

トリインの分子内[2 + 2 + 2]付加環化反応によるジチア[5]ヘリセン類の触媒的合成と評価

(早大先進理工) ○西部 駿・岸 大智・伊藤 守・柴田 高範

Catalytic Synthesis of Dithia[5]helicenes Using Intramolecular [2 + 2 + 2] Cycloaddition of Triynes and Their Evaluation (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) Shun Nishibe, Taichi Kishi, Mamoru Ito, Takanori Shibata

Helicenes are a series of non-planar polycyclic aromatic compounds with *ortho*-fused aromatic rings. Due to their non-planar structure, they have a curved electronic system and are known to have characteristic photochemical properties different from planar molecules.

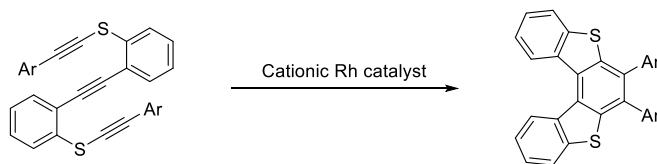
Although there have been various reports of the synthesis of helicenes by [2 + 2 + 2] cycloaddition, most of them are carbohelicenes or heterohelicene-like compounds containing non-aromatic structure(s) and there are a few examples of the direct synthesis of heterohelicenes. In this study, we achieved the synthesis of disubstituted dithia[5]helicenes with two dibenzothiophene skeletons via intramolecular [2 + 2 + 2] cycloaddition of triynes containing two sulfur tethers in the presence of a cationic Rh catalyst at room temperature (Scheme 1). In addition, we measured the photophysical properties of the obtained cycloadducts and synthesized π -extended thiahelicenes by the Scholl reaction.

Keywords : [2 + 2 + 2] Cycloaddition, Cationic Rhodium Catalyst, Thiahelicene

ヘリセンは芳香環がオルト縮環した非平面の多環芳香族化合物の総称である。その非平面性から湾曲した π 電子系を有しており、平面分子とは異なったユニークな光物性を持つことが知られている。

[2 + 2 + 2]付加環化反応を用いたヘリセンの合成例は種々報告されているが、その多くはカルボヘリセンもしくは、環の一部が芳香環ではないヘテロヘリセン様化合物である。ヘテロヘリセンへの直接的なアプローチとしては、ケイ素架橋のジインを用いたシラヘリセンの不斉合成などり、例が限られている。今回、2つの硫黄架橋を含むトリインを室温下、カチオン性 Rh 触媒を用い反応を行うことで分子内[2+2+2]付加環化反応が進行し、2つのジベンゾチオフエン骨格を有する二置換ジチア[5]ヘリセンの合成を達成した(Scheme 1)。さらに、得られた基質の光基礎物性の測定および Scholl 反応による π 拡張型チアヘリセンの合成を行った。

Scheme 1



Reference

- 1) T. Shibata, T. Uchiyama, Y. Yoshinami, S. Takayasu, K. Tsuchikama, K. Endo, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1311.