

エチニル[5]ヘリセン部位を 2 個および 3 個含む大環状化合物の合成と構造

(東邦大理¹・東邦大薬²・東邦大複合物性研究セ³) ○南 裕士¹・吉川 晶子²・東屋 功²・渡邊 総一郎^{1,3}

Synthesis and Structure of Bis and Tris((ethynyl)[5]helicene) Macrocycles (¹*Fac. Sci., Toho Univ.*; ²*Fac. Pharm. Sci., Toho Univ.*, ³*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho Univ.*) ○ Yuji Minami,¹ Shoko Kikkawa,² Isao Azumaya,² Soichiro Watanabe^{1,3}

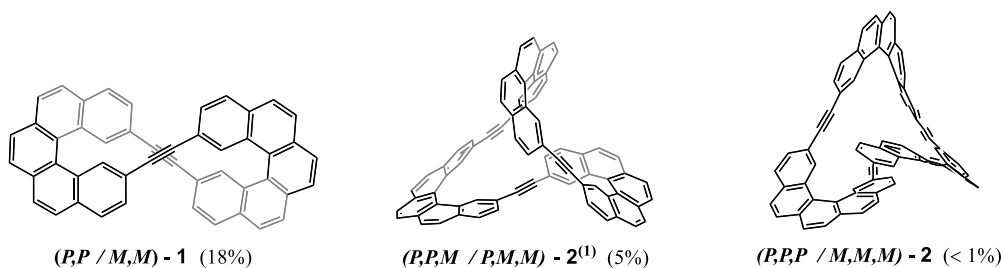
Helicenes are non-planar π -conjugated polycyclic aromatic hydrocarbons. Much attention has been paid to multi-helicenes, molecules having multiple helicene units in the same molecule, because of their unique structural characteristics. In this study, we have developed a new synthetic method to obtain [5]helicene cyclic dimer and trimer with alkyne bridge.

[5]Helicene cyclic dimer was obtained by decarboxylative Sonogashira coupling reaction of dibromo[5]helicene with acetylenedicarboxylic acid as a racemic mixture of (*P,P*)- and (*M,M*)-**1**. Each enantiomer of compound **1** could be isolated by HPLC using a chiral column at room temperature. As for cyclic trimers, (*P,P,P*)- and (*M,M,M*)-**2** were obtained as major products together with trace amounts of (*P,P,P*)- and (*M,M,M*)-**2**.

Keywords : Helicene; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; π -Conjugated System; Crystallographic Analysis; Optical Resolution

ヘリセンはらせん構造をもつ非平面 π 共役分子であり、キラルな構造ユニットとして注目されている。近年、分子内に複数のヘリセン部位をもつマルチヘリセンの合成が盛んに報告されている。本研究では[5]ヘリセンをアルキンで架橋することにより、らせんの向きを固定した[5]ヘリセン環状二量体と三量体の合成を行った。

ジブromo[5]ヘリセンとアセチレンジカルボン酸の脱炭酸的菌頭カップリング反応により、[5]ヘリセン環状二量体 **1** と三量体 **2** の合成に成功した。二量体は(*P,P*)-**1** と(*M,M*)-**1** のラセミ体として得られ、キラルカラムを用いた HPLC によって室温でエナントマーに分離可能であった。三量体では、(*P,P,P*)-**2** と(*M,M,M*)-**2** が主生成物として得られ、(*P,P,P*)-**2** と(*M,M,M*)-**2** は痕跡量のみ得られた。



(1) Jiang, X.; Laffoon, S. D.; Chen, D.; Pérez-Estrada, S.; Danis, A. S.; Rodríguez-López, J.; Garcia-Garibay, M. A.; Zhu, J.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6493– 6498.