

Academic Program [Oral A] | 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry- : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 3:55 PM - 5:15 PM JST | Wed. Mar 26, 2025 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏛️
[[F]2201(2201, Bldg. 2, Area 4 [2F])

[[F]2201-1vn] 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry-

Chair: Junpei Kuwabara, Wataru Matsuoka

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[[F]2201-1vn-01]

Synthesis of 1,4-dihydropentalene derivatives by mechanochemical alkyne dimerization

○Koya Hori¹, Yoshifumi Toyama¹, Hideto Ito¹ (1. Nagoya University)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[[F]2201-1vn-02]

Mechanochemical arene hydrogenation toward synthesis of periphery-hydrogenated nanographenes and those properties

○Yoshifumi Toyama¹, Takumi Nakamura², Yuta Morinaka², Yohei Ono², Akiko Yagi^{1,3}, Kenichiro Itami⁴, Hideto Ito¹ (1. Graduate School of Science, Nagoya University, 2. TOSOH CORPORATION, 3. WPI-ITbM, Nagoya University, 4. RIKEN)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[[F]2201-1vn-03]

Synthesis of a New Group of Hydrocarbons by Partial Hydrogenation of Adamantane-Annulated Arenes

○Yushin Horikawa¹, Yoshihumi Toyama¹, Daiki Imoto¹, Hideto Ito¹, Akiko Yagi¹ (1. Nagoya University)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[[F]2201-1vn-04]

Synthesis and Properties of Adamantane-Annulated Terthiophene

○Hiroto Shogano¹, Kenichiro Itami², Akiko Yagi¹ (1. Nagoya University, 2. RIKEN)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[[F]2201-1vn-05]

Synthesis of Multiple Adamantanes-Annulated π -Extended Arenes○Miyuka Ogawa¹, Kenichiro Itami², Akiko Yagi¹ (1. Nagoya university, 2. RIKEN)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[[F]2201-1vn-06]

Synthesis and properties of a gigantic π -conjugated molecule containing a ten-membered ring○Junichiro Hirano¹, Hiroshi Shinokubo¹, Norihito Fukui^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2. JST PRESTO)

🇯🇵 Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[[F]2201-1vn-07]

Construction of a nine-membered ring by inner-bond cleavage of a π -conjugated hydrocarbon

○Taito Moribe¹, Junichiro Hirano¹, Hiroshi Shinokubo¹, Norihito Fukui^{1,2} (1. Nagoya University, 2. JST PRESTO)

◆ Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[[F]2201-1vn-08]

Synthesis and unique photophysical properties of [*n*]hexabenzotetracenophanes

○Takato Mori¹, Parinaz Salari², Suprio Chowdhury², Naoto Inai¹, Takeshi Yanai^{1,3,4}, Hideto Ito¹, Kenichiro Itami^{4,5}, Graham J. Bodwell² (1. Nagoya Univ., 2. Memorial Univ. of Newfoundland, 3. IRCCS, Nagoya Univ., 4. WPI-ITbM, Nagoya Univ., 5. RIKEN)

メカノケミカルアルキン二量化反応による 1,4-ジヒドロペンタレン類の合成

(名大院理) ○堀 航也・遠山 祥史・伊藤 英人

Synthesis of 1,4-dihydropentalene derivatives by mechanochemical alkyne dimerization (Graduate School of Science, Nagoya University) ○Koya Hori, Yoshifumi Toyama, Hideto Ito

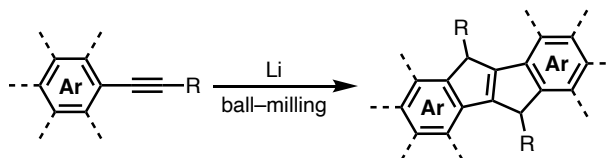
Dibenzo[*a,e*]pentalene is relatively a stable anti-aromatic molecule,^[1] and their synthetic methods using transition metal catalysts and alkali metals have been reported so far.^[2] However, synthesis of those hydrogenated analogues, *i. e.* 1,4-dihydrodibenzopentalenes, are less well established than that of dibenzo[*a,e*]pentalene. Recently, we have reported mechanochemical dehydrogenative cyclizations^[3] and Birch reductive arylation by utilizing lithium metal and a ball-milling machine.^[4] These reaction systems enabled efficient generation of aromatic anion species by mechanochemical reaction.

Herein, we report a new synthetic method of 1,4-dihydropentalene derivatives by mechanochemical dimerization reaction with lithium metal and arylacetylenes. The obtained products are chiral π -conjugated compounds with C_2 symmetry. In the presentation, we will present the rapid synthesis of 1,4-dihydropentalenes with various structures, photophysical properties as well as the reaction mechanism.

Keywords : Polycyclic aromatic hydrocarbon, Mechanochemical reaction, Dibenzopentalene, π -Conjugation, Alkyne

ジベンゾ[*a,e*]ペンタレンは2つの六員環が2つの五員環を挟むように縮環した分子である。その魅力的な電子的性質から電子材料への応用が期待されており、これまでに遷移金属触媒を用いた合成法が数多く報告されている。また、低収率ながらも溶液中においてリチウム、カリウムをアリールシリルアセチレンに作用させることでも合成可能なことが報告されている^[1]。一方、当研究室では最近、メカノケミカル反応による脱水素環化反応^[2]や Birch アリール化反応^[3]を報告している。これらの反応は、通常溶液中では反応性が低い金属リチウム片をボールミルで基質と機械的に混和することによって芳香環アニオン種が迅速に発生し、溶液中では起こりにくい反応が効率よく進行すると考えられている。

今回我々は、金属リチウムとアリールアセチレンを用いてメカノケミカル反応を行ったところ、効率的にジヒドロペンタレン類が生成することを見出した。本生成物は C_2 対称のシンプルなキラル π 共役化合物である一方、その合成例はジベンゾ[*a,e*]ペンタレンの合成例と比べて極めて少ない。発表では、本手法を用いたジヒドロペンタレン類の光物性や反応機構などについても議論する。



[1] (a) Z. U. Levi, T. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2796. (b) M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, M. Yoshioka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1504. (c) T. Kuwabara, K. Ishimura, T. Sasamari, N. Tokitoh, M. Saito, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7571-7575.

[2] K. Fujishiro, Y. Morinaka, Y. Ono, T. Tanaka, L. T. Scott, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8163.

[3] Y. Toyama, A. Yagi, K. Itami, H. Ito, *Chemrxiv*, Aug. 30th, **2024**. DOI: [10.26434/chemrxiv-2024-ts4vf](https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-ts4vf).

メカノケミカル水素化による周辺水素化ナノグラフェンの合成と性質

(名大院理¹・東ソー株式会社²・名大 WPI-ITbM³・理研⁴) ○遠山祥史¹・中村拓夢²・森中裕太²・小野洋平²・八木亜樹子^{1,3}・伊丹健一郎^{3,4}・伊藤英人¹

Mechanochemical arene hydrogenation toward synthesis of periphery-hydrogenated nanographenes and those properties

(¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²TOSOH CORPORATION Advanced Materials Research Laboratory, ³WPI-ITbM, Nagoya University, ⁴RIKEN.)

○Yoshifumi Toyama,¹ Takumu Nakamura,² Yuta Morinaka,² Yohei Ono,² Akiko Yagi,^{1,3} Kenichiro Itami,^{3,4} Hideto Ito¹

Peripherally hydrogenated nanographenes are anticipated to display favorable properties including enhanced solubility and negative electron affinity compared to those mother molecules. However, the synthesis of these molecules generally requires long reaction time under harsh conditions such as high-pressure hydrogenation and high temperature, and the reaction often are suffered from the low solubility of nanographenes. These issues have presented a significant challenge to the synthesis of peripherally hydrogenated nanographene.

Herein, we developed a new approach utilizing rhodium-catalyzed mechanochemical hydrogenation, which enables hydrogenation without the use of hydrogen gas. In the presentation, we will present the rapid synthesis of various peripherally hydrogenated nanographenes by this method as well as substrate scope and their unique physical properties.

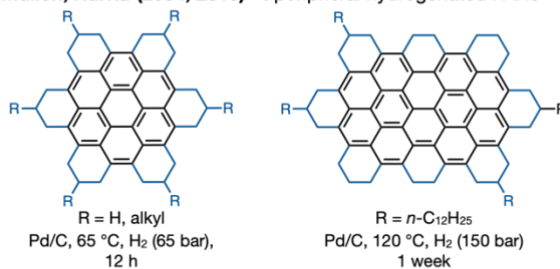
Keywords: Mechanochemical reaction, Ball-milling, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Hydrogenation, Hydrogenated nanographene

周辺水素化ナノグラフェンは、高い溶解性や負の電子親和力など、好ましい性質を示すことが期待される分子群である^[1,2]。しかし、これらの分子群の合成には、一般的に高圧水素化処理に長時間を要すること、出発原料であるナノグラフェンの溶解度が極めて低いことが課題となっており、合成難易度を高めていた。

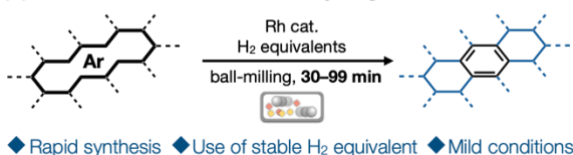
今回我々は、ロジウム触媒を用いたメカノケミカル水素化反応により、水素ガスを用いずに水素化できる新しい合成アプローチを開発した。水素源として無機塩を用い^[3]、系中で水素等価体を発生させることで低溶解性のナノグラフェンの迅速水素化に成功した。発表では、この方法による様々な周辺水素化ナノグラフェンの迅速合成、基質範囲、およびそれらのユニークな物性について紹介する。

(A) Hydrogenated nanographenes

Müllen, Narita (2004, 2019)^{1,2}: peripheral hydrogenated PAHs



(B) This work: Mechanochemical hydrogenation of arenes



[1] M. D. Watson, M. G. Debije, J. M. Warman, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 766.

[2] X. Yao, X. Y. Wang, C. Simpson, G. M. Paternò, M. Guizzardi, M. Wagner, G. Cerullo, F. Scotognella, M. D. Watson, A. Narita, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4230.

[3] Y. Wang, Z. Chang, Y. Hu, X. Lin, X. Dou, *Org. Lett.* **2021**, 23, 1910.

アダマンタン縮環アレーンの部分水素化による新奇分子群の合成

(名大理¹・名大院理²・名大 WPI-ITbM³) ○堀川 友心¹・遠山 祥史²・井本 大貴²・伊藤 英人²・八木 亜樹子^{2,3}

Synthesis of a New Group of Hydrocarbons by Partial Hydrogenation of Adamantane-Annulated Arenes

(¹*School of Science, Nagoya University*, ²*Graduate School of Science, Nagoya University*, ³*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*)

○Yushin Horikawa,¹ Yoshifumi Toyama,² Daiki Imoto,² Hideto Ito,² Akiko Yagi^{2,3}

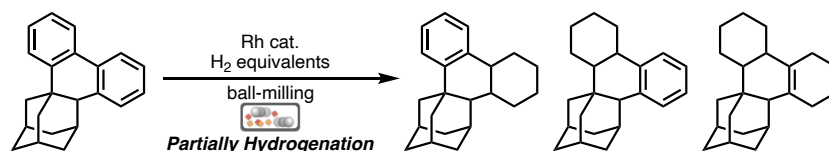
Adamantane is a cage-shaped saturated hydrocarbon whose carbon skeleton can be found in various functional materials. In 2023, our group has developed adamantane-annulation reaction to arenes as a new method for modification of arenes using sp^3 carbon-skeleton.^[1] It has been found that the adamantane-annulation improves the solubility of arenes and provides stable cationic species. In 2024, a novel three-dimensional saturated hydrocarbons have been synthesized by hydrogenation of adamantane-annulated arenes using heterogeneous metal catalysts.^[2] Through these studies, we hypothesized that partial hydrogenation of adamantane-annulated arenes would lead to the creation of arenes with a new sp^3 carbon-annulated mode.

In this study, we developed a partial hydrogenation for adamantane-annulated biphenyls. Several kinds of partially hydrogenated biphenyls were obtained by mechanochemical hydrogenation using a ball-milling method, that was developed recently in our group.

Keywords : Adamantane, Annulation, Partial Hydrogenation, Mechanochemistry, Ball-milling

アダマンタンはカゴ型の飽和炭化水素であり、様々な機能性物質に見られる炭素骨格である。2023 年に当研究室では、アレーン骨格に対してアダマンタン骨格を縮環させる方法を開発し、 sp^3 骨格を用いた新たなアレーン修飾法として報告した^[1]。アダマンタン骨格を縮環させたことにより、アレーンの溶解度が向上することやカチオン種が安定に得られることなどがわかっている。また 2024 年には、アダマンタン縮環アレーンに対し不均一系金属触媒を用いた水素化反応を行うことで、飽和炭化水素のみからなる新奇三次元分子を得た^[2]。これらの研究を通し、アダマンタン縮環アレーンの部分水素化を行うことができれば新たな sp^3 縮環様式をもつアレーン類の創製につながると考えた。

そこで本研究では、アダマンタン縮環ビフェニルの部分水素化法の開発を行った。当研究室で開発されたボールミルを用いたメカノケミカル水素化反応を参考に、アダマンタン縮環ビフェニルに適応したところ、複数の新奇部分水素化体の単離に至った。発表では、それらの構造・性質についても報告する。



[1] Yoshihara, T.; Shudo, H.; Yagi, A.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 11754.

[2] Toyama, Y.; Yoshihara, T.; Shudo, H.; Ito, H.; Itami, K.; Yagi, A. *Chem. Lett.* **2024**, 53, upad037.

アダマンタン縮環ターチオフェンの合成と性質

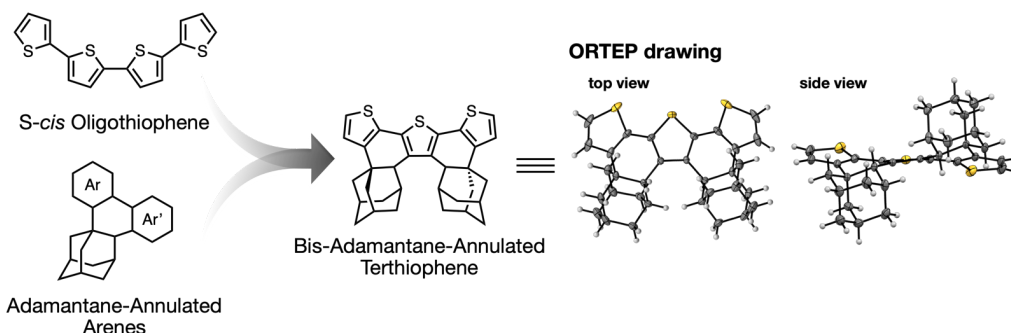
(名大院理¹・名大 ITbM²・理研³) ○勝賀野 寛斗¹・伊丹 健一郎^{2,3}・八木 亜樹子^{1,2}
 Synthesis and Properties of Adamantane-Annulated Terthiophene (¹*Graduate School of Science, Nagoya University*, ²*WPI-ITbM, Nagoya University*, ³*RIKEN*) ○Hiroto Shogano,¹
 Kenichiro Itami,^{2,3} Akiko Yagi^{1,2}

Polythiophenes (PTs) are organic materials with high conductivity and mechanical strength. However, PTs with numerous soluble substituents, represented by poly(3-hexylthiophene) (P3HT), have problems such as limited conjugation length and lack of thermal stability. Therefore, the synthesis of PTs with new modified structures are strongly demanded. In 2019, Ohto, Iye, and Yamada showed that the *s*-cis fixed oligothiophenes have improved electrical conductivity compared to conventional *s*-trans ones ^[1]. In 2023, our group has developed a method for annulating arenes to adamantane ^[2]. It was found that adamantane-annulation improves the solubility of arenes and produces stable cationic arenes, which are expected to be further utilized. In this study, we synthesized bis-adamantane-annulated terthiophenes, where three thiophene rings are fixed in the *s*-cis structure. The structural features and photophysical properties were also investigated.

Keywords : Adamantane; Thiophene; Annulation; *S*-cis; Oligothiophene

ポリチオフェン(PT)は高い伝導度や機械的強度に優れた有機材料である。しかし、ポリ 3-ヘキシルチオフェン(P3HT)などの多数の溶解性置換基をもつ PT は共役長の制限や熱安定性の欠如といった問題があり、新たな修飾構造をもつ PT の合成が求められている。2019 年に大戸、家、山田らは、オリゴチオフェンのチオフェン環同士を *s*-cis 配座に固定することで電気伝導度が向上することを計算的および実験的に明らかにしている^[1]。また当研究室では 2023 年に、アダマンタンにアレーン類を縮環させる方法を開発した^[2]。これによりアレーンの溶解性が向上するほか、安定なカチオン種が得られることもわかっておりさらなる活用が期待される。

本研究では、3 つのチオフェン環がアダマンタン骨格により *s*-cis 構造に固定された bis-アダマンタン縮環ターチオフェンの合成を行なった。発表では、その構造的特徴や吸収・蛍光特性についても合わせて報告する。



[1] Ohto, T.; Inoue, T.; Stewart, H.; Numai, Y.; Aso, Y.; Ie, Y.; Yamada, R.; Tada, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5292. [2] Yoshihara, T.; Shudo, H.; Yagi, A.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11754.

多重アダマンタン縮環構造をもつ π 拡張アレーンの合成

(名大院理¹・名大 WPI-ITbM²・理研³) ○小川 実侑香¹・伊丹 健一郎^{2,3}・八木 亜樹子^{1,2}

Synthesis of Multiple Adamantanes-Annulated π -Extended Arenes (¹Graduate School of Science, Nagoya University; ²Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University; ³RIKEN) ○Miyuka Ogawa¹, Kenichiro Itami^{2,3}, Akiko Yagi^{1,2}

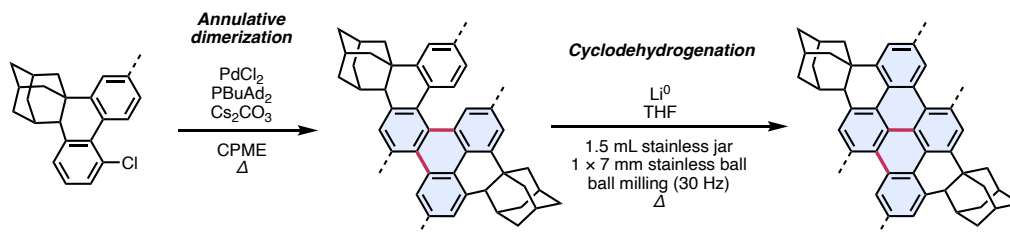
Adamantane (C₁₀H₁₆) is a tricyclic saturated hydrocarbon with a strain-free rigid structure and is widely used in various materials. In 2023, we developed a reaction for the annulation of adamantane unit to arenes.¹ This method enabled the synthesis of over 30 kinds of adamantane-annulated arenes, which exhibited properties such as high solubility and enhanced stability of cation species. Beyond small π -systems, we are also interested in the properties of compounds with larger π -extended frameworks or multiple adamantane-annulated structures.

In this work, we synthesized π -extended arenes with multiple adamantane-annulated frameworks. Using a cyclodimerization reaction² developed in our laboratory, followed by a reductive cyclodehydrogenation,³ we successfully synthesized the target molecules. In this presentation, we also report the detailed optimization of the reaction conditions for cyclodehydrogenation and the properties of the synthesized molecules.

Keywords : adamantane; π -extended molecules ; annulation

アダマンタン(C₁₀H₁₆)は歪みのない剛直な構造をもつ三環式飽和炭化水素であり、多様な材料に用いられている。2023 年に我々は、アレーン類に対してアダマンタン骨格を縮環させる反応を開発した¹。30 種類以上のアダマンタン縮環アレーンの合成が可能となり、得られるアレーン類は高い溶解性やカチオンの安定性などの特性をもつことがわかった。小さな π 骨格をもつアレーンのみならず、大きな π 拡張骨格をもつものや多数のアダマンタン縮環構造をもつ分子の特性にも興味をもたれる。

今回我々は、多重アダマンタン縮環構造をもつ π 拡張アレーンの合成を行った。当研究室で開発した環化二量化反応²による π 拡張反応と還元的脱水素環化反応³を行い、標的分子の合成を行った。脱水素環化反応の詳細な条件検討および標的分子の性質についても調査を行ったため報告する。



- 1) Yoshihara, T.; Shudo, H.; Yagi, A.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 11754.
- 2) Koga, Y.; Kaneda, T.; Saito, Y.; Murakami, K.; Itami, K. *Science*, **2018**, *359*, 435.
- 3) Fujishiro, K.; Morinaka, Y.; Ono, Y.; Tanaka, T.; Scott, L. T.; Ito, H.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 8163.

十員環を有する巨大 π 共役分子の合成と物性

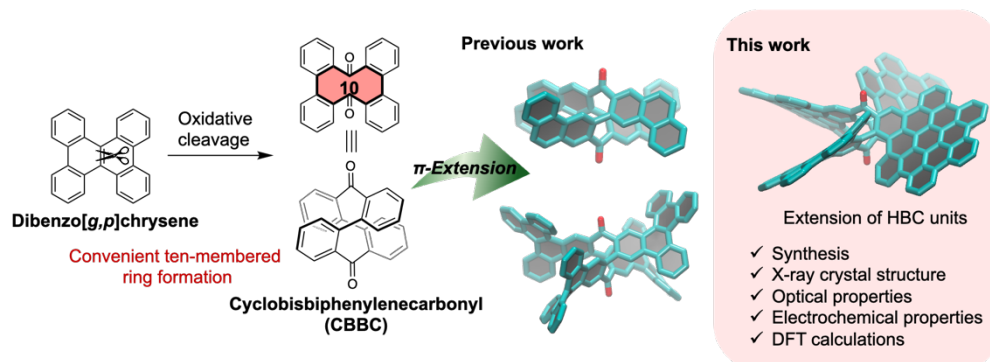
(名大院工¹・JST さきがけ²) ○平野 純一朗¹、忍久保 洋¹、福井 識人^{1,2}

Synthesis and properties of a gigantic π -conjugated molecule containing a ten-membered ring (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²JST PRESTO)○Junichiro Hirano¹, Hiroshi Shinokubo¹, Norihito Fukui^{1,2}

Construction of medium-sized rings in conjugated π -systems has been challenging, which often requires multistep transformations with low chemical yields. In particular, π -conjugated molecules containing relatively large medium-sized rings such as nine- and ten-membered rings have been almost elusive. Recently, we reported the convenient synthesis of a ten-membered macrocycle, i.e., cyclobisbiphenylenecarbonyl (CBBC), by cleaving the inner double bond of dibenzochrysene. We also synthesized π -extended CBBC derivatives, in which the original benzene units are extended to phenanthrene and dibenzochrysene. Here, we report the extension of the benzene units to hexabenzocoronene, affording a gigantic non-planar π -conjugated molecule consisting of 170 sp^2 carbon atoms.

これまでナノグラフェンへの中員環の導入は、多段階反応による低収率での合成にとどまっていた。特に八員環を超える員環数が導入された π 共役分子の報告例はほとんどなく、探求が求められる分野である。一方、最近我々は、ジベンゾクリセンの骨格内部の二重結合を酸化的に開裂することで、 sp^2 炭素のみからなる十員環を分子内にもつシクロビスビフェニレンカルボニル(CBBC)が合成できることを報告している¹⁾。また、CBBC のベンゼン環をフェナントレンやジベンゾクリセンに π 拡張した類縁体も合成可能であることを明らかにしている²⁾。

今回我々は、CBBC のベンゼン環をヘキサベンゾコロネンへと π 拡張し、構成炭素数 170 の新規非平面 π 共役分子を創出することに成功した。本発表では標的分子の合成法、単結晶 X 線構造、光学特性、電気化学特性について報告する。



1) N. Fukui, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 29383–29390.

2) 日本化学会第 104 回春季年会、千葉(日本大学)、2024 年 3 月、E1113-4am-03

π 共役炭化水素の内部結合開裂による九員環の構築

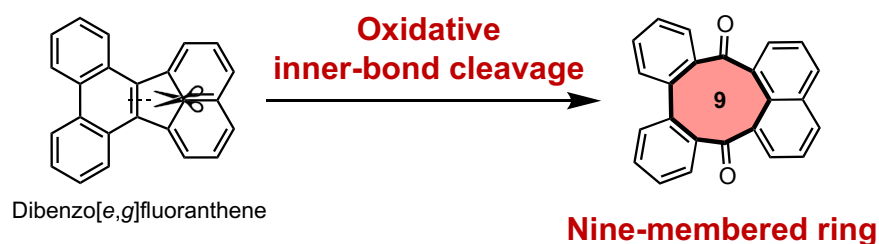
(名大院工¹・JST さきがけ²) ○森部 泰斗¹・平野 純一朗¹・忍久保 洋¹・福井 識人^{1,2}
 Construction of nine-membered ring by inner-bond cleavage of π -conjugated hydrocarbon
 (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²JST PRESTO.) ○Taito Moribe¹,
 Junichiro Hirano¹, Hiroshi Shinokubo¹, Norihito Fukui^{1,2}

Various nonplanar π -conjugated molecules with seven- and eight-membered rings have been reported so far. However, the construction of nine- and ten-membered rings consisting of only sp^2 carbon remains difficult. Previously, two examples have been reported. In these cases, the construction of nonplanar structures required multistep transformations, resulting in a low total yield. We have recently reported that the oxidative inner-bond cleavage of dibenzo[*g,p*]chrysene affords a ten-membered macrocycle. Here, we apply this synthetic strategy to dibenzo[*e,g*]fluoranthene, furnishing a nine-membered macrocycle.

Keywords : *non-planar π -conjugated molecular; nine-membered ring; carbonyl group; π -extension*

合成化学の発展によって七員環や八員環をもつ π 共役分子が数多く創出されてきた。しかし、九員環や十員環を sp^2 炭素のみによって構築することは依然として困難であり、九員環に関しては2例しか報告がない¹⁾。特に生成物が非平面構造をもつ場合は、九員環の構築に多段階を要し、総収率が低くなっていた。

最近我々はジベンゾ[*g,p*]クリセンの骨格内部の二重結合を酸化的に開裂し、 sp^2 炭素のみからなる十員環 π 共役分子を簡便に構築した²⁾。本研究では、この合成戦略をジベンゾ[*e,g*]フルオランテンに適用し、九員環を構築した。また、発表では生成物のカルボニル基の変換による π 拡張の検討結果についても述べる予定である。



1) Pittelkow, M. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14058; Miao, Q. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202402756.

2) Fukui, N, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 29383–29390.

[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

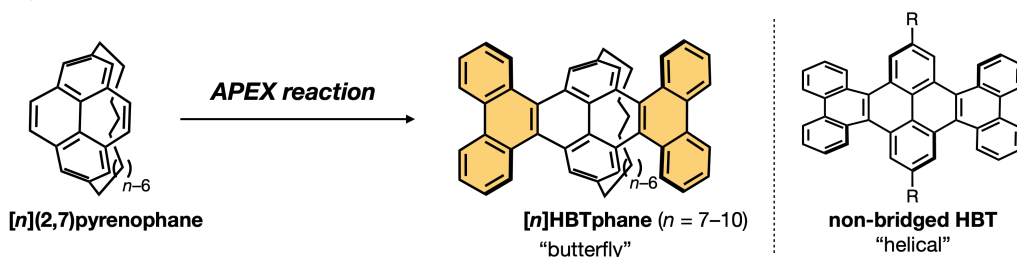
(名大院理¹・Dept. Chem., Memorial Univ.²・名大 IRCCS³・名大 WPI-ITbM⁴・理研⁵)
 ○森 嵩登¹・Parinaz Salari²・Suprio Chowdhury²・稲井 直人¹・柳井 毅^{1,3,4}・伊藤
 英人¹・伊丹 健一郎^{4,5}・Graham J. Bodwell²

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.