

炭素の結び目、初の合成
～複雑な幾何学構造をもつナノカーボンへ大きな一歩～

JST 戦略的創造研究推進事業において、ERATO 伊丹分子ナノカーボンプロジェクトの伊丹健一郎 研究総括 (名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所 (WPI-ITbM) 拠点長/教授)、瀬川 泰知 化学合成グループリーダー/研究総括補佐 (名古屋大学 大学院理学研究科 特任准教授)、桑山 元伸 技術員らの研究グループは、トポロジーの基本である結び目や絡み目をもつ分子ナノカーボンを合成することに成功しました。

ナノカーボン



分子ナノカーボン



図1 代表的なナノカーボン3種類 (上) およびそれらの部分構造をもつ分子 (下)

ノット (結び目) やカテナン (絡み目) と呼ばれる分子の合成は 1960 年代から行われています。近年では分子マシン (ナノメートルサイズの機械) への応用が期待され、2016 年のノーベル化学賞の受賞理由となったことでも広く知られています。しかし、従来の一般的な合成法では炭素骨格のみで結び目や絡み目構造を作ることはできず、窒素原子や酸素原子などを導入し、それを足がかりとしてトポロジカルな構造へと誘導する必要がありました (図2左)。そのため、結び目や絡み目をもつ分子ナノカーボン (図2中央および右) を

合成するには、新しい合成法を開発する必要がありました。

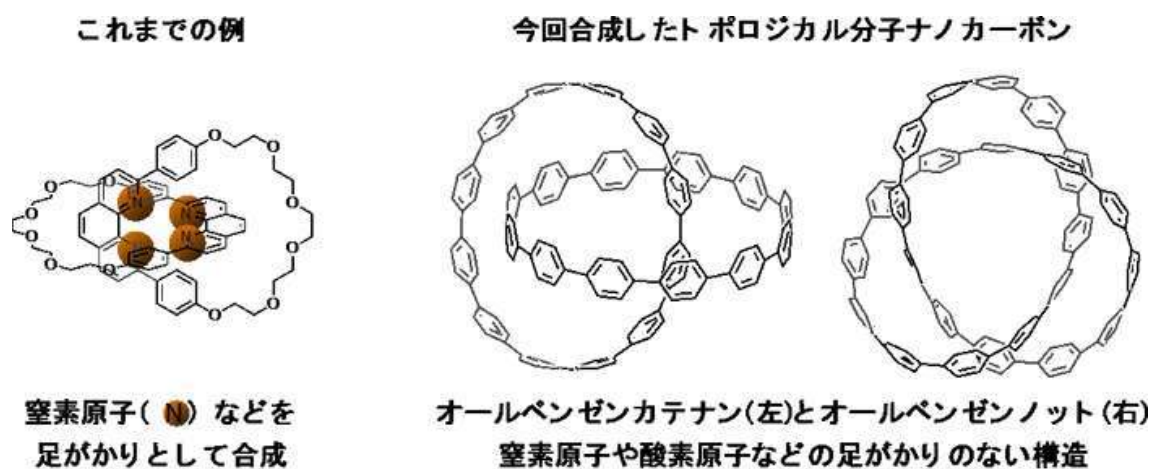


図2 絡み目や結び目をもつ分子

これまでの例(左)は、2016年のノーベル化学賞受賞者であるJ・P・ソヴァージュ教授が開発した方法。収率よくカテナンを合成できるため世界中で使用されているが、生成物に窒素原子が入ってしまうため、トポロジカル分子ナノカーボン(中央および右)の合成には使用できない。

カーボンナノチューブの部分構造である分子ナノカーボン「シクロパラフェニレン」は、ベンゼンだけでできた、直径1ナノメートル程度の大きさをもつリング状分子です(図1中央下)。このシクロパラフェニレンの合成の途中にケイ素原子を「仮留め部位」として用いることによって、結び目や絡み目を導入することができると考えました。このケイ素は後にフッ素処理によって除去できるため、最終的に炭素骨格のみからなる結び目や絡み目を得ることができます。

実際の合成を図3と図4に示します。まずC字型の分子を用意し、2つのC字型分子の中央をケイ素原子でつなぎます。ニッケルを用いた反応によってそれぞれのC字の末端をつないで2つの輪を作り、フッ素(フッ化テトラブチルアンモニウム)によってケイ素原子を除去した後にナトリウムを用いた反応を行うことで、2つのシクロパラフェニレンが幾何学的に連結した分子「オールベンゼンカテナン」に変換します。この合成法によって、ベンゼン12個からなるリング同士のカテナンを9ミリグラム(収率16パーセント)合成することに成功しました。16パーセントはシクロパラフェニレンの合成収率と近い水準であり、絡み目の形成効率が十分に高いことを示しています。同様の方法を用いて、ベンゼン12個と9個の異なるサイズのリングが連結したカテナンを2ミリグラム合成しました。

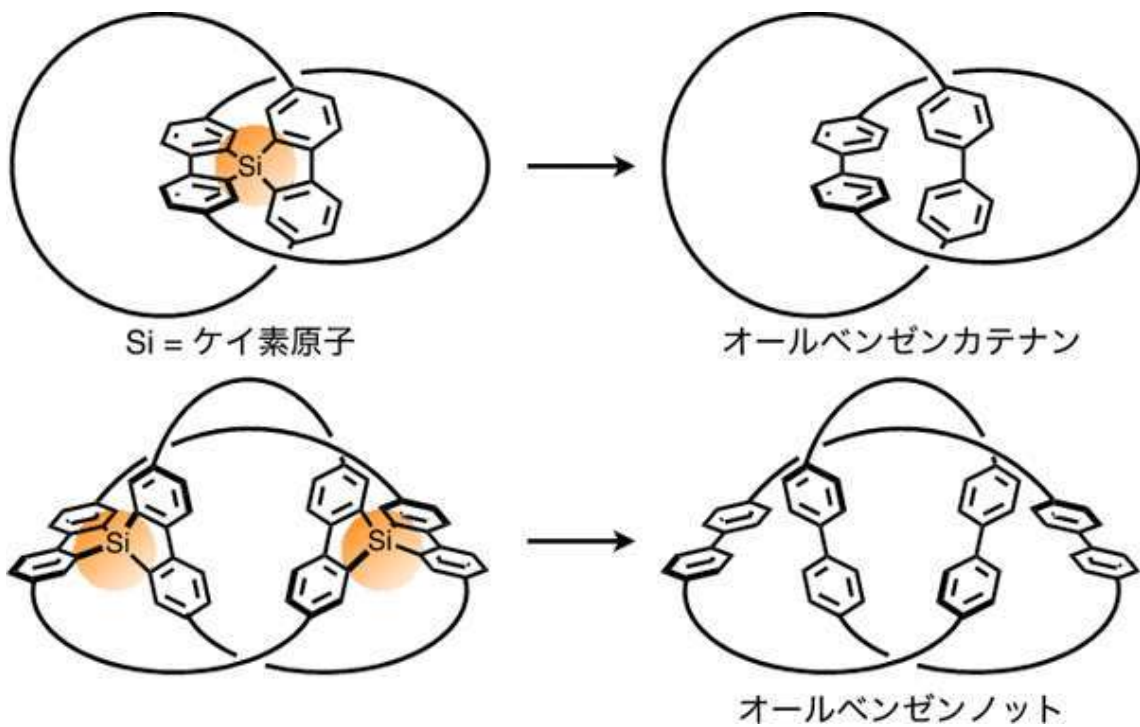


図3 オールベンゼンカテナン（上）およびノット（下）の合成戦略（概要）
 橙色が仮留め部位となるケイ素原子。ケイ素原子はフッ素と反応させることで除去できる。

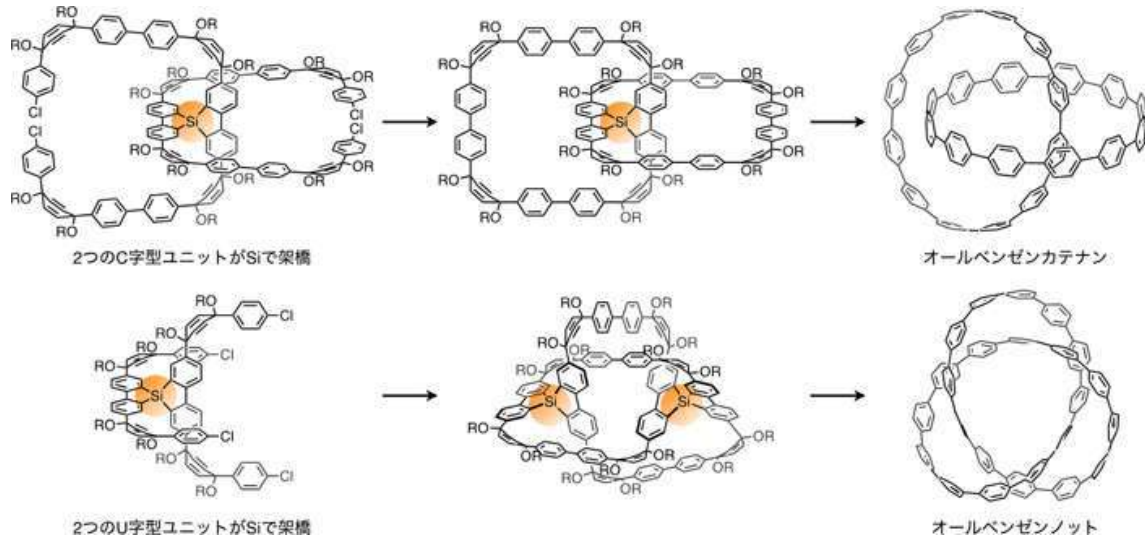


図4 オールベンゼンカテナン（上）およびノット（下）の合成経路（詳細）
 橙色が仮留め部位となるケイ素原子。まずニッケルを用いた反応で塩素原子（C1）部位を反応させて、炭素炭素結合を作る。その後、フッ素によってケイ素原子を除去したのち、ナトリウムを用いた反応によって折れ曲がり部位（OR）を除去しベンゼン環に変換した。

この合成法を応用し、さらに難易度が高く「不可能分子」ともいふべき、結び目をもつトポロジカル分子ナノカーボン「オールベンゼンノット」を合成しました。仮留め部位を適

切な位置に2つ配置することで分子ノットのトポロジーを作れることが他の先行研究で知られているため、仮留め部位としてケイ素原子を2つもつ前駆体を設計しました。

図4に示すように、U字型分子をケイ素でつないだ分子を合成し、このユニットに対してオールベンゼンカタナンと同様の反応（ホモカップリング反応、フッ素処理、ナトリウム還元反応）を行うことで、0.3パーセントという低収率（0.8ミリグラム）ながら、目的とする「炭素の結び目」であるオールベンゼンノットの合成に世界で初めて成功しました。X線結晶構造解析によって、この分子が結び目をもつことを確認しました（図5）。

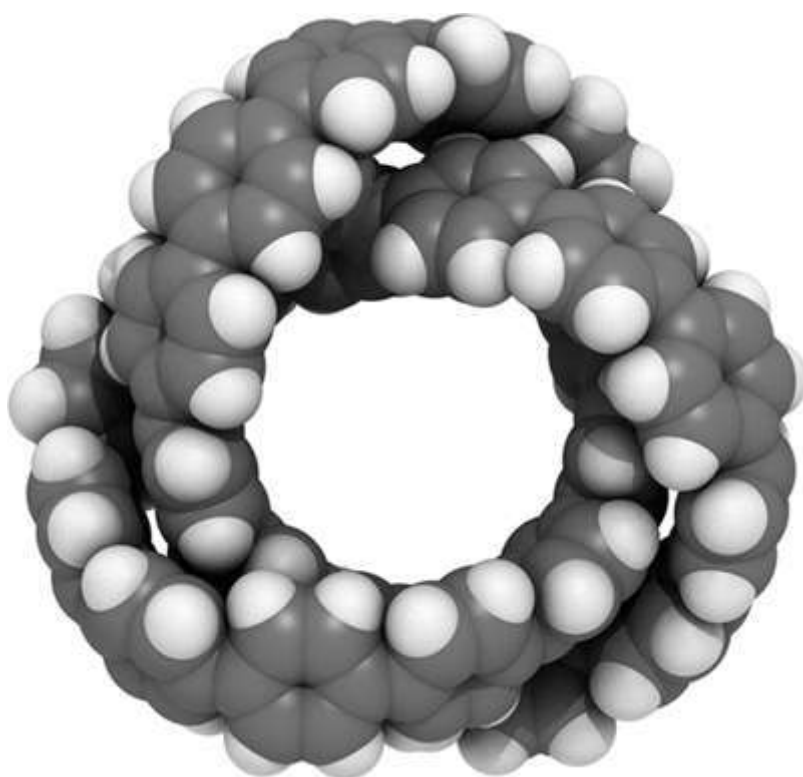


図5 オールベンゼンノットの分子構造

X線結晶構造解析によって、結び目をもつ分子であることを完全に証明した（灰色：炭素原子、白：水素原子）。

加えて、本研究グループが合成したオールベンゼンノットを部分構造とするカーボンナノトーラス（ドーナツ状のナノカーボン）が存在する（図1右上および右下）ことを計算科学的に明らかにし、オールベンゼンノットがトポロジカルナノカーボン合成に向けた重要なステップであることを示しました。

次に、これらの新たに合成した分子が、結び目や絡み目に由来する特異な性質をもつことを明らかにしました。サイズの異なる2つのリングからなるカテナンは、光による励起の後、大きなリングから小さなリングへと非常に速い励起エネルギーの移動が起きることを観測しました。カテナン構造は、それぞれのリングがもつ対称性を完全に維持したままリング同士の相互作用の効果を確認する唯一の方法であり、今回の実験によってリング同士がカテナン構造を介して電子的に相互作用することを明らかにしました。

また、オールベンゼンノットを有機溶媒に溶かし、水素原子核のNMR測定を行うと、マイナス95度の低温においても1種類のシグナルだけが観測されました。これは非常に速い運動によってシグナルが平均化していることを表しています。スーパーコンピューターを用いたシミュレーションの結果、ドーナツ状の渦のような動きによってこのような速い平均化が起きていることが強く示唆されました。これらの性質を事前に予測することは極めて困難であり、合成・単離したことによって初めて発見することができました。

結び目には左結びと右結びがあり、キラリティと呼ばれる性質をもちます。今回合成したオールベンゼンノットの左結びと右結びを分離することに成功し、オールベンゼンノットが結び目のキラリティに由来する円二色性を示すことを明らかにしました。

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です。

本研究成果は、2019年7月18日に米国科学誌「Science」のオンライン版で公開されます。

日文新聞发布全文 <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20190719/index.html>)

文：JST 客观日本编辑部翻译整理