

らせん形縮合アントラセンの二量化とビアリール生成物の構造と性質

(東工大理) ○渡邊 公太・鶴巻 英治・豊田 真司

Dimerization of Helical Fused Anthracenes and Structure and Properties of Biaryl Products
(School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Kota Watanabe, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

We previously synthesized a series of π -expanded helicenes **[n]HA** with multiple fused anthracenes.¹⁾ We herein synthesized compound **([2]HA)₂** by dimerization of compound **[2]HA** with two fused anthracenes as a new biaryl. Yamamoto coupling of **[2]HA-Cl** using Ni(cod)₂ gave dimer **([2]HA)₂** as a yellow solid in 83% yield. Single crystal X-ray structure analysis revealed that **([2]HA)₂** was crystallized as a racemic compound and the dihedral angle between the two aryl groups was $\pm 73^\circ$. The relative stereochemistry of **([2]HA)₂** was determined to be *P* at the chiral axis and *P,P* at the two helical moieties. The stability of this structure was also confirmed by DFT calculation. UV/vis and fluorescence spectra of **([2]HA)₂** are compared with those of **[2]HA**. The stability of other conformers and the possibility of enantiomeric resolution will be presented.

Keywords : Anthracene; Biaryl; Chiral axis; Enantiomer; DFT calculation

当研究室はこれまでに、複数のアントラセンがらせん形に縮合した一連の π 拡張ヘリセン**[n]HA**の合成を報告した¹⁾。本研究では、新しいビアリールとして、二つのアントラセンが縮合した**[2]HA**を二量化した化合物**([2]HA)₂**を合成し、その構造、立体化学と性質について調査した (Figure 1)。クロロ基を導入した**[2]HA-Cl**に対してNi(cod)₂を用いる山本カップリングを行うと、目的の二量体**([2]HA)₂**が黄色固体として収率83%で得られた。単結晶X線構造解析によると、**([2]HA)₂**はラセミ化合物として結晶化し、二つのアリール基間の二面角は $\pm 73^\circ$ であった (Figure 2)。相対立体化学はC-C単結合のキラル軸が*P*の場合、二つの**[2]HA**部位のらせん部は*P,P*であった。また、この構造が安定なことはDFT計算によっても確かめられた。紫外・可視および蛍光スペクトルでは、二量化にともない吸収と発光は長波長シフトした。他の配座異性体の安定性、エナンチオマーの分割の可能性についても報告する。

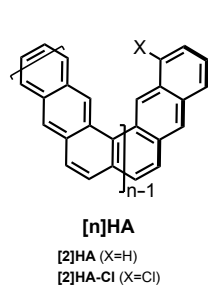


Figure 1. Structures of **[n]HA** and **([2]HA)₂**.

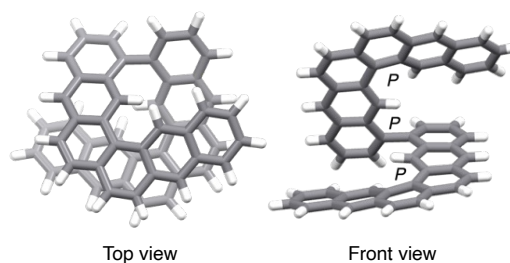
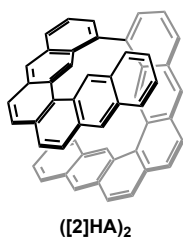


Figure 2. X-ray structures of **([2]HA)₂**.

1) K. Fujise, E. Tsurumaki, S. Toyota, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 4548.