

非対称 π 拡張アザヘリセンの合成と置換基による配列制御

(京大院人環¹) ○廣戸 聡¹・脇田 真奈¹・中條 萌絵子¹

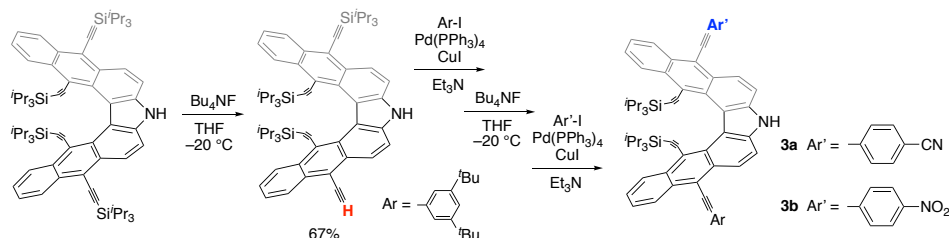
Substituent dependent alignment of asymmetrically substituted π -extended aza[5]helicenes (¹*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*) ○Satoru Hiroto,¹ Mana Wakita,¹ Moeko Chujo¹

Helicenes have attracted considerable attention due to their helical structures and chiral features. Recently, we have achieved regioselective substitutions of various aryl substituents to π -extended aza[5]helicenes. According to this protocol, we succeeded in synthesis of donor-acceptor type aza[5]helicenes with asymmetric structures. The absorption and emission spectra of these products exhibited solvent-dependent behaviors, indicating the presence of intramolecular charge-transfer interaction. The asymmetric helicenes were unambiguously characterized by X-ray diffraction analysis. In crystal, two molecules were aligned in face-to-face fashion. Interestingly, their ordering proved dependent on the external substituents. In particular, triisopropylsilyl substituted helicenes exhibited parallel alignments, constructing one-dimensional columnar packing.

Keywords : *Helicene; Desilylation; Charge-transfer; Spontaneous polarization*

ヘリセンは螺旋構造および光学活性な性質から新たな材料として注目されている。ヘリセンを積層させることで、円偏光発光の増強の他、キラルな反応場が形成できると期待できる。最近、我々は発光特性に優れたアザ[5]ヘリセンに対し、様々な置換基を選択的に導入できる手法を最近開発した^{1,2)}。今回、この手法を活用することで非対称に置換基を導入したアザ[5]ヘリセンの合成に成功した。

実際に、アザヘリセンに対し、フッ化セシウムを室温で作用させることで、外側のシリル基が一つ脱離した生成物を良好な収率で得ることに成功した。この基質に対し、様々なハロゲン化アリールと菌頭カップリングを行うことで、螺旋の外側に異なる電子効果をもつアザヘリセンの合成に成功した。得られたアザヘリセンはいずれも溶バトクロミズムを示し、特に、極性溶媒中で蛍光の消光が見られたことから、分子内移動相互作用の存在が示唆された。X線構造解析を行ったところ、結晶中で二分子が π スタックしている構造を構築していることがわかった。特に、トリイソプロピルシリル基をもつアザヘリセンでは、双極子モーメントを揃える向きに配列し、結晶中で一次元カラム構造を形成していることを明らかにした。



1) A. Ushiyama, H. Shinokubo, S. Hiroto *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1069.

2) S. Hiroto *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93, 1334.