

5,10-ジアザ[6]ヘリセンおよびその誘導体の合成と立体化学的安定性に関する研究

(熊大院自然科学¹・熊大理²・熊大院先端科学³・九大先導研⁴) ○右田 真悠¹・東 沙耶²・荒江 祥永³・井川 和宣⁴・友岡 克彦⁴・入江 亮³

Studies on the Synthesis and the Stereochemical Stability of 5,10-Diaza[6]helicenes and its Derivatives (¹GSST, Kumamoto Univ., ²Faculty of Science, Kumamoto Univ., ³FAST, Kumamoto Univ., ⁴IMCE, Kyushu Univ.) ○Mayu Migita,¹ Saya Higashi,² Sachie Arae,³ Kazunobu Igawa⁴, Katsuhiko Tomooka⁴, Ryo Irie³.

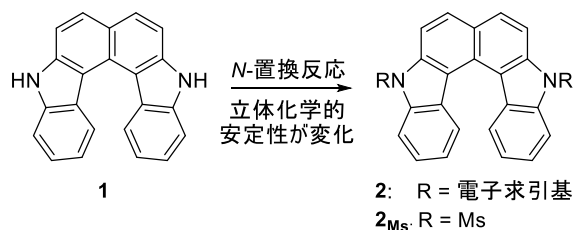
Optically active heterohelicenes constituted by a carbazole (CBZ) unit is expected to display specific chiral properties based on helical chirality. In particular, 5,10-diaza[6]helicene **1**, in which two CBZs are fused, is an interesting molecule as it is known to exhibit dynamic stereochemical behavior at room temperature.¹ Therefore, it is significant to control the stereochemical behavior of **1** by its structural modification and we investigated the synthesis and the stereochemical behavior of *N*-substituted derivatives of **1**.

We first evaluated the activation energy of racemization of various *N*-substituted derivatives **2** by DFT calculations and consequently, it was suggested that **2** having an electron-withdrawing group is stereochemically more stable than **1**.² Thus, we examined various substitution reactions at the nitrogen atom of **1** and successfully obtained the *N*-mesyl derivative **2_{Ms}** (R = Ms) in good yield. In this presentation, we report the *N*-substituent effect on the stereochemical stability of **2** as well as the synthesis of **2_{Ms}** in detail.

Keywords : Azahelicene; Carbazole; Helical chirality; Stereochemical stability; Racemization

カルバゾール(CBZ)を含む光学活性なヘテロヘリセンには、その螺旋不斉に基づく特異なキラル物性の発現が期待される。なかでも2つのCBZが縮環した5,10-ジアザ[6]ヘリセン**1**は、室温下で動的立体化学挙動を示す(室温下でラセミ化する)¹⁾ことが知られている興味深い分子である。それゆえに、**1**を誘導化することでその立体化学挙動を制御することは意義深いと考え、今回、**1**の*N*-置換体の合成と立体化学挙動について精査した。

まず、種々の*N*-置換体について、ラセミ化の活性化エネルギーをDFT計算によって評価した結果、電子求引基を有する**2**は**1**よりも立体化学的に安定となることが示唆された²⁾。そこで、**1**の窒素原子上の置換反応を種々検討したところ、*N*-メシル置換体**2_{Ms}**(R = Ms)を収率良く得ることに成功した。発表では、**2**の立体化学的安定性に及ぼす窒素原子上の置換基効果および**2_{Ms}**の合成の詳細について報告する。



1) Fuchs, W.; Niszel, F., *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1927**, 60B, 209.

2) Arae, S.; Mori, T.; Kawatsu, T.; Ueda, D.; Shigeta, Y.; Hamamoto, N.; Fujimoto, H.; Sumimoto, M.; Imahori, T.; Igawa, K.; Tomooka, K.; Punniyamurthy, T.; Irie, R., *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 1214.