

ジベンゾ[*g,p*]クリセン合成の新展開

—先端材料から一般工業材料へ—

岩澤 哲郎

ジベンゾ[*g,p*]クリセン($C_{26}H_{16}$)は、六環性の縮環構造を有する比較的小さな多環芳香族炭化水素である。これが、ここ数年、多用途をまかなう高機能素材になると、産業界で注目を集めてきた。理由は、平面性の高い芳香環がねじれて非平面性を強く帯び、独特の材料特性を生むと目されるからである。しかし、この分子は有機溶媒に溶けにくく、選択的な化学修飾も難しく、純品の入手さえ容易ではなかった。合成の脆弱性が欠点となり、基礎研究や性能試験のための量的供給さえ滞る状況であった。本稿では、この脆弱性を克服する最近の研究成果、特に学界における具体的展開について、産学連携の展望を視野に入れて概説する。

キーワード: ジベンゾ[*g,p*]クリセン, 多環芳香族炭化水素, 高機能素材, 量的供給, 一般工業材料, 産学連携

1 はじめに

化成品業界は現在、近未来の文明社会を支える真に基盤的で新しい部材を強く探し求めている^{1,2)}。基盤的な部材には、情報化社会や宇宙産業・自動車業界を下支えする素材などが含まれる。なかでも、炭素原子や水素・酸素・窒素原子を組み合わせた有機化合物を礎とする素材は有機材料と呼ばれ、幅広い産業分野から注目を集めている。というのも、有機合成化学者の力を借りれば、分子レベルの設計や組み立てだけでなく、成形加工の調節も行うことができ、さまざまな種類の用途へと展開できるからである³⁾。無機材料にはない柔軟な特質を有しており、画期的な材料開発が可能と目されている。たとえば、有機半導体などの電子材料、および有機太陽電池などのエネルギー材料は、代表的な有機材料である⁴⁾。有機材料の究極のモチーフは生命体であるから、合成された有機材料は、時として人工臓器などの医療用素材にまで応用の可能性が広がる。

2 ジベンゾ[*g,p*]クリセン合成の背景および産業界・学界における現状

2.1 背景

具体的な有機材料として望まれているものは、高い耐熱性や屈折率を有する分子である。製品に仕上げる視点から、加工しやすく適応範囲に優れたものは特に好まれる。これらの要求を満たす素材として、炭素材料は注目を集め続けており、特に多環芳香族炭化水素には期待が寄せられている⁵⁾。多環芳香族炭化水素とは、ヘテロ原子や置換基を有しない芳香環が縮合した炭化水素の総称を指す。例えば、ナフタレン($C_{10}H_8$)やアンスラセン($C_{14}H_{10}$)やピレン($C_{16}H_{10}$)・ペリレン($C_{20}H_{12}$)・ジベンゾ[*g,p*]クリセン($C_{26}H_{16}$)などは、それぞれ二環・三環・四環・五環・六環性の芳香族炭化水素である(図1)。耳目を集める理由は、環構造の違いによって、特徴的な紫外線吸収帯を有したり、蛍光性を帯びたりするからである。一つ一つの多環芳香族炭化水素はそれぞれ独自の π 共役系の広がりを持ち、その広がりの小さな違いが物理化学的性質の大きな違

Synthetic Development of Dibenzo[*g,p*]chrysenes as Functional Organic Materials

Tetsuo IWASAWA 龍谷大学 先端理工学部 教授 博士(理学) (〒520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1番5号)

本稿の図のカラー版は次のURLより閲覧できます。URL: <https://osakaira.com/magazine/>

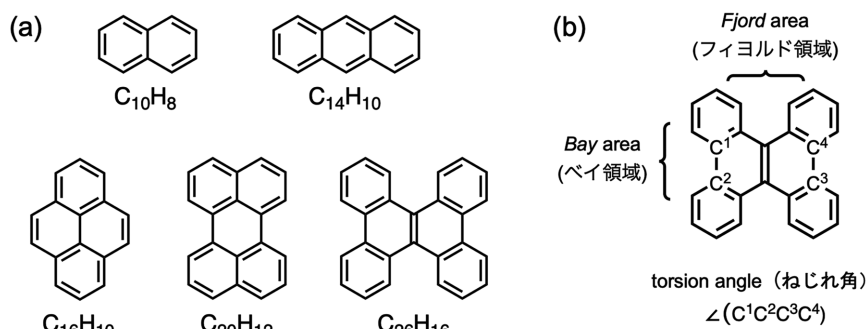


図1 多環芳香族炭化水素の例

(a)ナフタレン(C₁₀H₈)・アントラセン(C₁₄H₁₀)・ピレン(C₁₆H₁₀)・ペリレン(C₂₀H₁₂)・ジベンズ[*g,p*]クリセン(C₂₆H₁₆)。それぞれ、縮合環を2つ、3つ、4つ、5つ、6つ有している。(b)ジベンズ[*g,p*]クリセンのフィヨルド領域とベイ領域、および、ねじれ角を決める4つの炭素原子C¹～C⁴。

いとなって現れる。この性質は、環の数が六・七・八環と増えるにつれて、顕著な特徴として現れるようになる^{6,7)}。また、多環芳香族炭化水素は、炭素材料の金字塔であるフラーレンやカーボンナノチューブやグラフェンを構成する要素ともみなすことができ^{8~10)}、新素材を作る上での鍵化合物としても期待されている¹¹⁾。

2.2 問題点は合成の脆弱性

しかしながら、多環芳香族炭化水素は比較的小さい分子量のものでさえ、環の数が多くなるにつれて、その誘導体を安く大量かつ高品質に作ることは難しい。この難題は産業界に限った話ではなく、学界においても同じように認められており、基礎化学的な知見の収集さえも、まだまだ不十分である。合成の脆弱性が妨げとなって、製品化に向けた物質供給が滞り、性能評

価すらうまく実施できていない状況である。実際、多環芳香族炭化水素は市販されているものであっても、大抵の場合、大学研究者にとっては高価である。例えば、ジベンズ[*g,p*]クリセンは、無置換のものでさえ、カタログに掲載されている最大量は1グラム、価格は5万円を超えている(2021年12月1日現在)。

例として挙げたジベンズ[*g,p*]クリセン(以下DBCと略記)は、市販品の入手が容易でないため、研究成果や知財等における報告例が大変少ない。図2には、検索サービスSciFinderの構造検索機能を用いて調査した報告例の数が、アントラセン・ピレン・ペリレン・DBCの順にまとめられている。アントラセンとピレンは5万件前後、ペリレンは2万件に迫る報告例があった。これに対し、DBCはわずか350例にとど

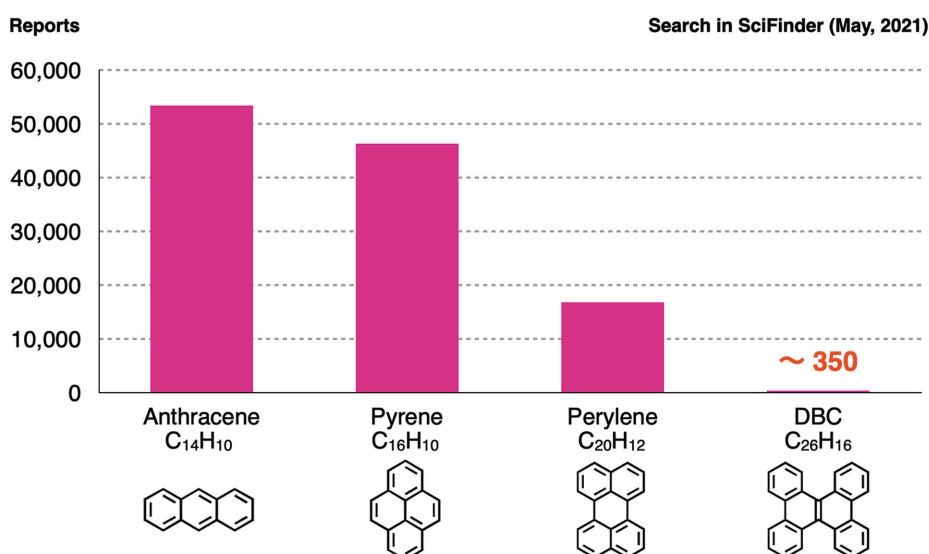


図2 SciFinderの構造検索機能を用いて調査した各化合物の報告例の総数 DBCに関する報告は、わずか350例(2021年5月調べ)。

まった。縮環の数が5から6へ増えると、合成の難易度が急に高くなる様子がうかがえる。

一方、DBCはそれ自体の屈折率がおよそ1.7と非常に大きい上に、炭素数26個のコンパクトな形状をとるため、量的供給や実用の観点において決して非現実的な分子ではない。実際、SciFinderや特許情報プラットフォームにおいてDBCを調べたところ、数社の企業研究者らが材料開発を進めており、産業界のニーズをはっきりと確認できる(ただし、うまくいっているかどうかは定かでない)^{12~14)}。つまり、DBCの報告例が少ない事実の裏には『魅力的な分子だが、基本的な合成・反応・精製が難しいため、あまり進展していない』と解釈できる。

2.3 なぜ DBC 類は合成が難しいのか？

合成が難しい理由は、立体反発を生む箇所が分子内に4つあるからである(図1(b))。DBCのベイ領域(ならかな海岸線にちなんだ呼称)の炭素原子に結合した置換基(水素原子)が立体反発を生む。同様に、フィヨルド領域(北欧の複雑に入り組んだ湾口になぞらえ

た呼称)の炭素原子の置換基も立体反発を生む。それぞれの立体反発は元来平面性の高い π 共役系を大きくねじり「非平面性 π 共役系」という独特の構造を作る(図3)¹⁵⁾。一方、この構造のおかげで、DBCは類まれな特質を有する小分子として機能する。分子のねじれによって π 電子雲が従来には見られなかった広がりを示すようになり、その広がりが電子移動などの物性に反映される^{16,17)}。この点にこそ、DBC合成に挑戦する意義が所在する。先端材料としての位置づけから一般工業材料としての立ち位置へと進める意義は深く、産学連携の観点から安価・大量・高品質に作る価値は大きい。

3 国内外の最近の合成に関する研究動向

3.1 過去の合成方法

代表的なものとして、4つのグループからの報告をまとめた(図4)。1つは、Swagerらが2001年に報告したジフェニルアセチレン誘導体を分子内で酸化的に環化させる方法である(図4(a))¹⁸⁾。2つ目は、中村

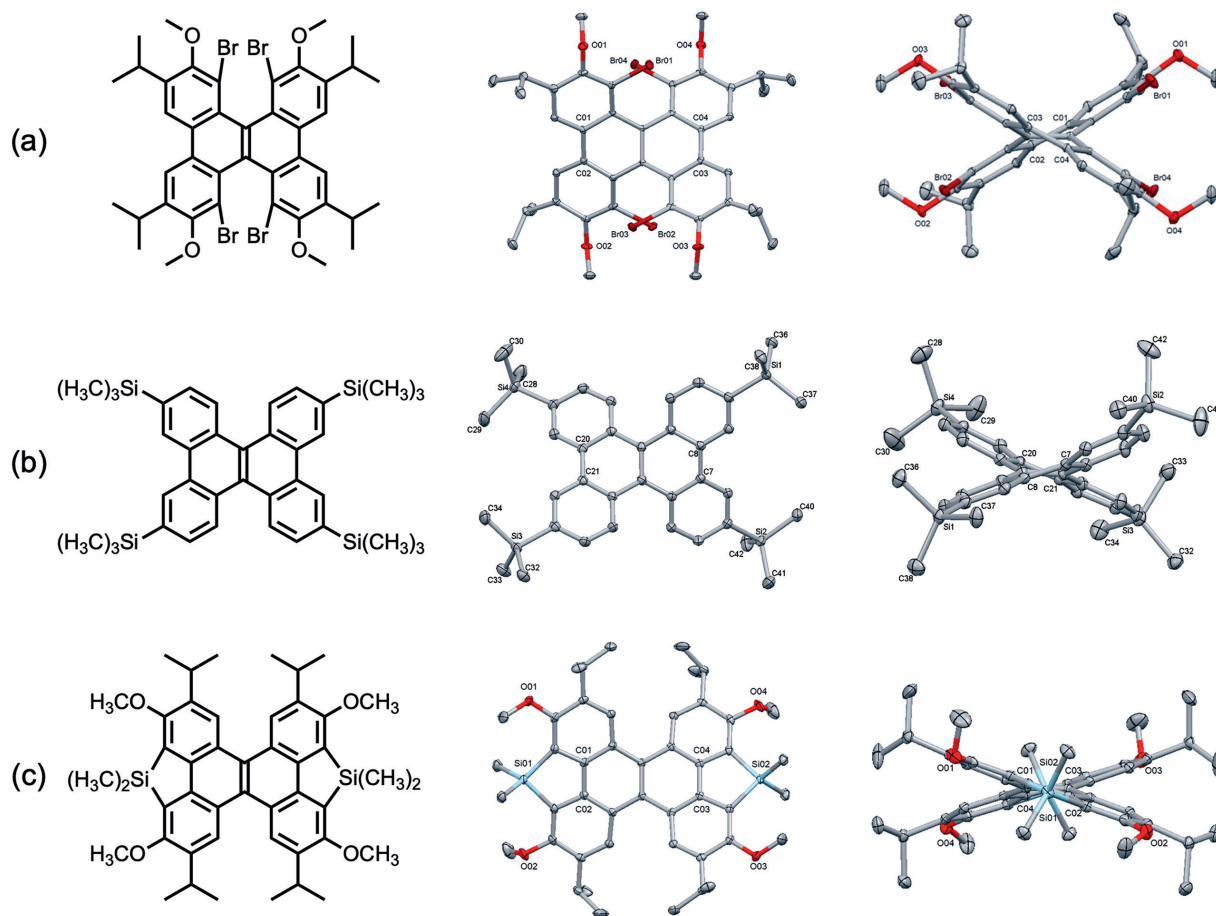


図3 非平面性の共役系を持つ DBC 誘導体の例

ねじれ角は、(a)56度；(b)41度；(c)31度。各(a)~(c)図の中央と右端はそれぞれ上面及びベイ領域から眺めたX線構造解析の図。右端図を観察すると、 π 平面がねじれている様子がわかる。

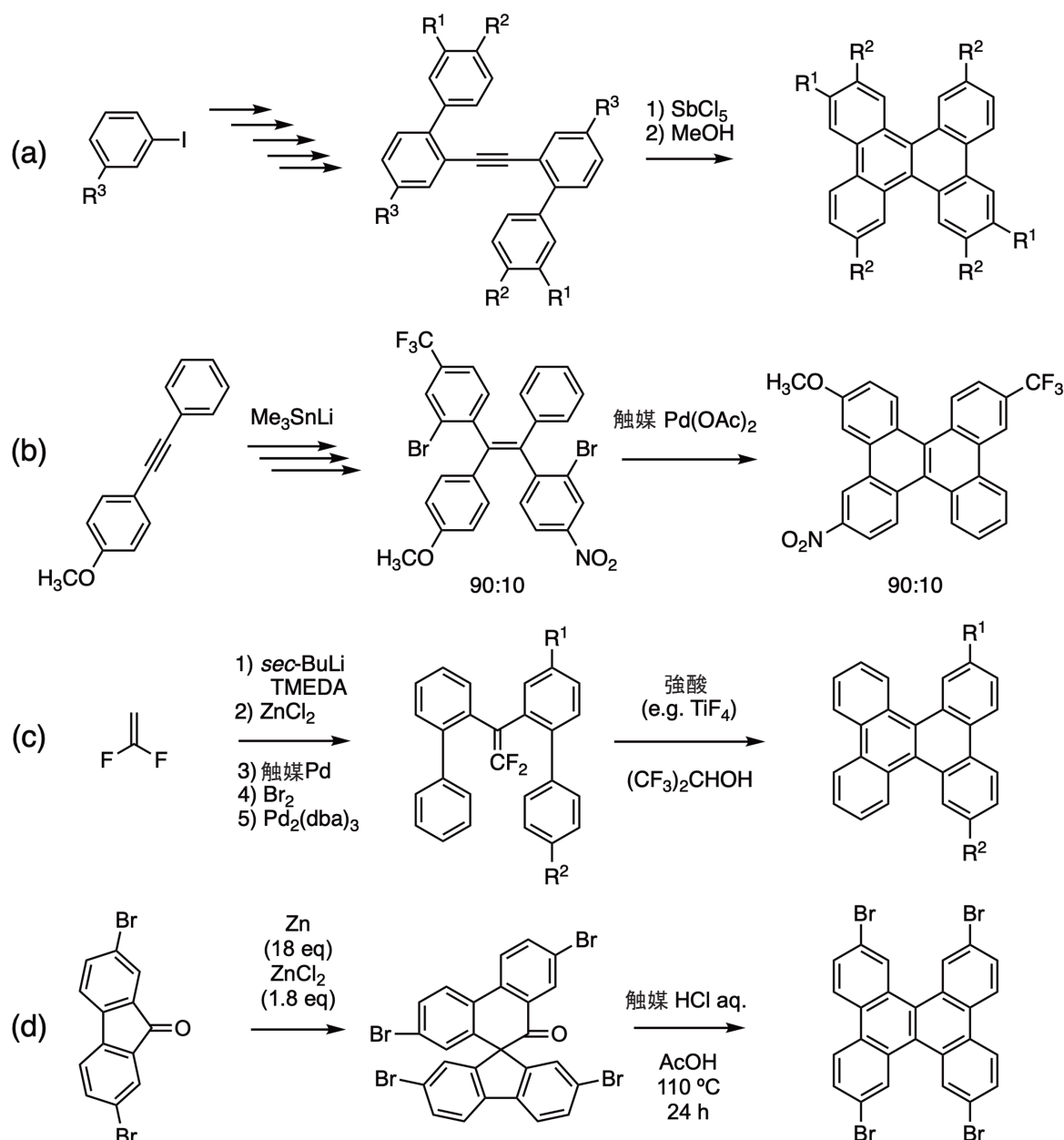


図4 過去の代表的なDBC骨格の構築例

(a) Swagerらの酸化連続環化の方法；(b) 中村らのスタニルリチオ化を使う方法；(c) 市川らのジフルオロビニル化合物を使う方法；(d) Fanらのフルオレノンの二量化を用いる方法

Me:メチル, Ac:アセチル, Bu:ブチル, TMEDA:テトラメチルエチレンジアミン, dba:ジベンジリデンアセトン

らが2010年に報告したスタニルリチオ化を行う方法である(図4(b))¹⁹⁾。Swagerと中村の方法は、どちらも斬新な反応を用いており、連続して一挙に環構造を組み立てたり、置換反応を行ったりしている。3つ目は、市川らが2015年に報告したジフルオロビニル基の反応性を駆使して縮環構造を段階的に構築する方法である(図4(c))²⁰⁾。4つ目は、Fanらが2017年に報告したフルオレノンの二量化反応とカチオン転位反応とを組み合わせる方法である(図4(d))²¹⁾。

3.2 過去の合成法の特徴と問題点

前者3例は遷移金属触媒反応を多用して合成中間体を調製する手法であり、アルケン類やアルキン類を原料に据えている(図4(a)~(c))。この3例に似た方法は他にも発表されており、段階的に環の数を増やす趣旨の合成である。一方、4例目は前者とは異なり、フルオレノン原料を二量化して目的骨格の炭素数26を一挙に獲得し、その後分子内反応を経て6つの環を構築している(図4(d))。工程数と原料の入手容易さの点において、生産性は後者の方が高い。後者の高生

産性を維持しつつ、亜鉛試薬の大量使用を避け、生成物の溶解性を上げることが、次の進歩の鍵となる。

4 当研究室の合成研究の切り口と進捗

4.1 液相二量化の手法(公開特許情報における示唆)

筆者らの研究室が本研究に着手した当時、公開特許情報の中には、高生産性の DBC 合成法があった。それは、フルオレノン原料を亜リン酸トリエチル溶媒中にて加熱させるだけで生じる二量化体(スピロケトン体)を中間体として利用する方法である(図 5(a))^{22~24)}。スピロケトン体を還元した後、酸触媒存在下で加熱すると骨格転位が起きて DBC が生じる。この方法は、前述の Fan らの合成法と反応機構が似ており、3 工程を含むだけである。また、テレスコピング操作を使ったり、精製操作を工夫したりすれば、大量の DBC を製造できる余地があるように見受けられた。しかし、これほど高い生産性のスキームでありながら、学界で十分に知られている様子がなかった。また、特許情報に記載されている実験項は断片的な内容が多く、理解が容易でない記述も散見された。

これに対し筆者らは、図 5(a)に示すスキームの改良と、このスキームに沿った DBC 合成の進展に焦点を当て、基礎的な研究成果を積み重ねてきた。特に、反応機構を理解して各工程の生産性と誘導体の分子多様性を高めたり、液相合成による位置特異的官能基化を実現したりする研究に力を置いてきた。例えば、図 5(b)に示す通り、2 系統 4 通りの反応経路を介して DBC が得られることや、反応条件によって DBC の生成比率が制御できることを明らかにした(後掲図 10)²⁵⁾。

4.2 位置特異的な四臭素化・アルカノイル化・アルキル化(易溶化と液相合成の達成)

無置換の DBC は有機溶媒に非常に溶けにくい。そのため、無置換 DBC の化学修飾は長きにわたって困難とされ、基本的な反応性も理解されていなかった。単純な反応さえ置換位置と置換数の制御が未完成のままであった。これに対し筆者らは、無置換 DBC の特定の箇所だけが臭素に置換される条件を見出した(図 6(a))²⁶⁾。また、酸塩化物や塩化アルキルを用いた反応を行うと、特定の位置が置換されることも見出した(図 6(b), (c))²⁷⁾。いずれも、結合する置換基の

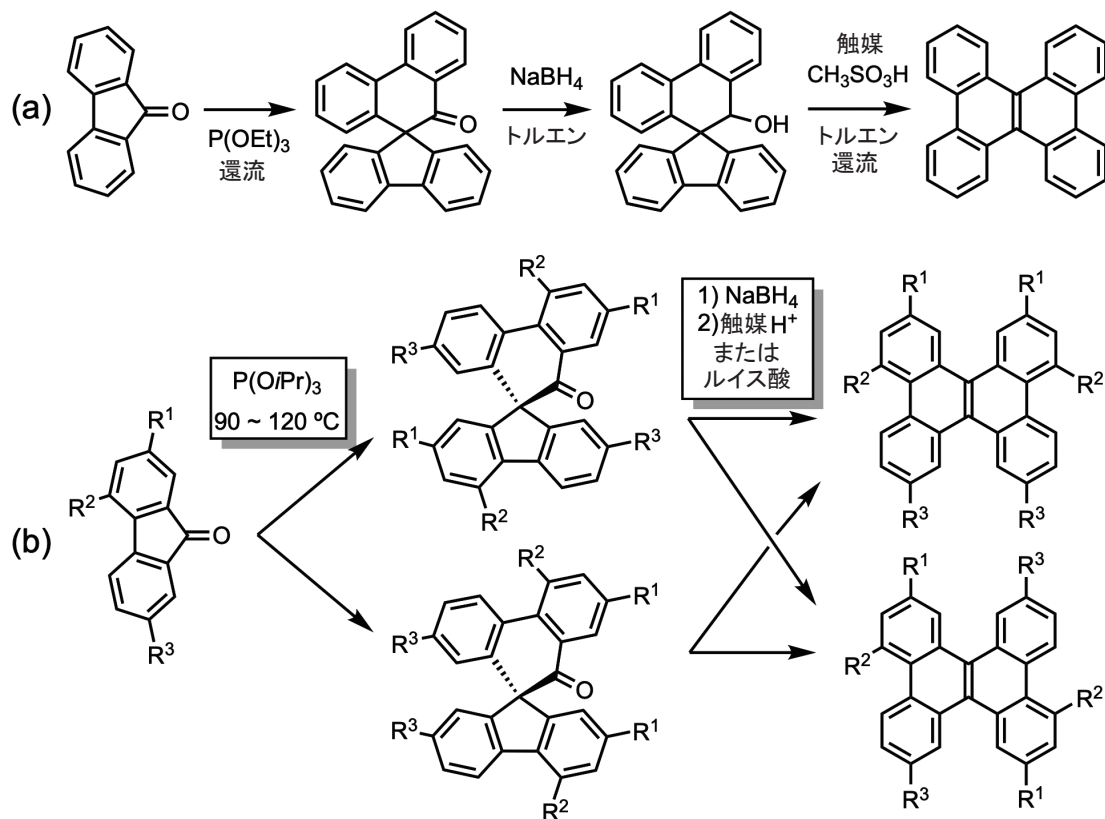


図 5 高い生産性を有する DBC 骨格の合成法

(a) 公開特許情報等に記載の合成経路の概略; (b) 当研究室では反応機構の理解をもとにして反応条件の改良を進め、本法に依拠した DBC 類の生産性拡大を図ってきた。本スキームは 2 系統 4 経路の反応ルートを含み、生成物の生成比率が基質や添加剤や触媒の種類によって制御可能である。

Et: エチル, *i*Pr: イソプロピル

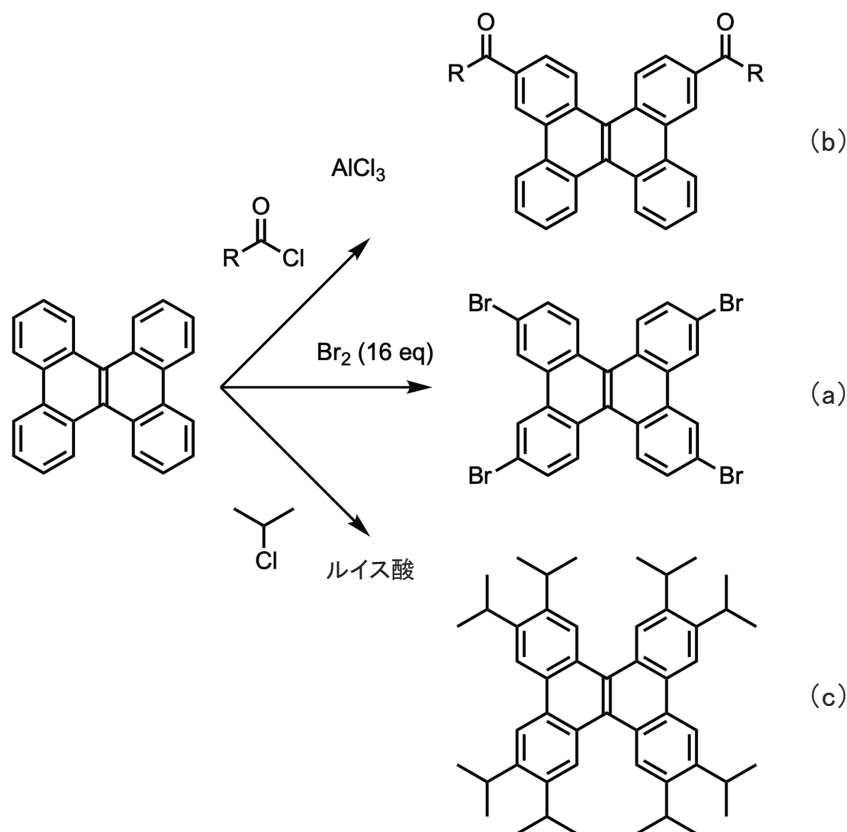


図6 無置換 DBC の位置特異的な反応性の例

(a) 特定の4箇所での臭素化が進行する。(b) 特定の2箇所でのアルカノイル化が進行する。
(c) 特定の8箇所でのイソプロピル化が進行する。

数は完璧に制御され、過剰反応等も認められない。単純な話であるが、筆者らの知る限り、こうした基本的知見が産学界において共有されていなかった。図6の結果から、DBCと求電子剤の組み合わせ次第では、第一反応点と第二反応点の反応性を簡単に予想できるようになる。実際、図7に記載の誘導体合成を実践し、易溶化と官能基化を達成した。想定外の物性にも何度か遭遇した(直鎖ブチル基が4つ結合すると無色透明の液体になる等)²⁸⁾。

4.3 基礎的知見の合成研究への拡張：希少なバックキーボウルの量的供給

DBCのフィヨルド領域を架橋することができれば、八環性の縮環分子が得られることになる。この分子はバックミンスターフラレン(C_{60})の部分構造(バックキーボウル)の一種『ジインデノ(1,2,3,4-*defg*:1',2',3',4'-*mnp*)クリセン』である(図8(a))³⁰⁾。ジインデノクリセンは湾曲した非平面性の芳香族炭化水素であり、コランニレンやスマネンと似た価値のもとに分類される化合物である^{31,32)}。しかし、合成に関する報告例はわずか3例であり、せいぜい30ミリグラム程度の合成にとどまっていた。これに対し筆者らは、DBC

の活性化を通して最大2.1グラムのスケールで合成に成功した²⁹⁾。前駆体のDBCが有機溶媒に問題なく溶けるため、過去のお他グループとは異なり、標的バックキーボウルを桁違いの生産性にて合成できた。

4.4 構造化学上の新しい知見の収集：ねじれ角およそ26度の範囲で『しなる』 π 共役系

フィヨルド領域やベイ領域に置換基を導入できることがわかったので、母骨格がどのくらいまでねじれるのか定量的に調べることもできるようになった(図9)。指標はX線結晶構造解析によって明らかとなる「ねじれ角」である。この角度が最大でどのくらいまで広がり、どのくらいまで縮まるのかについて調べ、構造との相関を実験と計算の両面から検証した。その結果、実験値と計算値が良い一致を示し、最大で約57度、最小で約31度のねじれ角が得られ、少なくとも26度程度の幅を持って『しなる』ことを明らかにした³³⁾。この成果の意義は、非平面性 π 共役系化合物との関連において、我々の想定を超えた柔軟なDBCの創製が可能であることを示唆する価値を持つ。

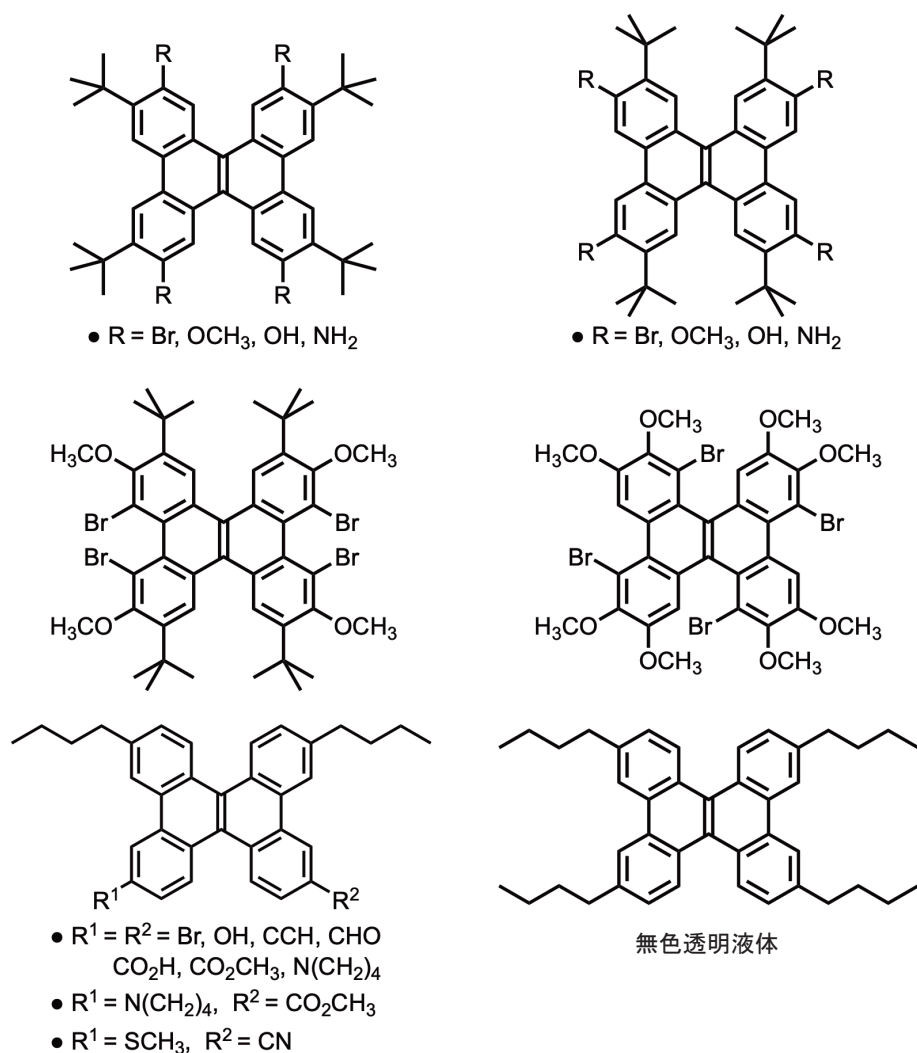


図7 図6で得られた化合物や反応性に関する知見をもとにして誘導された多置換体の例
易溶化と官能基化が達成された。

4.5 高生産性スキームへの挑戦：フルオレノンの交差二量化反応の実現

官能基化されたDBCの合成法は、母骨格に置換基を直接導入する方法だけではない。あらかじめ置換基を取り付けたフルオレノン原料を二量化しても作ることができる。これまで同種二量化しか知られていなかったが、当研究室では全く新しい交差二量化法を見出した(図10)^{3,4)}。例えば、*tert*-ブチル基を2つ有するフルオレノンと臭素原子を2つ有するフルオレノンとを混ぜて亜リン酸トリアルキル中で反応させると、交差二量化したスピロケトン、それも臭化アリール側にケトン基を有するスピロケトンだけが単一に得られる。誘導されたDBCは有機溶媒に問題なく溶け、多様性指向型の合成には至適な二臭素化合物である。実際、液相条件下で、2つの臭素原子をアミノ基やヒドロキシル基等に変換できることを確認した。本研究を現在も鋭意進めており、高分子などの応用展開に向けた

「シーズ知財」として扱いたい。

5 課題と展望

5.1 一般工業材料に向けた課題

社会性を帯びたDBCを、先端材料から一般工業材料の位置付けに変えるには、二つの課題がある。一つは製造プロセスに耐え得る高生産性スキームを達成すること。もう一つは、製品化に耐え得る機能を見出すこと。本稿で紹介した内容を知財に変えるには、よほど幸運でない限り、当研究室の進捗のあり様だけでは限界がある。課題解決の鍵は、企業研究者らとの共同作業を通してシーズとニーズのマッチングを図ることではないだろうか。

5.2 今後の展望

本稿で扱う内容は企業の公開特許情報が出発点となっており、扱うスキームは元来生産性が高い。そのため、学界における基礎研究の成果は、製品価値の向

ジベンゾ[*g,p*]クリセン

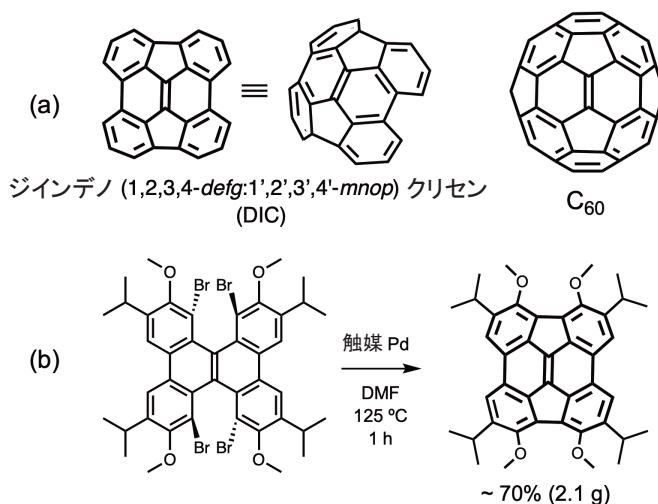


図 8 ジンデノクリセン型バッキーボウルの構造とその液相合成

(a) ジンデノ (1,2,3,4-*defg*:1',2',3',4'-*mnop*) クリセンおよびフラーレン。(b) 筆者らは易溶性の DBC を開発し、桁違いに高い生産性で希少バッキーボウルの液相合成を実現した。
DMF : ジメチルホルムアミド

R	ねじれ角 (°)	
	結晶構造解析	密度汎関数法*
-Si(CH ₃) ₂ -	31.8	31.3
H	36.9	39.0
CH ₃	55.4	56.5
Br	56.0	57.5
SCH ₃	57.2	56.5
S(O) ₂ CH ₃	57.4	61.4

図 9 DBC 誘導体の置換基とねじれ角の相関

実験値 (X 線構造解析) と計算値 (DFT 計算) とが良い一致を示しており、少なくとも約 26 度『しなる』 π 共役系であることがわかる。

*Gaussian 16 プログラム (G16RevC.01) を用いた B3LYP/6-31G(d,p) 計算

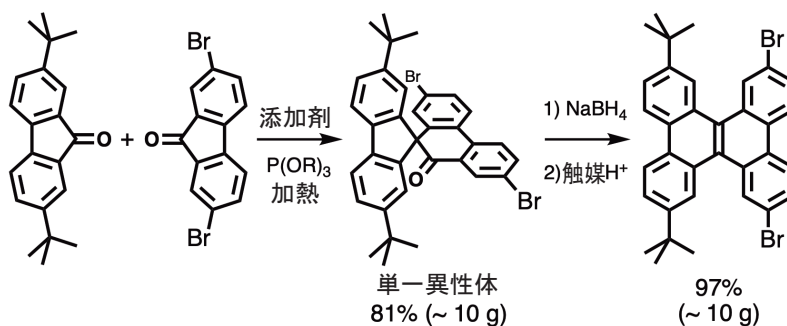


図 10 フルオレノン化合物の交差二量化反応を用いた DBC 誘導体の合成

ある種の添加剤を加えると収率が向上する。生成する DBC は *tert*-ブチル基を持つため有機溶媒に溶解やすく、臭素基をもつため多彩な官能基へと変換可能である。

R: アルキル

上や応用研究の進展に直結する。当研究室では今後もDBC合成に関連する新しい基礎的な知見の蓄積を続け、社会性を帯びた物質供給を共有できる企業との接点を見出したい。

謝辞

本稿で紹介した弊職の研究室の研究を進めるにあたり、(地独)大阪産業技術研究所森之宮センターの伊藤貴敏博士と岩井利之博士には懇篤なご議論と激励を頂戴しました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

(2022年3月2日受付)

文 献

- 1) 文部科学省, 経済産業省, マテリアル革新力強化のための戦略策定に向けた準備会合, “マテリアル革新力強化のための政府戦略取りまとめ報告書” (2020).
- 2) 国立研究開発法人 科学技術振興機構 研究開発戦略センター, 戦略提案 材料・デバイス, “材料創製技術を革新するプロセス科学基盤 ～プロセス・インフォマティクス～” (2021).
- 3) 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト, “基本計画 (詳細資料)” (2021).
- 4) 経済産業省, 「次世代型太陽電池の開発」プロジェクトに関する研究開発・社会実装計画, “関連資料 (概要及び本体)” (2021).
- 5) 田中一義, 東原秀和, 篠原久典, “炭素学” (2011, 化学同人).
- 6) J. C. Fetzer, *Polycyclic Aromat. Compd.*, **27**, 143 (2007).
- 7) C. Chi, H. L. Anderson, T. M. Swager, *J. Org. Chem.*, **85**, 1 (2020).
- 8) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 9) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 10) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- 11) 経済産業省, ナノ炭素材料実用化プロジェクト (事業番号 0227), “平成 29 年度行政事業レビューシート” (2017).
- 12) WO2015/170736.
- 13) 特開 2014-152164.
- 14) 特開 2013-227307.
- 15) Y. Ueda, H. Tsuji, H. Tanaka, E. Nakamura, *Chem. Asia. J.*, **9**, 1623 (2014).
- 16) S. Wang, P. Yang, K. Chang, W. Lv, B. Mi, J. Song, X. Zhao, Z. Gao, *Org. Electron.*, **74**, 269, (2019).
- 17) T. Mori, K. Fujita, M. Kimura, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 317 (2010).
- 18) S. Yamaguchi, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12087 (2001).
- 19) H. Tsuji, Y. Ueda, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11854 (2010).
- 20) N. Suzuki, T. Fujita, J. Ichikawa, *Org. Lett.*, **17**, 4984 (2015).
- 21) X.-Y. Liu, X. Tang, Y. Zhao, D. Zhao, J. Fan, L.-S. Liao, *Dyes Pigm.*, **146**, 234 (2017).
- 22) S. Tokito, K. Noda, H. Fujikawa, Y. Toga, M. Kimura, K. Shimada, Y. Sawaki, *App. Phys. Lett.*, **77**, 160 (2000).
- 23) 特開 2011-006397.
- 24) 特開 2016-193873.
- 25) Y. Fujii, Y. Taguchi, S. Tokai, Y. Matsumoto, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron*, **95**, 132353 (2021).
- 26) N. Yoshida, S. Kamiguchi, K. Sakao, R. Akasaka, Y. Fujii, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.*, **61**, 152033 (2020).
- 27) 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).
- 28) Y. Fujii, T. Maruyama, R. Akasaka, K. Sakao, S. Tokai, Y. Taguchi, Y. Matsumoto, S. Kamiguchi, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.*, **62**, 152758 (2021).
- 29) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Awakura, T. Amaya, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.*, 5343 (2021).
- 30) H. E. Bronstein, N. Choi, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8870 (2002).
- 31) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 380 (1966).
- 32) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science*, **301**, 1878 (2003).
- 33) S. Kamiguchi, R. Akasaka, N. Yoshida, T. Imai, Y. Yamaoka, T. Amaya, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.*, **92**, 153664 (2022).
- 34) 特願 2021-182745.