

PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) "Synthesis of a negatively curved nanocarbon molecule with an octagonal omphalos via Design-of-Experiments optimizations supplemented by machine learning"

We synthesized a negatively curved nanocarbon molecule, phenine [8]circulene, via Design-of-Experiments (DoE) and machine learning (ML) (Fig. 1). An octagonal omphalos was prepared by Ni-mediated macrocyclization. Three major factors (M , T , C) were selected to be optimized in the macrocyclization, where M is equivalent of $\text{Ni}(\text{cod})_2$, T is the addition time, and C is the final concentration of **1**. The experiments were performed according to DoE, and the results were subjected to ML to allocate the optimum conditions, in which the octagonal omphalos was obtained in 60% yield. The subsequent three-steps transformations furnished phenine [8]circulene.

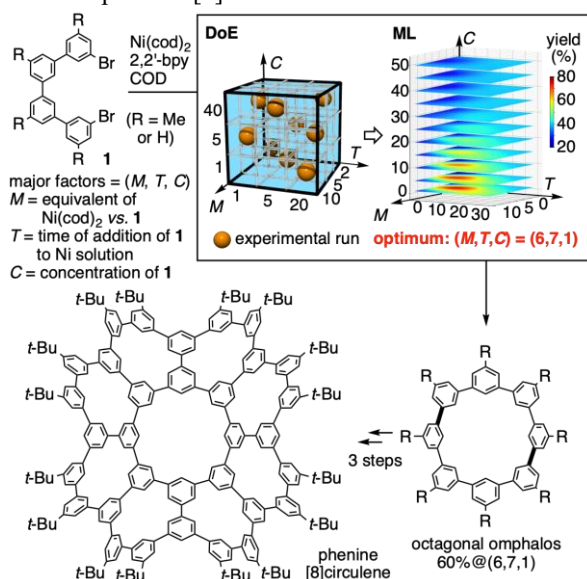


Fig. 1 Synthesis of phenine [8]circulene.

1.(1)-2) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202204035 (2022).

(2) "A defective nanotube molecule of $\text{C}_{552}\text{H}_{496}\text{N}_{24}$ with pyridinic and pyrrolic nitrogen atoms"

We designed and synthesized a nitrogen-doped phenine nanotube (NpNT **2**) decorated with 8 pyridinic nitrogen atoms at the cylindrical core and 16 pyrrolic nitrogen atoms at the rim (Fig. 2). The 3-nm cylindrical structure of NpNT **2** was fully revealed by X-ray crystallographic analysis. It was found that the presence of the pyridinic and pyrrolic nitrogen dopants endowed the nanotube with solvatochromic fluorescence by charge-transfer interactions.

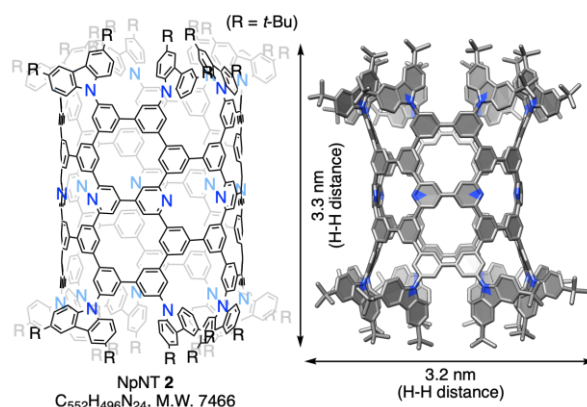


Fig. 2 A defective nitrogen-doped phenine nanotube **2**.

1.(1)-7) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202114305 (2022).

(3) "A minimal cage of a diamond twin with chirality"

A chiral carbonaceous network, diamond twin, which has maximal symmetry and strong isotropy like diamond, was obtained for the first time (Fig. 3a). We designed and synthesized the minimal cage molecule extracted from diamond twin. The materialization of diamond twin enabled the structural analyses to disclose the unique properties. The existence of the chirality in diamond twin was proved by the fixation of chirality and optical resolution of the enantiomers (Fig. 3b).

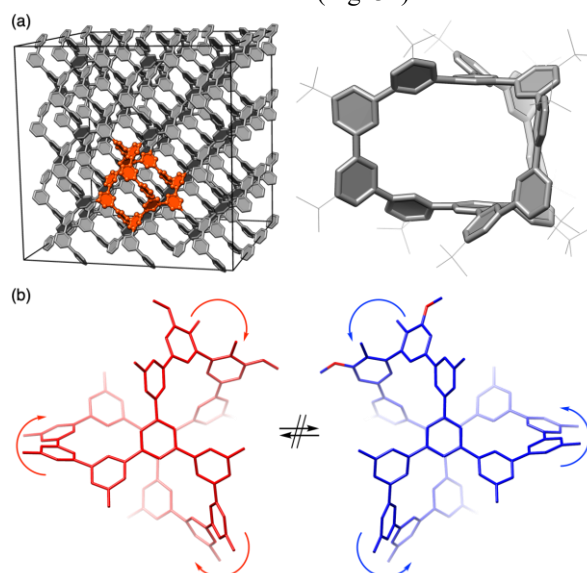


Fig. 3 A chiral carbonaceous network, diamond twin. (a) The network and minimal cage. (b) Optically resolved enantiomers.

1.(1)-6) *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **119**, e2120160119 (2022).

研究ハイライト

(1) 実験計画法と機械学習を活用した負の湾曲率を有するナノカーボン分子の合成

実験計画法 (DoE) と機械学習 (ML) を活用し、負の湾曲率を有するナノカーボン分子、フェニン [8]サーキュレンを合成した (図 1)。まず、Ni 錯体による大環状化反応によって、八角形の前駆体合成を行なった。大環状化反応を最適化するために、3 つの主要な因子 (M , T , C) (M は $\text{Ni}(\text{cod})_2$ の当量, T は添加時間, C は **1** の最終濃度) を選択した。DoE に従って実験を行い、その結果を ML にかけて最適条件を明らかにすることで、60% の収率で前駆体を得ることができた。その後、3 段階の変換を経てフェニン [8]サーキュレンを得た。

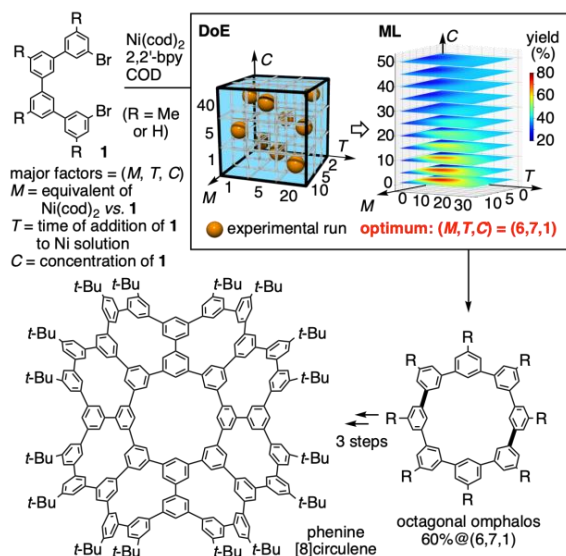


図 1 フェニン [8]サーキュレンの合成。

1.(1)-2) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202204035 (2022).

(2) ピリジン及びピロール窒素を有する $\text{C}_{552}\text{H}_{496}\text{N}_{24}$ 組成の周期孔ナノチューブ分子

シリンダー内部に 8 個のピリジン窒素, 周縁部に 16 個のピロール窒素を装飾した窒素ドーブ型フェニンナノチューブ (NpNT 2) を設計・合成した (図 2)。合成した NpNT 2 を単結晶 X 線構造解析することで、3 nm に及ぶシリンダー構造を明らかにした。さらに、ピリジン窒素とピロール窒素のドーブによって、NpNT 2 が電荷移動相互作用に由来したソルバトクロミズム蛍光特性を有することを明らかにした。

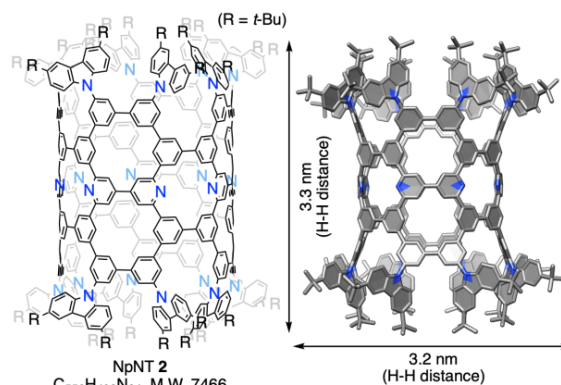


図 2 窒素ドーブ型周期孔フェニンナノチューブ 2。

1.(1)-7) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202114305 (2022).

(3) ダイヤモンドの双子のキラルな最小かご構造

キラル炭素ネットワーク「ダイヤモンドの双子」を、化学合成により世界で初めて登場させた (図 3)。ダイヤモンド同様に完全対称性と強等方性を持つ「ダイヤモンドの双子」から最小かご単位を切り出した分子を設計・合成した。これにより、「ダイヤモンドの双子」を实在物質として構造解析することが可能となった。キラリティを固定化することで異性体の光学分割に成功し、特異なキラリティの存在を実証した。

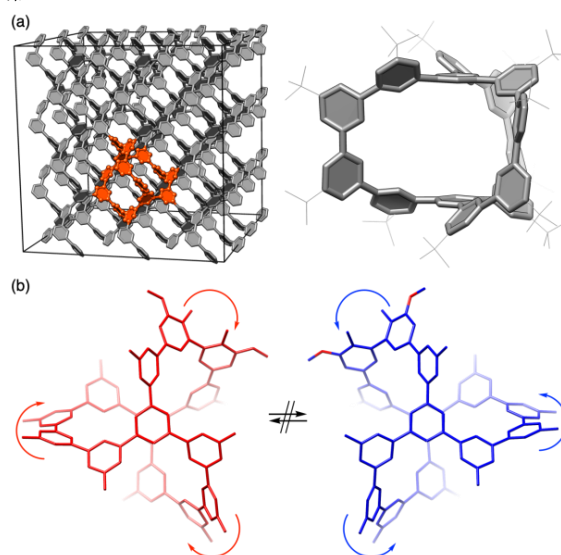


図 3 キラル炭素ネットワーク「ダイヤモンドの双子」。(a) ネットワークと最小かご単位の構造。(b) 光学分割を行った「ダイヤモンドの双子」の異性体。

1.(1)-6) *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **119**, e2120160119 (2022).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) H. Isobe, Y. Kotani, T. Matsuno, T. M. Fukunaga, K. Ikemoto, "Target-oriented design of helical nanotube molecules for rolled incommensurate bilayers", *Commun. Chem.*, **5**, 152 (2022).
- 2) K. Ikemoto, M. Akiyoshi, T. Mio, K. Nishioka, S. Sato, H. Isobe, "Synthesis of a negatively curved nanocarbon molecule with an octagonal omphalos via design-of-experiments optimizations supplemented by machine learning", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202204035 (2022).
- 3) J. M. Van Raden, D. I. Alexandropoulos, M. Slota, S. Sopp, T. Matsuno, A. L. Thompson, H. Isobe, H. L. Anderson, L. Bogani, "Singly and triply linked magnetic porphyrin lanthanide arrays", *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 8693-8706 (2022).
- 4) Y. Onaka, S. Tanaka, A. Kobayashi, T. Matsuno, H. Isobe, "A large-bore chiral cylindrical molecule prone to radial deformations", *Tetrahedron Lett.*, **96**, 153774 (2022). [2022 Editors' Choice Collection]
- 5) T. Matsuno, K. Takahashi, K. Ikemoto, H. Isobe, "Activation of positive cooperativity by size-mismatch assembly via inclination of guests in a single-site receptor", *Chem. Asian J.*, **17**, e202200076 (2022).
- 6) T. M. Fukunaga, T. Kato, K. Ikemoto, H. Isobe, "A minimal cage of a diamond twin with chirality", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **119**, e2120160119 (2022).
- 7) K. Ikemoto, S. Harada, T. Matsuno, H. Isobe, "A defective nanotube molecule of C₅₅₂H₄₉₆N₂₄ with pyridinic and pyrrolic nitrogen atoms", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202114305 (2022).
- 8) K. Ikemoto, T. M. Fukunaga, H. Isobe, "Phenine design for nanocarbon molecules", *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, **98**, 379-400 (2022).

2. 総説・解説

- 1) 福永隼也, 池本晃喜, 磯部寛之, 「ダイヤモンドの双子『ポルクセン』誕生」, *化学*, **77**, 33-38 (2022).

3. 著書

該当なし

4. その他

- 1) プレスリリース (2022年2月8日) 「誕生：ダイヤモンドの双子の弟 新しいキラル炭素ネットワークの最小かご単位」
- 2) OPTRONICS online (2022年2月8日) 「東大、ダイヤモンドの双子の兄弟を合成」
- 3) マイナビニュース (2022年2月9日) 「東大、理論上の存在だった「ダイヤモンドの双子の弟」の合成に成功」
- 4) Chem-Station (2022年3月7日) 「ダイヤモンドの双子：「神話」上の物質を手のひらに」
- 5) Newton 5月号 (2022年3月), FOCUS, 「誕生：ダイヤモンドの双子の弟」