選択的な芳香族求核置換反応を鍵とするピロール縮環[7]へリセンの合成

(愛媛大院理工¹・愛媛大 ADRES²)○髙瀬雅祥¹・古池啓介¹・森 重樹²・宇野英満¹ Synthesis of Pyrrole-fused [7]Helicene by Selective S_NAr Reaction (¹Graduate School of Science and Engineering and ²Advanced Research Support Center, Ehime University) ○Masayoshi Takase,¹ Keisuke Koike,¹ Shigeki Mori,² and Hidemitsu Uno¹

Pyrrole-fused [7]helicene was synthesized by the selective S_N Ar reaction with pyrrole, indole, and hexafluorobenzene as a key reaction. The helical structure was revealed by X-ray diffraction analysis. The optical resolution was achieved by using chiral column chromatography and their chiroptical properties were investigated by CD and CPL measurements. In the CV experiment, three reversible oxidation waves were observed as seen for HPHAC, and their physical properties of oxidized species were also explored.

Keywords: S_NAr reaction; Helicene; Pyrrole; Chirality; Redox property

らせん状 π 電子構造を有するヘリセンは、特徴的な構造とその構造に起因した特殊な光学特性のため、古くから注目されている化合物の一つである。近年では、大きなPAH に組み込まれたものやヘテロ原子が導入されたもの、また多重ヘリセンといった、新しいヘリセン類に関する研究例が相次いで報告されている。しかしながら、一般的に多段階の合成を必要とし、また酸化還元特性を有するヘリセンの例は多くない。そこで本研究では、ピロールとインドールを用いた芳香族求核置換(S_NAr)反応による[7]ヘリセンの簡便合成と、その光学・酸化還元特性の評価を行った。

購入可能な 1 を出発原料とし、二段階の選択的 S_N Ar 反応と酸化的渡環反応によって目的化合物 2 を合成した (Scheme)。ヘリセン 2 の構造は単結晶構造解析から明らかにした。キラルカラムを用いて光学分割に成功し、その $CD \cdot CPL$ 測定を行ったところ、有機化合物としては比較的高い g_{CPL} 値を示すことが分かった。一方、CV 測定の結果、外周部に6つのピロールを縮環させた HPHAC と同様に3つの可逆な酸化波が観測されたため、それら酸化種の基礎物性評価を行った。

F Br
$$\times 2$$

1) Selective S_NAr reaction
$$\times 2$$

$$2) Scholl reaction$$

$$R = p-CF_3Ph$$

Scheme Synthesis of pyrrole-fused [7]helicene 2