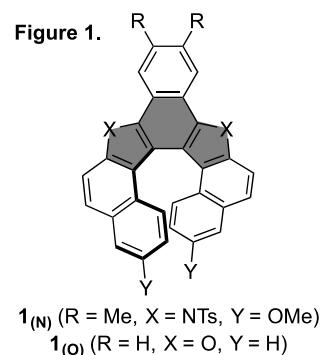




ベンゾジヘテロール骨格を有する  
新規ヘテロ[6]ヘリセンの合成と立体化学的研究  
Syntheses and Stereochemical Studies of  
Benzodiheterole-containing Hetero[6]helicenes

荒江 祥永<sup>1</sup>、森 崇彰<sup>2</sup>、井川 和宣<sup>3</sup>、友岡 克彦<sup>3</sup>、入江 亮<sup>1</sup>  
(熊大院先端<sup>1</sup>、熊大院自然<sup>2</sup>、九大先導研<sup>3</sup>)

電子豊富なベンゾジヘテロールを構成単位とするヘテロヘリセン類は、螺旋不斉に起因する非線形光学特性を示す新規 $\pi$ 電子材料の基盤分子として注目されている。当研究室ではこれまでに、パラジウム触媒と分子状酸素を用いたドミノ環化脱水素化の開発に成功し、これを鍵反応としたジベンゾヘテロール骨格を有するヘテロ[7]ヘリセン **1<sub>(O)</sub>**および **1<sub>(N)</sub>**の合成を達成している (Figure 1)<sup>1,2</sup>。今回、これまでの合成手法を見直し、より実用的な架橋アルキン-インドール **2** の分子内ヨードアリアル化/Ullmannカップリングを鍵反応としたヘテロ[6]ヘリセン **3**の合成手法を開発するとともに、得られる **3**の立体化学的特性について検討したので報告する。



架橋アルキン-インドール **2** に対して炭酸カリウム存在下、ヨウ素を作用させると、分子内ヨードアリアル化が進行してヘリセン前駆体 *rac*-**4** が収率よく得られた (Scheme 1)<sup>3</sup>。これを銅触媒による Ullman カップリングに付すことで、ヘテロ[6]ヘリセン *rac*-**3<sub>H</sub>**の合成を達成した。得られたヘリセン **3<sub>H</sub>**のラセミ化について速度論解析を行い、立体化学的安定性を評価した結果、**3<sub>H</sub>**の室温におけるラセミ化の活性化自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) が 22.8 kcal/mol と求まり、この分子が容易にラセミ化する (立体化学的に不安定である) ことが明らかになった (Table 1)。これに対して、窒素原子上に Boc 基を導入した **3<sub>Boc</sub>**は、室温下立体化学的に安定である ( $\Delta G^\ddagger$  25.4 kcal/mol) ことも分かった。これらの結果は、ヘテロヘリセンの立体化学的特性が、ヘテロールの種類のみならず、ヘテロ (窒素) 原子上の置換基の種類によっても大きく変化することを明示している。発表では、各反応とヘテロヘリセン類の立体化学的特性について詳細に報告する。

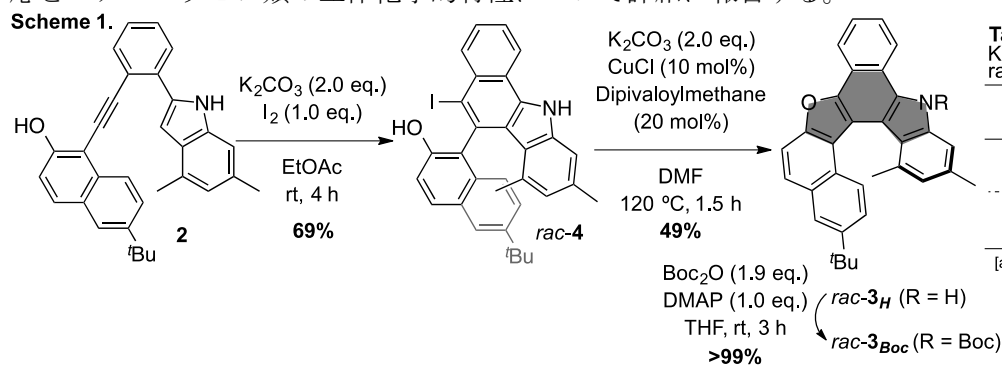


Table 1.  
Kinetic parameters for the racemization of the helicenes.

Helicene	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol) at 298 K <sup>[a]</sup>
<b>1<sub>(O)</sub></b>	22.5
<b>1<sub>(N)</sub></b>	31.7
<b>3<sub>H</sub></b>	22.8
<b>3<sub>Boc</sub></b>	25.4

<sup>[a]</sup>Data were obtained by Eyring analyses.

<参考文献>

- 1) R. Irie, A. Tanoue, S. Urakawa, T. Imahori, K. Igawa, T. Matsumoto, K. Tomooka, S. Kikuta, T. Uchida, T. Katsuki, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1343.
- 2) S. Arai, T. Mori, T. Kawatsu, D. Ueda, Y. Shigeta, N. Hamamoto, H. Fujimoto, M. Sumimoto, T. Imahori, K. Igawa, K. Tomooka, T. Punniyamurthy, R. Irie, *to be submitted*.
- 3) M. Furusawa, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *manuscript in preparation*.

発表者紹介

氏名 森 崇彰 (もり たかあき)

所属 熊本大学大学院自然科学研究科

学年 M2

研究室 入江研究室

