

2023 年度年次報告書

物質探索空間の拡大による未来材料の創製

2022 年度採択研究代表者

八木 亜樹子

名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所
特任准教授

新奇ダイヤモンド構造体の創製

研究成果の概要

今年度は、昨年度に確立した「アレーンに対するアダマンタン縮環」の論文報告を皮切りに (論文番号 1)、その応用研究にも着手した。アダマンタン縮環は、有機半導体として活用されている π 共役分子群の溶解性を向上させるほか、カチオン種を安定させることから伝導度の向上にも寄与する可能性がある。そこで、オリゴパラフェニレンやオリゴチオフェンなどの π 共役分子群に対してアダマンタン縮環を行った。昨年度に開発した合成手法よりさらに効率的な合成法を新たに開発し、アダマンタン縮環分子を高収率で得ることができた。今後は、合成した分子群の性質解明と機能開拓に取り組む予定である。また、アレーンの水素化を行うことで、ダイヤモンドの部分構造となる炭素骨格をもつ分子である「ダイヤモンドイド」の合成を行った。ダイヤモンドイドはダイヤモンドやトリアマンタンといった構造のものが知られており、負の電子親和力をもつことや分子間で強いロンドン分散力が働くことが知られるユニークな分子群である。一方、主に原油中からわずかに抽出されることでのみ得られ、大量に得る手法や新たな構造のものを合成する手法は開発されていない。本研究で合成したアダマンタン縮環ビフェニルにおけるビフェニル部分の水素化還元により、これまでにないダイヤモンドイドの構造に誘導することができると考え、反応条件の検討を行った。結果、Rh-Pt/(DMPSi-Al₂O₃)という不均一系金属触媒を用いた水素化反応のみが効率的に進行し、目的のダイヤモンドイドを与えた。速度論的支配による生成物と熱力学的支配による生成物の2種類を単離し、X線結晶構造解析を用いて構造を決定した。また、量子化学計算を用いてその生成機構について議論を行った(論文番号 2)。

また、領域内共同研究としてカチオン体の有機伝導体への応用の検討を始めている。領域間イベントで知り合った生物学の研究者との共同研究も開始しており、本研究で開発した分子群の独創的な応用展開に向けて挑戦を行なっている。

【代表的な原著論文情報】

1) Adamantane-annulation to arenes: A strategy for property modulation of aromatic π -systems

Takaku Yoshihara, Hiroki Shudo, **Akiko Yagi**, Kenichiro Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11754.

2) Synthesis of diamondoids through hydrogenation of adamantane-annulated arenes

Yoshifumi Toyama, Takaku Yoshihara, Hiroki Shudo, Hideto Ito, Kenichiro Itami, **Akiko Yagi**, *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upad037.