

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

2022 年度  
年次報告書

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

本研究の目的は、これまでにないダイヤモンド構造体を創製し、ナノカーボン科学をはじめとした材料科学や炭素材料の産業に新たなシーズをもたらすことにある。本年度は、本研究の基盤となる技術である「アレーンに対するアダマンタン縮環法」の確立を行った。さきがけ期間開始前に反応開発を行っていたものの、その基質適用範囲や反応機構は不明であった。また、分子のもつ構造的・電子的特徴についても未知であったため、解明を行った。反応条件の最適化を行った結果、アリアルリチウムもしくはアリアルグリニヤール剤の 4-プロトアダマンタンへの付加を行ったのち、トリフルオロ酢酸などのブレンステッド酸を反応させることで良好な収率でアダマンタン縮環アレーン(AAA)類が得られることがわかった。また、反応機構を実験的および理論的手法によって解析し、付加反応により得られたアルコールの脱水、炭素炭素結合の転位およびフリーデルクラフツ型の反応により AAA が得られているということがわかった。開発した反応は 30 種類以上のアレーンに対し適用可能であることを見出し、6 員環縮環のみならず、5 員環縮環や2つのアダマンタン骨格の同時縮環ができることを示した。AAA の一つであるアダマンタン縮環ペリレン(AAP)はペリレンそのものおよびアダマンチルペリレンに比較して長波長側に吸収および蛍光スペクトルをもつことがわかった。また、AAP の有機溶媒に対する溶解性評価を行い、AAP はそれらの分子に比べて非常に高い溶解性をもつことを明らかにした。溶解性は分子の応用における非常に重要なパラメータであり、アダマンタン縮環により難溶性の  $\pi$  共役分子をシンプルかつコンパクトな構造で可溶化できる可能性がある。さらに、AAP を化学酸化することで安定なカルボカチオンが得られることがわかった。通常、カルボカチオンは不安定な電子不足化学種であるため単離して性質評価することは困難である。AAP はカルボカチオン中心におけるアダマンタン骨格の炭素炭素結合の超共役やペリレン骨格の共役により、高度に安定化されていると考えられる。

### 【代表的な原著論文情報】

1) “Adamantane-annulation to arenes: A simple strategy for property modulation of aromatic  $\pi$ -systems” Takaku Yoshihara, Hiroki Shudo, Akiko Yagi,\* Kenichiro Itami\**ChemRxiv* 2023