

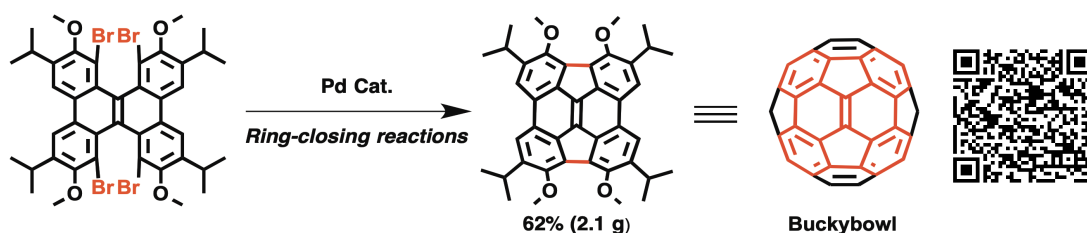
バッキーボウル・ジインデノクリセンの液相合成と構造解析

○赤坂龍平・吉田匠完・岩澤哲郎（龍谷大院理工）

Synthesis of Diindeno(1,2,3,4-*defg*:1',2',3',4'-*mnop*)chrysene Buckybowls with Structural Analysis
Ryuhei Akasaka, Naruhiro Yoshida, and Tetsuo Iwasawa (Graduate School of Ryukoku University)

組成式 $C_{26}H_{12}$ のDiindeno(1,2,3,4-*defg*:1',2',3',4'-*mnop*)chrysene（以下、ジインデノクリセン）は、バックミンスターフラレン（ C_{60} ）の一部を構成する単位構造である¹⁾。こうした部分構造はバッキーボウルと呼ばれ、その構造美とともに特徴的な物理化学的性質が大いに注目されてきた。特によく知られたバッキーボウルは、お椀型のコランニュレンとスマネンである²⁾。ジインデノクリセンも湾曲構造をとり、機能性分子として長く期待されてきた。そのため、学界では確たる合成目標として知られ、2002年のスコットらの合成を含め過去に三例の報告が存在する³⁾。この三つはいずれも骨格構築を果たした点で先駆的であったが、いずれも数ミリigramの合成にとどまっていた。そのため、誘導体の調製はおろか、基本的な物性評価さえも実施されていない。これに対し、我々は、液相合成に焦点を据えた分子設計が可能であれば、量的供給の問題だけでなく、官能基化も含めた分子多様性の問題も克服されるであろう、と着想した。

上記考えのもと、市販のフルオレノンに二量化して得られるジベンゾ[*g,p*]クリセン（以下、DBC）を礎とした合成法の開発に着手した（Scheme 1）。その結果、4つの臭素原子と4つのイソプロピル基を持つDBCを鍵中間体とした合成経路を見出し、液相で取扱い可能なバッキーボウルを創製した⁴⁾。X線構造解析やDFT計算（B3LYP/6-31G(d,p)）等を用いた分析を行い、HOMO/LUMOマッピングやボウルの深さ、およびPOAV（pi-orbital axis vector）等も確認することができた（Figure 1）。



Scheme 1. Synthesis of Diindeno(1,2,3,4-*defg*:1',2',3',4'-*mnop*)chrysene (QR code for the ORTEP drawing).

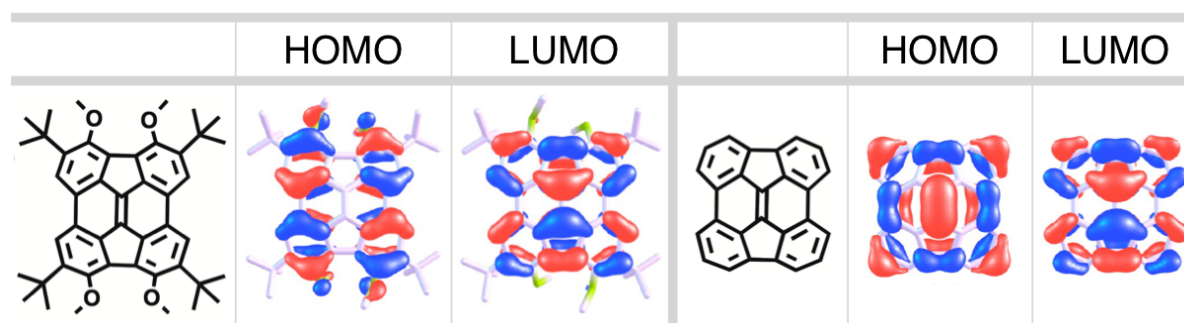


Figure 1. HOMO/LUMO mapping of the substituted bucky bowl (left) and unsubstituted one (right).

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- 2) a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380-381; b) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878.
- 3) a) H. E. Bronstein, N. Choi, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8870-8875; b) H.-I. Chang, H.-T. Huang, C.-H. Huang, M.-Y. Kuo, Y.-T. Wu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7241-7243; c) V. Akhmetov, M. Feofanov, S. Troyanov, K. Amsharov, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7607-7612.
- 4) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Awakura, T. Amaya, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 5343-5347.