

酸化反応を用いた閉環[6]ヘリセンの合成

(岡山理大工) ○酒見 俊輝・岩倉 旭良・月田 俊幸・奥田 靖浩・折田 明浩
 Oxidative Synthesis of Closed [6]Helicene (*Department of Applied Chemistry, Okayama University of Science*) ○Toshiki Sakami, Akira Iwakura, Toshiyuki Tsukida, Yasuhiro Okuda, Akihiro Orita

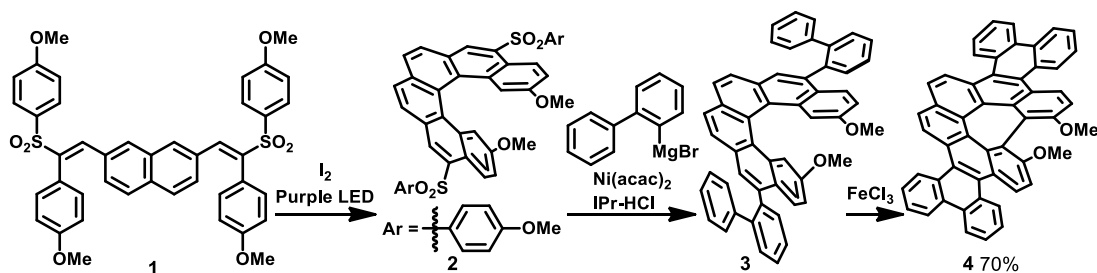
Helicenes are polycyclic aromatic hydrocarbons with *ortho*-fused benzene rings, known for their chirality induced by a helical framework. This unique property makes helicenes promising candidates for chiral materials, particularly in applications utilizing circularly polarized luminescence. In this study, we synthesized sulfonyl [6]helicenes through the oxidative photocyclization of bis(sulfonylethenyl)arenes, followed by subsequent transformations to obtain closed [6]helicene.

Initially, sulfonyl [6]helicene **2** was obtained by irradiating a toluene solution of bis(sulfonylethenyl)arene **1** and iodine with a purple LED. Next, sulfonyl [6]helicene **2** was reacted with a Grignard reagent in the presence of Ni(acac)₂ and a carbene ligand in THF for 1 h, yielding **3**. Finally, FeCl₃ was added to a CH₂Cl₂ solution of **3** to afford closed [6]helicene **4** in 70% yield. In this presentation, we also discuss the optical properties of the synthesized helicenes.

Keywords : Closed Helicene; Scholl Reaction; Oxidative Photocyclization

ヘリセンはベンゼン環がオルト縮環した多環芳香族炭化水素であり、らせん骨格の誘起によるキラリティーを有する化合物として知られている。この特徴から円偏光発光を利用したキラル材料としての応用が期待されているが、置換基を持たないヘリセンはほとんど発光を示さない($\phi < 0.04$)¹⁾。本研究では、発光特性の向上を目的としてビス(スルホニルエテニル)アレーン **1** の酸化的光環化からスルホニル[6]ヘリセン **2** を合成し、続く変換反応により閉環[6]ヘリセン **4** へと誘導した。

まず、ビス(スルホニルエテニル)アレーン **1** とヨウ素を混合したトルエン溶液中に紫色 LED を照射し、スルホニル[6]ヘリセン **2** を得た。次に、Ni(acac)₂、カルベン配位子存在下、スルホニル[6]ヘリセン **2** とビフェニルマグネシウムブロミドを THF 溶液中で 1 時間攪拌することでカップリング体 **3** へと誘導し、続けて CH₂Cl₂ 溶液中の化合物 **3** に FeCl₃ を加えると収率 70% で閉環[6]ヘリセン **4** が得られた。本発表では、光学特性についても述べる。



1) a) Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Oba, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19600. b) Birk, J. B.; Birch, D. J. S.; Cordemans, E.; Vander Doncket, E. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 33.