

リチウムを用いたメカノケミカル脱水素環化反応：時間、コスト、溶媒を低減したナノグラフェンのスケラブルな合成手法

伊藤 英人^{*1}
 藤代 葉奈^{*1}
 森中 裕太^{*2}
 小野 洋平^{*2}
 田中 剛^{*3}
 Lawrence T. SCOTT^{*4}
 伊丹 健一郎^{*1, *5}

Lithium-Mediated Mechanochemical Cyclodehydrogenation: A Time-, Cost-, and Solvent-Reducing Scalable Synthetic Method for Nanographenes

Hideto ITO
 Kanna FUJISHIRO
 Yuta MORINAKA
 Yohei ONO
 Tsuyoshi TANAKA
 Lawrence T. SCOTT
 Kenichiro ITAMI

Cyclodehydrogenation is an essential reaction for synthesizing polycyclic aromatic hydrocarbons, polycyclic heteroaromatic compounds, and nanographenes. Among those, anionic cyclodehydrogenation using potassium metal in a large amount of solvent is the irreplaceable reaction that constructs rylene structures from binaphthyl derivatives, and thus has attracted synthetic chemists because of its usefulness and a lack of alternative methods. However, current methods incur risks such as the pyrophoricity of potassium and requirement of heating, long reaction time and a large amount of organic solvent under an inert gas atmosphere, making them difficult to implement both in laboratory and industry due to a lack of practicality, scalability, and applicability. This paper reports the first anionic dehydrogenative cyclization mediated by lithium metal by a mechanochemical method and the development of an efficient synthetic method for nanographenes. The reported reaction is safe and easily performed using metal lithium wire, which is easy to handle at room temperature in an air atmosphere, and the 1,1'-binaphthyl reaction completes within thirty minutes, giving a 94% yield for perylene. Furthermore, the reaction allows solid-to-slurry reactions with minimum use of solvent as stoichiometric additive levels, providing a cost- and environment-friendly method as compared to conventional reactions in organic solvents. We applied this new user- and eco-friendly synthetic approach to investigate a substrate scope, reaction mechanisms, and gram-scale syntheses in the cyclodehydrogenation of various biaryl compounds. We also utilize quantum-chemical calculations and nuclear magnetic resonance analyses to verify the remarkable applicability and practical extension of the proposed method to conventional in-solution synthetic methods, as well as the limitations of reaction. Finally, we demonstrate the synthesis of a novel nanographene by simultaneous cyclodehydrogenation at multiple reaction points, in particular efficiency in the synthesis of quinterrylene ([5]rylene), the longest unsubstituted rylene, which had not previously been synthesized due to its insoluble property.

* 1 名古屋大学 大学院理学研究科
 * 2 有機材料研究所 有機 EL 材料グループ
 * 3 法務・特許部 特許室

* 4 ネバダ大学リノ校
 * 5 名古屋大学 トランスフォーメティブ生命分子研究所

脱水素環化反応は多環芳香族炭化水素、多環複素式芳香族化合物、ナノグラフェンの合成に必要不可欠な反応である。なかでも、金属カリウムを大量の溶媒中で用いるアニオン性脱水素環化反応は、ビナフチル誘導体からリレン構造を得るための唯一無二の反応であり、代替法が存在しないことやその有用性から合成化学者を魅了してきた。しかし、既存の方法はカリウムの自然発火性などの危険性があり、大量の有機溶媒を不活性ガス雰囲気下で用いた長時間加熱反応であるため、実用性、大量合成性や適用性の欠如などの点で使いにくい。本稿では、メカノケミカル法によって金属リチウムを媒介とするアニオン性脱水素環化反応を初めて実現し、ナノグラフェン類の効率的な合成法を開発したので報告する。この反応は、室温、空気下でも扱いやすい金属リチウムワイヤーを用いて安全に容易に行うことができ、1,1'-ビナフチルを用いた反応は30分以内に完了し、94%の収率でペリレンを与えた。さらに、この反応では溶媒の使用を添加剤レベルに抑えた固体～懸濁反応が可能であり、従来の有機溶媒中での反応に比べてコスト的にも環境的にも優しい方法を実現した。この新たなユーザーフレンドリーかつエコフレンドリーな合成手法を用いて、様々なビアリール化合物の脱水素環化における基質範囲、反応機構、グラムスケール合成を検討した。また、量子化学計算や核磁気共鳴分析を用いて、従来の溶液中合成法に対する顕著な適用性と実用性の拡大、および、適用限界などについても検証した。さらに、複数反応点での多点同時脱水素環化反応により、新規ナノグラフェンの合成を実証し、特に、難溶性で合成未踏であった世界最長無置換リレンであるクインタリレン ([5]リレン) の合成にも効力を発揮することを明らかにした。

1. 背景

リチウム (Li) は、他の金属に比べて最も小さい酸化還元電位 (-3.04 V vs 標準水素電極 (SHE)) を有し、その軽さと高い比容量 (3.86 Ah g^{-1}) により、高電圧・高容量のリチウムイオン電池として利用されている [Table 1]¹。これらの反応では、バルクの金属 Li (ワイヤー、ショット、顆粒、または分散液) 自体は非プロトン性有機溶媒に溶解することはないが、固液界面でアルキル/アリーールハライド、アルコール、アミンなどの求電子剤と徐々に反応し、有機溶媒に溶解しうる有機リチウム種を形成するほか、Birch還元などにもよく用いられている²。しかし、還元電位の高さにかかわらず、Liは溶液状態では他のアルカリ金属の中で最も低い反応性を示し、これは有機化学では常識となっているが、この理由はLiの原子化エネルギー ($\Delta H_{\text{atom}} = 159 \text{ kJ/mol}$) が高いことによって説明される。ここで、 ΔH_{atom} とは、化合物の結合 (Liでは金属結合) をすべて切断して分離した単原子にする際のエンタルピー変化である。Liよりも原子半径の大きいNaとKの ΔH_{atom} は、それぞれ 107 kJ/mol と 89 kJ/mol であり、Liよりも反応性が高い [Table 1]³。つまり、通常有機溶媒中における不均一系反応では、Liの潜在的に高い還元能力はマスクされていると言って良い。

有機合成におけるLiの反応性が低いことを示す例として、アルカリ金属を用いたポリアリーレン誘導体の脱水素環化反応^{4,5}によるリレン部分構造を含む多

Table 1 アルカリ金属の電気化学的、物理的性質

	Li	Na	K
酸化還元電位 (vs. SHE)	-3.04 eV	-2.79 V	-2.96 V
原子化エンタルピー (ΔH_{atom})	180 kJ/mol	120 kJ/mol	80 kJ/mol
溶液中における一般的な反応性	lower		higher

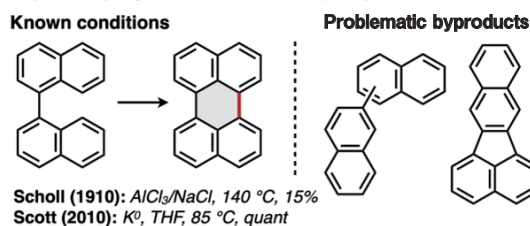
環芳香族炭化水素 (PAH) の合成が挙げられる。1900年代に Scholl と Clar が PAH の合成を初めて研究して以降⁵、ナノカーボンを含む一連の PAH は、有機化学、材料科学、生物学、宇宙化学において多大な注目を集めてきた⁶。最近、クロスカップリング反応や Diels-Alder 反応による分子ナノカーボン合成⁷や湾曲ナノグラフェン^{4d,8}の合成、溶液中や金属表面上でのグラフェンナノリボン合成⁹が開発されてきたにもかかわらず、ポリアリーレンを平面化 (グラファイト化) するための最終合成段階は、依然として脱水素環化反応に大きく依存している。中でも、 FeCl_3 、 AlCl_3 、DDQ / TfOH (DDQ = 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン、TfOH = トリフルオロメタンスルホン酸) などの酸化剤存在下で進行する Scholl 反応⁹は、間違いなく最も有用で汎用される脱水素環化反応の1つであり、PAHの合成において中心的な役割を果たしている。

しかしながら、Scholl 反応の成功例は、ほとんどが電子の豊富な *o*-テルフェニルや構造的に制約のある

ヘリセンの6員環閉環に限られている。また、この反応はしばしば望ましくない芳香環の転位反応^{10,11}、分解、塩素化をもたらす [Fig. 1A]⁴。例えば、AlCl₃/NaClを用いた Scholl 反応条件では、1,1'-ビナフチルの脱水素環化反応がうまく進行せず、ペリレンが15%しか得られない⁵。また、1,1'-ビナフチルを TfOH を用いた条件にふすと、1,2-アリールシフトを経てベンゾフルオランテン、2,2'-ビナフチル、1,2'-ビナフチルを与えることが知られている¹¹。電子不足なピリジン誘導体の Scholl 反応も効率的に進行せず、反応の進行には *t*-Bu 基や OMe 基のような電子供与性置換基の導入が必要となる¹²。このような適用困難な基質の脱水素環化を達成するために、カリウム (K) またはカリウムインターカレートカーボン (KC₈) を媒介とするアニオン性脱水素環化が、代替合成法として開発されている¹³。古くから存在する合成例は詳細には報告されていなかったが¹⁴、2010年に Scott は、THF 中で金属 K を使用した 1,1'-ビナフチルの脱水素環化を詳細に検討し、反応プロファイルと芳香環アニオン種の発生を経る反応機構を報告した^{13a}。この反応は通常、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、脱気・脱水した THF を用いた圧力容器内で 85 °C で行われ、12 時間加熱攪拌するとペリレンが定量的に得られる。この報告以降、金属 K を用いた脱水素環化はリレン構造^{13b-f}や電子不足の多環芳香族化合物¹⁵を得るための代替法とみなされてきた [Fig. 1B]。しかし、この反応は確立された Scholl 反応に比べて生成物の収率が低いこと、基質範囲が狭いこと、大量合成が難しいこと、発火性の K を注意深くアルゴン下で取り扱わなければならないなどの理由から、広く用いられていない。さらに、THF またはトルエン中で金属 K を用いる不均一反応系は、平面性が高く溶解性が低いナノグラフェンの合成に適さない。例えば Scott の合成例では、219 mg の難溶性ペリレンを得るためには 350 mL の加圧ステンレス容器に 250 mL の THF を入れ、アルゴン雰囲気下で 221 mg の 1,1'-ビナフチルを反応させる必要があった^{13a}。この基質・溶媒のスケールと反応装置は実験室レベルでは適用できるが、グラムからキログラム・スケールの合成を実施しようとした際に、実験室だけでなく工業的にみても現実的に実施困難である。工業化学の観点や環境負荷低減という社会的使命の観点からも、反応時間、コスト、溶媒量を削減でき、かつ大量合成可能性をもったより効率的でユーザーにも環境にも優しい脱水素環化反応の開発が強く望まれている。

本報告では、粉砕機の一つであるボールミルを用いた固体反応と金属 Li を利用した、メカノケミカル脱

A. Cyclodehydrogenation of 1,1'-binaphthyl



B. Synthetic examples using anionic cyclodehydrogenation

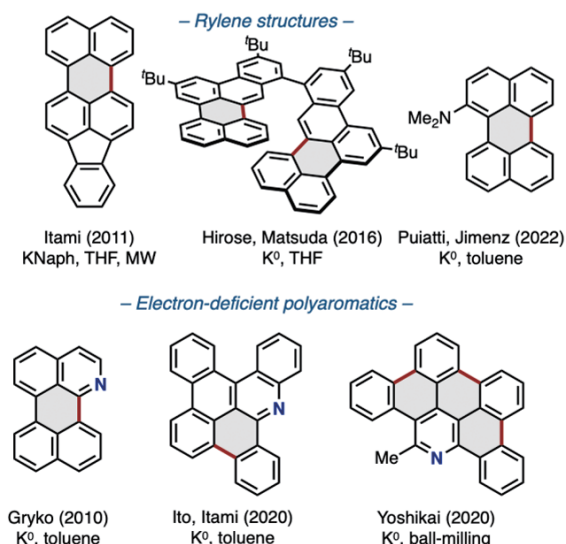


Fig. 1 (A) これまで報告された 1,1'-ビナフチルの脱水素環化反応、(B) アルカリ金属を用いたアニオン性脱水素環化反応

水素環化反応を紹介する [Fig. 2]。空気中で安全に取り扱いやすいリチウムワイヤーから Li 片をハサミで切り出し、各種ビナフチル誘導体、ステンレスボールと共にステンレス製容器に入れ、室温で急速に振とう

This work: Lithium(0)-mediated mechanochemical anionic cyclodehydrogenation

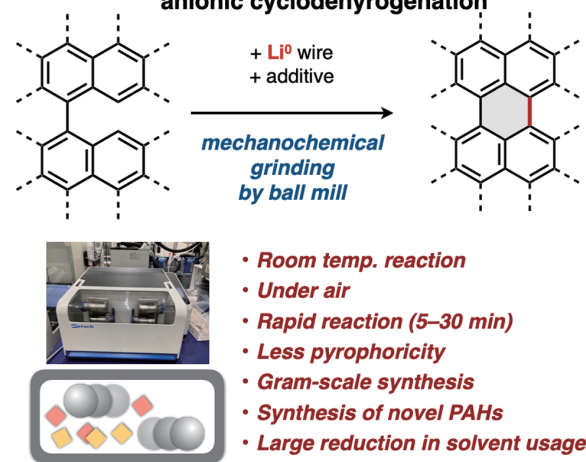


Fig. 2 ボールミルとリチウム (0) を用いたアニオン性メカノケミカル脱水素環化反応

することで各種リレン型 PAH や電子不足型 PAH を短時間で合成することができる。また、THF などの溶媒を化学量論量まで減らすことができ、グラムスケール合成も容易で環境に優しい合成手法である。この方法論を用いることで、既知のナノグラフェン合成における収率が向上しただけでなく、これまでにない形や大きさをもつ分子ナノカーボン合成することにも成功した。

2. 結果と考察

[1] メカノケミカル脱水素環化反応条件の検討

アニオン性メカノケミカル脱水素環化の開発の着想は、我々がこれまで行ってきた PAH、ナノグラフェン、および多環式ヘテロ芳香族化合物の合成方法論の開発や^{16,17}、小松らによるフラレン二量体のメカノケミカル合成¹⁸、および最近顕著に開発が進められている一連のメカノケミカル合成^{19,20}に端を発している。我々は、メカノケミカル脱水素環化反応における還元剤として、バルクの Li を固体状態のまま使用することでナノカーボンの合成にさまざまな利点をもたらされると考えた。たとえば、(1) Li は金属の中で最も高い還元力（最も低い還元電位）をもつのでさまざまな基質に対する適用範囲が広いこと、(2) 前駆体も PAH 生成物も有機溶媒に溶解させる必要がないこと、(3) Li の取り扱い（洗浄、切断、計量、添加、クエンチ）が空气中で容易であり、Na および K の取り扱いよりも安全性の観点で優れていること、(4) Na や K よりも原子化エンタルピーが高く融点も高く硬い Li であっても、固体状態で機械的かつ効率的に混合できればリチウム-反応基質の微小クラスターが形成し、Li から反応基質への効率的な電子移動が期待されること、などである。

そこで我々はまず、1,1'-ビナフチル (**1a**, 0.20 mmol, 1.0 equiv) のアニオン性メカノケミカル脱水素環化反応について、様々な金属、添加剤、反応温度を検討して反応条件を最適化した。その結果、Li ワイヤ片 (6.0 eq)、THF (12 equiv)、および直径 7 mm のステンレスボールを 1.5 mL 容積のステンレス容器に入れ、室温 (25 °C)、空気雰囲気下、30 Hz (1800 rpm) の速度で 30 分間ボールミルによる混合を行うと、ペリレン (**2a**) が 94% の単離収率で効率的に得られることを見出した [Table 2, entry 1]。同反応は 1 分以内には完結しなかったが [entry 2]、5 分間でほぼ完了して 91% 収率でペリレンを与え [entry 3]、これ以上の反応時間の延長は収率にほとんど影響しないことが

わかった。3 当量の Li を使用した場合も、収率はわずかに低下するにとどまった [81%, entry 4]。6 当量の Li (8.3 mg) の使用は、0.20 mmol スケールの反応において、収率、反応の再現性、計量などの取り扱いやすさ、および混合効率の点で、3 当量の Li の使用よりも適切であり、entry 1 の条件を標準反応条件とした。また、THF の添加量を 12 当量から 6 当量へ減らした場合、または THF を添加しない場合は、収率はそれぞれ 62% と 43% に著しく低下した [entries 5 and 6]。30 当量の THF を使用した場合は標準反応条件とほぼ同様な結果を与えた [entry 7]。特に、メカノケミカル反応における少量の溶媒の添加は、liquid-assisted grinding (LAG) として反応を促進するのに有効であることが知られている²¹。反応系が溶液反応、懸濁反応、固体反応であるかについては、Friščić らが提唱した指標 η (固体試料の総重量に対する総液体量の比、 $\mu\text{L}/\text{mg}$)^{21c} を使って推測することができる。今回検討した Table 2 での各反応条件において、 $\eta = 3.2 \mu\text{L}/\text{mg}$ [entry 1]、 $3.5 \mu\text{L}/\text{mg}$ [entry 4]、 $1.6 \mu\text{L}/\text{mg}$ [entry 5]、 $0.0 \mu\text{L}/\text{mg}$ [entry 6]、 $8.1 \mu\text{L}/\text{mg}$ [entry 7] と計算できることより、THF 添加剤によるこれらの反応が、LAG 反応 ($\eta = \text{約} 0.1 \mu\text{L}/\text{mg}$) ではなく、どちらかといえば懸濁反応 ($\eta = \text{約} 1 \sim 10 \mu\text{L}/\text{mg}$) の範囲にあることを示している。NEt₃、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、Et₂O、ナフタレン、1-(N,N-ジメチルアミノ) ナフタレン (DMAN) などの他の添加剤についても、THF の代わりに添加剤としてうまく機能したが、これらの結果は様々な基質に対する Li の反応性を潜在的に調節することができるということを示している [entries 8-12]。また、ナフタレンや DMAN のような固体添加剤が、Li (0) 単独の反応と比較して反応をわずかに促進したことも非常に興味深い [entry 6 vs. entries 11 and 12]。これらの結果は、液体添加剤のない完全な固体反応でも効率的な電子移動が起こることを示唆している。Li の代わりに K や Na などのアルカリ金属を用いた場合、**1a** は完全に消費されず、**2a** の収率はそれぞれ 49% と 28% に低下した [entries 13 and 14]。これは、Scott による以前の報告とは対照的である。Scott は、加圧および加熱条件下で、THF 溶液中で高発火性の K を用いて同じ反応を示した [entry 15]^{13a}。比較として、Li ワイヤを用いた溶液状態での反応は、25 °C でも 50 °C でも全く進行しなかった [entries 16 and 17]。固体反応における高い反応性と溶液反応における低い反応性は、リチウムの高い還元能と高い原子化エネルギー (ΔH_{atom}) と関連していると考え

Table 2 リチウム (0) をもちいた 1,1'-ビナフチル (1a) のメカノケミカルアニオン性脱水素環化反応における条件検討

1,1'-binaphthyl (1a)
[0.20 mmol]

Standard conditions

Li, wire (6 eq.)
THF (12 eq.)

→

1.5 mL stainless jar
1 × 7 mm stainless ball
ball milling (30 Hz)
25 °C, 30 min, under air
then I₂ (0.25 M in THF)

perylene (2a)
[94% yield]

Entry	Deviation from the standard conditions	Yield
1	None	94%
2	Reaction time: 1 min	9%
3	Reaction time: 5 min	91%
4	Li (3 eq.) instead of Li (6 eq.)	81%
5	THF (6 eq.) instead of THF (12 eq.)	62%
6	w/o THF	43%
7	THF (30 eq.) instead of THF (12 eq.)	95%
8	NEt ₃ (12 eq.) instead of THF	94%
9	TMEDA (12 eq.) instead of THF	95%
10	Et ₂ O (12 eq.) instead of THF	88%
11	Naphthalene (1.0 eq.) instead of THF	70%
12	DMAN (1.0 eq.) instead of THF	75%
13	K (6 eq.) instead of Li (6 eq.)	49%
14	Na (6 eq.) instead of Li (6 eq.)	28%
15 ^a	K (3.0 eq.), THF, 85 °C, under argon, 12 h	quant
16 ^b	Li (30 eq.), THF (4.0 mL), 25 °C, 2 h	0%
17 ^b	Li (30 eq.), THF (4.0 mL), 50 °C, 2 h	0.03%

^a 文献 13a より引用、^b シュレンク管に磁気攪拌子と溶媒を入れて密閉し、オイルバス中で加熱し反応させた

られる。したがって、今回、リチウムの潜在的な高い還元能や反応性を、ボールミルを用いた固体メカノケミカル反応において初めて引き出せたといえる。

Scott によるカリウムとの溶液内反応 [entry 15] と比較すると^{13a}、今回開発したメカノケミカル反応 [entry 1] は、反応の実用性と化学工業における持続可能な開発目標 (SDGs) の面で様々な利点があると言える。たとえば、(1) 溶媒 (THF) の量を従来の約 1/300 に減らすことができる点 (従来溶液中合成: THF (250 mL)/1a (221 mg) = 1.13 mL/mg、今回の固体中合成 THF (0.097 mL)/1a (25 mg) = 0.0038 mL/mg)、(2) 反応時間も 12 時間から 5-30 分に短縮できる点、(3) K (0) を Li (0) に置き換えることで火災の危険性を低減できる点、(4) 小型で簡便なステンレス製の反応容器とボールを用いたメカノケミカル反応により、空気下でも高い取り扱い性と容易な実験操作が実現できる点、などである。また、同じ大きさで内容積の大きいステンレスジャーを用いるだけで、グラムスケールの合成も可能である (詳細は後述。[2] 項および Fig. 3 を参照)。

[2] 基質適用範囲と適用限界

次に我々は、様々なビナフチル誘導体のアニオン性脱水素環化反応の基質範囲を検討した [Fig. 3]。4,4'-ジフェニル-1,1'-ビナフタレン (1b)、9-(ナフタレン-1-イル) フェナントレン (1c) および 6-(ナフタレン-1-イル) クリセン (1d) は、高収率 (それぞれ 92%、88%、82%) で置換ペリレン 2b、 π 拡張ペリレン 2c および 2d に効率よく変換された。9,9'-ビフェナントレン (1e) や 6-(フェナントレン-9-イル) クリセン (1f) などの基質はほぼ完全に消費されたが、生成した π 拡張ペリレン 2e と 2f は反応性の高い bay 領域²² が存在するため空気中での容易な分解がみられ、シリカゲルを用いる分取薄層クロマトグラフィー (PTLC) で精製した結果、低い単離収率 (17%、16%) となった。実際に、2e の精製過程で酸化された副生成物のフェナントレン-4,5-キノン^{22c,d} の生成が確認された。一方、1-(ナフタレン-1-イル) ピレン (1g) およびその異性体である 4-(ナフタレン-1-イル) ピレン (1g') は本メカノケミカル脱水素環化反応の基質として適していることがわかり、小規模反応 (0.2-0.5 mmol スケール) では、両基質を用いてナフト [8,1,2-*bcd*] ペリレン (2g) が 83% および 81% の収率で得られた。1.64 g (5.0 mmol) の 1g を用いたグラムスケールでの反応は、内容積がより大きなステンレス容器 (容積 10 mL) と直径 10 mm のステンレスボール 3 個を用い、ヒートガンで直接加熱するだけで実施可能であり (容器内温度 53 °C、ヒートガンの設定温度 80 °C)、反応時間 30 分で一度に 1.34 g (82%) の 2g が得られた。この結果は、一度に 6 つの反応容器を振とうさせることができるボールミルを用いることや、反応や装置の並列化を行うことで、合成スケールに依存した条件最適化を行うことなく、短い反応時間でデカグラムからキログラムスケールの合成が可能になることを示唆している。1-(フェナントレン-9-イル) ピレン (1h) および 1,1'-ビピレン (1i) の反応も進行したが、環化生成物 2h は単離収率 25% で得られ、一方、2i を単離することはできなかった。これらの理由も、化合物 2e、2f の低収率の原因と同様であり、生成物の bay 領域が空気に対して不安定であったためであると考えている²²。次に、ナフタレン置換 PAH 1j、1k、1l、1m のアニオン性脱水素環化反応を行い、五員環、六員環、七員環含有分子の反応性に対する影響を調べた。ナフチルフルオランテン (1j)、ナフチルコランニュレン (1k) およびナフチルコロネン (1l) は 71 °C (ヒートガンの設定温度 140 °C) で加熱しても反応性が低く、未反応出発原料の回収をとまって低収率で生成物が得られ

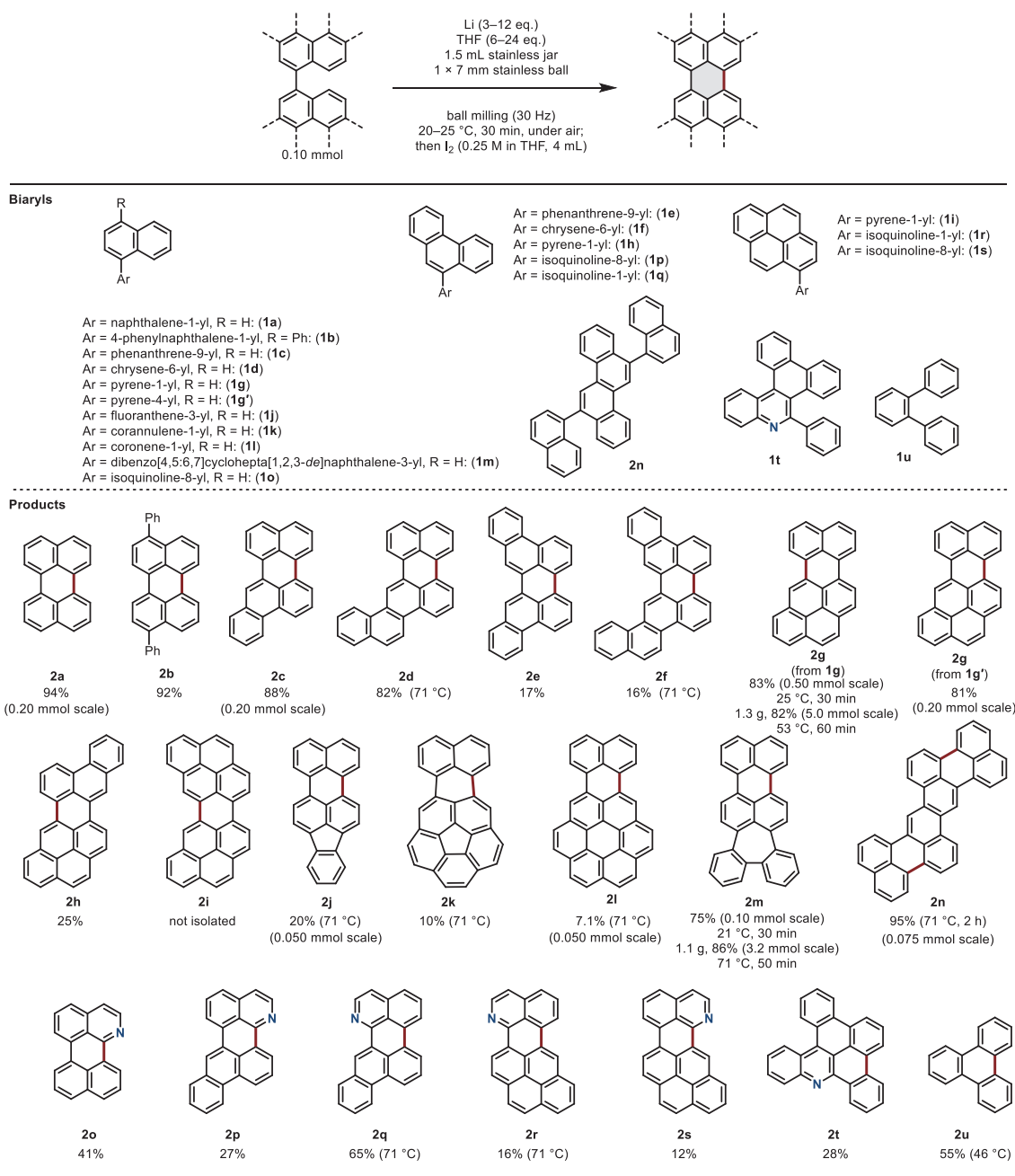


Fig. 3 リチウムによるメカノケミカル脱水素環化反応におけるビナフチル類縁体の基質範囲

た (**2j**, 18% ; **2k**, 10% ; **2l**, 7%)。興味深いことに、七員環を含む基質 **1m** は 25 °C で効果的に反応し、含七員環ペリレン **2m** を収率 75% で与えた。グラムスケールにて、**1m** を 71 °C (ヒートガンの設定温度 140 °C) で 50 分間加熱混合して反応を行ったところ、**2m** を収率 86% (1.1 g) で得ることができた。ジナフチルクリセン (**1n**) の二箇所連続脱水素環化反応は 71 °C の加熱で円滑に進行し、ナノグラフェン **2n** が高収率 (95%) で得られた。化合物 **2n** は分子式 $C_{38}H_{20}$ をもち、テトラペリテトラベンゾヘキサセンを母骨格とする新規 PAH である。

次に、イソキノリンおよびキノリンを含むビアリール誘導体の反応を試みた。これらの誘導体は、電子不足な芳香環を含むため、Scholl 反応のような酸化的脱水素環化反応において不活性な基質としても知られている¹⁵。今回我々が開発した反応では、アザペリレン **2o-2s** は低収率から中程度の収率 (12 ~ 65%) で得られたが、これら窒素を含む多環芳香族化合物の合成は通常困難であるため、これらの結果は非常に意義深い。我々が以前の研究において合成した 5-フェニルジベンゾ [*i,k*] フェナントリジン誘導体 **1t** も同条件下、アザナノグラフェン **2t** に変換された^{15c}。最後に、オ

ルトテルフェニル (**1u**) からトリフェニレン (**2u**) を合成する場合、酸化剤を用いた典型的な Scholl 反応と比較して収率は中程度と劣るものの、本反応がピナフチル誘導体以外にも適用可能であることがわかった⁴。安全性、効率、大量生産の可能性、および応用可能性を考慮すると、今回開発したリチウム (0) によるメカノケミカル脱水素環化反応は、カリウム (0) を用いる通常の溶液状態反応と比較して、大きな合成上の利点を有している。さらに、操作が容易な本反応によって、従来のアニオン性脱水素環化反応の基質範囲が大きく広がり、同反応としても初めて詳細な適用範囲や適用限界を調査することができた。

[3] NMR による反応活性種や反応機構の解析

次に、Scott によって提案された K (0) を用いた溶液中でのアニオン性脱水素環化反応の提唱反応機構に基づき^{13a}、今回の固体状態でのメカノケミカル脱水素環化の機構や活性種について調査した。反応経路として、最初に基質 **1a** が Li (0) による 1 電子還元を受けてラジカルアニオン **1a^{•-}** を形成し、これが Li (0) からさらに 1 電子を受け取ってジアニオン **1a²⁻** が生成すると考えた [Fig. 4]。ジアニオン **1a²⁻** はトランスジヒドロペリレンジアニオン **3a²⁻** に変換される。一方、**1a^{•-}** については環化してトランスジヒドロペリレンラジカルアニオン **3a^{•-}** を生成することもでき、その後、Li (0) によって容易に還元されて **3a²⁻** が生成しうる。K (0) を用いた溶液中介反応で示唆されたように、今回の反応系においても **1a^{•-}/3a^{•-}** と **1a²⁻/3a²⁻** の間に平衡が存在する可能性が高い。最後に、中間体 **3a²⁻** は、

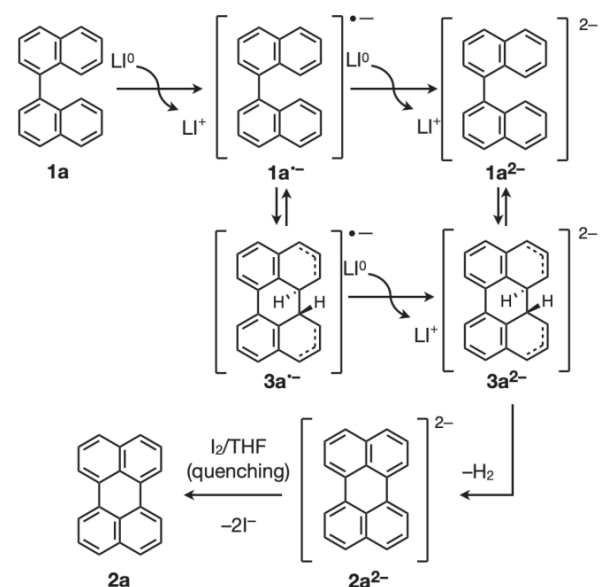


Fig. 4 既報に基づいたアニオン性脱水素環化の想定反応機構^{13a}

水素ガスの放出を通じて、自発的かつ不可逆的にペリレンジアニオン **2a²⁻** を生ずると予想される^{13a}。

この仮定に基づき、¹H NMR 測定によって活性種や中間体を直接観察することを試みた。メカノケミカル脱水素環化の標準反応条件下において、**1a** を 25 °C で 30 分間反応させた後、反応容器の蓋を開けると容器内に暗紫色ペースト状物質が観察された [Fig. 5A]。これを THF-*d*₈ で希釈した後、¹H NMR を測定した。その結果、ペリレンジアニオン **2a²⁻** と見られる 3 つのプロトンシグナルのみが 4.7–6.0 ppm の間に観測され、中性のペリレンの化学シフトよりも大きく高磁場領域にシフトしていた [Fig. 5B]。THF-*d*₈ 中における ⁷Li NMR 分析では、未反応の Li (0) が 0–4 ppm にブロードなピークとして観測され、また溶媒和したリチウムイオン [Li⁺(THF)_{*n*}]^{24a} が -0.98 ppm に鋭いピークとして観測された。一方、[(Li⁺)₂(**2a²⁻**)] のようなリチウムイオンが芳香環ジアニオンに強く配位した錯体に対応するピーク (-2 ppm から -10 ppm に出現) は見られなかった²⁴。固体状態での **2a²⁻** と Li⁺ の配位状態は現段階では不明であるが、固体反応であっても 6 当量の THF を用いているため、溶液中と同様な錯形成状態 (2 [Li⁺(THF)_{*n*}] + [**2a²⁻**(THF)_{*n*}]) をとっている可能性が高い。今回、ペリレンテトラアニオンなどの他の活性種は観測できず、固体 NMR も測定できなかったが、最終的な安定化学種としてジアニオン **2a²⁻** が観測されたことは、Fig. 4 に示した反応機構を支持するものである。そして、今回開発した Li (0) を用いた固体状態のメカノケミカル反応は、溶液中における K

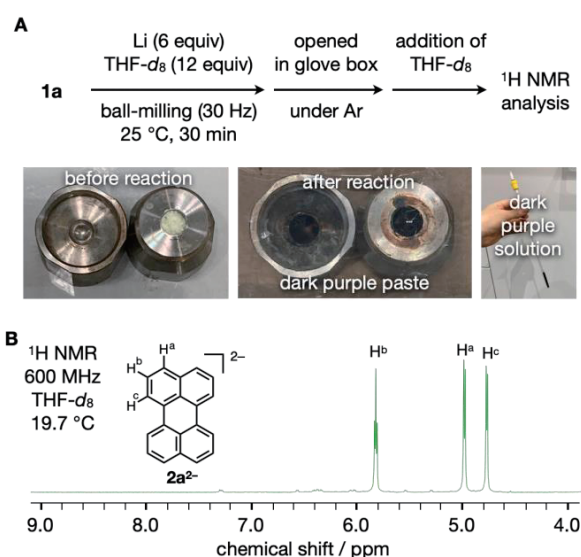


Fig. 5 (A) 反応前後の様子と、(B) 反応混合物の ¹H NMR 測定実験

(0) を用いた長時間加熱反応よりもはるかに速く、二回の1電子還元、環化、脱水素化を含むすべての過程が、室温で速やかに起こっていることは注目に値する。これらの現象は、これまでの脱水素環化反応では見られなかったものであり、メカノケミカル反応を利用することによってリチウムの潜在的に高い反応性・還元力が効率的に引き出された結果ではないかと考えている。このような迅速な反応の理由として考えられるのは、単純に、Li (0) と基質が機械的に効率よく混合し、微細な固体分散混合物を形成することで、Li (0) から基質への電子移動が効率よく促進されるためと説明できる。ただし、同様な現象は Na (0) や K (0) のような他の金属を使用した場合にも起こりうることであり、実際に Table 1, entry 12 および 13 の反応条件でも観察されたとおりである。しかしながら、これらの反応は 25 °C で 30 分以内に完結しなかった。これは、Li (0) の還元力が他の金属の中で最も高いことから合理的に説明できる [Table 1]。

[4] ビアリールの反応性の違いについての検証

Fig. 3 に示した基質適用範囲の検討では、生成物 2e、2f、2h、2i の収率の低さは、生成物の空気に対する不安定性に起因しており、一方、2j、2k の収率の低さは五員環芳香環の存在に起因した反応性の低さに由来していることが示唆された。これら以外の基質の反応性を決定する要因を探るため、アントラセン置換ビアリール 1v、1w、1w' の反応についても検討した [Fig. 6]。1v と 1w の反応では、目的の環化生成物 2v と 2w は得られず、未反応の出発物質が回収されるのみであった [Fig. 6A, 6B]。一方、1-(ナフタレン-1-イル)アントラセン (1w') では、Li (0) または Na (0) を 71 °C (ヒートガンの設定温度：140 °C) で作用させると反応が進行し、ベンゾペリレン 2w が収率 10 ~ 21% で得られた [Fig. 6C]。これらの反応では、1w' は完全に消費されたが、2w の溶解性が低く、かつ分解性が高かったため、生成物が低収率にとどまったと考えられる。ビアリール 1w と 1w' の反応性の違いについて、DFT 計算を用いて考察したところ、Fig. 4 の 1a²⁻/3a²⁻ の環化反応に相当する 1w²⁻/3w²⁻ の反応と 1w'²⁻/3w'²⁻ の反応とで、前者の活性化障壁が 28.9 kcal/mol、後者は 21.8 kcal/mol という結果が得られた。これらの違いは環化の遷移状態における反応点周りの立体障害に起因していることが示唆された。また、含五員環ビアリール 1j と含七員環ビアリール 1m の反応性の違いについても同様に DFT 計算による検証を行ったところ、前者の活性化障壁は 26.2 kcal/mol、後者は 23.4 kcal/mol という結果となり、実際の実験結

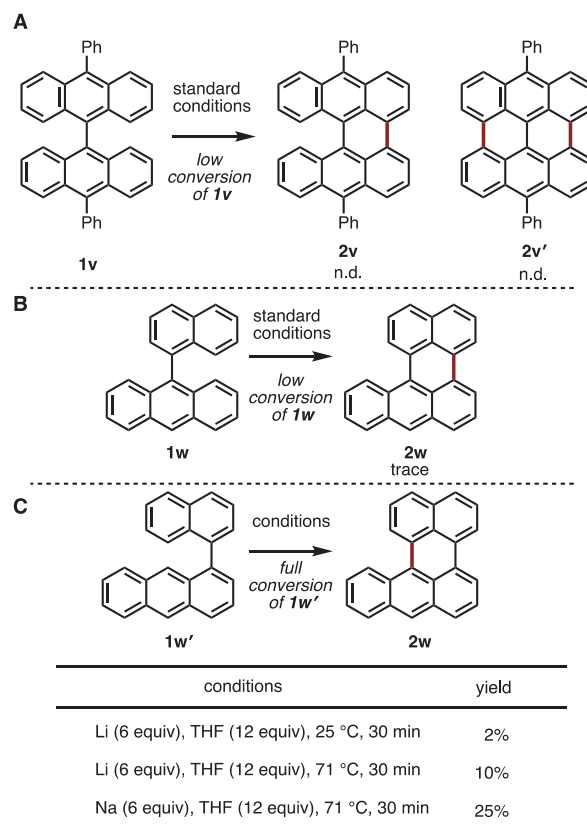


Fig. 6 アントラセン骨格を含むビアリールの脱水素環化反応

果を反映する結果となった。また、この活性化障壁の差異については、五員環芳香環が七員環芳香環より電子受容性が高いことに基づき、ジアニオン種 1j²⁻ が環化の遷移状態や生成物 3j²⁻ より相対的に安定化されたためであると考えられる。

[5] 多点脱水素環化による新規ナノグラフェン合成

最後に、メカノケミカル脱水素環化反応を利用した新規ナノグラフェンの合成を試みた。まずジ-*tert*-ブチルナフタレンピナコールボロネート (5) との鈴木-宮浦カップリング^{25c}により、収率 60% で前駆体 6 を得た [Fig. 7A]。Li (0) を用いたアニオン性脱水素環化条件下で、71 °C (ヒートガンの設定温度：140 °C) で加熱すると、三箇所同時の脱水素環化が進行し、38% の収率でペリレン三量体の骨格に相当するナノグラフェン 7 が得られ、その構造を単結晶 X 線回折により決定した。

またナフタレンが 5 つ連なったクインケナフタレン (8) から合成未達の無置換クインタリレン (9)²⁶ の合成を試みた [Fig. 7B]。ナフタレンを最小単位骨格としてもフリレンまたはポリリレン^{13c} は、魅力的な光物性、電気化学的特性、および磁気特性を示す有機電子デバイスの有望な材料として知られており²⁷、その高分子構造は現在、幅の短い $N = 5$ アームチェア

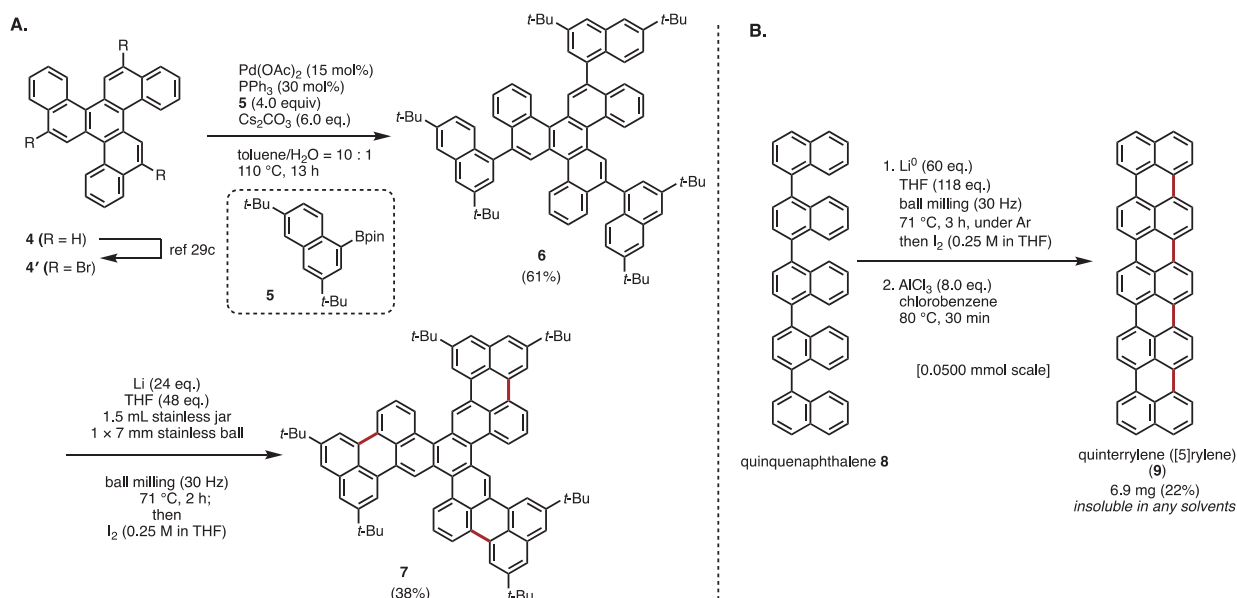


Fig. 7 (A) ナノグラフェン7、および(B) クインタリレン9の合成

型グラフェンナノリボン²⁸としても知られている。最も長くて分析可能な非置換リレンとして、以前はクアテリレン(4つのナフタレン単位)がClarらによって合成されている^{29a}。さらに、Johnsonらは最近、ペリレンをDDQおよびTfOH存在下、ジクロロメタン中で加熱還流しながら24時間反応させることで、クアテリレンが高収率で合成できることを発見している^{29c}。彼らの溶液中合成では、粗生成物中のクアテリレンは不溶性のため、THFを用いて繰り返し洗浄することで精製されている。また、ナフタレンが5つ連続した無置換クインタリレン9はクアテリレンよりもさらに不溶性であることが予想され、実際、これまでの溶液中を含む有機合成的手法で合成された例は存在しない。そこで我々は、今回開発したメカノケミカル脱水素環化反応がクインタリレン9をはじめとする難溶性化合物の反応および合成に適しており、可溶化置換基の導入などを必要としないと予想した。また、不溶性中間体が反応溶液系中からの除外されることによって引き起こされる反応未完結問題や低反応性などの問題にも影響を受けにくいと仮定した。そこで実際に、合成が容易なクインケナフタレン8を用いて、クインタリレン9の脱水素環化を試みた[Fig. 7B]。初期の検討では、8を過剰のLi(0)と添加剤量のTHFで処理すると、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量(MALDI-TOF MS)分析にて9の質量に相当する $m/z = 624$ の黒色の不溶性物質が生成することがわかった。しかし、部分的に環化した生成物や酸素原子をもつ副生成物の質量ピークが $m/z =$

626, 628, 640に観測された。種々反応条件を検討した結果、8と60当量のLi(0)および118当量のTHFをアルゴン雰囲気下、71 °C(ヒートガンの設定温度: 140 °C)で3時間加熱した後、粗混合物をクロロベンゼン中 AlCl_3 で80 °C、30分間処理すると^{27f}、目的物9を主成分とする粗生成物が得られた。これをソックスレー抽出装置により高温トルエンを用いて洗浄することにより、クインタリレン9を黒色粉末として得た。得られた黒色粉末は、有機溶媒に不溶であるため、NMRや単結晶X線回折による構造同定ができなかったが、MALDI-TOF MS分析、赤外線吸収スペクトル分析、ラマン分光分析やDFT計算を用いたスペクトルシミュレーションによってクインタリレン9の構造を決定することができた。

3. 結論

本報告書では、近年我々が開発したLi(0)を用いたアニオン性メカノケミカル脱水素環化反応について紹介した³⁰。まず、もっとも単純な基質として、1,1'-ビナフチルからペリレンへの環化反応条件を検討し、その結果、取り扱いの容易なりチウムワイヤーと少量のTHFを添加剤として、空気雰囲気下、室温で5-30分間、ボールミルによる振とう攪拌することにより、効率的な脱水素環化反応が進行することを見出した。K(0)やLi(0)を用いた溶液状態での反応や、Na(0)やK(0)を用いた固体状態での反応と比較して、本手法は(1)空気下での取り扱いやすさ、(2)室温での

迅速な反応性、(3) 安全性、(4) 実用的なグラムスケール合成、の点で合成上の大きな利点を示した。また、溶媒の使用量も溶液状態での反応に比べ約 1/300 にまで減らすことができる。また、実施容易な本反応を用いて、基質適用範囲を種々検討することができ、これまでにない様々な新規多環芳香族化合物の合成を実演した。今回の固体反応の機構は、溶液状態の反応で提案された機構とは異なる可能性があるが、固体状態での効率的な機械的混合により Li (0) の潜在的に最も高い還元力が引き出され、その結果、迅速な脱水素環化反応が可能となったと期待される。さらに、本手法を用いて **2n** や **7** のような新規ナノグラフェンだけでなく、不溶性無置換クインタリレン **9** の合成を達成した。

おわりに、本研究で述べたリチウムを用いたアニオン性メカノケミカル脱水素環化反応は、今後、多環式化合物を迅速かつ効率的に合成するための革新的かつ実用的な方法となりうる。この新規合成法は、溶液状態では進行しないポリアリーレンの環化反応を可能にするだけでなく、不溶性化合物の合成にも応用できる。工業的な側面から見ると、本手法は、化学物質の持続可能な生産によるコスト、廃棄物、環境負荷の低減を目指す SDGs のような産業界の社会的命題に応えることができる。近い将来、この反応だけでなく、他のメカノケミカル固相反応が研究室や産業界で普遍的に利用されるようになり、様々な未知の多環芳香族化合物の開発だけでなく、より効率的、低コスト、ユーザーフレンドリー、エコフレンドリーな合成や生産につながることを期待される。

REFERENCES

- (1) (a) Y. Guo, H. Li, T. Zhai, *Adv. Mater.*, **29**, 1700007 (2017). (b) J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001). (c) J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1167 (2013). (d) A. Yoshino, K. Sanechika, T. Nakajima, Patent JP1989293, May 15, (1985).
- (2) (a) A. J. Birch, Part I, *J. Chem. Soc.*, 430 (1944). (b) A. L. Wilds, N. A. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5360 (1953). (c) J. M. Hook, L. N. Mander, *Nat. Prod. Rep.*, **3**, 35 (1986). (d) H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 164 (2012).
- (3) Atomization enthalpy: (a) A. M. James, M. P. Lord, *Macmillan's Chemical and Physical Data*; Macmillan: London, UK (1992). (b) Other data of atomization enthalpy: 159.4 kJ/mol (for Li), 107.3 kJ/mol (for N), 89.2 kJ/mol (for K). In *Nuffield Advanced Science: Book of Data*, Revised Edition, H. Ellis, Ed.; Longman: London, UK, (1984). London, UK, 1984.
- (4) (4) Reviews on Scholl reaction: (a) M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 9900 (2013). (b) M. Grzybowski, B. Sadowski, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **59**, 2998 (2020). (c) R. S. Jassas, E. U. Mughal, A. Sadiq, R. I. Alsantalid, M. M. Al-Rooqie, N. Naeem, Z. Moussa, S. A. Ahmed, *RSC Adv.*, **11**, 32158 (2021). (d) Y. Zhan, S. H. Pun, Q. Miao, *Chem. Rev.*, **122**, 14554 (2022).
- (5) Early examples of Scholl reaction: (a) R. Scholl, J. Mansfeld, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **43**, 1734 (1910). (b) A. Homer, *J. Chem. Soc., Trans.*, **97**, 1141 (1910).
- (6) PAHs and molecular nanocarbons: (a) Y. Segawa, H. Ito, K. Itami, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 15002 (2016). (b) Y. Segawa, D. R. Levine, K. Itami, *Acc. Chem. Res.*, **52**, 2760 (2019). (c) N. Panwar, A. M. Soehartono, K. K. Chan, S. Zeng, G. Xu, J. Qu, P. Coquet, K.-T. Yong, X. Chen, *Chem. Rev.*, **119**, 9559 (2019). (d) A. G. G. M. Tielens, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **46**, 289 (2008). (e) R. G. Harvey, Wiley-VCH: New York (1997).
- (7) Selected reviews on molecular nanocarbon synthesis: (a) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.*, **107**, 718 (2007). (b) Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 7857 (2012). (c) M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.*, **117**, 3479 (2017). (d) A. Borissov, Y. K. Maurya, L. Moshniaha, A.-S. Wong, M. Żyła-Karwowska, M. Stępień, *Chem. Rev.*, **122**, 565 (2022). (e) I. A. Stepek, M. Nagase, A. Yagi, K. Itami, *Tetrahedron*, **123**, 132907 (2022).
- (8) Selected examples and reviews of warped nanographenes synthesized by cyclodehydrogenation: (a) K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.*, **5**, 739 (2013). (b) C.-N. Feng, M.-Y. Kuo, Y.-T. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 7791 (2013). (c) Y. Sakamoto, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14074 (2013). (d) K. Y. Cheung, X. Xu,

- Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2015 (3910).
 (e) K. Y. Cheung, C. K. Chan, Z. Liu, Q. Miao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 9003 (2017). (f) S. H. Pun, Q. Miao, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 1630 (2018). (g) Z. Xia, S. H. Pun, H. Chen, Q. Miao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, 10311 (2021). (h) I. A. Stepek, K. E. Yamada, H. Ito, K. Itami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, 23508 (2021). (i) A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Lett.*, **50**, 195 (2021). (j) G. G. Miera, S. Matsubara, H. Kono, K. Murakami, K. Itami, *Chem. Sci.*, **13**, 1848 (2022).
- (9) Chemical synthetic reviews on graphene nanoribbon: (a) A. Narita, X. Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 6616 (2015). (b) K.-Y. Yoon, G. Dong, *Mater. Chem. Front.*, **4**, 29 (2020).
- (10) N. Ponugoti, V. Parthasarathy, *Chem. -Eur. J.*, **28**, e202103530 (2022).
- (11) Aromatic rearrangements in Scholl reaction of 1,1'-binaphthyl and related aromatics: (a) P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.*, **30**, 3176 (1965). (b) R. Krishnamurti, H. G. Kuivila, N. S. Shaik, J. Zubietta, *Organometallics*, **10**, 423 (1991). (c) S. L. Skraba-Joiner, E. C. Mclaughlin, A. Ajaz, R. Thamam, R. P. Johnson, *J. Org. Chem.*, **80**, 9578 (2015). (d) Y. Han, G. Li, Y. Gu, Y. Ni, S. Dong, C. Chi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **132**, 9111 (2020).
- (12) Unsuccessful examples in Scholl reaction of electron-deficient arylenes: (a) D. T. Gryko, J. Piechowska, M. Galezowski, *J. Org. Chem.*, **75**, 1297 (2010). (b) A. Graczyk, F. A. Murphy, D. Nolan, V. Fernández-Moreira, N. J. Lundin, C. M. Fitchett, S. M. Draper, *Dalton Trans.*, **41**, 7746 (2012). (c) S. K. Sadhukhan, C. Viala, A. Gourdon, *Synthesis*, **10**, 1521 (2003). Also see ref 15c 15e.
- (13) Potassium(0)-mediated anionic cyclodehydrogenation of 1,1'-binaphthyl and its analogues in the solution state: (a) M. Rickhaus, A. P. Belanger, H. A. Wegner, L. T. Scott, *J. Org. Chem.*, **75**, 7358 (2010). (b) K. Kawasumi, K. Mochida, T. Kajino, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.*, **14**, 418 (2012). (c) J. T. Markiewicz, F. Wudl, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 28063 (2015). (d) S. W. Eaton, A. A. Miller, E. A. Margulies, L. E. Shoer, R. D. Schaller, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 4151 (2015). (e) Y. Uchida, T. Hirose, T. Nakashima, T. Kawai, K. Matsuda, *Org. Lett.*, **18**, 2118 (2016). (f) J. L. Borioni, M. T. Baumgartner, M. Puiatti, L. B. Jimenez, *ACS Omega*, **7**, 21860 (2022). (g) Z. Zhou, D. T. Egger, C. Hu, M. Pennachio, Z. Wei, R. K. Kawade, Ö. Üngör, R. Gershoni-Poranne, M. A. Petrukhina, I. V. Alabugin, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 12321 (2022).
- (14) Early examples of anionic cyclodehydrogenation and related observations: (a) S. P. Solodovnikov, Y. B. Zaks, S. T. Ioffe, M. I. Kabachnik, *Metody Strukt. Issled.* 106 (1967). *Chem. Abstr.* accession no. 1969:28235; CAN 70:282351967. (b) S. P. Solodovnikov, S. T. Ioffe, Y. B. Zaks, M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 442 (1968); *Chem. Abstr.* accession no. 1968:476168; CAN 69:76168; English translation: *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 442 (1968). (c) A. Ayalon, M. Rabinovitz, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2395 (1992).
- (15) Synthesis of electron-deficient polycyclic heteroaromatics by potassium(0)-mediated cyclodehydrogenation: (a) D. Firmansyah, M. Banasiewicz, I. Deperasińska, A. Makarewicz, B. Kozankiewicz, D. T. Gryko, *Chem. -Asian J.*, **9**, 2483 (2014). (b) D. Firmansyah, M. Banasiewicz, D. T. Gryko, *Org. Biomol. Chem.*, **13**, 1367 (2015). (c) K. P. Kawahara, W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **59**, 6383 (2020). (d) P.-F. Zhang, J.-C. Zeng, F.-D. Zhuang, K.-X. Zhao, Z.-H. Sun, Z.-F. Yao, Y. Lu, X.-Y. Wang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, 23313 (2021). (e) C.-S. Wang, Q. Sun, F. García, C. Wang, N. Yoshikai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, 9627 (2021).
- (16) Reviews on nanographene synthesis by our group: (a) K. Itami, *Pure Appl. Chem.*, **84**, 907 (2012). (b) H. Ito, K. Ozaki, K. Itami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 11144 (2017). (c) H. Ito, Y. Segawa, K. Murakami, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 3 (2019). Also see refs 6a, b, 8h, j.
- (17) Our previous contributions toward the development of novel synthetic methodology for PAHs and nanographenes: (a) K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa,; K. Itami, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **133**, 10716 (2011). (b) K. Ozaki, K. Kawasumi, M. Shibata, H. Ito, K. Itami, *Nat. Commun.*, **6**, 6251 (2015). (c) W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 12224 (2017). (d) Y. Koga, T. Kaneda, Y. Saito, K. Murakami, K. Itami, *Science*, **359**, 435 (2018). (e) S. Matsubara, Y. Koga, Y. Segawa, K. Murakami, K. Itami, *Nat. Catal.*, **3**, 710 (2020). (f) W. Matsuoka, H. Ito, D. Sarlah, K. Itami, *Nat. Commun.*, **12**, 3940 (2021). (g) M. Krzeszewski, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 862 (2022). (h) W. Matsuoka, K. P. Kawahara, H. Ito, D. Sarlah, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 658 (2023). (i) K. P. Kawahara, H. Ito, K. Itami, *Chem. Commun.*, **59**, 1157 (2023). Also see refs 8a, 15c.
- (18) G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature*, **387**, 583 (1997).
- (19) Selected reviews on mechanochemical synthesis: (a) S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 413 (2012). (b) G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7668 (2013). (c) J.-L. Do, T. Friščić, *ACS Cent. Sci.* **3**, 13 (2017). (d) J. G. Hernández, C. Bolm, *J. Org. Chem.*, **82**, 4007 (2017). (e) J. L. Howard, Q. Cao, D. L. Browne, *Chem. Sci.*, **9**, 3080 (2018). (f) J. Andersen, J. Mack, *Green Chem.*, **20**, 1435 (2018). (g) D. Tan, T. Friščić, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 18 (2018). (h) D. Tan, F. García, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 2274 (2019). (i) C. Bolm, J. G. Hernández, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 3285 (2019). (j) T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **59**, 1018 (2020). (k) K. Kubota, H. Ito, *Trends Chem.*, **2**, 1066 (2020). (l) K. J. Ardila-Fierro, J. G. Hernández, *ChemSusChem*, **14**, 2145 (2021). (m) R. R. A. Bolt, J. A. Leitch, A. C. Jones, W. I. Nicholson, D. L. Browne, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 4243 (2022). (n) F. Cuccu, L. De Luca, F. Delogu, E. Colacino, N. Solin, R. Mocchi, A. Porcheddu, *ChemSusChem*, **15**, e202200362 (2022). (o) M. T. J. Williams, L. C. Morrill, D. L. Browne, *ChemSusChem*, **15**, e202102157 (2022). (p) S. Hwang, S. Grätz, L. Borchardt, *Chem. Commun.*, **58**, 1661 (2022).
- (20) Recent examples of mechanochemical organic synthesis utilizing inert bulk metals and inorganic salts: (a) K. Kubota, Y. Pang, A. Miura, H. Ito, *Science*, **366**, 1500 (2019). (b) R. Takahashi, A. Hu, P. Gao, Y. Pang, T. Seo, J. Jiang, S. Maeda, H. Takaya, K. Kubota, H. Ito, *Nat. Commun.*, **12**, 6691 (2021). (c) P. Gao, J. Jiang, S. Maeda, K. Kubota, H. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **134**, e202207118 (2022). (d) R. Takahashi, P. Gao, K. Kubota, H. Ito, *Chem. Sci.*, **14**, 499 (2023). (e) A. C. Jones, J. A. Leitch, S. E. Raby-Buck, D. L. Browne, *Nat. Synth.*, **1**, 763 (2022).
- (21) Liquid-assisted grinding: (a) T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 7546 (2006). (b) T. Friščić, A. V. Trask, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 1605 (2008). (c) T. Friščić, S. L. Childs, S. A. A. Rizvi, W. Jones, *CrystEngComm*, **11**, 418 (2009). Also see ref 19j.
- (22) Reactivity and instability in bay-region of PAHs: (a) K. Sahara, M. Abe, H. Zipse, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 5408 (2020). (b) See ref 16b. for the examples of bay-region selective annulative π -extension reaction of PAHs. (c) F. R. Hewgill, J. M. Stewart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1305 (1988). (d) R. Benschafut, R. E. Hoffman, M. Rabinovitz, K. Müllen, *J. Org. Chem.*, **64**, 644 (1999).
- (23) 容器内温度をサーモグラフィカメラによって測定し、この温度を反応温度とした。
- (24) Complexes of Li⁺ and PAH anions: (a) Z. Zhou, Y. Zhu, Z. Wei, J. Bergner, C. Neiß, S. Doloczk, A. Görling, M. Kivala, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, 3510 (2021). (b) D. Eisenberg, J. M. Quimby, E. A. Jackson, L. T. Scott, R. Shenhar, *Chem. Commun.*, **46**, 9010 (2010).
- (25) (a) W. H. Laarhoven, J. A. M. van Broekhoven, *Tetrahedron Lett.*, **11**, 73 (1970). (b) S. Hagen, L. T. Scott, *J. Org. Chem.*, **61**, 7198 (1996). (c) S. Hagen, M. S. Bratcher, M. S. Erickson, G. Zimmermann, L. T. Scott, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 406 (1997). (d) D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Org. Lett.*, **1**, 1555 (1999).
- (26) [n] リレン (n: ナフタレン単位の数) の命名法

としては、ラテン語の接頭辞をもつ "perylene"、"terylene"、"quaterrylene" が古典的に広く用いられてきた。しかし、 $[n]$ リレン ($n \geq 5$) に関する最近の合成論文、理論的な報告では、ギリシャ語の接頭辞をもつペンタリレン (pentarylene, $n = 5$)、ヘキサリレン (hexarylene, $n = 6$)、ヘプタリレン (heptarylene, $n = 7$)、オクタリレン (octarylene, $n = 8$)、ノナリレン (nonarylene, $n = 9$) といったギリシャ語系の一貫性のない命名法が用いられている。そこで本報告では、これら高次リレンの命名として、クインタリレン (quinterrylene, $n = 5$)、セクスタリレン (sexterylene, $n = 6$)、セプティマリレン (septimerrylene, $n = 7$)、オクタヴァリレン (octaverrylene, $n = 8$) などのラテン語系の接頭辞を統一的に用いることを推奨する。また、リレン全般や $n = 8$ より大きナリレンを表す場合は、煩雑さを回避するために $[n]$ リレンの表記が望ましく、より分かりやすい。

- (27) Rylene: (a) S. Karabunarliev, M. Baumgarten, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7029 (1998). (b) R. Viruela-Martin, P. M. Viruela-Martin, E. Orti, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8470 (1992). (c) A. K. Bakhshi, J. Ladik, *Synth. Met.*, **30**, 115 (1989). (d) K. Tanaka, K. Ueda, T. Koike, T. Yamabe, *Solid State Commun.*, **51**, 943 (1984). (e) T. Minami, S. Ito, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2719 (2012). (f) Y. Avlasevich, C. Kohl, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1053 (2006). (g) R. Fujita, S. Yoshida, H. Kano, K. Matsuo, H. Hayashi, H. Yamada, N. Aratani, *Chin. J. Chem.*, **41**, 1023 (2023).
- (28) Graphene nanoribbon with $N = 5$ of width: (a) H. Sakaguchi, Y. Kawagoe, Y. Hirano, T. Iruka, M. Yano, T. Nakae, *Adv. Mater.*, **26**, 4134 (2014). (b) A. Kimouche, M. M. Ervasti, R. Drost, S. Halonen, A. Harju, P. M. Joensuu, J. Sainio, P. Liljeroth, *Nat. Commun.*, **6**, 10177 (2015). (c) Z. P. Chen, H. I. Wang, N. Bilbao, J. Teyssandier, T. Prechtel, N. Cavani, A. Tries, R. Biagi, V. De Renzi, X. L. Feng, M. Klau, S. De Feyter, M. Bonn, A. Narita, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 9483 (2017). (d) T. Kitao, M. W. A. MacLean, K. Nakata, M. Takayanagi, M. Nagaoka, T. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 5509 (2020). (e) M. Vandescuren, P. Hermet, V. Meunier, L. Henrard, P. Lambin, *Phys. Rev. B*, **78**, 195401 (2008). (f) J. Zhou, J. Dong, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 173108 (2007).
- (29) Quaterrylene: (a) E. Clar, *Chem. Ber.*, **81**, 52 (1948). (b) F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini, S. Iglesias-Groth, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **19**, 713 (2011). (c) R. Thanmatam, S. L. Skraba, R. P. Johnson, *Chem. Commun.*, **49**, 9122 (2013). (d) A. Bohnen, K. H. Koch W. Luetke, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **29**, 525 (1990).
- (30) 本報告書は、K. Fujishiro, Y. Morinaka, Y. Ono, T. Tanaka, L. T. Scott, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 8163 (2023) にて報告した英語論文の内容を再編集し、工業化学的な観点を加えて日本語解説記事としてまとめたものです。

