

剛直な円筒状分子を用いた動的超分子会合体の開発

(東大院理¹) ○松野 太輔¹

Development of Dynamic Supramolecular Assemblies Composed of Rigid Cylindrical Molecules (¹Department of Chemistry, The University of Tokyo) ○Taisuke Matsuno¹

Carbon nanotubes incorporate various guest molecules to form unique supramolecular complexes possessing intriguing properties. We have focused on rigid and π -rich cylindrical structures of carbon nanotubes and designed a series of cylindrical hydrocarbons. This presentation reports the construction of various supramolecular complexes composed of cylindrical hydrocarbons and guest molecules. The unique solid-state dynamics of these supramolecular complexes are enabled by ultralow friction between the curved- π interfaces.

Keywords : Cylindrical molecules; Molecular bearings; Carbon nanotubes; Fullerenes; Solid-state dynamics

カーボンナノチューブはその中空の内部にゲスト分子を取り込むことで多様な超分子会合体を形成する。会合体は興味深い性質を示すが、カーボンナノチューブが一般に複雑な混合物であるため、化学構造に基づく緻密な議論には適さなかった。我々はカーボンナノチューブの「剛直で π 電子豊富な円筒」という構造に着目し、一義的化学構造を有する円筒状分子群を設計・合成してきた。本発表では、湾曲 π 共役面を活用した様々な超分子会合体の構築とその固体内での動的挙動について報告する。

1. 筒状分子の湾曲 π 共役面を活用した超分子化学の開拓

一義的化学構造を有する筒状芳香族分子は、多環式芳香族分子を環状に連結することで設計・合成した。円筒状分子内部の湾曲 π 共役面に囲まれた空間を活用することで、様々な超分子会合体を構築することができた (Figure 1)。約 1 nm の空孔を有する円筒状分子 [4]シクロクリセニレン ([4]CC)¹ 及び [4]シクロアナントレニレン ([4]CA)² は、フラーレン C₆₀ と強固な 1:1 会合体を形成する³。この会合は二枚の湾曲 π 共役面の間に働く van der Waals 相互作用のみによるものであるにも関わらず、最も強固な部類となった。また [4]CC はボウル状芳香族分子コランニュレンを包接する。超分子化学における CH- π 水素結合の重要性を明確に示す結果であった⁴。また、ゲスト分子としてフラーレン二量体 C₁₂₀ を含む二輪型会合体⁵ や、直径の異なる円筒状分子からなる二層ナノチューブ型の超分子など多様な会合体を登場させた⁶。

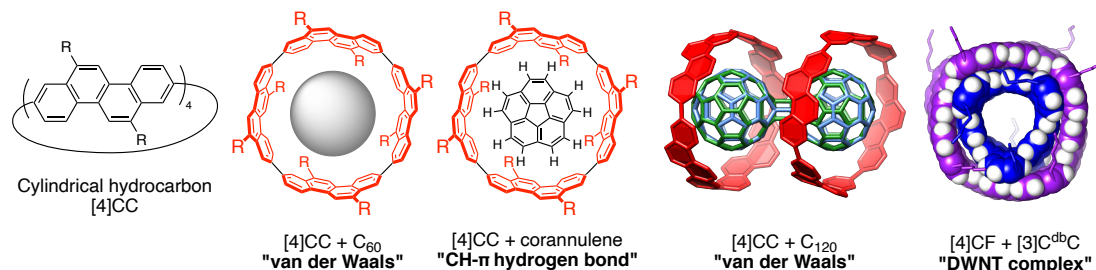


Figure 1. Supramolecular complexes composed of cylindrical hydrocarbon and guest molecules.

2. 「分子ベアリング」の異常な固体内運動の発見

固体中の分子運動は周囲の分子との摩擦で著しく妨げられるのが常であり、その制御は一般に困難である。我々は円筒状分子を用いた超分子会合体が、固体内でのゲスト分子の滑らかな回転を実現する「分子ベアリング」となることを発見した (Figure 2)。すなわち「強い分子間相互作用」と「高い分子回転自由度」という一見して相矛盾する熱力学的・速度論的性質を併せ持つことを示したものである。例えば[4]CCとC₆₀からなる会合体中、C₆₀は213 GHzという高速回転を示すことを見出した。この回転は異常な「固体内慣性回転」となっている⁷。さらに、直径縮小型筒状分子[3]C^{db}Cとアダマンタンからなる分子ベアリングでは二例目となる固体内慣性回転を実現し、内部回転子の回転周波数が1 THzにも達することが示された⁸。一方、[4]CCとコランニュレンからなる「円筒とボウル」型会合体は、CH- π 水素結合の解離-再結合を繰り返すことで高速で単軸回転する分子ベアリングとなることを見出した⁴。さらに、ゲスト形状の変化により動的挙動を制御することにも成功している^{9,10}。「隙間のない滑らかな境界面」を利用するという新しい動的固体の設計指針を見出したものと考えている。今後材料科学・固体物理の分野でのさらなる発展に繋がると期待している。

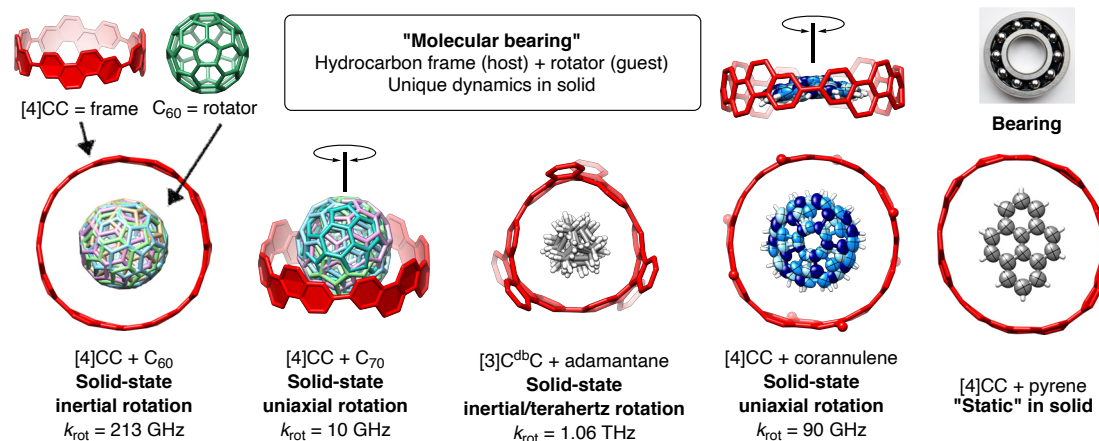


Figure 2. Molecular bearings composed of cylindrical hydrocarbon and guest rotators.

本研究は東京大学物理有機化学研究室で行われたものです。研究室主宰者である磯部寛之教授と共同研究者の皆様にご心より感謝申し上げます。

- 1) S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492.
- 2) T. Matsuno, S. Kamata, S. Hitosugi, H. Isobe, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3179-3183.
- 3) T. Matsuno, S. Sato, R. Iizuka, H. Isobe, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 909.
- 4) T. Matsuno, M. Fujita, K. Fukunaga, S. Sato, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3779.
- 5) T. Matsuno, S. Sato, A. Yokoyama, S. Kamata, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15339-15343.
- 6) T. Matsuno, Y. Ohtomo, M. Someya, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1575.
- 7) T. Matsuno, Y. Nakai, S. Sato, Y. Maniwa, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1907.
- 8) T. Matsuno, S. Terasaki, K. Kogashi, R. Katsuno, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5062.
- 9) T. Matsuno, Y. Nakai, Y. Maniwa, M. Someya, S. Sato, H. Isobe, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 273-278.
- 10) T. Matsuno, K. Fukunaga, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12170-12174.