カルボランスルフィド触媒を用いた[5]ヘリセンの塩素化/環化反応によるデカクロロベンゾペリレンの選択的合成

(阪大工学部¹・阪大院工²) ○坂本 洋佑¹・西井 祐二²・平野 康次² Controlled synthesis of decachloro-benzoperylene by carborane-sulfide-catalyzed chlorination and cyclization of [5]helicene (¹School of Engineering and ²Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Yosuke Sakamoto¹, Yuji Nishii², Koji Hirano²

Helicene is a series of polycyclic (hetero)aromatic molecules with helical structure. The corresponding π -extended helicenes, which have additional fused-ring scaffolds along the periphery of helicenes, have recently attracted significant attention as building blocks for chiral nanographene. Our group previously developed a carborane sulfide catalyst and demonstrated its high activity in the halogenation of aromatic compounds. In this study, we examined the synthesis of new polyaromatic compounds through multiple halogenation of [5]helicene derivatives. Under reaction conditions adopting *N*-chlorosuccinimide (NCS) as the halogenating reagent, 1,2,3,4,5,7,8,10,11,12-decachloro benzo[ghi]perylene was obtained in high yield through the successive chlorination and annulation at the inner 1 and 14 positions. We also examined the derivatization of the obtained chloroarene via deprotonation.

Keywords: Halogenation; Carborane; Helicene; Benzoperylene

へリセンはらせん構造を持つ多環芳香族分子であり、不斉炭素なしにキラリティーを示す。またヘリセンの外周方向に芳香環を伸ばした π 拡張ヘリセンは、キラルナノグラフェンとして近年注目を集めている。当研究室では、芳香族化合物のハロゲン化反応に高い活性を示すカルボランスルフィド触媒を開発しており、本研究では、ヘリセン誘導体の多重ハロゲン化を経由した π 拡張分子の合成を検討した。[5]ヘリセンに対して、触媒の共存下でN-クロロスクシンイミドを作用させると、1,14 位の架橋反応を伴って、デカクロロベンゾペリレンを効率的に合成できることを明らかとした。得られたクロロ化生成物について、脱プロトン化を経由した官能基化を検討したので、合わせて発表する。

1) C. N. Kona, R. Oku, S. Nakamura, M. Miura, K. Hirano, Y. Nishii, *Chem* **2024**, *10*, 402.