

らせん形縮合アントラセンの分子内カップリングによる新規環状化合物の合成と構造

(北里大理¹・東工大理²) ○福田 大輝¹・鈴木 健太²・鶴巻 英治²・豊田 真司²

Synthesis of novel cyclized compounds by intramolecular coupling of helical fused anthracenes and their structures. (¹*School of Science, Kitasato University*, ²*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Hiroki Fukuda,¹ Kenta Suzuki,² Eiji Tsurumaki,² Shinji Toyota²

We reported fused anthracenes **1** as “expanded helicenes”, which had helical structures and high chiroptical activities.^[1] In order to synthesize various derivatives, we prepared dichloro derivative **1b** by coupling reactions and cycloisomerization. Yamamoto coupling of **1b** with Ni(cod)₂ afforded novel intramolecularly cyclized product **2** in 52% yield. In the ¹H NMR spectrum of **2**, the signal due to the inner proton significantly shifted downfield. In the X-ray structure of **2**, the aromatic rings are twisted along the C–C single bond, and molecules form a characteristic hexagonal disk-like packing. Properties and spectroscopic features of **2** will be presented.

Keywords: macrocyclic compounds; anthracene; helicene; compression effect

当研究室では、“拡張ヘリセン”として、3つのアントラセンがらせん形に縮合した **1** の合成に成功し、その誘導体のエナンチオマーが高いキラル光学特性を示すことを報告した (Fig. 1) ^[1]。本研究では、種々の縮合アントラセン誘導体を合成するための前駆体としてジクロロ誘導体 **1b** を合成し、そのカップリング反応で生成した新規環状化合物の構造と性質を調べた。

化合物 **1b** は、1,8-ジクロロアントラセンから出発してカップリング反応とアルキンの環状異性化を用いて合成した。化合物 **1b** に Ni(cod)₂ を反応させたところ、分子内環化生成物 **2** が 52% の収率で得られた。化合物 **2** の ¹H NMR スペクトルでは内側のプロトンのシグナルが非常に低磁場シフトした。化合物 **2** の X 線構造では、水素原子の立体反発により芳香環が C–C 単結合の回りでねじれてらせん形の構造をとっている (Fig. 2)。また、結晶中で **2** の分子は特徴的な六角形の円盤状の配列を形成している。化合物 **2** の性質およびスペクトルの特徴についても報告する。

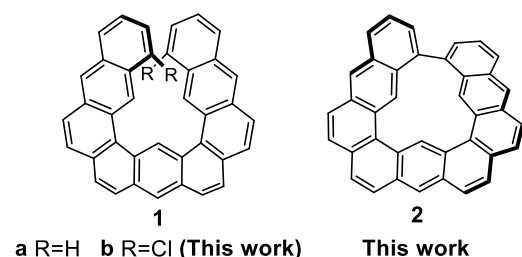


Fig. 1 : Structures of expanded helicenes **1** and cyclized product **2**.

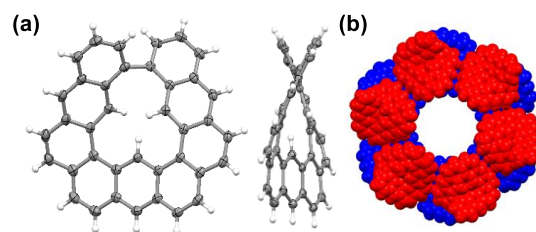


Fig. 2 : X-ray structures of **2**.
(a) ORTEP diagrams. (b) Packing.

[1] K. Fujise, E. Tsurumaki, G. Fukuhara, N. Hara, Y. Imai, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2456.