

新しいナノチューブ登場：ベンゼンを連結

構造の自在設計と特質制御を可能とする周期孔ナノチューブ pNT の化学合成

1. 発表者：

磯部 寛之（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 教授

／科学技術振興機構 JST ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト 研究総括）

2. 発表のポイント：

- ◆ 周期的に孔の空いたナノチューブ（周期孔ナノチューブ pNT）を化学合成しました。
- ◆ 六角形の「ベンゼン」を繋ぎ合わせる「カップリング反応」を3種類活用することで、効率的な合成方法を確立しました。
- ◆ 長さ・太さが明確で一義的な筒状分子であり、工業的な化学合成も容易となると想定されることから、今後、材料科学分野などでの応用が期待されます。

3. 発表概要：

東京大学大学院理学系研究科の磯部寛之教授（JST ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト研究総括）の研究グループは、周期的に孔の空いたカーボンナノチューブ（周期孔ナノチューブ pNT）の化学合成に成功しました。芳香族カップリング反応（注1）を、独自の工夫を凝らして活用することで、ベンゼンを40個、筒状に繋げることに成功したものです。今回の研究では、長さや太さが、ともにおよそ2ナノメートルのナノチューブを誕生させました。長さや太さは、今後、自在に設計可能となると見込まれます。本研究グループは、周期孔ナノチューブ pNT の筒のなかに、楕円球状分子 C_{70} フラーレンを複数取り込ませることに成功しています。さらに、理論研究により、周期孔があることで、ナノチューブの電子的性質が大きく変わっていることを見いだしました。これまでのカーボンナノチューブは、長さや太さがふぞろいでしたが、周期孔ナノチューブ pNT は長さ・太さといった分子構造が明確で一義的な「分子性物質（注2）」であることから、今後、炭素材料の応用研究に貢献するものと期待されます。

本研究結果は、国際学術雑誌「*Science*」に2019年1月11日に掲載されました。

4. 発表内容：

1991年の飯島澄男博士の発見以来、カーボンナノチューブ CNT（注3）は、新しい炭素材料として期待され、材料科学分野などで活用されはじめてきています。しかし、その製造が物理的な手法を用いているために、CNT は長さや太さがふぞろいな混合物として提供されています。ごく最近になり「化学合成」という化学的な手法を用いることで、長さや太さが一義的に決まった筒状分子の製造が試みられ始めています。しかし化学合成では、ナノメートルにも満たない非常に短い筒状分子の合成はなされたものの、より長いナノチューブの製造は実現されていませんでした。

今回、本研究グループは、周期的に孔が空いた新しいナノチューブ「周期孔ナノチューブ pNT」の化学合成に成功しました（図1、2）。芳香族カップリング反応と呼ばれる化学反応を用いることで、ベンゼン環を40枚、筒状に繋げたものです（図3）。化学反応で規則的に並べられ

た炭素の数は、304 個。鍵となる芳香族カップリング反応には、ニッケル (Ni) を用いた「山本カップリング反応」、パラジウムを用いた「鈴木カップリング反応」および白金 (Pt) を用いた「大環状化反応」の 3 種を用い、ベンゼン環とベンゼン環の間に、合計 52 本の化学結合をつくりだしました。化学反応の順序や反応に用いる基質を工夫することで、筒状構造を設計しているため、長さや太さの異なる周期孔ナノチューブの合成にも容易に発展可能です。

今回の合成でつくりました周期孔ナノチューブ pNT のサイズを図 4 に示します。筒状構造の長さは 1.71 ナノメートル、太さは 1.64 ナノメートルであり、ともにおおよそ 2 ナノメートルの筒状分子です。筒状分子の化学合成は世界的にも熾烈な競争のある活発な分野となっています。今回、合成された pNT 分子は、ベンゼン環に換算して 7 枚分の長さがあり、これまで合成された筒状分子のなかで世界最長のナノチューブ分子となります。

本研究グループでは、さらに周期孔ナノチューブ pNT の結晶を得ることに成功しています。結晶中で pNT 分子は、筒を揃えるように並び、「細孔結晶」と呼ばれる隙間の多い結晶となっていました。驚いたことに、その隙間の中には、炭素分子フラーレン C₇₀ を取り込めることを発見しました。精密な構造解析の結果、周期孔ナノチューブ pNT 分子一つあたり、フラーレン C₇₀ 分子が三つ取り込まれていることがわかりました (図 5)。これまでフラーレンを取り込む分子は数多く報告がありますが、一つの筒状構造内に複数のフラーレン分子を取り込んだ初めての例となります。カーボンナノチューブ CNT でもフラーレンを筒内に取り込んだ peapod (サヤエンドウ) という構造が見つかっており、カーボンナノチューブ CNT の電子的特性を変えることが知られていますが、これに似た構造が見いだされたものです (図 6)。

今回の合成の鍵となった芳香族カップリング反応は、いずれも日本で開発されたものです。つまり、周期孔ナノチューブ pNT は、日本が世界に誇る有機合成化学を活用することで登場した新しい分子なのです。長さ・太さが明確で一義的な筒状構造を持つのみならず、「周期的な孔構造」を備えており、この新しい構造から新物性などが見いだされることが期待されます。今回の研究では、理論研究を実施しています。この量子力学計算を活用した検討から、そもそも金属性であったカーボンナノチューブ CNT を、周期的な孔を持つナノチューブ pNT に変換すると (図 7)、半導体へと変換されることが明らかになりました。今後の炭素材料設計において、注目される成果です。

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業総括実施型研究 (ERATO) 「磯部縮退 π 集積プロジェクト」および科学研究費助成事業の一環として進められました。X 線回折による分子構造決定には、一部、大型放射光施設 SPring-8 (注 4) の最先端設備 (BL38B1) が活用されています。

研究者の氏名・所属：

- 孫 哲 (そん てつ) : 東京大学大学院理学系研究科 特任助教 (研究当時)
ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト 研究員 (研究当時)
(現所属：天津大学分子+研究院 教授)
- 池本 晃喜 (いけもと こうき) : 東京大学大学院理学系研究科 助教
ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト 研究員
- 福永 隼也 (ふくなが としや) : 東京大学理学部化学科 4 年生
- 是常 隆 (これつね たかし) : 東北大学大学院理学研究科 准教授
理化学研究所創発物性科学研究センター 研究員 (研究当時)
ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト 研究員 (研究当時)

有田 亮太郎 : 東京大学大学院工学系研究科 教授
(ありた りょうたろう) 理化学研究所創発物性科学研究センター チームリーダー
ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト グループリーダー

佐藤 宗太 (さとう そうた) : 東京大学大学院理学系研究科 特任准教授
ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト グループリーダー

磯部 寛之 (いそべ ひろゆき) : 東京大学大学院理学系研究科 教授
ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト 研究総括

5. 発表雑誌 :

雑誌名 : 「*Science*」

論文タイトル : Finite phenine nanotubes with periodic vacancy defects

(和訳 : 周期孔を持つ有限長フェナインナノチューブ)

著者 : Zhe Sun, Koki Ikemoto, Toshiya M. Fukunaga,

Takashi Koretsune, Ryotaro Arita, Sota Sato & Hiroyuki Isobe*

DOI 番号 : DOI: 10.1126/science.aau5441

URL : <http://science.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aau5441>

6. 問い合わせ先 :

(研究に関すること)

東京大学大学院理学系研究科 化学専攻
教授 磯部 寛之 (いそべ ひろゆき)

東京大学大学院理学系研究科 化学専攻
特任准教授 佐藤 宗太 (さとう そうた)
(ERATO研究総括補佐)

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部
古川 雅士 (ふるかわ まさし)

(報道に関すること)

東京大学大学院理学系研究科・理学部
特任専門職員 武田加奈子、教授・広報室長 大越慎一

科学技術振興機構広報課

7. 用語解説：

注1：芳香族カップリング反応

2つの分子を結合させる反応がカップリング反応と呼ばれる。特に、ベンゼンなどの芳香族分子同士を結合させる反応は、芳香族カップリング反応と称される。

注2：分子性物質

同一の構造を持つ単種の分子からなる物質が分子性物質（Molecular Entity）と呼ばれる。一方、異なる構造を持つ分子の混合物は化学種（Chemical Species）と呼ばれる。

注3：カーボンナノチューブ CNT

飯島澄男博士（東北大学大学院理学研究科出身、現名城大学終身教授）が1991年に発見した、ダイヤモンド、非晶質、黒鉛、フラーレンに次ぐ5番目の炭素材料。グラフェンシートが直径数ナノメートルに丸まった極細チューブ状構造を持っている。カーボンナノチューブはその丸まり方、太さ、端の状態などによって、電気的、機械的、化学的特性などに多様性を示し、次世代産業に不可欠なナノテクノロジー材料として、今なお、世界中で最も注目されている材料である。現在、入手可能なカーボンナノチューブは、さまざまな構造を持つものの混合物であり、国際純正・応用化学連合（IUPAC）により「分子性物質（Molecular Entity）」ではなく「化学種（Chemical Species）」として定義される物質となっている。

注4：大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設。SPring-8の施設名はSuper Photon ring-8 GeV（ギガ電子ボルト）に由来する。運転と利用者支援などは高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っている。

8. 添付資料：

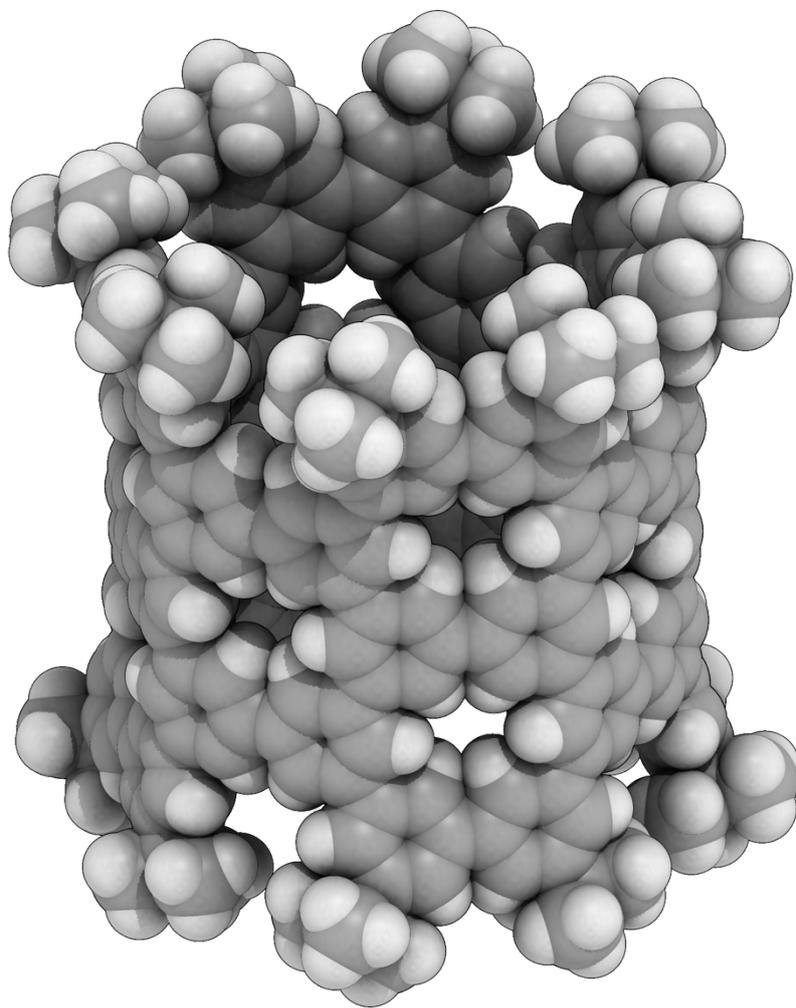


図1. 周期的に孔の空いたカーボンナノチューブ（周期孔ナノチューブ pNT）の分子構造
（結晶構造を横から見た図）

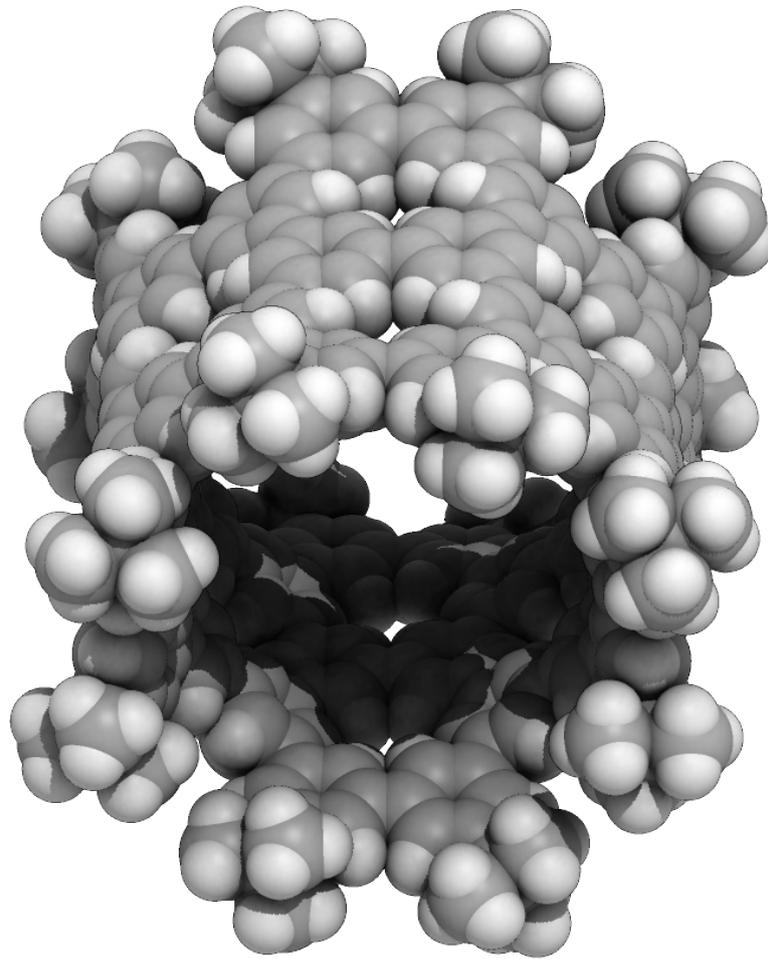


図2. 周期的に孔の空いたカーボンナノチューブ（周期孔ナノチューブ pNT）の分子構造
（結晶構造を下から見た図）

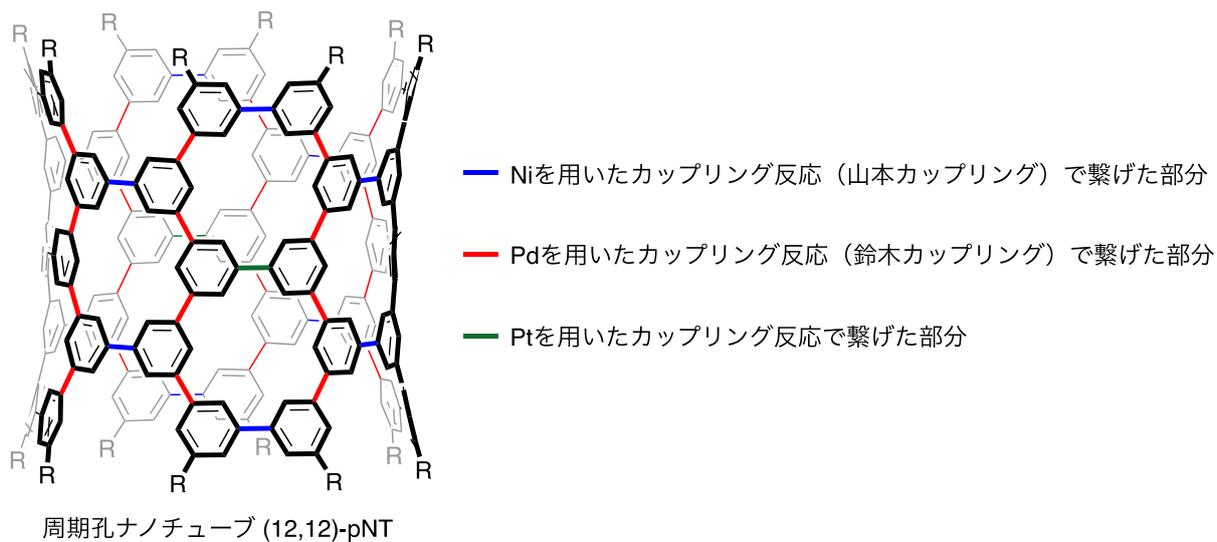


図3. 周期孔ナノチューブ pNT の合成法概略。3種の芳香族カップリング反応を活用している。

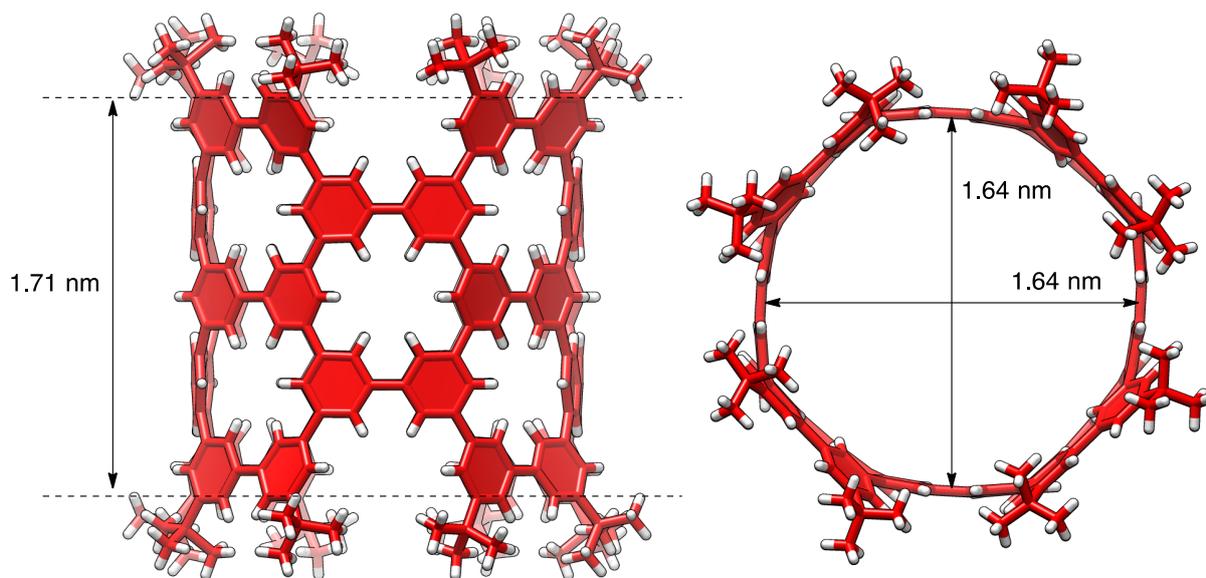


図4. 周期孔ナノチューブ pNT のサイズ。nm はナノメートル。

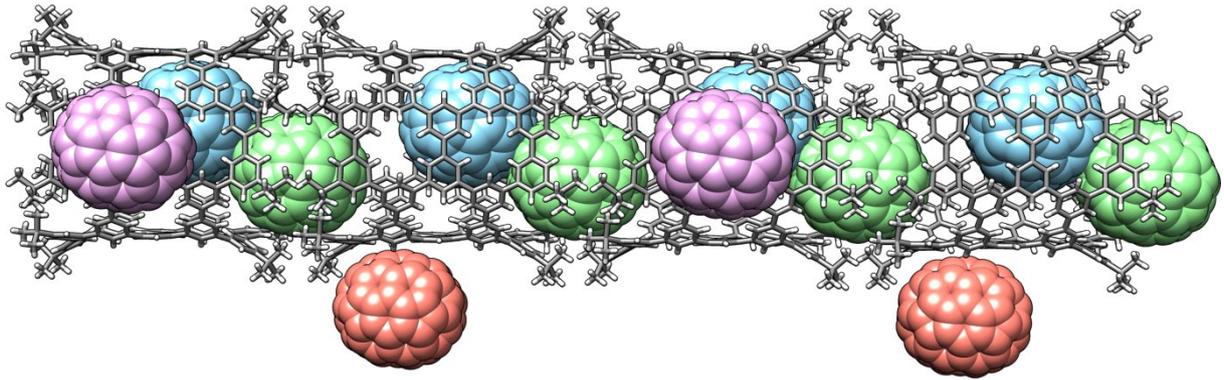


図5. フラーレン C₇₀ を取り込んだ周期孔ナノチューブ pNT の結晶構造。周期孔ナノチューブ pNT 分子が筒を揃えて結晶となることで、大きな隙間が生じる。その結果、フルーレン C₇₀ を筒の中のみならず筒の外にも取り込むことを発見した。

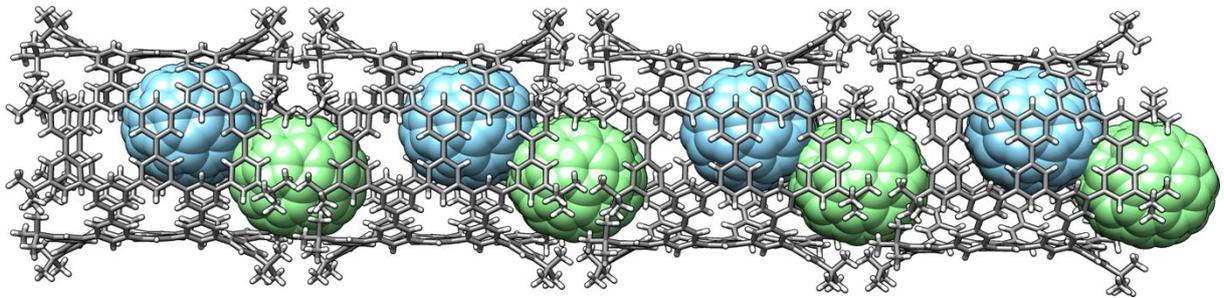


図6. フラーレン C₇₀ を取り込んだ周期孔ナノチューブ pNT の結晶構造。筒の中に取り込まれたフルーレン C₇₀ のみを表示した図。鞘の中に豆が収まったサヤエンドウ (peapod) のような構造となっている。

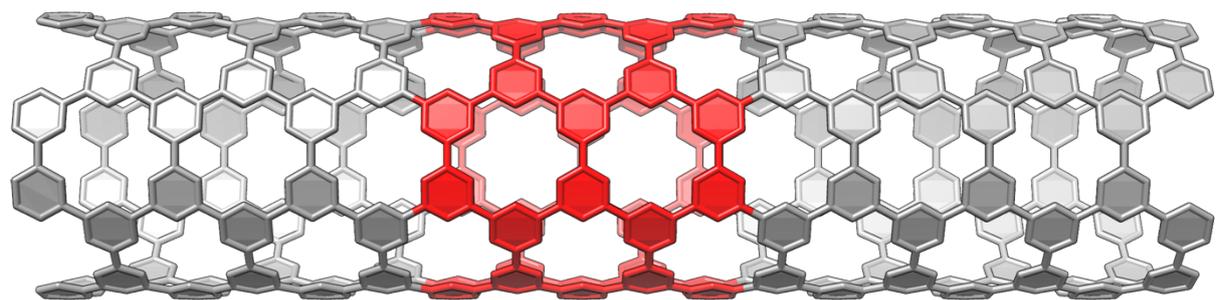


図7. 周期孔ナノチューブ pNT を長くした物質の理論予測図。量子力学計算により、この物質は半導体となることが予測された。赤い部分が今回の研究で合成された分子でそれ以外が理論的に伸延した部分。高分子合成法などを適用することで、近い将来、伸延部分を含めた、長い pNT ナノチューブの化学合成が可能となると想定される。

参考情報

磯部寛之教授らの代表的な関連先行研究については、以下のプレスリリースもご参照下さい。

- ・ 研究室の扉：東京大学大学院理学系研究科による動画での研究紹介（2018年11月21日）
<https://youtu.be/wdI347pp4OI>
- ・ 水素結合のリレーで軸回転（2018年9月17日）
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2018/6052/>
- ・ (ほぼ) 摩擦なし：分子の世界のベアリング（2018年5月15日）
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2018/5879/>
- ・ キラル筒状分子の右手と左手（2017年11月28日）
<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/info/5661/>
- ・ 二輪型分子ベアリングの自発的・自己選別組み上げ（2016年11月17日）
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2016/5139/>
- ・ 筒状分子の化学と数学（2016年6月28日）
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2016/4900/>
- ・ ナフタレンから全固体リチウムイオン電池の負電極材料（2016年5月16日）
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2016/20160516_000632.html
- ・ トルエンから単層有機 EL の新材料（2015年11月5日）
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2015/20151105_000587.html
- ・ ナノサイズのコマの歳差と自転運動（2015年3月2日）
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2015/20150302_000541.html
- ・ 有限長カーボンナノチューブ分子内部の秘密（2014年5月27日）
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2014/20140527_000468.html
- ・ カーボンナノチューブの有限長指標（ものさし）について（2014年1月22日）
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2014/20140122_000443.html
<http://www.orgchem2.chem.tohoku.ac.jp/finite/>
- ・ 顔料から伸長型有限長カーボンナノチューブ分子（2013年5月22日）
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2013/20130522_000388.html
- ・ 有限長カーボンナノチューブ分子を活用した溶液中のナノベアリングについて（2013年1月9日）
<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2013/01/press20130108-01.html>
- ・ 世界初ジグザグ型有限長カーボンナノチューブ分子の化学合成について（2012年7月18日）
<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2012/07/press20120710-01web.html>
- ・ 世界初らせん型有限長カーボンナノチューブ分子の選択的化学合成について（2011年10月12日）
<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2011/10/press20111006-02.html>