

# ジベンゾクリセンの高生産性合成を 礎とした八環性 C<sub>60</sub> 断片の合成

岩澤 哲郎\*

*Solution-Compatible Synthesis of Octacyclic C<sub>60</sub> Fragments*

Tetsuo Iwasawa\*

Described herein is synthesis of octacyclic C<sub>60</sub> fragments, wherein twofold pentagons were fused into six hexagons of dibenzo[*g,p*]chrysenes (DBC). Two kinds of archetypal skeletons have been created depending on the location of pentagons: One is a rigid bowl-shaped structure, and the other is a flexible non-planar framework. The key to success in both types lies in solution-phase synthesis, which was ascribed to multi-substituted DBCs having alkyl groups as a solubilizing agent and functional moieties as a reactive site that could be further converted. The solution-processable DBCs undertook conventional cyclization protocols, and enabled forming assembly of pentagons right beside hexagons beyond steric barrier. This account will outline the solution-compatible schemes that provide DBC-based synthesis of a new C<sub>60</sub> fragmentary octacycle which we named *Metelykene*.

**Key words:** dibenzo[*g,p*]chrysenes, buckybowls, buckminsterfullerene, fluorenones, polycycles, metelykene

## はじめに

1985年, H. W. Krotoらは, 60個の炭素原子のみからなる分子の生成を確認し, バックミンスターフラーレン(以下 C<sub>60</sub> と略記)と名付けて報告した<sup>1-3)</sup>。彼らはこの報告の中に次の一文を添え, C<sub>60</sub> が後年に産学界で爆発的に波及すると推察した。

“If a large-scale synthetic route to this C<sub>60</sub> species can be found, the chemical and practical value of the substance may prove extremely high.”

実際, 彼らの報告以降, C<sub>60</sub> に関する研究は化学分野だけでなく物理学や生物学の分野においても行われ, 学術として大いなる広がりを見せた<sup>4-6)</sup>。合成化学の観点からも研究が進められ, 新しい立体化学や興味深い構造の可能性が拓かれた<sup>7-11)</sup>。今日もなお, 創造的な研究領域の開拓との関連において, C<sub>60</sub> のもつ構造的特徴が示す価値は大きい<sup>12)</sup>。

その特徴の1つに, バッキーボールや C<sub>60</sub> 断片と呼ばれる化合物がある。C<sub>60</sub> の部分的な骨組みに相当する化合物のことである。厳密に定義されていないが, 5員

環と6員環がそれぞれいくつか縮環した構造を中心的な要素とする<sup>13)</sup>。例えば, コランニユレン(六環)やトルキセン(七環)やスマネン(七環)という名称で知られる分子が該当する(図1)<sup>14-16)</sup>。これらは比較的小さい分子であり, その合成と物性の追究をとおして新物質を創出したり, 新機能を発掘したりできるのではないかと目されてきた。断片の選び方は数多くあるため, 先の3分子に比肩する印象的で実際の断片のさらなる登場が期待される。

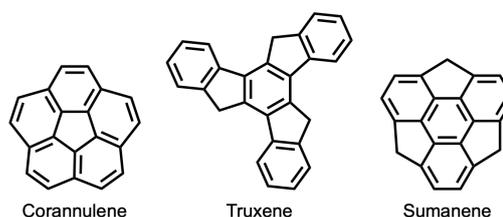


Fig. 1 C<sub>60</sub> fragments of hexa- and hepta-cycles; corannulene, truxene, and sumanene.

しかし, C<sub>60</sub> 断片の合成は難しい。炭素密度が高く有機溶媒に溶けにくいとため, 液相下の反応や精製を進めにくい。また, π共役系を歪ませた分子を作ることになるため, 厳しい反応条件が必要になりがちである<sup>10)</sup>。そのため, 生産性は上がりず, 分子多様性も確保しにくくなる。この困難を乗り越えるには液相合成の経路を新たに開発するか<sup>17)</sup>, もしくは溶けなくても合成できる方法を

\* 龍谷大学先端理工学部応用化学課程(520-2194 大津市瀬田大江町横谷1-5)

\* Department of Materials Chemistry, Ryukoku University (1-5 Seta, Otsu 520-2194, Japan)

開発するか<sup>18,19</sup>、どちらかになる。

これに対し我々は、八環性のC<sub>60</sub>断片であるジインデノクリセン(C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>)やジヒドロジインデノクリセン(C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>)の液相合成に挑戦してきた(図2)。前者は数例報告されているが液相合成に苦労しており、後者は新規分子である。いずれも6つの6員環と2つの5員環が縮環している。我々の目指した合成経路は、6つの6員環からなるジベンゾ[*g,p*]クリセン(以下DBCと略記)のCove領域とBay領域それぞれに2つの5員環を形成するものである(スキーム1)。

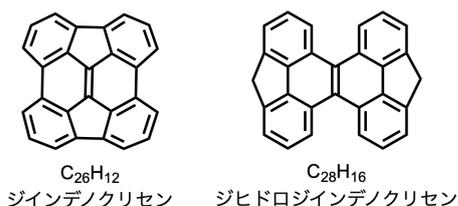
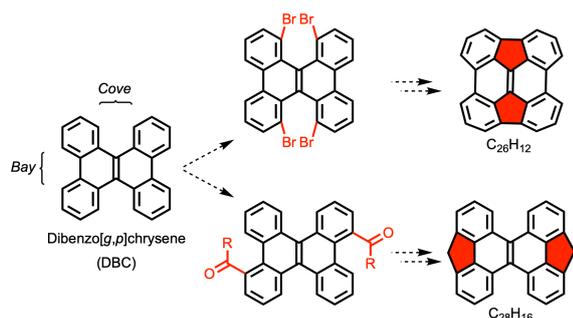


Fig. 2 C<sub>60</sub> fragments of octacycles consisting of two pentagons and six hexagons; diindenoperylene (left) and 4,11-dihydrodiindenoperylene (right).



Scheme 1 Potential schemes to synthesize octacycles from a dibenzo[*g,p*]chrysene

ただし、我々が本研究に着手した時点でDBCは市販されているものの、最大販売量は1g、価格も5万円と入手困難であった。また、DBC合成に関する報告例が少なく、自前で作ることも簡単ではなかった。図3には、SciFinderの構造検索機能を用いて調査した該当数が、アンスラセン・ピレン・ペリレン・DBCの順にまとめられている(2023年8月現在)。アンスラセンとピレンは5万件前後、ペリレンは2万件に迫る該当数であったが、DBCはわずか300件程度にとどまった。縮環の数が5から6へ増えると、合成の難度が急に上がる様子がうかがえる。

検索結果をもとにDBC合成について調べたところ、圧巻の情報に接した。それは、フルオレノンを用いて、フルオレノンを亜リン酸トリエチル溶媒中にて加熱するだけで生じる二量化スピロケトンを使う方法である(スキーム2)<sup>20,21</sup>。続く還元反応と転位反応を経てDBCが得られる。市販品から3工程で済み、遷移金属や特殊試薬を加えることもない。

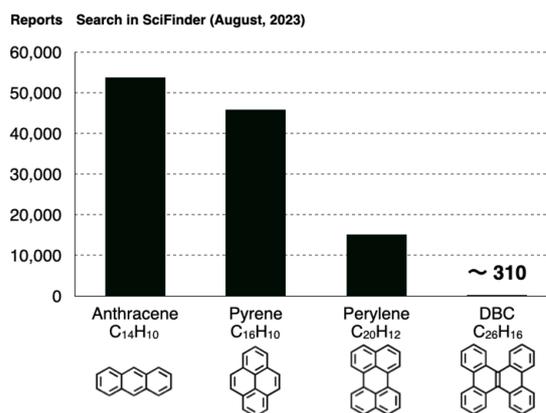
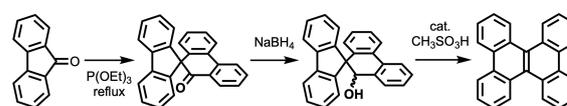


Fig. 3 Numbers of hits in SciFinder for structural search of anthracene, pyrene, perylene, and DBC.

また、テレスコピング操作を使ったり、精製を工夫したりすれば、反応釜でも製造できるように見受けられた。しかし、詳細な実験項は見当たらず、特許文献に記載されている記述も判然としない場合が散見された。また、これほどのスキームでありながら、学術的に追究された跡や学界に波及している様子は確認されなかった。ただし、フルオレノンの二量化に関しては、我々の調べる限り、1960年代にはその端緒がリン化学の観点から報告されている<sup>22-26</sup>。



Scheme 2 Three-step approach to a dibenzo[*g,p*]chrysene on the basis of *homo*-dimerization of fluorenones, reduction, and 1,2-rearrangement.

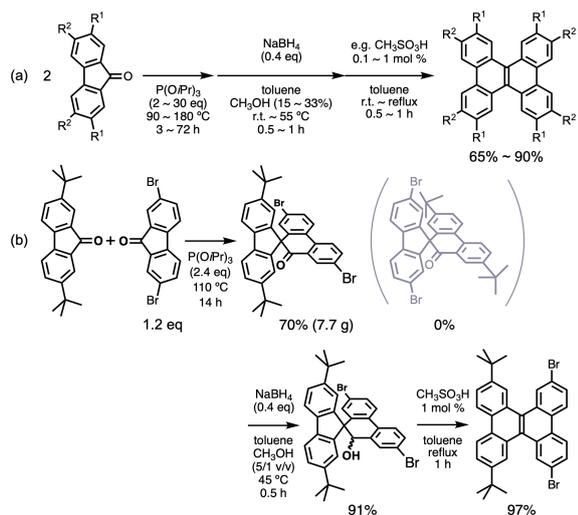
第一に我々はスキーム2の理解と改良に努めた。特に、種々のフルオレノンを用いて、二量化の反応機構を把握する実験に時間を費やした。その結果、同種および交差二量化を契機とする効率の高いDBC合成法を確立した(スキーム3)(実験項あり)<sup>27</sup>。構造多様性を確保できるようになり、八環性C<sub>60</sub>断片の合成だけでなく、さらにその先の有機合成も展望できるようになった。以下では、我々の最近の成果に焦点を絞り概説する。

## 1. フルオレノンの同種・交差二量化を礎とするジベンゾ[*g,p*]クリセン(DBC)の合成と反応

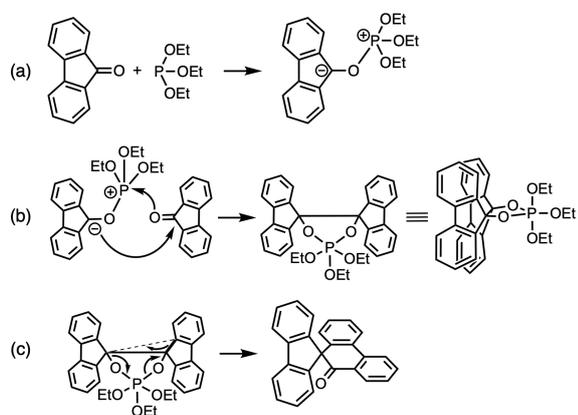
### 1.1 二量化の反応機構と生産性

フルオレノンを亜リン酸トリエチル溶媒中にて加熱するだけで、二量化したスピロケトンが得られる。この二量化は、Borowitzらの1971年の報告を参考にすると、およそ次の3つの要素に分けられる<sup>25a</sup>。

(a) 亜リン酸トリエチルとフルオレノンが反応してペタインを与えるステップ[スキーム4(a)],



Scheme 3 (a) *Homo*-dimerization of substituted fluorenones, and (b) *cross*-dimerization between two different fluorenones.



Scheme 4 The reaction between phosphite and fluorenone proceeds through the following three stages, (a) *In situ* generated betaine, and (b) the betaine-driven dimerization to form a phosphorane, and (c) rearrangement to produce a spiroketone.

(b) ベタインが別のフルオレノンに対して求核的に付加してホスホランを与えるステップ[スキーム 4(b)],

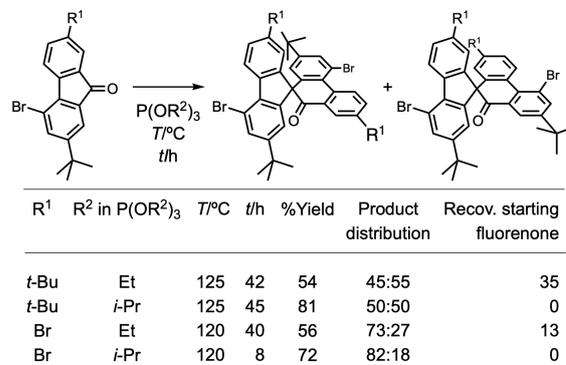
(c) ホスホランが分子内で骨格転位を起こしてスピロケトンを生成するステップ[スキーム 4(c)].

我々は(a)–(c)の各要素について実験的な検証を進め、反応機構の理解に基づいてDBCの量的供給と分子多様性を確かなものにしようと考えた。構造決定に関し、X線解析を積極的に用いた。

### 1.1.1 ベタインの生成に効果を示す亜リン酸トリイソプロピル<sup>27,28)</sup>

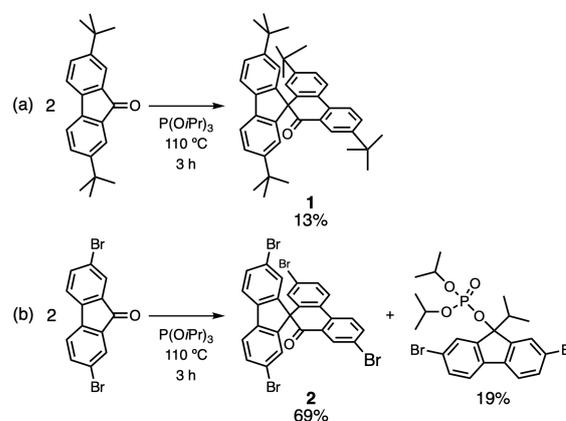
亜リン酸トリエチル  $P(OEt)_3$  よりもよい成績を与える溶媒を探したところ、イソプロピル基をもつ  $P(OiPr)_3$  が幅広いフルオレノンに対して効果を示した<sup>23a,d)</sup>。例えば、エチル基を用いた場合よりも原料の完全消失を早めたり、生成物の異性体比率を向上させたりする(スキ-

ム 5)。おそらく、3つのイソプロピル基が立体障害として働き、ベタインの安定性を高めるからであろう。 $P(OiPr)_3$  は安価かつ入手容易で、沸点も約 180 °C と高く、本系には都合がよい。

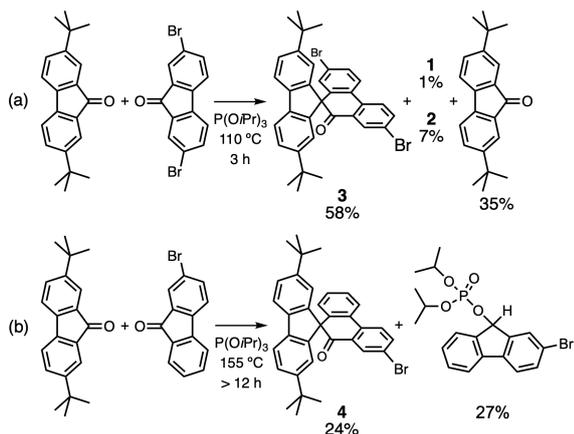


Scheme 5 Difference of reaction efficacy between  $P(OEt)_3$  and  $P(OiPr)_3$ .

$P(OiPr)_3$  を反応溶媒に用いると、原料フルオレノンの違いが、反応性の違いとしてしばしば現れた。*tert*-Bu 基をもつフルオレノンに 110 °C 下、3 時間の条件で二量化させると、二量化体 1 の収率は 13% にとどまったが[スキーム 6(a)], 臭素原子をもつフルオレノンの場合、二量化体 2 の収率は 69% にまで向上し[スキーム 6(b)], 19% のホスフェート体も副生する。一方、各フルオレノン等を等モル混ぜて同条件下においたところ、驚いたことに、交差体 3 が 58% 収率で認められた[スキーム 7(a)]。臭素をもつフルオレノンは完全に消費されたものの、*tert*-Bu 基をもつフルオレノンは使用量の 35% が未反応のまま残った。臭素を 1 つ減じたフルオレノンを用いた場合には 155 °C もの反応温度を要し、24% 収率の交差体 4 と 27% 収率のホスフェート体の副生に終わった[スキーム 7(b)]。

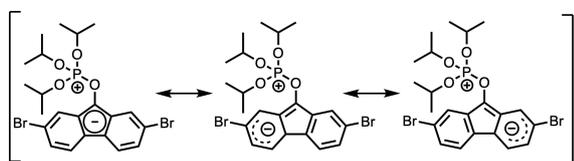


Scheme 6 Reactions at 110 °C for 3 h for (a) *homo*-dimerization of 3 to give low 13% yield of 1, and (b) *homo*-dimerization of 4 to provide high 69% yield of 2.

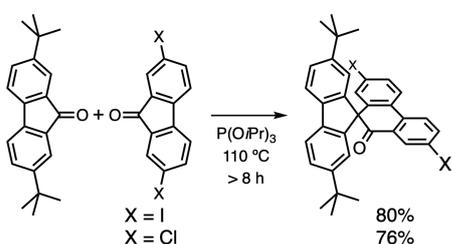


Scheme 7 Cross-dimerization reactions, (a) at 110 °C for 3 h to form **3** in 58%, and (b) at 155 °C for 12 h to yield **4** in 24% with side-production of the phosphate.

これらは、ベタインの炭素アニオンが臭素原子によって共鳴安定化を受けた結果であろう(スキーム 8)。スキーム 6(b)とスキーム 7(b)におけるホスフェートの副生と構造の違いはそれを物語っている。実際、ヨウ素や塩素原子をもつフルオレノンでも交差反応は進行する(スキーム 9)。しかし、臭素原子をメトキシ基に変えたりすると、うまく進行しなくなる。ベタインの共鳴安定化は二量化進行の鍵を握るかもしれない。



Scheme 8 Possible resonance forms of the oxy-phosphonium betaine generated from  $P(OiPr)_3$  and 2,7-dibromo-9-fluorenone.

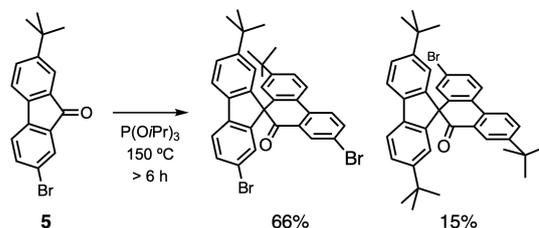


Scheme 9 Cross-dimerization using fluorenones bearing twofold halogen atoms.

### 1.1.2 ホスホランを経由するスピロケトンの生成<sup>27)</sup>

これまで得られた交差二量化スピロケトンの構造には共通点がある。それは、ケトンがハロゲン化芳香環のメタ位に結合し、なおかつ単一異性体として生じる傾向である。これを検証しようと、別途調製したフルオレノン **5** の同種二量化を行った。その結果、前述の傾向どお

り、生成物は異性体混じりとなるものの、主生成物はケトンが臭素化芳香環に結合したスピロケトンであった(スキーム 10)。



Scheme 10 Homo-dimerization of **5** to predominantly form the *meta*-keto-bromoarene substructure.

この傾向を踏まえると、交差二量化で生じるホスホランにおいて転位する芳香環は、ハロゲンが結合した芳香環であって、*tert*-Bu 基が結合した芳香環ではないと説明できる(図 4)。電子不足な芳香環が転位したことになる。一方、フルオレノン **5** の同種二量化で生じるホスホランにおいて転位する芳香環は、*tert*-Bu 基が結合した電子豊富な芳香環となる(図 5)。転位する芳香環を電子的要因だけで予測することは難しく、立体的要因も無視できないと考えられる。ホスホランの構造は剛直なうえに、*tert*-Bu 基やイソプロポキシ基が密集して立体障害を生むからである。いずれにせよ、ホスホラン中間体の転位の機構はよくわかっていない。

### 1.2 DBC 核の位置特異的な反応性<sup>29-31)</sup>

無置換 DBC の辺縁部には 16 個もの反応点が存在するが、置換反応は位置を定めて進むだろうか。我々は、

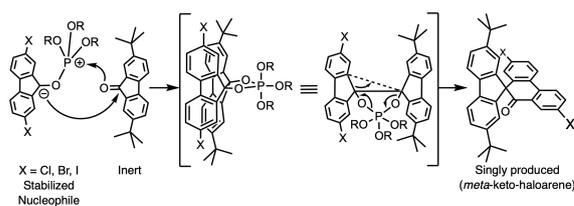


Fig. 4 Plausible path to the single production of the *cross*-adduct *via* the penta-oxy-phosphorane intermediate. The unequivocal bond migration occurs, exclusively forming a *meta*-keto-haloarene substructure.

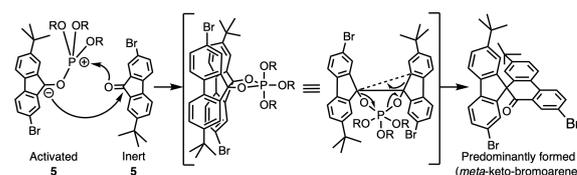
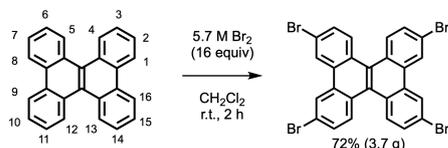


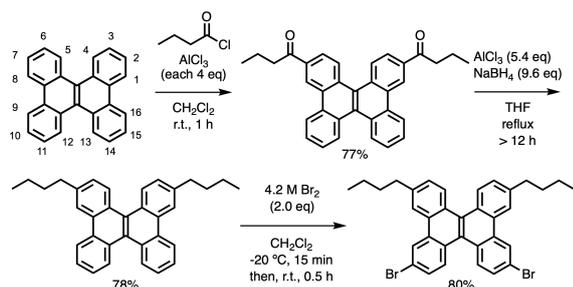
Fig. 5 Plausible path to the **5**-derived *homo*-adduct *via* the pentaoxy-phosphorane intermediate. The bond migration occurs, predominantly forming a *meta*-keto-bromoarene substructure.

16 当量の臭素を加えると 2 位・7 位・10 位・15 位に 4 つの臭素原子を置換できることを見出した(スキーム 11)。16 当量よりも少なくすると、粗生成物は複雑な混合物に終わってしまう。



Scheme 11 Regio-specific fourfold bromination of a dibenzo-*[g,h]*chrysene.

無置換 DBC に対して酸塩化物を用いた Friedel-Crafts 反応を行うと、2 位と 7 位だけが逐次的に置換される(スキーム 12)。この理屈は、1 つ目のアシル基が置換されると、潜在極性は 7 位がマイナスで 10 位と 15 位がプラスと考えれば説明がつく。得られたジケトンを経過型還元した後に臭素を加えると、10 位と 15 位だけを臭素化できる。2 位炭素の方が 3 位炭素より高い求核性を示すことがわかる。

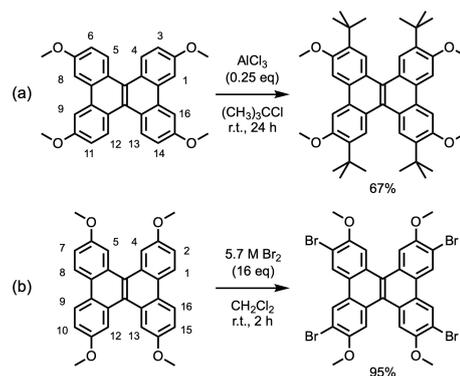


Scheme 12 Regio-specific Friedel-Crafts acylation and bromination reactions of a dibenzo-*[g,h]*chrysene.

一方、3 位への置換基導入は、メトキシ基などの電子供与性置換基がオルト位である 2 位にあれば円滑に実施でき、もう片方のオルト位である 1 位は置換されない[スキーム 13(a)]。3 位にメトキシ基等の電子供与性置換基がある場合には、オルト位である 2 位に置換基を導入でき、もう片方のオルト位である 4 位は置換されない[スキーム 13(b)]<sup>32)</sup>。

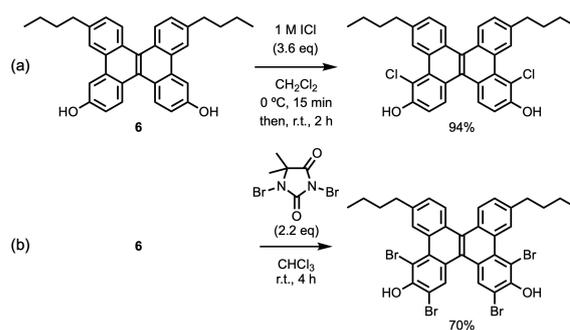
### 1.3 Bay 領域と Cove 領域の臭素<sup>30,31,33,34)</sup>

DBC の Bay 領域や Cove 領域に置換基を直接導入できれば、C<sub>60</sub> 断片合成にアプローチしやすくなる。特に、1 位に置換基をもつフルオレノンの二量化は進行しないため、Cove 領域の直接活性化の意義は大きい。ただし、これら領域は立体的に混雑しているため、そもそも置換反応が起きにくい。これに対し我々は、ジオール 6 に一塩化ヨウ素を加えると、Bay 領域側のオルト位



Scheme 13 Regio-complementary reactivities between 2- and 3-positions; (a) Friedel-Crafts alkylation at 3-positions, and (b) fourfold bromination at 2-positions.

2 カ所だけが 94% 収率で塩素化される結果に遭遇した[スキーム 14(a)]。ジプロマンチンを加えると、水酸基のオルト位 4 カ所すべてが臭素化された[スキーム 14(b)]。不思議なことに、水酸基がメトキシ基の場合には、これらのハロゲン化は円滑に進行しなかった。



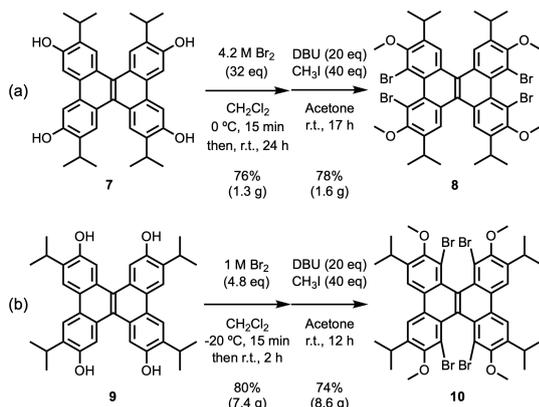
Scheme 14 Regio-defined multiple halogenations at the bay through (a) double chlorinations, and (b) fourfold brominations.

スキーム 14 を踏まえ、水酸基のオルト配向性を利用すれば Bay・Cove 領域に臭素原子を導入できると考えた。実際、7 に臭素を作用させたところ、76% 収率で Bay 領域にて四臭素化が進行し、続くヒドロキシ基のメチル化の後、8 を得ることができた[スキーム 15(a)]。7 の異性体 9 も同様に処理すると、Cove 領域に 4 つの臭素原子が導入され、続くヒドロキシ基のメチル化の後、10 を得ることができた[スキーム 15(b)]。8 と 10 の X 線構造解析を行ったところ、いずれもねじれ角が約 56° にまで達していた。10 の ORTEP 図を見ると、Cove 領域の四臭素が立体反発を生む様子がわかる(図 6)。

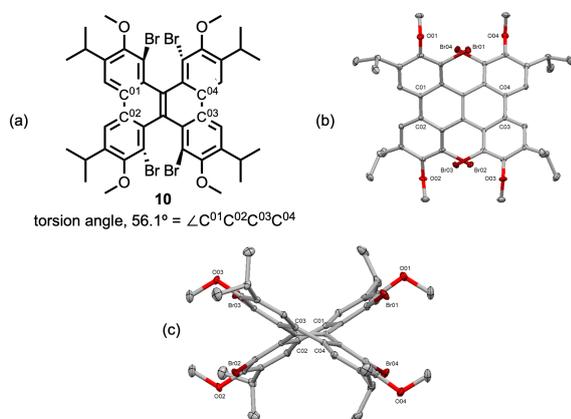
## 2. 八環性バッキーボール[ジインデノクリセン]<sup>34)</sup>合成

### 2.1 Cove 領域にある四臭素の活性化と閉環反応

10 のもつ四臭素を活性化して閉環できれば、八環性



Scheme 15 Fourfold brominations (a) at the *bay* of 7, and (b) at the *cove* of 9. Each tetrol was amenable to etherification, and converted into 8 and 10.



塩基を使用したり、反応温度を下げたりすると、収率は急減する。また、10のイソプロピル基を *tert*-Bu 基に変更すると収率は18%にまで落ち込む。

Scheme 16 Gram-scale double ring-closure at the *cove* of 10 to form 11 with 19% of the side-product.

## 2.2 湾曲構造の確認

11の構造はX線解析を用いて確認した〔図8(a)〕。中心6:6 bondの長さは1.34 Åとなり、一般的な炭素-炭素二重結合と似た値を示した〔図8(b)〕。深さ1.54 Åの緩やかな湾曲構造であることも確認した〔図8(c)〕。無置換ジインデノクリセン(1.44 Å)・スマネン(1.11 Å)・コランニユレン(0.87 Å)よりも深いことがわかる<sup>35)</sup>。一方、中心6:6 bondを構成する炭素周辺のPOAV(pi-orbital axis vector)は8.6°となり、無置換ジインデノクリセン(9.0°)、スマネン(9.0°)、コランニユレン(8.2°)と似た値であった<sup>7,36-38)</sup>。

Fig. 6 ORTEP drawing of 10 with thermal ellipsoids at the 50% probability level (the hydrogen atoms are omitted for clarity); (a) torsion angle (56.1°) determined by the four carbon atoms of C<sup>01</sup>, C<sup>02</sup>, C<sup>03</sup>, and C<sup>04</sup>; (b) top view; (c) side view from a *bay* region.

バックキボウル・ジインデノクリセンの骨格を用意できる。有機リチウムを用いた活性化と遷移金属を用いた活性化の両方を種々試したが、片側の *Cove* 領域だけが閉環した化合物ばかりが認められた(図7)。

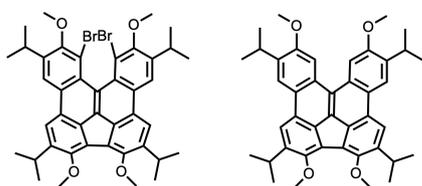


Fig. 7 Side-products of heptacycles.

さらに検討を重ねた結果、量論量の Pd[P(*t*-Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> を用いれば両側の *Cove* 領域が閉環することを見出した(スキーム16)。1当量の Pd[P(*t*-Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> と2当量の P(*t*-Bu)<sub>3</sub> を加えると、ジインデノクリセン体11が62%収率(2.1 g)で得られた。パラジウム試薬を減らしたり、無機

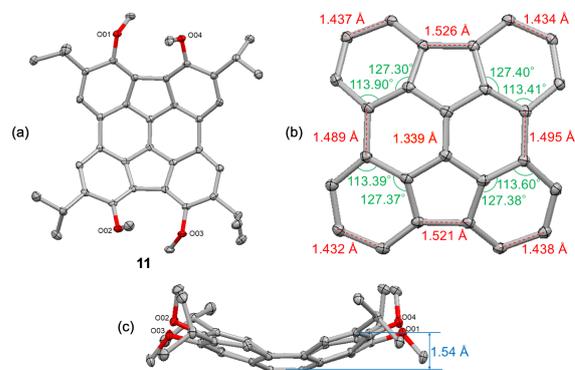


Fig. 8 ORTEP drawing of 11 with thermal ellipsoids at the 50% probability level (the hydrogen atoms are omitted for clarity); (a) top view from a concave face; (b) top view from a convex face with description of selected angles and bond lengths (substituents are omitted for ease of viewing); (c) side view from a *bay* region with a description of bowl-depth (1.54 Å).

バックキ構造は、メトキシ基のメチル基がもう1分子の凹面と約3.3 Åの距離で相互作用した形を示した(図9)。湾曲型の芳香環は、凹面と凸面が積み重なる構造をとりやすいと知られるが、11は辺縁部に8個もの置換基をもつため、凹面と凸面の重ね合わせによる積層構造をとらないことがわかる。

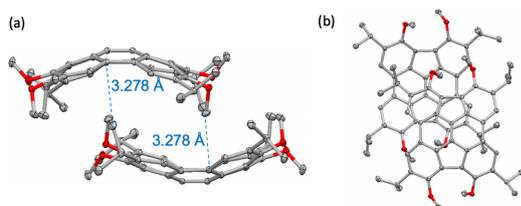
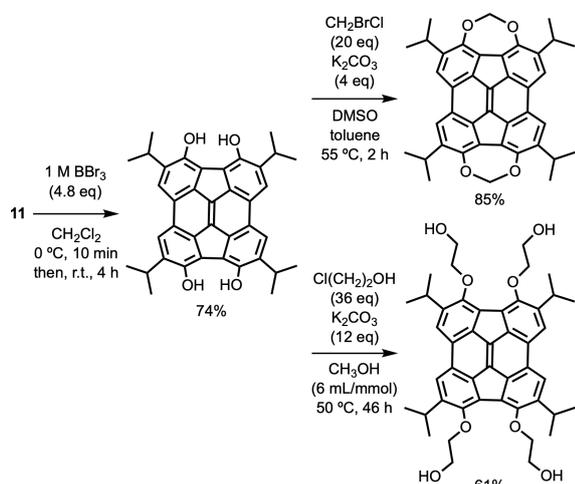


Fig. 9 Partial structures of the molecular packing with ORTEP drawing of 11, with description of intermolecular distance 3.278 Å : (a) side view, and (b) top view.

## 2.3 八環性バッキーボウルの誘導体合成

バッキーボウル体 11 は有機溶媒によく溶けるため、4 カ所のメトキシ基に対する脱メチル化と、それに続くメチレン架橋・エーテル化などを円滑に実施できた(スキーム 17)。



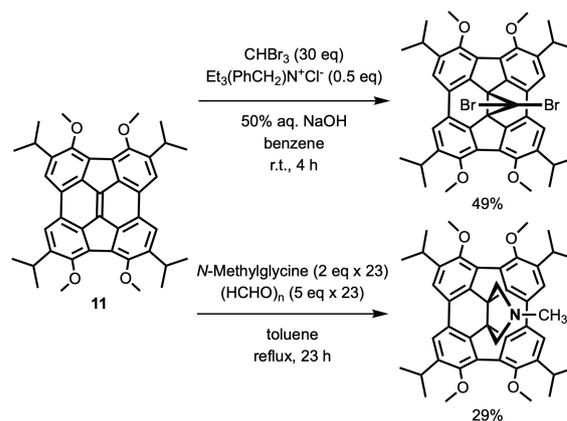
Scheme 17 Further transformation of the methoxy groups of 11: Demethylation, methylene-bridge cyclization, and hydroxy ethyl etherification.

また、11 の中心 6 : 6 bond の二重結合に対して、カルベン活性種によるシクロプロパン化反応や、アゾメチンイリド活性種による[3+2]環化反応がそれぞれ 49%・29% の収率で進行した(スキーム 18)。これらの反応性について、HOMO/LUMO の観点から考察したところ、11 の HOMO- $n$  ( $n=1, 2, \dots$ ) や LUMO が環化に関与していることが示唆された(図 10)<sup>39)</sup>。中心 6 : 6 bond に HOMO は存在せず LUMO が大きく広がっているからである。一方、無置換ジインデノクリセンの 6 : 6 bond には HOMO も LUMO も認められた。11 の置換基効果が中心 6 : 6 bond の反応性に現れることがわかる。

## 3. 八環性 C<sub>60</sub> 断片ジヒドロジインデノクリセンの合成<sup>39)</sup>

### 3.1 Bay 領域のケイ素原子による架橋<sup>31)</sup>

DBC 体 8 のもつ Bay 領域の四臭素を活性化して炭素



Scheme 18 Further transformation in the intersectional 6:6-bond of 11: Cyclopropanation with *in situ* carbene, and cycloaddition with *in situ* ylide were accomplished.

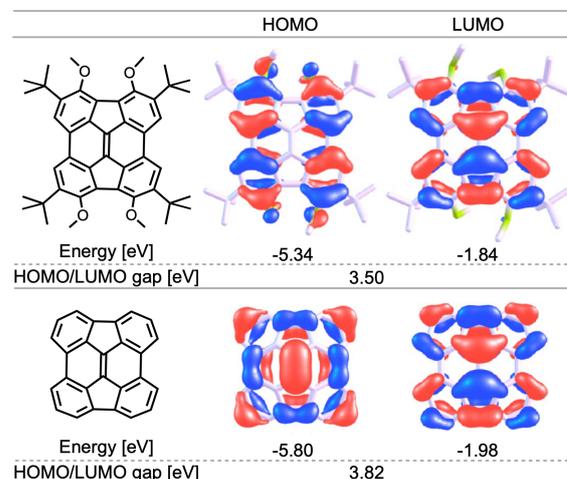
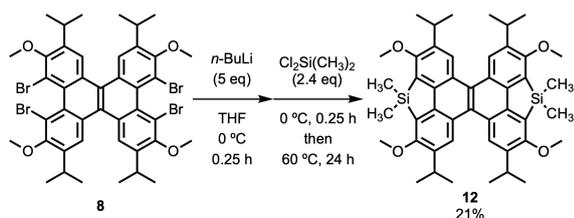


Fig. 10 HOMO/LUMO mappings for the buckybowls, calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory: Substituted one provides no coefficient of HOMO for its 6:6-bond, while the bond has large coefficients of LUMO. Unsubstituted one affords coefficients of HOMO and LUMO.

架橋できれば、八環性 C<sub>60</sub> 断片ジヒドロジインデノクリセンの骨格が得られる。その観点から、8 を有機リチウムや遷移金属を用いて活性化し、炭素架橋を試みたがうまくいかなかった。一方、リチオ化条件のもと、ジクロロジメチルシランを加えたところ、2つの Bay 領域がケイ素原子で架橋された化合物 12 が得られた(スキーム 19)<sup>40)</sup>。収率は 21% と低いものの、X 線解析も合わせてその生成を確認した(図 11)。分子全体がツイスト構造をとり、ねじれ角は約 32° であった。

この結果を踏まえて、臭素原子を 2 つ有した前駆体 DBC 13 の合成を着想した(スキーム 20)。13 のリチオ化後に増炭して 3 級カルボカチオンを発生させることができれば、Bay 領域を閉環できると考えた。



Scheme 19 Silole formation at the bay of 8 to form 12.

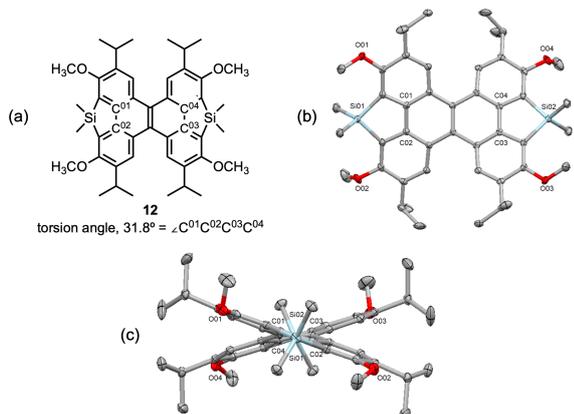
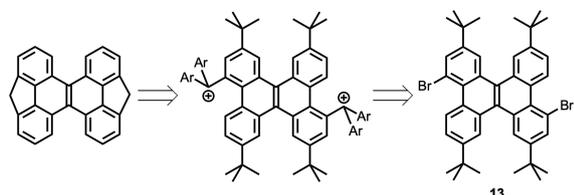


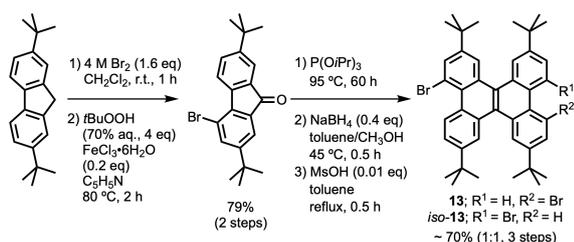
Fig. 11 ORTEP drawing of 12 with thermal ellipsoids at the 50% probability level (the hydrogen atoms are omitted for clarity); (a) torsion angle ( $31.8^\circ$ ) determined by the four carbon atoms of  $C^{01}$ ,  $C^{02}$ ,  $C^{03}$ , and  $C^{04}$ ; (b) top view; (c) side view from a five-membered ring.



Scheme 20 Potential retrosynthesis to the desired octacycle through dibromide 13.

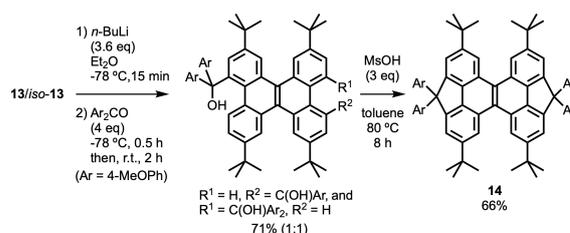
### 3.2 カルボカチオンを用いた閉環反応<sup>28,39)</sup>

13の液相合成は、2つの *tert*-Bu 基をもつ市販フルオレンの4位臭素化から始めた(スキーム 21)。過酸を用いてケトンへ誘導した後、同種二量化を経て DBC 骨格を構築し、13と *iso*-13の異性体混合物(モル比約 1:1)が得られた。



Scheme 21 Synthesis of 13/*iso*-13.

続いて、*Bay* 領域の臭素原子を有機リチウムで活性化し、ジアリールケトンを反応させて3級アルコールを用意した(スキーム 22)。得られたジオールを強酸性条件下にて加熱したところ、目的の閉環体 14が66%収率で単離された。X線解析を行い、5員環の  $sp^3$  炭素に2つの芳香環が結合した「カルド構造」を2個確認した[図 12 (a) (b)]。興味深いことに、形はツイスト型ではなくサドル型であった[図 12 (c)]。



Scheme 22 Synthesis of bis-cardo 14.

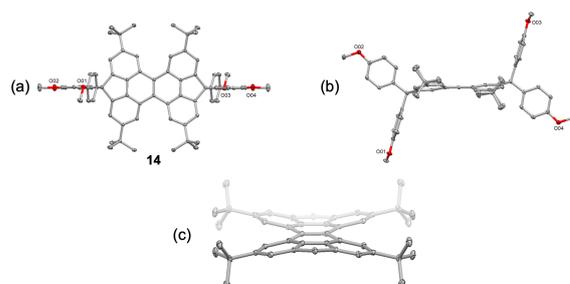
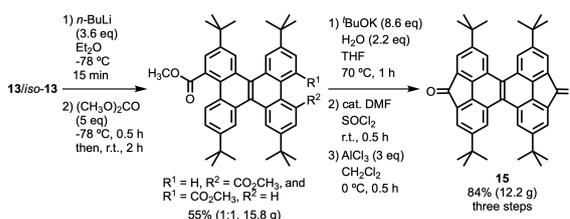


Fig. 12 ORTEP drawing of 14 with thermal ellipsoids at the 50% probability level (the hydrogen atoms are omitted for clarity): (a) top view, (b) side-view from a *cove* region, (c) side view from a slanting upper part (anisole groups are removed for ease of viewing, and torsion angle of  $20.03^\circ$ ).

続いて、アシリウムカチオンの発生を契機とした閉環を目指した。*Bay* 領域に酸塩化物を導入して行う Friedel-Crafts 反応である(スキーム 23)。リチオ化された 13/*iso*-13のエステル化は55%収率(15.8 g)で進行した。加水分解の後に酸塩化物へと誘導し、これを三塩化アルミニウムで処理すると、目的のジケトン体 15が84%収率(12.2 g)で得られた。X線解析を行い、 $sp^2$  混成炭素で *Bay* 領域が架橋されていることを確認した[図



Scheme 23 Gram-scale synthesis of diketone 15.

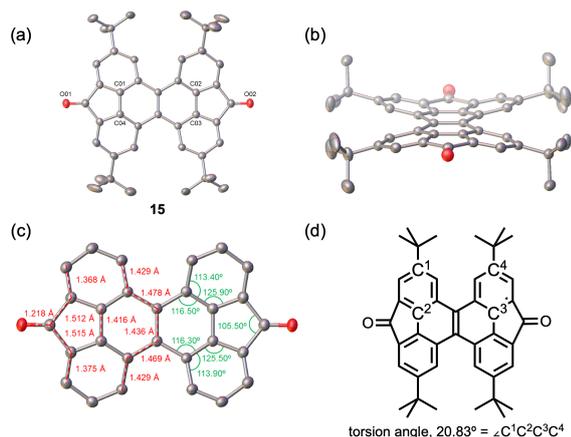


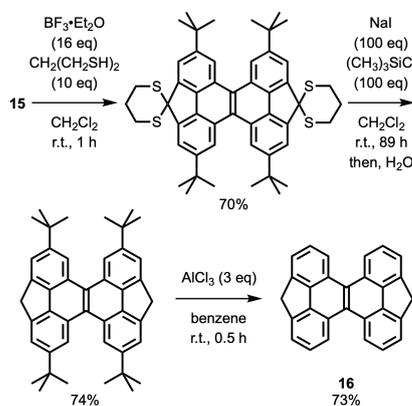
Fig. 13 ORTEP drawing of 15 with thermal ellipsoids at the 50% probability level (the hydrogen atoms are omitted for clarity, red for oxygens): (a) top view, (b) side view from a slanting upper part, (c) top view with a description of selected bond lengths and angles (*tert*-butyl groups are removed for ease of viewing), (f) torsion angle, 20.83°, determined by the four carbon atoms of C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>, and C<sup>4</sup>.

13(a)]. 分子の形は *Cove* 領域の間口が大きく広がったサドル型であった[図 13(b)–(d)].

### 3.3 脱酸素・脱アルキル化による炭化水素への誘導<sup>39)</sup>

ジケトン 15 のカルボニル基と *tert*-Bu 基それぞれを除去して、ジヒドロジインダセノクリセン 16 への誘導を試みた(スキーム 24)。カルボニル基を脱酸素型還元反応により除去しようとしたがうまくいかなかったため、ジチオケタールへといったん 70% 収率で変換した後に還元的な脱硫を図り、74% 収率でメチレン化体へと誘導した。最後に、三塩化アルミニウムを用いて *tert*-Bu 基を除去し、目的体 16 を 73% 収率で合成した。X 線解析で構造を決定し[図 14(a)], サドル型の炭化水素であることを確認した[図 14(b)–(d)]。パッキング構造を見ると、約 3.3 Å の層間距離をとり、部分的に互いに直交している様子が観察された(図 15)。

15 と 16 のフロンティア軌道について、DFT 計算を



Scheme 24 Synthesis of 4,11-dihydrodiindeno[7,1,2-*ghi*:7',1',2'-*pqr*]chrysenes 16.

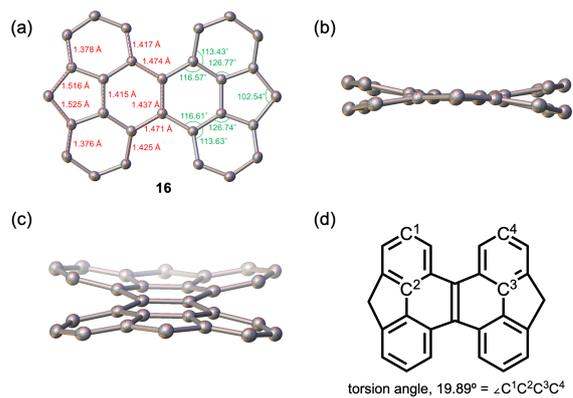


Fig. 14 ORTEP drawing of 16 with thermal ellipsoids at the 50% probability level (the hydrogen atoms are omitted for clarity): (a) top view with a description of selected bond lengths and angles, (b) side-view from a methylene moiety, (c) side view from a slanting upper part, and (e) torsion angle, 19.89°, determined by the four carbon atoms of C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>, and C<sup>4</sup>.

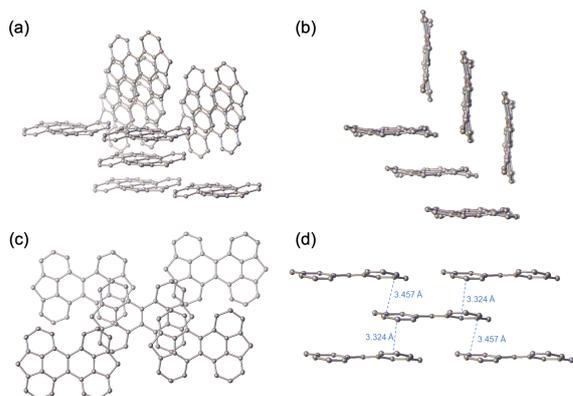


Fig. 15 Molecular packing structures with ORTEP drawing of 16 (the hydrogen atoms are omitted for clarity): (a) layered-view from a slanting upper part; (b) side view from five-membered rings; (c) top view; (d) side view from *cove* regions with a description of interlayer distances, 3.457 Å and 3.324 Å.

用いて調べた。サドル型( $C_{2h}$  対称)として構造の最適化を行ったところ、15 も 16 も X 線解析で得られたデータと良い一致を示した。互いの HOMO と LUMO を比べると LUMO が大きく異なっており、特にジケトン 15 の中心 6:6 bond に LUMO は存在していなかった(図 16)。カルボニル基の影響が現れたと言える。

なぜ、15 や 16 の ORTEP 図はツイスト型ではなくサドル型を示したのだろうか。過去に合成した DBC 誘導体の ORTEP 図は、すべてツイスト型を示していた。そこで、15 と 16 に焦点を絞り、ツイスト型( $D_2$  対称)とサドル型( $C_{2h}$  対称)それぞれのエネルギー差を比較した。DFT 計算を用いて 15 と 16 を  $D_2$  対称性分子として構造最適化し、適切なツイスト型構造になることを確認後、エネルギー差を算出した(表 1)。その結果、両方

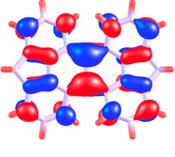
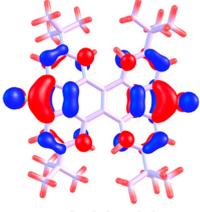
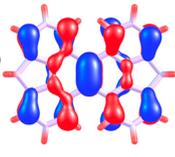
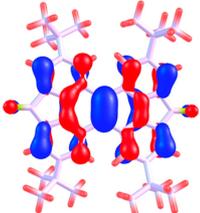
	(a) 16	(b) 15
LUMO		
Energy [eV]	-1.47 eV	-2.23 eV
HOMO		
Energy [eV]	-5.37 eV	-5.83 eV
HOMO/LUMO gap [eV]	3.90 eV	3.60 eV

Fig. 16 Frontier orbitals mappings and the energies for (a) 16, and (b) 15, calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.

Table 1 The energy difference between  $D_2$  and  $C_{2h}$  symmetry of the DFT-optimized structures for 15 and 16 calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.

Point group	Shaped Type	Energy Difference (kcal/mol) <sup>[a]</sup>	
		15	16
$D_2$	Twisted	-1.94	-1.87
$C_{2h}$	Saddle	0	0

<sup>[a]</sup> The data after zero-point vibrational energy correction were used.

ともツイスト型の方がサドル型よりも約 1.9 kcal/mol だけ安定であった。水素結合 1 つ分程度の差である。このことから、溶液中では難なく反転を繰り返し、四隅の芳香環が比較的自由に動いていると推察された。この様子が蝶の舞う姿を想起させたことから、ウクライナ語で蝶を意味する Metelyk にちなみ、16 を Metelykene (メテリケン) と名付けた。

## 実験項

### フルオレノンの交差二量化的な代表的な反応例：

2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレノン 5.3 g (18 mmol) と 2,7-ジブromoフルオレノン 7.3 g (22 mmol) を亜リン酸トリイソプロピル 9.8 mL (43 mmol) に懸濁し、110 °C 下、14 時間攪拌後、60 °C に降温した。10 mL の水を加えて 5 分間攪拌した後に 80 °C に升温し、2 時間攪拌後に反応溶液を室温に降温した。沈殿物をろ取し、冷メタノール

70 mL で洗浄後に 150 °C 下、2 時間真空乾燥した。得られた赤白色固体をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒 *n*-ヘキサン/酢酸エチル, 19:1) により精製し、目的のスピロケトン体を 7.7 g (70% 収率) の黄白色固体として得た。

## おわりに

今回紹介した合成の最大の特徴は、DBC の高生産性スキームである。その利点は DBC の辺縁部の位置特異的な反応性の発掘につながったことであり、新しい誘導体の開発が可能になった。この誘導体開発の価値は、DBC が 5 員環構築を受け入れて  $C_{60}$  断片の液相合成に資するとわかったことである。

謝辞 本稿で紹介した合成はすべて筆者の研究室に所属した学部 4 回生と大学院修士課程の院生によって行われたものです。彼らの献身的な努力に、謝意と敬意を表します。また、物理データ取得について御厚誼を賜りました大阪産業技術研究所森ノ宮センターの伊藤貴敏博士、岩井利之博士に対しまして、ここに御礼申し上げます。計算化学と X 線解析についてご尽力を賜りました名古屋市立大学の雨夜徹教授、京都大学の高須清誠教授、兵庫医科大学の山岡庸介講師に深く感謝いたします。また、懇篤な議論と真摯な激励を頂戴しました福井大学の徳永雄次教授、カリフォルニア州立大学ロングビーチ校 (CSULB) の Michael Peter Schramm 教授、および明治薬科大学の山中正道教授に拝謝いたします。

(2023 年 10 月 10 日受理)

## 文献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985)
- 2) S. Iijima, *J. Cryst. Growth*, **50**, 675 (1980)
- 3) 大澤映二, 化学, **25**, 854 (1970)
- 4) 例えば: G. Mehta, H. S. P. Rao, *Tetrahedron*, **54**, 13325 (1998)
- 5) 例えば: O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 575 (1997)
- 6) 例えば: (a) G. D. Nielsen, M. Roursgaard, K. A. Jensen, S. S. Poulsen, S. T. Larsen, *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.*, **103**, 197 (2008); (b) E. Nakamura, H. Isobe, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 807 (2003)
- 7) (a) R. C. Haddon, L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 137 (1986); (b)  $sp^2$  混成軌道をなす炭素原子の  $\pi$  軌道の軸ベクトルは、その炭素原子のもつ 3 つの  $\sigma$  結合と等しい角度 ( $\theta\sigma\pi$ ) をなすベクトルとして定義される。POAV とは  $\theta\sigma\pi$  から直角 90° 分を差し引いた値 ( $\theta\sigma\pi - 90^\circ$ ) として定義され、この値が大きいほど傾斜の大きい非平面であると理解される。
- 8) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- 9) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007)
- 10) V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.*, **106**, 4868 (2006)
- 11) G. Otero, G. Biddau, C. Sánchez-Sánchez, R. Caillard, M. F. López, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Méndez, A. M. Echavarren, R. Pérez, B. Gómez-Lor, J. A. Martín-Gago, *Nature*, **454**, 865 (2008)
- 12) T. A. Schaub, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 4620 (2020)
- 13) (a) M. A. Pertrukhina, L. T. Scott, *Fragments of Fullerenes*

- and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry* (John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2011), pp 1-204; (b) L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 291 (1996)
- 14) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 380 (1966)
  - 15) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science*, **301**, 1878 (2003)
  - 16) K. Hartke, A. Schilling-Pindur, *Liebigs Ann. Chem.*, **12**, 552 (1984)
  - 17) A. Jolly, D. Miao, M. Daigle J.-F. Morin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 4624 (2020)
  - 18) (a) M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.*, **105**, 2921 (2005); (b) G. Bati, S. Laxmi, M. C. Stuparu, *ChemSusChem*, e202301087 (2023)
  - 19) C. Wentrup, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 14808 (2017)
  - 20) S. Tokito, K. Noda, H. Fujikawa, Y. Toga, M. Kimura, K. Shimada, Y. Sawaki, *App. Phys. Lett.*, **77**, 160 (2000)
  - 21) 例えは: (a) 特開 2016-193873; (b) 特開 2011-006397
  - 22) (a) I. J. Borowitz, M. Ansel, *Tetrahedron Lett.*, **16**, 1517 (1967); (b) I. J. Borowitz, M. Ansel, *Tetrahedron Lett.*, **16**, 5032 (1967)
  - 23) (a) F. Ramirez, C. P. Smith, *Chem. Commun.*, **1967**, 662; (b) F. Ramirez, A. S. Gulati, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6283 (1967); (c) F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 168 (1968); (d) A. C. Poshkus, J. E. Herweh, *J. Org. Chem.*, **29**, 2567 (1964)
  - 24) (a) F. Ramirez, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 337 (1964); (b) W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, F. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 127 (1965)
  - 25) (a) I. J. Borowitz, M. Ansel, P. D. Read, *J. Org. Chem.*, **36**, 553-560 (1971); (b) M. J. Gallagher, I. D. Jenkins, *J. Chem. Soc., C*, **1969**, 2605
  - 26) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6273 (1967)
  - 27) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Yamaoka, T. Yashima, Y. Tokunaga, T. Iwasawa, *Tetrahedron*, **143**, 133549 (2023)
  - 28) Y. Fujii, Y. Taguchi, S. Tokai, Y. Matsumoto, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron*, **95**, 132353 (2021)
  - 29) N. Yoshida, S. Kamiguchi, K. Sakao, R. Akasaka, Y. Fujii, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.*, **61**, 152033 (2020)
  - 30) N. Yoshida, S. Kamiguchi, Y. Fujii, K. Sakao, T. Maruyama, S. Tokai, Y. Matsumoto, Y. Taguchi, R. Akasaka, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.*, **61**, 152406 (2020)
  - 31) (a) S. Kamiguchi, R. Akasaka, N. Yoshida, T. Imai, Y. Yamaoka, T. Amaya, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.*, **92**, 153664 (2022); (b) T. Imai, R. Akasaka, N. Yoshida, T. Amaya, T. Iwasawa, *Beil. J. Org. Chem.*, **18**, 963 (2022)
  - 32) M. M. Hossain, M. S. Mirzaei, S. V. Lindeman, S. Mirzaei, R. Rathore, *Org. Chem. Front.*, **8**, 2393 (2021)
  - 33) Y. Fujii, T. Maruyama, R. Akasaka, K. Sakao, S. Tokai, Y. Taguchi, Y. Matsumoto, S. Kamiguchi, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.*, **65**, 152758 (2021)
  - 34) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Awakura, T. Amaya, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.*, **24**, 5343 (2021)
  - 35) H. E. Bronstein, N. Choi, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8870 (2002)
  - 36) For POAV(pi-orbital axis vector) analysis, see ref-7) and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1676 (1987)
  - 37) H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11580 (2005)
  - 38) M. A. Petrukina, K. W. Andreini, J. Mack, L. T. Scott, *J. Org. Chem.*, **70**, 5713 (2005)
  - 39) N. Yoshida, R. Akasaka, T. Imai, Y. Yamaoka, T. Amaya, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.*, **26**, e202300407 (2023)
  - 40) K. Tomioka, *Synthesis*, **1990**, 541

#### PROFILE



岩澤哲郎 龍谷大学先端理工学部応用化学課程・教授 博士(理学)  
 【経歴】2000年京都大学薬学部卒業, 2002年京都大学大学院薬学研究科修士課程修了, 2005年北海道大学大学院理学研究科博士後期課程修了, 2005-07年米国スクリプス研究所博士研究員, 2007年徳島大学工学部助教, 2009年龍谷大学理工学部准教授, 2017年より現職。【専門】有機化学 [連絡先] e-mail: iwasawa@rins.ryukoku.ac.jp