

ビナフチル化合物の分子内ジアゾカップリングを鍵とするヘリセン様化合物の高効率合成

(千葉大院工) ○麻生 尚之・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Efficient Synthesis of Helicene-like Molecules via Intramolecular Diazo Coupling of Binaphthyl Compounds as a Key Step

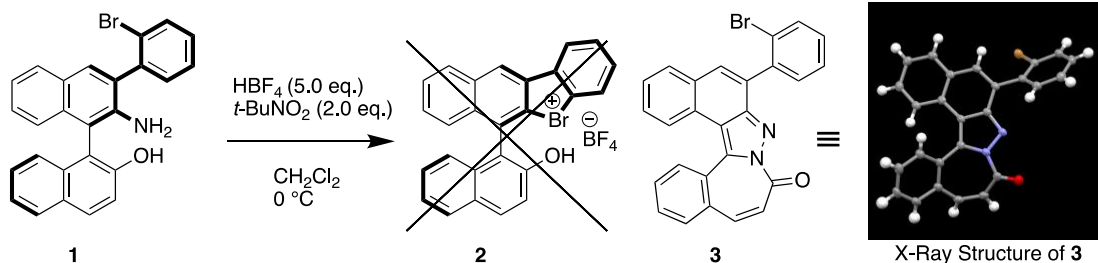
(Faculty of Engineering, Chiba University) ○Naoyuki Aso, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

We have developed the halogen-bonding catalysts with chiral binaphthyl backbones in these years.¹⁾ In the course of our research, we tried the development of a chiral halogen-bonding catalyst with a hydroxyl group **2**. However, in the step of diazotization reaction of **1**, an unknown compound was obtained as a sole product, which was identified as a helicene-like molecule **3** by X-ray crystallographic analysis of single crystal. In this study, the efficient syntheses and substrate scopes of **3** was investigated. The reaction condition optimization revealed the use of hydrochloric acid in dichloromethane at 0 °C provided the product in 95% yield. The investigation of the physical properties of **3** revealed its interesting fluorescence patterns.

Keywords: *Helicene-like molecule; Diazo coupling; Ring Expansion; Heteroaromatic Compound*

近年、当研究室ではキラルビナフチルを母骨格とした、ハロゲン結合触媒の開発に取り組んでいる¹⁾。その一環で、我々は水酸基を有するキラルハロゲン結合触媒 **2** の開発を目指しており、その最終合成段階である **1** のジアゾ化反応において目的ではない化合物が単一の生成物として得られた。その単結晶 X 線構造解析の結果、ヘリセン様化合物 **3** であると判明し、我々は本生成物の構造や物性、およびその生成過程に関心を持ったため、本研究ではそれらの調査を行うこととした。

まず反応の最適化を行ったところ、亜硝酸 *tert*-ブチルを 2.0 当量、塩酸を 5.0 当量用いて、ジクロロメタン中 0 °C で 30 分反応を行うことで、95%収率で生成物が得られることがわかった。次に基質適用範囲の調査を行い、電子供与基、電子求引基等を導入した場合においても問題なく反応が進行することがわかった。得られたヘリセン様化合物の物性調査を行ったところ、興味深い発光パターンを有することが判明した。



1) Y. Yoshida, T. Mino, M. Sakamoto, *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13028–13033.