

アダマンタン縮環アレーンの部分水素化による新奇分子群の合成

(名大理¹・名大院理²・名大 WPI-ITbM³) ○堀川 友心¹・遠山 祥史²・井本 大貴²・伊藤 英人²・八木 亜樹子^{2,3}

Synthesis of a New Group of Hydrocarbons by Partial Hydrogenation of Adamantane-Annulated Arenes

(¹*School of Science, Nagoya University*, ²*Graduate School of Science, Nagoya University*, ³*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*)

○Yushin Horikawa,¹ Yoshifumi Toyama,² Daiki Imoto,² Hideto Ito,² Akiko Yagi^{2,3}

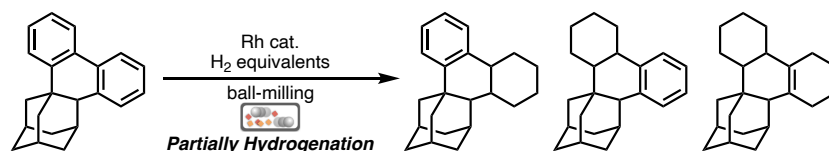
Adamantane is a cage-shaped saturated hydrocarbon whose carbon skeleton can be found in various functional materials. In 2023, our group has developed adamantane-annulation reaction to arenes as a new method for modification of arenes using sp^3 carbon-skeleton.^[1] It has been found that the adamantane-annulation improves the solubility of arenes and provides stable cationic species. In 2024, a novel three-dimensional saturated hydrocarbons have been synthesized by hydrogenation of adamantane-annulated arenes using heterogeneous metal catalysts.^[2] Through these studies, we hypothesized that partial hydrogenation of adamantane-annulated arenes would lead to the creation of arenes with a new sp^3 carbon-annulated mode.

In this study, we developed a partial hydrogenation for adamantane-annulated biphenyls. Several kinds of partially hydrogenated biphenyls were obtained by mechanochemical hydrogenation using a ball-milling method, that was developed recently in our group.

Keywords : Adamantane, Annulation, Partial Hydrogenation, Mechanochemistry, Ball-milling

アダマンタンはカゴ型の飽和炭化水素であり、様々な機能性物質に見られる炭素骨格である。2023 年に当研究室では、アレーン骨格に対してアダマンタン骨格を縮環させる方法を開発し、 sp^3 骨格を用いた新たなアレーン修飾法として報告した^[1]。アダマンタン骨格を縮環させたことにより、アレーンの溶解度が向上することやカチオン種が安定に得られることなどがわかっている。また 2024 年には、アダマンタン縮環アレーンに対し不均一系金属触媒を用いた水素化反応を行うことで、飽和炭化水素のみからなる新奇三次元分子を得た^[2]。これらの研究を通し、アダマンタン縮環アレーンの部分水素化を行うことができれば新たな sp^3 縮環様式をもつアレーン類の創製につながると考えた。

そこで本研究では、アダマンタン縮環ビフェニルの部分水素化法の開発を行った。当研究室で開発されたボールミルを用いたメカノケミカル水素化反応を参考に、アダマンタン縮環ビフェニルに適応したところ、複数の新奇部分水素化体の単離に至った。発表では、それらの構造・性質についても報告する。



[1] Yoshihara, T.; Shudo, H.; Yagi, A.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11754.

[2] Toyama, Y.; Yoshihara, T.; Shudo, H.; Ito, H.; Itami, K.; Yagi, A. *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upad037.