

ホウ素を組み込んだ π 拡張アザヘリセンの合成

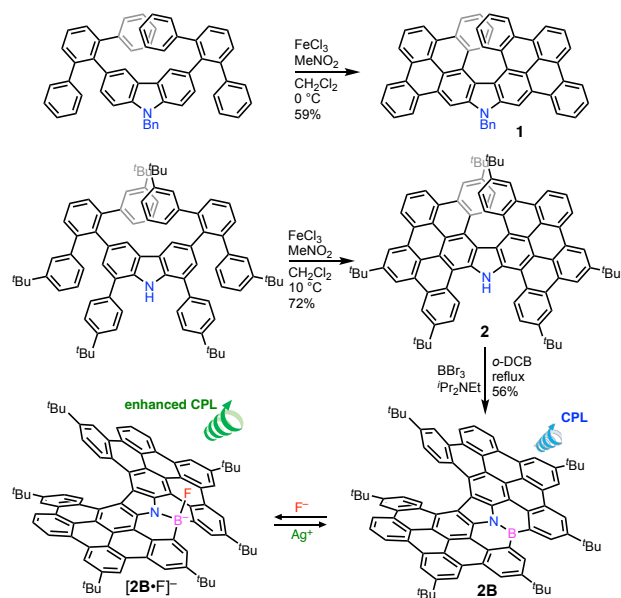
(岡山大学院自然) 前田千尋・道下紗也加・安友一聡・高石和人・依馬 正

Synthesis of Boron-Containing π -Extended Azahelicene (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○ Chihiro Maeda, Sayaka Michishita, Issa Yasutomo, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

Intramolecular oxidative aromatic coupling of 3,6-bis(*m*-terphenyl-2'-yl)-1,8-diphenylcarbazole afforded a bis(quaterphenyl)-fused carbazole, which was converted into a boron-containing π -extended azahelicene. The three-coordinate boron species binds a fluoride anion via a structural change to the four-coordinate boron species, which was converted back to the parent three-coordinate boron species with Ag^+ . Thus the chiroptical switch between the three-coordinate boron and four-coordinate boron species has been achieved via the ion recognition with the change in the color and g_{lum} values.

Keywords : Carbazole, Helicene, Boron, CPL

我々は 3,6 位にビフェニル基を導入したカルバゾールの酸化的縮環反応によるアザヘリセン合成に成功しており^{1,2)}、最近 *m*-ターフェニルを導入した基質から π 拡張アザヘリセン **1** が得られることを見出した。そこで 3,6 位に *m*-ターフェニル、1,8 位にフェニル基を導入したカルバゾールの酸化的縮環反応を行ったところ、さらに π 拡張した **2** が得られた。続いて **2** に BBr_3 を作用させることで **2B** を得た。本発表ではこれらの合成および **2B** へのアニオン添加によるキラル光学特性の変化、ならびにスイッチング挙動について発表する。



2B へ TBAF を添加して NMR 測定したところ、4 配位ホウ素種 $[\mathbf{2B}\cdot\text{F}]^-$ の生成が示唆された。UV および FL スペクトルにおいて長波長シフトが確認され、滴定実験により会合定数 K_a は $1\times 10^5 \text{ M}^{-1}$ と求まった。光学活性な **2B** の g_{lum} 値が 4.7×10^{-4} であったのに対してアニオン添加により 1.7×10^{-3} と 3.6 倍の値を示した。また $[\mathbf{2B}\cdot\text{F}]^-$ は Ag^+ 添加により元の 3 配位ホウ素種 **2B** に戻ることも分かり、**2B** と $[\mathbf{2B}\cdot\text{F}]^-$ 間において CPL の波長と g_{lum} 値の変化を伴うスイッチングにも成功した。³⁾

1) C. Maeda, K. Nagahata, T. Shirakawa, T. Ema, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 7813.

2) C. Maeda, I. Yasutomo, T. Ema, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, 63, e202404149.

3) C. Maeda, S. Michishita, I. Yasutomo, T. Ema, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, e202418546.