解やすく、また凝集有機発光(AIE)を示すなど興味深い性質を示した<sup>66</sup>。



図 2-24 触媒的 C-H 活性化による含七員環多環芳香族化合物の合成<sup>67</sup>

また PAH のみならずキュバンのような、立方体構造を有する炭化水素に対する反応開発も行い、新たなキュバン誘導体であるマルチアリールキュバン類の合成に成功した。

<sup>65</sup> 密度汎関数理論

<sup>66</sup> Yamada K. E.; Stepek I. A.; Matsuoka W.; Ito H.; Itami K. "Synthesis of Heptagon-Containing Polyarenes by Catalytic C-H Activation" *Angewandte Chemie - International Edition* 2023, 62, e202311770

<sup>67</sup> <https://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/publication/keigo-heptagonall>

## (5) 生物を用いた合成方法<sup>68</sup>

昆虫に[6]MCPP を摂取させることで、通常のフラスコ反応では合成することが難しい[6]MCPP-oxylenes が生成することを見出した。このことは、昆虫などの生物は、複雑な反応が可能な複数の酵素を持つ天然の高密度培養装置として機能する可能性を秘めていることを示した。

## 2.3.5 ナノカーボンの応用展開

### (1) 生物応用

ナノカーボンの応用展開の新しい方向性の一つとして、これまであまり行われていない生物活性や生体応用を行った。本プロジェクトで、ワーブドナノグラフェンがヒト培養細胞に取り込まれることが可能で、これにレーザー光を当てると細胞死させることができることを見出した<sup>12</sup>(図 1-7)。さらに、科研費「未踏分子ナノカーボンの創製」では、分子ナノカーボンの植物への影響を調べるために、シクロパラフェニレン、ワーブドナノグラフェン、ヘキサベンゾテトラセンを処理したシロイヌナズナの苗のトランスクリプトームを解析し、植物に対する分子ナノカーボンの毒性が低いことが示唆された<sup>69</sup>。

科研費「分子ナノカーボン育種による必須脂肪酸増産」<sup>70</sup>においては、ナノカーボン分子を用い、モデル植物への遺伝子導入と機能化の検討を行った。いくつかのナノカーボン分子が哺乳動物において核酸輸送能を有することを見出すことに成功した。このヒットナノカーボン分子のうちの一つのナノカーボン分子について構造活性相関研究を実施し、核酸導入のために必要なナノカーボン分子の構造(母核・側鎖)と物性に関して重要な知見を得ることができた。また、タバコ培養細胞を用いた細胞内への輸送能を検討した。その結果、いくつかのナノカーボン分子が核酸分子を細胞内へ輸送できることを見出した。このナノカーボン分子を用いプラスミド DNA をモデル植物に対して導入したところ、目的とする遺伝子が発現することを確認できた。

一方、実用作物として設定したエゴマにおけるゲノム編集の標的遺伝子を決定するために、ゲノム解析、トランスクリプト解析を行い、標的とする phenotype で高発現する遺伝子群を見出すことに成功した。見出されたナノカーボン分子は、核酸と混ぜ細胞に加えるだけで核酸の輸送が可能である(特許出願済<sup>71</sup>)ことを見出した。

クリック反応が可能なアルキニル基を[6]MCPP に導入し、アルキニル基に対して、水溶性ユニットであるフルオレセイン誘導体(蛍光分子)をクリック反応で結合し水溶性ナノペルトを合成した。この水溶性ナノペルトが細胞表層に存在するタンパク質や脂質とのホスト-ゲスト複合化を鍵として細胞内に取り込まれる可能性を見出した<sup>72</sup>(図 2-25)。

<sup>68</sup> <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-1zd0b>

<sup>69</sup> 科研費 2020 年度実績報告書「未踏分子ナノカーボンの創製」

<sup>70</sup> 未来社会創造事業 探索加速型「持続可能な社会の実現」領域終了報告書(探索研究期間)

<sup>71</sup> W02023/153504

<sup>72</sup> <https://www.itbm.nagoya-u.ac.jp/ja/research/2024/10/post-89.php>

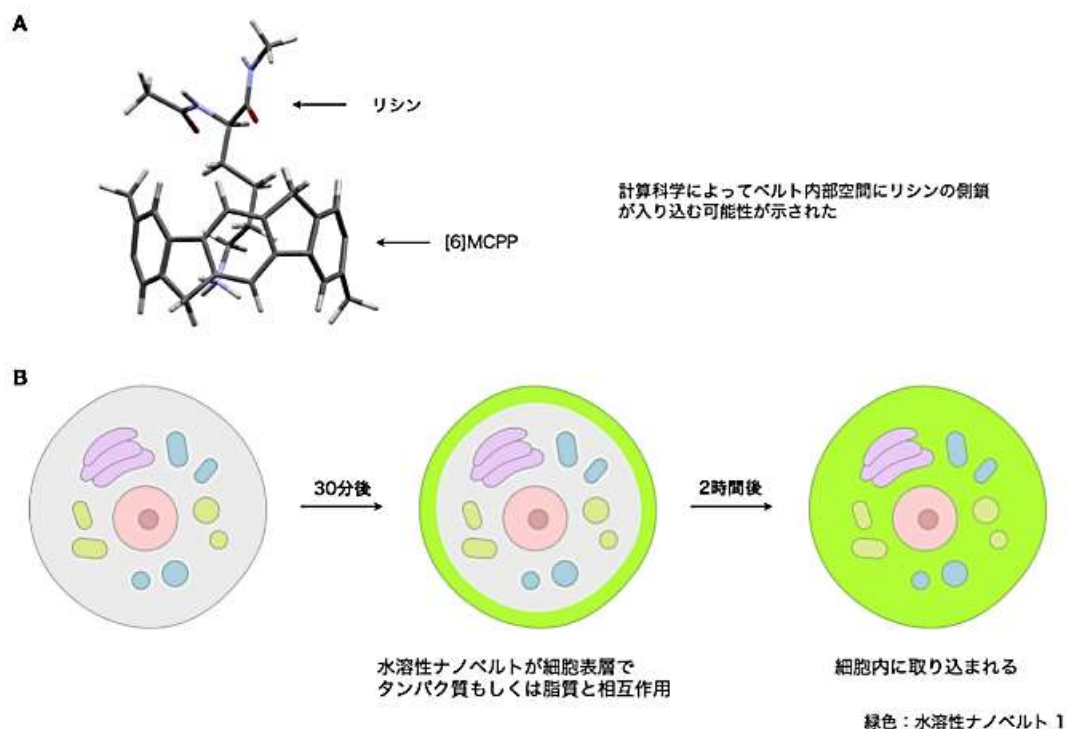


図 2-25 水溶性ナノベルトの動態解明<sup>72</sup>

- A: 細胞表層のタンパク質の構成要素であるリシンの相互作用を計算したところ、[6]MCPP とリシンのホスト-ゲスト複合体[4]が安定に存在し得ることが分かった。
- B: 水溶性ナノベルトが細胞表層に存在するタンパク質や脂質とのホスト-ゲスト複合化を鍵として細胞内に取り込まれる可能性を見いだした。

このように分子ナノカーボンが植物固体や動物細胞に与える影響を評価し、ナノカーボン化学と生物学の融合に着手することができた。

## (2) 電子材料への応用

東ソーとの共同研究では、hexabenz[a, c, fg, j, l, op]tetracene (HBT) という小さな非平面ナノグラフェンを正孔輸送材料 (HTM) に用いた有機 EL デバイスが、HTM として代表的なトリアリールアミン類に匹敵する性能を示すことを発見した<sup>73</sup>(図 2-26)。その性能の根拠となる HBT の特徴を、量子化学計算や、固体膜の分析により解明した<sup>74</sup>。詳細な実験および理論的分析により、非平面性を誘導する縮環  $\pi$  拡張は、バルク膜で安定したアモルファス状態を達成できるだけでなく、従来の線形または環状の  $\pi$  伸長よりも高い分子軌道レベルの最大占有増加を達成できることが明らかになった。さらに、自社製造の HBT を使った有機 EL ディスプレイ (OLED) は、代表的なトリアリールアミンベースの OLED と比較して、電流密度-電圧、外部量子効率-輝度、および寿命の曲線において優れた性能を示した。HBT ベースの OLED

<sup>73</sup> [https://www.riken.jp/press/2024/20240822\\_3/index.html](https://www.riken.jp/press/2024/20240822_3/index.html)

<sup>74</sup> Yuta Morinaka, Hideto Ito, Kazuhiro J Fujimoto, Takeshi Yanai, Yohei Ono, Tsuyoshi Tanaka, Kenichiro Itami “Nonplanar Nanographene: A Hydrocarbon Hole-Transporting Material That Competes with Triarylaminines” *Angewandte Chemie International Edition* 13 August 2024 <https://doi.org/10.1002/anie.202409619>

では、デバイス寿命の顕著な改善が観察され、炭化水素 HTM の利点が強調された。この研究は、オプトエレクトロニクスデバイスアプリケーションのための小さな非平面ナノグラフェンの計り知れない可能性を示している。



図 2-26 HBT を HTM に用いた有機 EL デバイス<sup>75</sup>

東ソーとの HBT での共同研究以外に、出光興産株式会社等数社と共同研究を行い、電子材料としての応用を進めている。

### (3) その他

分子ナノカーボンの新たな機能開拓としては、負に湾曲したナノグラフェンの合成と一次元超分子自己組織化に成功し、グラファイトおよび関連するナノグラフェン分子の積層構造に関する知見を得た。この湾曲したナノグラフェンは、様々な有機溶媒中で自己組織化し、効率的な新規ゲル化剤として機能する。ナノファイバーの形成を AFM および TEM 測定によって確認し、最終的に電子線回折構造解析によって連続的な $\pi$ - $\pi$ スタッキングによる二重らせん構造であることを明らかにした<sup>76</sup>(図 2-27)。



図 2-27 負に湾曲したナノグラフェンの合成<sup>21</sup>

<sup>75</sup> [https://www.riken.jp/press/2024/20240822\\_3/index.html](https://www.riken.jp/press/2024/20240822_3/index.html)

<sup>76</sup> Kato K.; Takaba K.; Maki-Yonekura S.; Mitoma N.; Nakanishi Y.; Nishihara T.; Hatakeyama T.; Kawada T.; Hijikata Y.; Pirillo J.; Scott L.T.; Yonekura K.; Segawa Y.; Itami K. “Double-Helix Supramolecular Nanofibers Assembled from Negatively Curved Nanographenes” *Journal of the American Chemical Society* 2021, 143, 5465–5469

## 2.4 プロジェクト参加研究者の活動状況

### 2.4.1 八木 亜樹子(名古屋大学准教授)

科研費若手研究「固相合成法を用いた難溶性ナノカーボンの精密合成」(2019年度～2022年度)、科研費若手研究「難溶機能性高分子の合成および異種材料とのハイブリッド化」(2022年度～2023年度)で、難溶性ナノカーボンの合成を行った。これらの研究をベースに、ダイヤモンドの研究を進めた。現在、JSTのさきがけ研究領域「物質探索空間の拡大による未来材料の創製」(研究総括: 陰山 洋(京都大学大学院工学研究科教授))の2022年度採択研究課題「新奇ダイヤモンド構造体の創製」で研究を進めるとともに、科研費国際共同研究加速基金(国際先導研究)「動的元素効果デザインによる未踏分子機能の探究」(研究代表者: 山口茂弘(名古屋大学物質科学国際研究センター教授)、2022年度～2028年度)でナノカーボン/ヘテロ元素を組み合わせた新しい材料を作っていく、ナノテクノロジー、バイオと出口を広く考えて研究を進めている。

上記の研究成果が認められ、八木は2024年度の日本化学会第74回進歩賞および第13回女性化学者奨励賞を受賞した。

### 2.4.2 瀬川 泰知(分子科学研究所生命・錯体分子科学研究領域准教授)

科研費挑戦的研究(萌芽)「新たな機械的結合の提唱と展開」(2019-2020年度)では、カテナンやロタキサンでもない第3の機械的結合について研究を進めた。科研費基盤研究(B)「トポロジカル $\pi$ 共役化学の開拓」(2019-2021年度)、科研費基盤研究(B)「トポロジカル $\pi$ 共役構造体の創製」(2022年度～2024年度)、では、 $\pi$ 共役構造体に対してトポロジカルな幾何構造を導入した物質群を合成する手法の確立を進めている。科研費挑戦的研究(萌芽)「有機半導体の配向配列問題を解決する3次元 $\pi$ スタック分子の創製」(2022年度～2023年度)では、3次元電荷輸送能をもつ結晶性有機 $\pi$ 共役化合物としてスピロ環および大きな $\pi$ 平面を構成要素にもつパドル型分子の開発および有機半導体としての性質解明を進めた。JST創発的研究支援事業(JST FOREST)「革新的有機半導体を指向した周期的3次元 $\pi$ 共役構造体の創製」(2022年度～2024年度)では、トポロジーなど空間幾何学的な戦略を積極的に用いることで、これまで困難だった3次元に電子的につながった有機構造体の開発を実現し、新たな機能性材料の創出を目指している。

### 2.4.3 坂本 裕俊(京都大学高等研究院特定講師)

科研費基盤研究(B)「CT-XAFS法によるMOFのガス吸着過程の3次元化学状態解析」(2020年度～2022年度)、科研費基盤研究(B)「MOF結晶1粒子内で起こる反応過程の時空間イメージング」(2023年度～2025年度)でMOF結晶に関する研究を進めている。

### 2.4.4 宮内 雄平(京都大学エネルギー理工学研究所特任准教授)

JSTのCREST研究領域「ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出」の研究課題「ナノ物質科学を基盤とするサーモエレクトロニクス」(2018年度～2023年度)で

は、CNT において最近観測・実証された熱による励起子(エキシトン)生成現象の物理を解明し、その応用ポテンシャルの研究を行った。科研費挑戦的研究(開拓)「量子非平衡吸収体を用いた太陽光熱利用の原理的革新」(2022 年度～2024 年度)では、CNT における量子熱光物性研究の最新の成果を足がかりとして、水などの透明熱媒体へのエネルギー伝達を従来にない高流束で可能にする新概念を提案し、太陽光を用いた従来の伝熱限界を超える急速水加熱・蒸気発生を実証しようとしている。科研費基盤研究(S)「エネルギー科学展開に向けた量子熱光物性の基盤構築」(2024 年度～2028 年度)では、ナノ物質自体の耐熱性の壁を克服し、これまで未開拓であった高温領域の量子熱光物性を理解して活用するための学術基盤を材料と物性の両面から整備する研究を進めている。

## 2.5 第 2 章まとめ

「ジグザグ型 CNB」、「メビウス CNB」、「infinite の合成」といった未踏分子ナノカーボンの合成を世界で初めて達成した。これらのプロジェクト中およびプロジェクト終了後に達成した業績は、Highly Cited Researchers, Clarivate Analytics を、2017、2018、2019、2020、2021 年に連続して受賞していることから明らかなように世界からも大きな評価を得ており、本プロジェクトの目標であった「分子ナノカーボン科学」という新分野の立ち上げに寄与したと言える。さらに新奇ダイヤモンドの合成も行い、 $sp^3$  構造の分子ナノカーボンにも展開している。

有機合成の本質的課題である溶解性問題に対しては、カテナン構造を形成することで、共有結合を介することなくカーボンナノリングに対し他の大環状分子を簡便に固定化させる手法、アダマンタンを芳香族分子に縮環させる手法、 dendritic 状の構造を有する担体を新たに設計し、その上で重合反応を行う手法を開発し、難溶性の分子ナノカーボンの合成をより促進することができた。

また有機合成法については、本プロジェクトで展開された縮環  $\pi$  拡張 (APEX) 反応を展開し、脱芳香族的縮環  $\pi$  拡張 (DAPEX) 反応、含硫黄縮環  $\pi$  拡張 (Thia-APEX) 反応、含ヘテロ縮環  $\pi$  拡張 (Hetero-APEX) 反応を開発した。特に脱芳香族的縮環  $\pi$  拡張 (DAPEX) 反応は、PAH の反応性の低い M 領域での  $\pi$  伸長を可能にし、K 領域およびベイ領域で発生する相補的な縮環  $\pi$  拡張 (APEX) 反応とうまく組み合わせることで、これまで未開発だった様々なナノグラフェンにアクセスすることが可能となった。また、メカノケミカル反応による脱水素環化反応、触媒的 C-H 活性化による含七員環多環芳香族化合物の合成、生物を用いた合成も進めている。

応用面では、東ソーとの共同研究によって HBT という小さな非平面ナノグラフェンを多孔輸送材料 (HTM) に用いた有機 EL デバイスが、代表的なトリアリールアミン類に匹敵する性能を示すことを発見した。

## 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

#### 3.1.1 新規な理論や概念の提唱

本プロジェクトで開発された縮環  $\pi$  拡張 (APEX) 反応を発展させることで、脱芳香族的縮環  $\pi$  拡張 (DAPEX) 反応、含硫黄縮環  $\pi$  拡張 (Thia-APEX) 反応、含ヘテロ縮環  $\pi$  拡張 (Hetero-APEX) 反応、反復縮環  $\pi$  拡張反応を開発し、その結果、様々な分子ナノカーボンを合成する基盤が作られたと言える。特に、低分子 PAH 出発物質からの反復縮環  $\pi$  拡張反応による多様性指向テンプレートからのナノグラフェン合成は、これまで未開発だった様々なナノグラフェンを合成することの可能性を高めた。

#### 3.1.2 新たな研究領域や研究の潮流の形成

本プロジェクトにおいて CNB の合成に成功したことは、多くの有機化学者に驚きをもって受け入れられた。このことによって、新規なナノベルト、ナノカーボンの研究が Wu、田中、香港大学 Miao, Qian 教授等によって進められており、伊丹が始めた分子ナノカーボン科学を大きく展開している。

#### 3.1.3 国際共同研究

特に目立った共同研究はないが、海外から大きな関心を持たれている研究を進めており、また試薬化することで海外の研究者も CNB 等が使える環境を作ってきた。

#### 3.1.4 社会への貢献

東ソーとの共同研究で、hexabenz[a, c, fg, j, l, op]tetracene (HBT) という小さな非平面ナノグラフェンを正孔輸送材料 (HTM) に用いた有機 EL デバイスが、代表的なトリアリールアミン類に匹敵する性能を示すことを発見した<sup>73</sup> ように電子材料としての応用が期待される。これは NanoPapillon という名前で、キシダ化学株式会社、田岡化学工業株式会社から販売されている。

### 3.2 波及のまとめと展望

本プロジェクトで、CNB の合成に成功した後、本プロジェクト終了後も、「ジグザグ型 CNB」、 「メビウス CNB」、 「infinite」 といった未踏分子ナノカーボンの合成を世界で初めて達成した。このことによって、分子ナノカーボン科学を牽引している。さらに、有機合成法については、本プロジェクトで見出された縮環  $\pi$  拡張 (APEX) 反応を展開するとともに、溶解性問題についても顕著な手法を開発することで、難溶性の分子ナノカーボンを合成、評価できる基盤を築いた。

この基盤の下、2024年4月から伊丹は、理研で「伊丹分子創造研究室」を発足させた。そのホームページ<sup>77</sup>には、研究室の方針で、分子ナノカーボン科学の発展とともに、それを用いた応用面にも展開しようと記載されている。

本プロジェクトで目指した分子ナノカーボン科学のさらなる発展には、次のような取り組みを進めるとしている。

### 3.2.1 新合成方法の開発

簡単かつ短時間で複数の化合物を結合させることのできるシンプルな化学反応である「ナノカーボン・クリック反応」を開発することを理研での方針としている。

### 3.2.2 ナノカーボンの構造物性マッピング

低分子 PAH 出発物質からの反復環状  $\pi$  伸長反応による多様性志向のテンプレートからの合成手法<sup>47</sup>は、これまで未開発だった様々なナノカーボンを合成することの可能性を高めた。ナノカーボンの材料開発は、従来型の「分子設計→合成→物性評価」アプローチでは、構造多様性が極めて大きいため、とてつもない時間とマンパワーが必要となる。このため、量子化学計算、機械学習、AI、自動合成などを駆使して、分子ナノカーボンの構造物性マップを作成し、望む物性を発現する候補分子群を絞り込むことを理研での方針としている。

### 3.2.3 新奇ダイヤモンドイドへの展開

本プロジェクト中、および終了後は、縮環  $\pi$  拡張 (APEX) 反応を中心に、 $sp^2$  結合による縮環化合物を中心に展開してきた。一方、分子ナノカーボン科学の裾野を広げると考えられる新奇ダイヤモンドイドへの展開<sup>49</sup>を前述した八木とともに進めてきた。この研究は  $sp^3$  結合によるナノカーボンに対象を広げることにも繋がる。さらに八木が前述 (2.4.1 項) した JST のさきがけ研究課題「新奇ダイヤモンド構造体の創製」で研究を進めている。

### 3.2.4 実用化に向けての研究

分子ナノカーボン科学をさらに発展させるためには、合成された分子の有用性を示すことが重要であることを京都大学若宮淳志教授が指摘している。

#### (1) エレクトロニクス材料

現在使われている正孔輸送材料であるトリアリールアミンに代表されるように、エレクトロニクス材料は、望みの物性発現のためにヘテロ元素を導入しているが、炭素原子と水素原子のみからなるオール炭素エレクトロニクス材料を新しい標準物質として世に送り出すことを理研での方針としている。実際、東ソーとの共同研究で、ヘテロ原子や置換基を一切用いずに、有機 EL の正孔輸送材料として機能する炭化水素系正孔輸送材料を発見した<sup>73</sup>ことはこの研究の第一歩である。

<sup>77</sup> <https://itami-lab.com/research/future-research-directions>

## (2) 生物学・創薬展開(分子ナノカーボンバイオロジー<sup>78</sup>)

本プロジェクトで開発したナノカーボンの合成法や化合物情報をベースとした新しいライブラリーを利用し、理研の技術(創薬プラットフォーム)を活用した計算科学での創薬スクリーニングを予定している。ターゲットとしてはPPI(タンパク質間相互作用)、バイオフィルム<sup>79</sup>の形成阻害、核酸輸送ナノカーボン<sup>79</sup>(特許 W02023/153504)、タンパク質輸送ナノカーボン等を想定していることを理研での方針としている。

また、植物のゲノム編集における遺伝子導入法としてパーティクルガンやウィルスを用いた方法があるが、植物の細胞壁の障壁を破るのに非効率的である。伊丹は核酸輸送能力があるナノカーボンの活用<sup>70</sup>が、この問題点の解決法になると考えている。

以上

---

<sup>78</sup> ナノカーボンバイオロジーという言葉は伊丹が提唱した造語である。

<sup>79</sup> 天池一真 名古屋大学, 物質科学国際研究センター, 助教「核酸輸送を加速させる一次元伸張ナノカーボン分子の創製」(科研費若手研究 2022-2023 年度) 報告書