

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20527

研究課題名(和文)ダイヤモンドの双子のキラリティに着目した構造化学

研究課題名(英文)Structural chemistry of chiral diamond twin

研究代表者

福永 隼也 (Fukunaga, Toshiya M.)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：90962390

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドは物性のみならずその美しい構造も科学者の興味を惹き続けているが、その高い対称性を持つ炭素性の物質はダイヤモンド以外にもあまたただ一つだけ存在する。その「ダイヤモンドの双子」は未だ合成されていないが、キラリティを持つという点で興味深い。本研究では部分構造となるかご分子を合成し、1.構造拡張・2.超分子化学・3.ヘテロ元素ドーピングの3つのテーマで成果が得られた。1では、構造拡張によるキラリティの伝播について明らかにした。2では、かご構造の内部にゲストを取り込むことを見出し、会合比の決定手法の提案へと一般化させた。3では、窒素原子の導入により金属との構造体を構築できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンドの双子は、我々の研究開始以前は合成されたことのない物質であった。その構造に工夫を加えることで初めての合成に成功し、今回の研究ではいち早くその構造化学へと展開させてきた。1.構造拡張・3.ヘテロ元素ドーピングでの成果は更なる新材料への展開を志向するものである。また、2.超分子化学で得られた成果は、超分子錯体の会合比の決定法の提案という、想定外に幅広い分野へ影響する結果となった。新物質の創生は、その物質が直接与える物性や機能を越えた意義があることを示す例であると言える。

研究成果の概要(英文)：Diamond fascinate scientists not only for the properties but also for the beautiful structures. There exists only one other carbonaceous material with the high symmetry besides diamond. It is "diamond twin", which has not yet been synthesized but has been of interest because of its chirality. In this study, I synthesized cage molecules as substructures and obtained achievements on three topics: 1) structural expansion, 2) supramolecular chemistry, and 3) heteroatom doping. 1) The propagation of chirality was clarified by structural extension. 2) It was found that guests can be incorporated inside the cage structures, and a method to determine the stoichiometry, which is applicable to any other complexes, was proposed. 3) The introduction of nitrogen atoms was found to be effective for the construction of network with metals.

研究分野：構造有機化学

キーワード：キラリティ ナノカーボン ダイヤモンドの双子 構造化学 電子 超分子化学

### 1. 研究開始当初の背景

炭素材料の中でも、ダイヤモンドは特徴的な 3 次元構造を有しており、物性のみならずその構造の美しさも科学者を惹きつけている。その構造の特徴は「強等方性」と「完全対称性」という性質により表現されるが、最近ではその両方の特徴を併せ持つ新しい 3 次元炭素性物質「ダイヤモンドの双子」

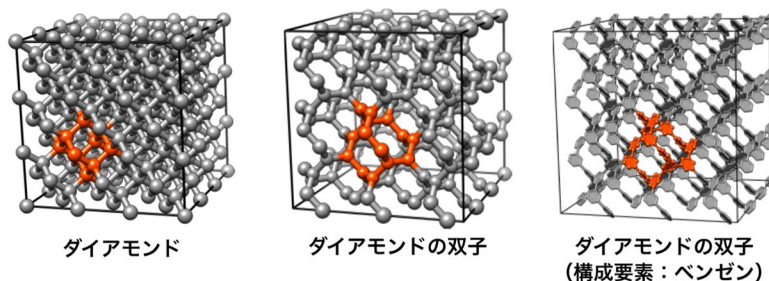


図 1. 高い対称性を有する 3 次元炭素性材料

の存在が提唱されている (図 1)。特筆すべきは、ダイヤモンドの双子にはダイヤモンドと異なり、キラリティが存在するという点である。しかし、ダイヤモンドの双子を構成している  $sp^2$  炭素原子は大きく歪んでおり、このことから安定性に疑問が持たれている。近年、我々はダイヤモンドの双子の特徴を維持したまま構成要素をベンゼン環に置き換えることで、最小のかごに相当する分子を合成した。さらに、構造解析と誘導体合成から、ダイヤモンドの双子が有する特異なキラリティを実証することに成功していた。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、主にその特異なキラリティに着目しながら、ダイヤモンドの双子の構造化学を展開し、新しい炭素材料としての可能性を探ることを目的とした。図 2 に示す最小かご分子を基盤として、以下に示す 3 つの方針に沿って、構造拡張や誘導体化により新規分子群をデザイン・合成した。(1) 構造拡張をすることでキラリティの伝播についての知見を得る。(2) かごの内部空間にゲストを取り込んだ超分子錯体を用いてホスト-ゲスト化学を展開する。(3) ヘテロ元素を導入することで金属との配位構造を構築し、金属中心とかごの間のキラリティの関係と物性について探索する。

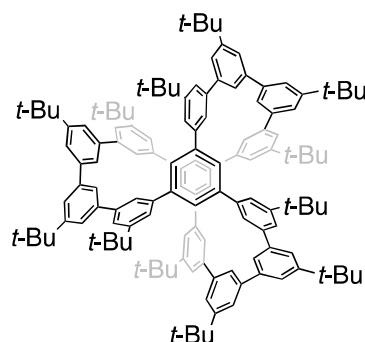


図 2. 基盤となるダイヤモンドの双子型の最小かご分子

### 3. 研究の方法

#### (1) 構造拡張とキラリティの伝播

図 1 に示す通りダイヤモンドの双子は 3 次元構造においてもキラリティを示すと考えられている。ここでのキラリティの振る舞いを調べるため、まずは、かごが 2 つ連結した場合における振る舞いに重要な意味があると考え、基盤となる最小かご分子を 2 つ連結した二重かご分子をデザインした。ダイヤモンドの化学において、最小かごがアダマンタンであるならば、二重かごというのはジマンタンに相当する。二重かご分子の合成は、1,3,5-トリプロモベンゼンを出発原料とした合成経路を計画し検討した。合成した二重かご分子の性質は、単結晶 X 線構造解析や配座解析などを含めた複数の方法で解明した。

#### (2) かごの内部空間を生かしたホスト-ゲスト化学

ダイヤモンドの双子型の最小かご分子の種々の誘導体を合成・構造解析する中で、かごの内部に溶媒となる小分子を包接していることが明らかとなった。しかし、結晶構造ではかご構造の内外に複数の溶媒分子が存在していたため、その会合比 (ホスト分子とゲスト分子の比) を決定することが困難であった。そこで、NMR 滴定法等を用いることで会合比を決定し、熱力学パラメータの決定に取り組んだ。

#### (3) ヘテロ元素の導入による金属錯体の合成

最小かご分子の腕の中央部分に窒素原子を埋め込んだ分子をデザインした。3 本ある腕のうち、1 本もしくは 3 本全てに埋め込んだ 2 種類の分子の合成を計画した。1 本の腕のみに埋め込んだ分子は、基盤となるかご分子の合成中間体を利用して合成した。合成した分子は八面体型金属錯体へ変換し、巨大なキラル金属錯体の合成を試みた。3 本の腕全てに窒素原子を埋め込んだ分子は、全く異なる合成経路が必要となるため合成経路の確立から取り組んだ。

## 4. 研究成果

### (1) 構造拡張とキラリティーの伝播

ダイヤモンドの双子の二重かご分子の合成は、種々の検討の結果、9段階の反応により合成を達成した。二重かご分子の構造は単結晶 X 線構造解析によって明らかにした。異性体の数え上げを行ったところ、軸不斉に由来する異性体は理論上 20,000,000 種類以上も存在するにも関わらず、結晶構造中では 1 対のエナンチオマーの組が観測された。また、2 つあるかごのキラリティー（螺旋の巻き方）は分子内では一致しており、理論解析もこれを支持した。つまり、かごを 2 つ連結するだけでダイヤモンドの双子はキラリティーを同期させることが明らかとなった。これは、今後ダイヤモンドの双子の 3 次元構造全体の合成へと取り組む際に、全てのキラリティーをわざわざ制御する必要がないことを示唆しており、重要な知見である。この成果については論文投稿準備中である。

また、共同研究として巨大構造を持つキラル炭素材料（螺旋型分子やねじれた帯状分子）についてもキラル光学特性を明らかとする研究に取り組み、大きな異方性因子を有していることを見出した。

### (2) かごの内部空間を生かしたホスト-ゲスト化学

最小かご分子の誘導体として、腕のうち 1 つの置換基が H もしくは OMe 基となったものなどを合成した。これらの結晶構造解析を進める中で、かごの内部に結晶化の溶媒として用いたクロロホルム分子がゲストとして取り込まれていることが分かった（図 3）。1 つはかごの内部空間の中心に位置していたが、その他にもかごの入り口付近に複数のクロロホルム分子が存在していた。そこで NMR 滴定法によって溶液中での会合比を決定することを試みた。これまでに *F* 検定や赤池情報量基準といった手法での会合比の決定が提案されており、これらの手法ではかごの中に 2 つのゲスト分子を取り組んだ 1:2 モデルが支持された。複数の誘導体について同様の解析を行ったところ、いずれにおいても 1:2 モデルが支持された。しかし、外部に向いている置換基の変更によって、影響の少ないはずの内部空間へゲスト分子を取り込む平衡定数が 2 桁以上も異なる結果を与えているなど、不自然な結果となっていた。

続いて、会合に関する熱力学パラメーターを決定するため、複数の温度で NMR 滴定を行い平衡定数を求めファントホッフ解析を行った。すると、1:2 モデルの結果ではファントホッフ解析において直線関係となるはずの  $\ln K$  と  $1/T$  が直線にならなかった一方、1:1 モデルではうまくファントホッフ解析を行うことができた（図 4）。1:1 モデルの結果では誘導体の間での熱力学パラメーターに食い違いも見られなかった。これらの事実から、1:2 モデルは熱力学的に矛盾した結果を与えていると捉え、会合比の決定法としてファントホッフ解析自体を用いることができるとの提案に至った。この会合比決定法の有効性を確認するため、ボウル状ナノカーボン分子にも適用できることも示した。

また、この結果を応用する形でボウル状ナノカーボン分子とフラーレンの会合を取り上げて、会合比がベイス推定によって決定できることも提案した。

なお、ファントホッフ解析により支持された 1:1 錯体についての構造解析も行っており、CH- $\pi$  水素結合が重要な役割を果たしていることも見出している。

### (3) ヘテロ元素の導入による金属錯体の合成

1 本の腕に窒素を埋め込んだ分子の合成を達成し、金属と問題なく配位できることが明らかとなった。これは、ダイヤモンドの双子構造を有していても通常の正八面体型錯体と同様の反応性を示し、今後の展開が可能であることを示す結果と言える。現在は、3 本の腕に窒素を埋め込んだ分子について、複数の合成経路を検討しながら合成に取り組んでいる。

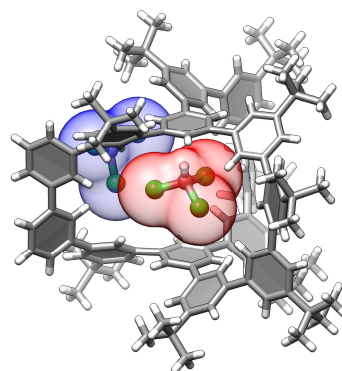


図 3. ダイヤモンドの双子型の最小かご分子誘導体の結晶構造

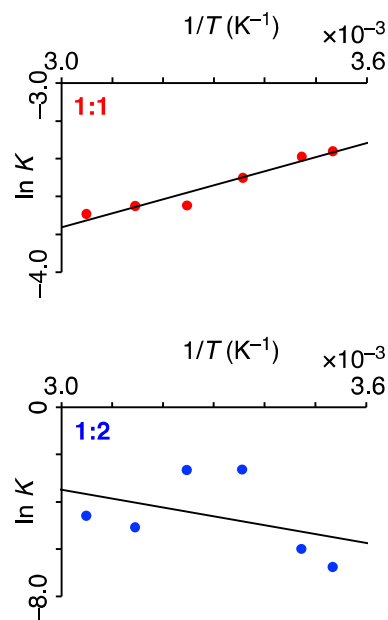
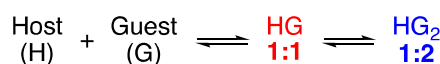


図 4. ファントホッフ解析による会合比の決定

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Isobe Hiroyuki, Kotani Yuki, Matsuno Taisuke, Fukunaga Toshiya M., Ikemoto Koki	4. 巻 5
2. 論文標題 Target-oriented design of helical nanotube molecules for rolled incommensurate bilayers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 152
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42004-022-00777-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Huo Gui Fei, Fukunaga Toshiya M., Hou Xudong, Han Yi, Fan Wei, Wu Shaofei, Isobe Hiroyuki, Wu Jishan	4. 巻 62
2. 論文標題 Facile Synthesis and Chiral Resolution of Expanded Helicenes with up to 35 <i>cata</i> Fused Benzene Rings	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202218090
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202218090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 IKEMOTO Koki, FUKUNAGA Toshiya M., ISOBE Hiroyuki	4. 巻 98
2. 論文標題 Phenine design for nanocarbon molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the Japan Academy, Series B	6. 最初と最後の頁 379-400
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2183/pjab.98.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Fan Wei, Fukunaga Toshiya M., Wu Shaofei, Han Yi, Zhou Qifeng, Wang Jinyi, Li Zhengtao, Hou Xudong, Wei Haipeng, Ni Yong, Isobe Hiroyuki, Wu Jishan	4. 巻 2
2. 論文標題 Synthesis and chiral resolution of a triply twisted Mobius carbon nanobelt	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Synthesis	6. 最初と最後の頁 880 ~ 887
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s44160-023-00317-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fukunaga Toshiya M., Onaka Yuzuka, Kato Takahide, Ikemoto Koki, Isobe Hiroyuki	4. 巻 14
2. 論文標題 Stoichiometry validation of supramolecular complexes with a hydrocarbon cage host by van 't Hoff analyses	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 8246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-023-43979-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Onaka Yuzuka, Sakai Renki, Fukunaga Toshiya M., Ikemoto Koki, Isobe Hiroyuki	4. 巻 63
2. 論文標題 Bayesian Inference for Model Analyses of Supramolecular Complexes: A Case Study with Nanocarbon Hosts	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202405388
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202405388	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Fukunaga, T. M.; Kato, T.; Ikemoto, K.; Isobe, H.
2. 発表標題 A Minimal Cage of a Diamond Twin with Chirality
3. 学会等名 25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC 25) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小谷祐希, 磯部寛之, 松野太輔, 福永隼也, 池本晃喜
2. 発表標題 らせん型ナノチューブ分子の合理的設計による不整合な筒状炭素二重層の構築
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福永隼也, 尾仲柚香, 加藤昂英, 池本晃喜, 磯部寛之
2. 発表標題 ファントホッフ解析による超分子錯体の会合比の決定法
3. 学会等名 日本化学会第104年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 寺崎成哉, 小谷祐希, 勝野亮祐, 福永隼也, 松野太輔, 磯部寛之
2. 発表標題 sp <sup>2</sup> -およびsp <sup>3</sup> -ナノカーボン分子を複合した結晶性分子ビーボッド
3. 学会等名 日本化学会第104年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 小谷祐希, 磯部寛之, 松野太輔, 福永隼也, 池本晃喜
2. 発表標題 らせん型ナノチューブ分の合理的設計による不整合な筒状炭素重層の構築
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------