

ジベンゾ [g,p] クリセンの合成化学と反応化学の開拓

岩澤 哲郎

龍谷大学先端理工学部

龍谷大学革新的材料・プロセス研究センター

Development of Dibenzo[g,p]chrysenes from Synthetic Perspective

Tetsuo Iwasawa

Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku University

Innovative Materials and Processing Research Center, Ryukoku University

要旨

ジベンゾ [g,p] クリセン ($C_{26}H_{16}$, 以下ジベンゾクリセンまたは DBC と略記) は、六環性の縮環構造を有する比較的小さいサイズの多環芳香族炭化水素である。これが、ここ数年、多岐にわたる用途に使われる高機能素材になると、学界や産業界で注目を集めている。理由は、比較的小さい分子であるにも関わらず、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期待されるからである。しかし、この分子は有機溶媒に溶けにくいいため、選択的な化学修飾が難しく、純品の入手さえ容易ではなかった。合成の脆弱性が課題となり、基礎研究や性能試験のための量的供給も進まない状況であった。本稿では、筆者らが臨んできた、この脆弱性を克服するための取り組みについて概説する。

Dibenzo[g,p]chrysene ($C_{26}H_{16}$, DBC) is a compact polycycle that fuses six hexagons. In recent years, DBC cores have attracted attention because they constitute a unique class of polycyclic aromatic hydrocarbons. DBC originally featured a helically twisted π -conjugation, which was expected to be applied to opto-electronic materials. Chemists have tried to synthetically functionalize the fused-ring core to establish molecular diversity for tuning properties. However, DBC is sparingly soluble and typically symmetric. Thus hence, selective chemical modifications have mostly failed and proper purification of the sample has not been easy. These drawbacks have lead to insufficient supplies of DBCs for fundamental research. Herein we provide an overview of

recent research advances in overcoming the synthetic problems.

キーワード：ジベンゾ [g,p] クリセン，多環芳香族炭化水素，一般工業材料

Keywords: Dibenzo[g,p]chrysenes, Polycycles, Functional organic materials

1. 有機化合物に求められる革新

1) 有機化合物の意義

昨今の化学産業界は，文明社会を支える真に基盤的で持続的な部材を探し求めている。基盤的な部材とは，情報化社会や宇宙産業・自動車業界を下支えする素材である。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，持続可能な素材として注目されている。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，成形加工の調節も可能だからである。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期待されている。たとえば，有機半導体などの電子材料や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。有機材料の究極のモチーフは生体であるから，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される。

2) 有機材料の開発に求められる内容

しかしながら，基盤的で持続的な有機材料の創出は簡単ではない。第一に，多くの物理化学的・光化学的な指標をバランスよく達成することが求められる。次に，安く大量に安全かつ高品質に作ることが何よりも強く求められる。また，最終的な製品としては科学的にも社会的にも許容される必要があり，時には厳しい法制度をクリアしてビジネスとして成立させなければならない。これら3点をあたりまえのごとく満足することは容易ではなく，医薬品のプロセス化学とほとんど同じレベルの基準が求められると言われる。実に難易度の高いモノづくりである。

3) 多環芳香族炭化水素

現在，有機材料として望まれるものは，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¹⁾。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。本稿で焦点を据えるジベンゾ [g,p] クリセンとは，この多環芳香族炭化水素に含まれる有機分子である。

2. ジベンゾ [g,p] クリセンのこれまでの位置付け

1) ジベンゾ [g,p] クリセンに関する物質としての背景

多環芳香族炭化水素の例は，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 ($C_{26}H_{16}$) などが該当する。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。また、環の数が増えるにつれて、耐熱性や屈折率の向上が見込まれるからである。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、その広がり小さな違いが物理化学的性質の大きな違いとなって現れる。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。

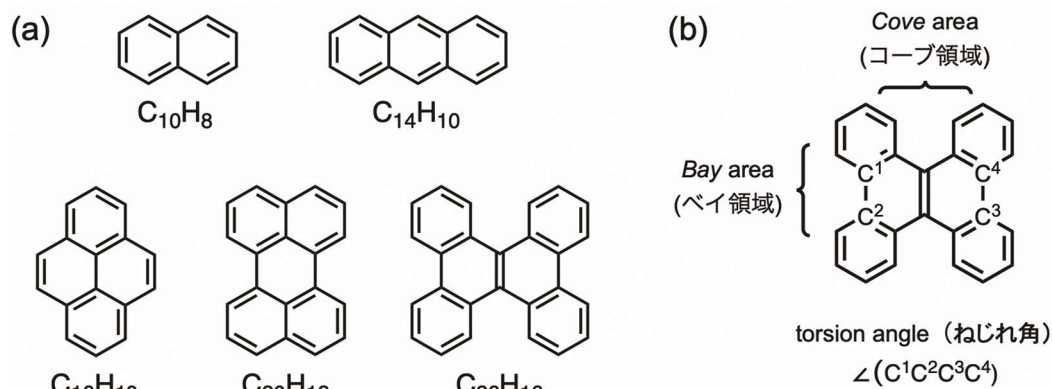


図 1 (a) 多環芳香族炭化水素の例、ナフタレン ($C_{10}H_8$)・アンスラセン ($C_{14}H_{10}$)・ピレン ($C_{16}H_{10}$)・ペリレン ($C_{20}H_{12}$)・ジベンゾ [*g,p*] クリセン ($C_{26}H_{16}$)。それぞれ、縮合環を 2 つ、3 つ、4 つ、5 つ、6 つ有している；(b) ジベンゾ [*g,p*] クリセンのコープ領域とベイ領域、および、ねじれ角を決める四つの炭素原子 C1-C4。

2) 課題は量的な供給と純度の確保における完成度の低さ

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。実際、多環芳香族炭化水素は一般に高価である。例えば、ジベンゾ [*g,p*] クリセン (以下 DBC と略記) は、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・東京化成)。また、DBC は報告例も少ない。図 2 には、SciFinder の構造検索機能を用いて調査した報告例の数が、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。アンスラセン・ピレン・ペリレンに比べて、DBC の報告例 350 件は桁違いに少ない。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)^{2,3)}。つまり、『DBC は魅力的な分子だが、基本的な合成化学が不明なため、進展していない』と解釈できる。

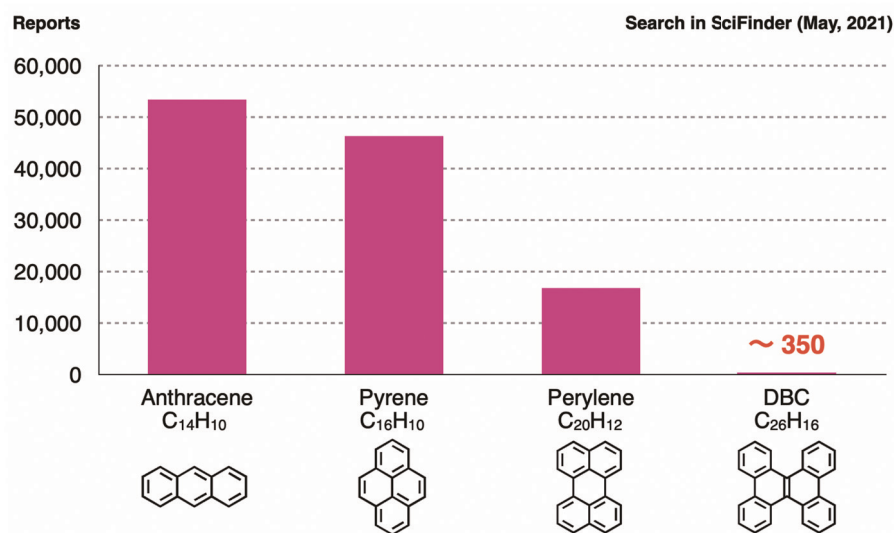


図2 SciFinder の構造検索機能を用いて調査した各化合物の報告例の総数。DBC に関する報告は、わずか350例にとどまる（2021年5月調べ）。

3) なぜジベンゾ [*g,p*] クリセン類は合成が難しいのか

合成が難しいのは、立体反発を生む箇所が二つあるからである。DBC のコーブ領域（洞窟の形状になぞらえた呼称）の炭素原子の置換基が立体反発を起こし、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⁴⁾。一方、この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独特の広がりを示すようになり、その広がりが電子移動などの類まれな物性に反映される^{5・6)}。この点にこそ、DBC 合成にプロセス化学の観点から挑戦する意義が所在する。

4) 過去の合成方法の特徴と問題点

代表的な例として、四グループからの報告が知られる。一つは、Swager らが2002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⁷⁾。二つ目は、中村らが2010年に報告したスタニルリチオ化を行う方法⁸⁾。三つ目は、市川らが2015年に報告したジフルオロビニル基を駆使して縮環構造を構築する方法⁹⁾。四つ目は、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¹⁰⁾。前者三例は遷移金属触媒反応を多用して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。この三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である。一方、四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を一挙に構築し、その後分子内反応を行っている。工程数と原料の入手容易さの点で、生産性の高さは圧倒的である。この改良こそ臨むべき合成である。

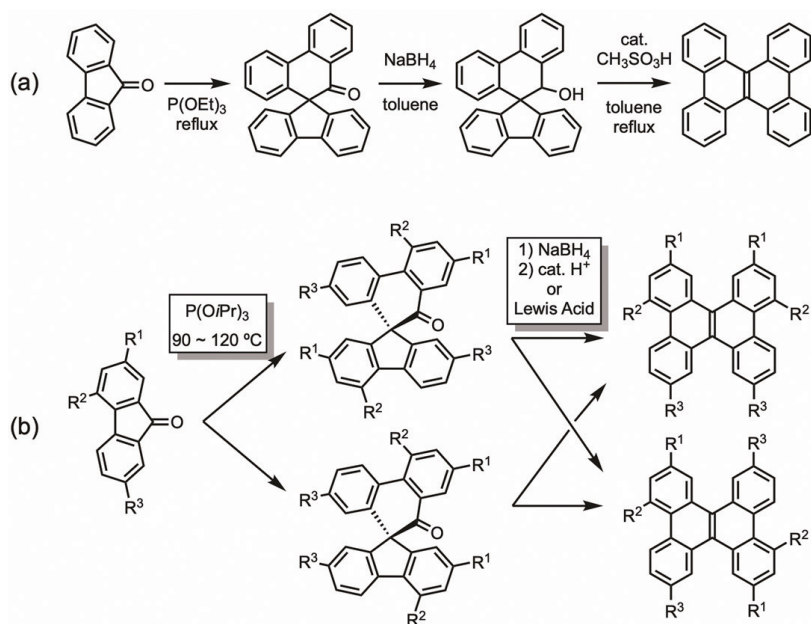
3. 当研究室の合成研究の切り口と進捗

1) ジベンゾ [*g,p*] クリセン骨格の合成：フルオレノンの同種二量化を契機として三工程で作る手法 (公開特許情報における示唆)

我々が本研究に着手した当時、公開特許情報の中には、我々の知る限りにおいて、学会誌に適切かつ明瞭に報告されているかどうか判断に苦しむ DBC の合成法があった。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 3(a)）¹¹⁻¹²⁾。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 らの合成法と似ているが、彼らの方法よりも簡明な 3 工程から成り立つ。また、実験操作を工夫すれば DBC を大量製造できる余地があるように見受けられた。しかし、これほど高生産性の秀逸なスキームでありながら、学界で知られている様子がなかった¹³⁾。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。

これに対し我々は、図 3(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、非対称構造をとるフルオレノンの同種二量化反応に焦点を据えて、反応機構を解明する研究に多くの時間を割いて実験を進めた。その結果、反応機構を理解することで、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な官能基化を実現したりする研究成果をいくつかあげることができた。例えば、図 3(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¹⁴⁾。

図 3(a) 公開特許情報に記載の DBC 骨格を作る合成経路の概略；**(b)** 当研究室では反応機構の理解をもとにした反応条件の改良を進め、本法に依拠した DBC 類の生産性拡大と反応性の開拓を図ってきた。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などの反応条件によって制御可能であることも明らかにしてきた。



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）

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。これに対し我々は、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 4 \(a\)](#)¹⁵⁾）。加える臭素試薬の当量が16当量より少なくても多くてもうまくいかないという興味深い結果を得た。また、酸塩化物を用いた反応を行うと、特定の位置（2位と7位）が段階的に置換されることも見出した（[図 4 \(b\)](#)¹⁶⁾）。この選択性は、一つ目のカルボニル基が2位に置換された際、7位の炭素原子の潜在極性がマイナスになり、10位や15位の潜在極性はプラスになることに由来する。さらに、3位・6位・11位・14位にアルキル基がある場合、臭素原子はそれぞれのオルト位に置換される（[図 4 \(c\)](#)）。いずれも、結合する置換基の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、我々の知る限り、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 4](#)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。易溶化を達成し、想定外の物性にも何度か遭遇した（直鎖ブチル基が四つ結合すると無色透明の液体になる等¹⁷⁾）。基礎研究の成果が、意外な物性の発見によって重要であることの証左である。

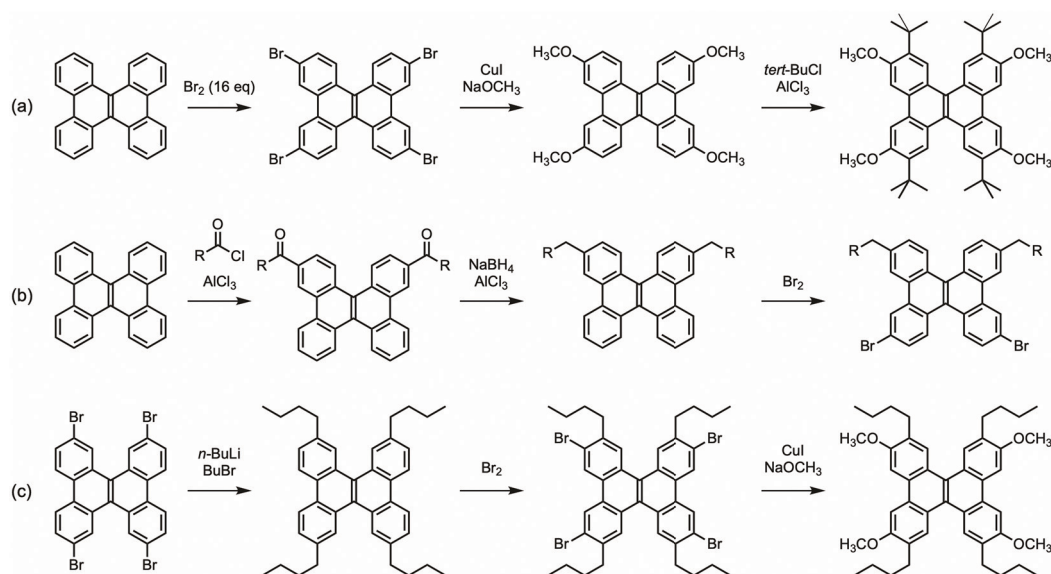
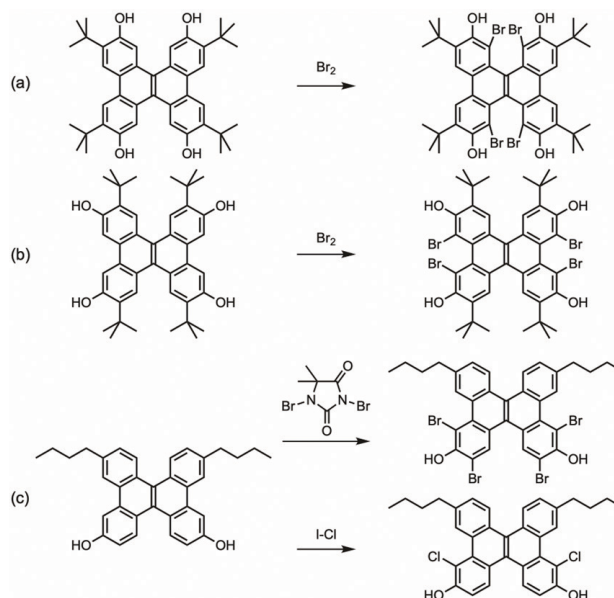


図 4 無置換 DBC の易溶化に向けた位置特異的反応の例。工夫がない限り、立体障害の大きい Cove 領域やベイ領域では反応が起きにくい。(a) 無置換 DBC は特定の位置で四臭素化を受けたり、アルキル化を受けたりする；(b) 無置換 DBC のアルカノイル化は特定の 2 箇所で行われ、臭素化も特定の 2 箇所で行われる；(c) 特定の位置にアルキル基があると、四臭素化も特定の位置で行われるようになる。

3) Cove 領域と Bay 領域の化学修飾 (配向性置換基を用いた試み)

立体障害の大きい置換位置は *Cove* 領域と *Bay* 領域である。特に *Cove* 領域は、フルオレノンの2位に置換基を取り付けることに由来する化学修飾が極めて難しい。そのため、配向性の官能基を隣接位に誘導した上で *Cove* 領域と *Bay* 領域とを化学修飾できないかと、種々検討を行った。その結果、水酸基を2位に誘導すれば1位 (*Bay* 領域) の臭素化が可能となり、水酸基を3位に誘導すれば4位 (*Cove* 領域) の臭素化が可能となることを見出した (図5(a))^{18・19)}。水酸基を対称性良く四つ導入すれば、四臭素化も首尾良く進行することを確認した。さらに、水酸基のオルト位4箇所と同時に臭素化が進行したり、*Bay* 領域だけにハロゲン化が起きたりする興味深い結果がいくつか得られた (図5(b)(c))¹⁶⁾。ただし、水酸基の代わりにメトキシ基を用いると、臭素化がうまく進行しないことも確認した。

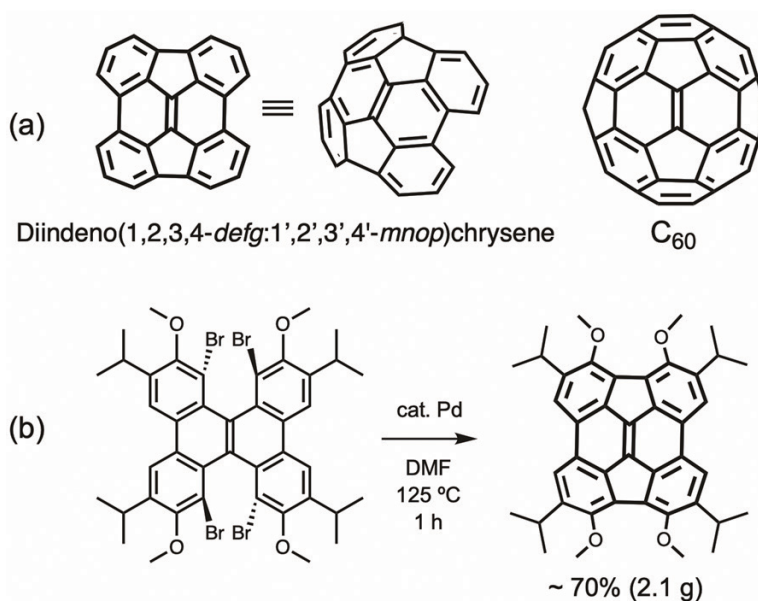
図5 *Cove* 領域と *Bay* 領域の化学修飾について、水酸基を配向性置換基として用いた例。位置と数が完璧に制御される。(a) *Cove* 領域に四臭素化が進行する；(b) *Bay* 領域に四臭素化が進行する；(c) 水酸基のオルト位 (*Bay* 領域) に臭素化や塩素化が位置特異的に進行する。



4) 合成研究への基礎的知見の拡張：希少なバッキーボウルの量的供給への実践

DBC の *Cove* 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ーレン (C_{60}) の部分構造 (バッキーボウル) の一種『ジインデノ (1,2,3,4-defg:1',2',3',4'-mnop) クリセン』に相当する (図6(a))。ジインデノクリセンは湾曲した非平面性の芳香族化合物であり、コランニュ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^{20・21)}。しかし、合成に関する報告例はわずか三例であり、せいぜい30ミリグラム程度の合成にとどまっていた²²⁾。これに対し我々は、DBC の活性化を通して最大2.1グラム (約70%収率) のスケールで合成に成功した (図6(b))¹⁸⁾。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、標的バッキーボウルを桁違いの生産性にて合成できた。液相下での合成さえ可能になれば、難なく精密に大量合成が可能となる。DBC の合成化学と反応化学を多少明らかにするだけで、バッキーボウル合成にまで踏み込むことができた。

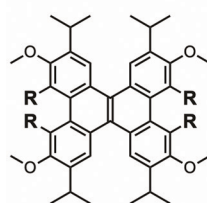
図 6(a) ジインデノ
(1,2,3,4-defg :
1',2',3',4'-mnop)
クリセン; (b)
我々はアルキル基
と臭素基とメトキ
シ基を対称性良く
取り付け易溶性
の DBC 誘導体を
新規に用意し、過
去に報告された内
容に比べて桁違い
に高い生産性で、
類例の少ないバッ
キーボウルの合成
を達成した。



5) 構造化学上の知見の収集：ねじれ角26度の範囲で『しなる』 π 共役系

Cove 領域や Bay 領域に置換基を導入できることが理解されたので、母骨格がどのくらいまでねじれたり、歪んだりするのかについて、定量的に調べることもできるようになった (図 7)。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実証する研究を実施した。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¹⁹⁾。この成果の意義は、液相合成との関連において、DBC を用いれば π 共役系の非平面性を制御できることを示唆する価値を持つ。

図 7 DBC 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。



R	Torsion angles/ $^{\circ}$	
	Crystals	DFT methods*
-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

*B3LYP/6-31G(d,p) using the Gaussian 16 suite program (G16RevC.01).

4. 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、実験化学上の基本的な知見や基礎的なスキームに対する理解は、応用研究の進展に直結する。当研究室では今後も、フルオレノンの二量化を契機とした多環芳香族炭化水素の合成を礎として、製造プロセスに耐え得る高生産性スキームの開発と波及効果の高い化合物の創出に注力したい。

5. 参考文献

- 1) 田中一義, 東原秀和, 篠原久典, “炭素学”, 化学同人 (2011) .
- 2) 例えば, 特開2014-152164.
- 3) 例えば, 特開2013-227307.
- 4) Y. Ueda, H. Tsuji, H. Tanaka, E. Nakamura, “Synthesis, Crystal Packing, and Ambipolar Carrier Transport Property of Twisted Dibenzo[*g,p*]chrysenes” *Chem. Asian. J.*, 1623 (2014).
- 5) 例 え ば, S. Wang, P. Yang, K. Chang, W. Lv, B. Mi, J. Song, X. Zhao, Z. Gao, “A new dibenzo[*g,p*]chrysene derivative as an efficient anode buffer for inverted polymer solar cell” *Org. Electron.*, **74**, 269, (2019).
- 6) 例えば, T. Mori, K. Fujita, M. Kimura, “Fabrication of Organic Thin-Film Transistor Using Soluble Dibenzochrysene” *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 317, (2010).
- 7) S. Yamaguchi, T. M. Swager, “Oxidative Cyclization of Bis(biaryl)acetylenes: Synthesis and Photophysics of Dibenzo[*g,p*]chrysene-Based Fluorescent Polymers” *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12087 (2021).
- 8) H. Tsuji, Y. Ueda, L. Ilies, E. Nakamura, “Synthesis of Tetrasubstituted Alkenes by Stereo- and Regioselective Stannyllithiation of Diarylacetylenes” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11854 (2010).
- 9) N. Suzuki, T. Fujita, J. Ichikawa, “Method for the Synthesis of Dibenzo[*g,p*]Chrysenes: Domino Friedel-Crafts-Type Cyclization of Difluoroethenes Bearing Two Biaryl Groups” *Org. Lett.*, **17**, 4984 (2015).
- 10) X.-Y. Liu, X. Tang, Y. Zhao, D. Zhao, J. Fan, L.-S. Liao, “Dibenzo[*g,p*]chrysene: A new platform for highly efficient red phosphorescent organic light-emitting diodes” *Dyes Pigm.*, **146**, 234 (2017).
- 11) a) S. Tokito, K. Noda, H. Fujikawa, Y. Toga, M. Kimura, K. Shimada, Y. Sawaki, “Highly efficient blue-green emission from organic light-emitting diodes using dibenzochrysene derivatives” *App. Phys. Lett.*, **77**, 160 (2000); b) K. Shimada, M. Kimura, and Y. Sawaki, Ext. Abst. 76th Annual Meeting, the Chemical Society of Japan [in Japanese] (1999), p. 421.
- 12) 例えば, a) 特開2016-193873 ; b) 特開2011-006397.
- 13) W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, “Rapid Access to Nanographenes and Fused Heteroaromatics by Palladium-Catalyzed Annulative π -Extension Reaction of Unfunctionalized Aromatics with Diiodobiaryl” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 12224 (2017).
- 14) Y. Fujii, Y. Taguchi, S. Tokai, Y. Matsumoto, N. Yoshida, T. Iwasawa, “Relevant Analysis to the Productivity in Selective Synthesis of Dibenzo[*g,p*]chrysene Derivatives” *Tetrahedron*, **95**, 132353 (2021).
- 15) N. Yoshida, S. Kamiguchi, K. Sakao, R. Akasaka, Y. Fujii, T. Maruyama, T. Iwasawa, “Regio-

- Defined Multi-Hydroxylation of Dibenzo[*g,p*]chrysene" *Tetrahedron Lett.*, **61**, 152033 (2020).
- 16) N. Yoshida, S. Kamiguchi, Y. Fujii, K. Sakao, T. Maruyama, S. Tokai, Y. Matsumoto, Y. Taguchi, R. Akasaka, T. Iwasawa, "Straightforward Synthetic Routes to Well-Soluble and Regio-Defined Dibenzo[*g,p*]chrysene Derivatives" *Tetrahedron Lett.*, **61**, 152406 (2020).
 - 17) Y. Fujii, T. Maruyama, R. Akasaka, K. Sakao, S. Tokai, Y. Taguchi, Y. Matsumoto, S. Kamiguchi, N. Yoshida, T. Iwasawa, "Regio-Defined Syntheses of Tetra-Brominated Dibenzo[*g,p*]chrysene Scaffolds with High Solubility" *Tetrahedron Lett.*, **62**, 152758 (2021).
 - 18) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Awakura, T. Amaya, T. Iwasawa, "Solution-Processable Multi-Substituted Buckybowls: Synthesis of Diindeno(1,2,3,4-defg:1',2',3',4'-mnop)chrysene Derivatives" *Eur. J. Org. Chem.*, 5343 (2021).
 - 19) S. Kamiguchi, R. Akasaka, N. Yoshida, T. Imai, Y. Yamaoka, T. Amaya, T. Iwasawa, "Relevant Synthetisis to Manipulating Non-Planarity in Dibenzo[*g,p*]chrysene: Substitution Reactions at the Bay" *Tetrahedron Lett.* **92**, 153664 (2022).
 - 20) W. E. Barth, R. G. Lawton, "Dibenzo[ghi,mno]fluoranthene" *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 380 (1966).
 - 21) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, "A Synthesis of Sumanene, a Fullerene Fragment" *Science*, **301**, 1878 (2003).
 - 22) H. E. Bronstein, N. Choi, L. T. Scott, "Practical Synthesis of an Open Geodesic Polyarene with a Fullerene-type 6:6-Double Bond at the Center Diindeno[1,2,3,4-defg:1',2',3',4'-mnop]chrysene" *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8870 (2002).

受付日：2023年7月4日