

アルキンの不斉ヒドロアリール化を鍵反応とするアザ[6]ヘリセンの不斉合成と螺旋誘起力の評価

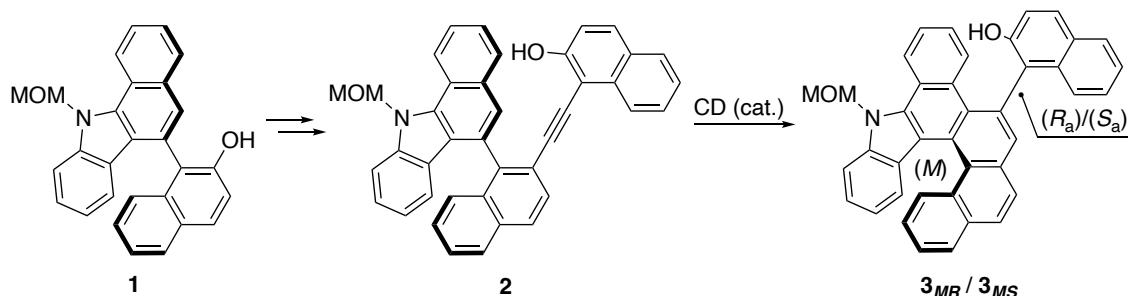
(熊大院自然¹・九大先導研²・熊大院先端³) ○守田 修士¹・山根 梨代¹・中島 涼菜¹・奥村 泰志²・菊池 裕嗣²・井川 和宣³・友岡 克彦²・入江 亮³

Asymmetric Synthesis of Aza[6]helicenes based on Asymmetric Hydroarylation of Alkynes and Evaluation of Their Helical Twisting Powers (¹GSST, Kumamoto University, ²IMCE, Kyushu University, ³FAST, Kumamoto University) ○Syuji Morita,¹ Ryo Yamane,¹ Suzuna Nakashima,¹ Yasushi Okumura,² Hirotsugu Kikuchi,² Kazunobu Igawa,³ Katsuhiko Tomooka,² Ryo Irie³

Azahelicenes exhibit unique chiral properties owing to helical chirality and their applications as functional molecular materials have been pursued. We recently developed a highly enantioselective approach to axially chiral biaryl derivatives **1** using the intramolecular asymmetric hydroarylation (AHA) of alkyne-linked indoles.¹ In this study, we examined the asymmetric synthesis of aza[6]helicene **3** with axial and helical chirality starting from **1**. Consequently, the alkyne-linked benzocarbazole **2** prepared from **1** was efficiently underwent AHA with a catalytic amount of cinchonidine (CD), leading to the formation of the desired optically active aza[6]helicenes as a mixture of two diastereomers, **3_{MR}** and **3_{MS}**.² In this presentation, details of the synthesis of **3** and their helical twisting powers in liquid crystal phases will be reported.

Keywords: Asymmetric Synthesis; Hydroarylation of alkynes; Azahelicene; Liquid crystal; Helical Twisting Power

アザヘリセンは、螺旋不斉に基づく特異なキラル物性を示すことから、機能性分子材料としての応用が期待されている。我々は先に、インドールーアルキン系の分子内不斉ヒドロアリール化(AHA)を鍵反応とする軸不斉ビアリール誘導体 **1** の高エナンチオ選択的合成法について報告した¹⁾。今回、**1**を原料として軸不斉と螺旋不斉をあわせもつアザ[6]ヘリセン **3**を不斉合成することを検討した。その結果、**1**から調製したベンゾカルバゾールーアルキン系 **2**に対して触媒量のシンコニジン(CD)を作用させると AHA が円滑に進行し、目的の光学活性なアザ[6]ヘリセンを 2 種類のジアステレオマー **3_{MR}** と **3_{MS}** の混合物として合成することに成功した²⁾。本発表では、**3**の合成の詳細とともに液晶相における螺旋誘起力について報告する。



- 1) S. Arae, S. Beppu, T. Kawatsu, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *Org. Lett.* **20**, 4796 (2018).
- 2) 山根梨代, 中島涼菜, 井川和宣, 友岡克彦, 入江亮, 日本化学会第 101 春季年会, K4-3vn-08 (2021).