

[n]ヘキサベンゾテトラセノファンの合成と特異な光物性

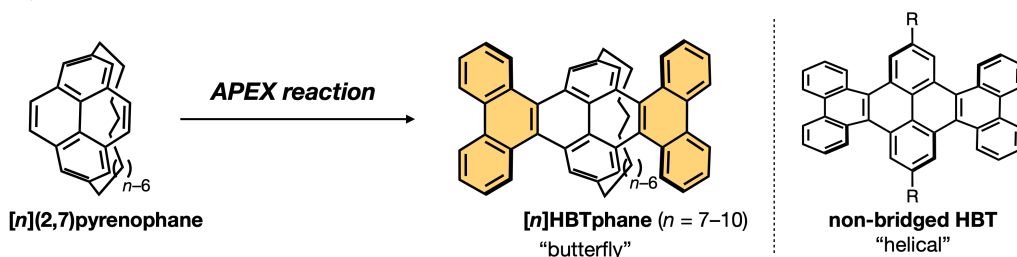
(名大院理¹・Dept. Chem., Memorial Univ.²・名大 IRCCS³・名大 WPI-ITbM⁴・理研⁵)
 ○森 嵩登¹・Parinaz Salari²・Suprio Chowdhury²・稲井 直人¹・柳井 毅^{1,3,4}・伊藤
 英人¹・伊丹 健一郎^{4,5}・Graham J. Bodwell²

Synthesis and unique photophysical properties of [n]hexabenzotetracenophanes (¹*Graduate School of Science, Nagoya University*, ²*Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland*, ³*Integrated Research Consortium on Chemical Science (IRCCS), Nagoya University*, ⁴*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*, ⁵*Cluster for Pioneering Research, RIKEN* ○Takato Mori,¹ Parinaz Salari,² Suprio Chowdhury,² Naoto Inai,¹ Takeshi Yanai,^{1,3,4} Hideto Ito,¹ Kenichiro Itami,^{4,5} Graham J. Bodwell²

[n]Cyclophanes, which consist of just one aromatic system and one bridge, have attracted much interest due to their unique reactivity^[1] and physical properties derived from their strained structures. In this work, we report the synthesis of new cyclophanes, [n](10,21)hexabenz[o,a,c,fg,j,l,op]tetracenophanes ([n]HBTphanes), by annulative π -extension (APEX) reaction^[2] of [n](2,7)pyrenophanes.^[3] [n]HBTphanes were found to adopt the “butterfly” conformation, which differs from non-bridged HBTs, and showed enhanced phosphorescence. Theoretical calculations revealed that the slight change in the conformation of HBT affects the energy levels of molecular orbitals and excited states, resulting in the unique photophysical properties.

Keywords : Cyclophane; APEX; Hexabenzotetracene; PAH; Nanographene

[n]シクロファンとは一つの芳香族骨格と一つの架橋構造によって構成される分子であり、歪んだ芳香族骨格における特異な反応性^[1]や物性に興味をもたれている。本研究では、[n](2,7)ピレノファン^[3]に対する縮環 π 拡張 (APEX) 反応^[2]により、新たなシクロファンとなる[n](10,21)ヘキサベンゾ[o,a,c,fg,j,l,op]テトラセノファン ([n]HBTphane) を合成した。[n]HBTphane は非架橋型 HBT とは異なる“バタフライ”コンフォメーションをとり、特に燐光が強められることがわかった。また、量子化学計算による検証から、HBT のわずかなコンフォメーションの違いが分子軌道や励起状態のエネルギー準位に影響し、光物性の変化を引き起こしていることが示唆された。



[1] Zhang, X.; Mackinnon, M. R.; Bodwell, G. J.; Ito, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116585.

[2] (a) Matsuoka, W.; Ito, H.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12224. (b) Ozaki, K.; Kawasumi, K.; Shibata, M.; Ito, H.; Itami, K. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6251. (c) Matsuoka, W.; Ito, H.; Sarlah, D.; Itami, K. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3940. (d) Ito, H.; Ozaki, K.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11144.

[3] (a) Bodwell, G. J.; Fleming, J. J.; Mannion, M. R.; Miller, D. O. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5360. (b) Aprahamian, I.; Bodwell, G. J.; Fleming, J. J.; Manning, G. P.; Mannion, M. R.; Merner, B. L.; Sheradsky, T.; Vermeij, R. J.; Rabinovitz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6765.