



| | |
|--------------|---|
| Title | Dehydrohelicenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Molecules: Electrochemical Syntheses, Derivatization, and Optical Properties |
| Author(s) | Salem, Mohamed Salem Hefni Mohamed |
| Citation | 大阪大学, 2022, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/89562 |
| rights | Reproduced with permission from Springer Nature |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

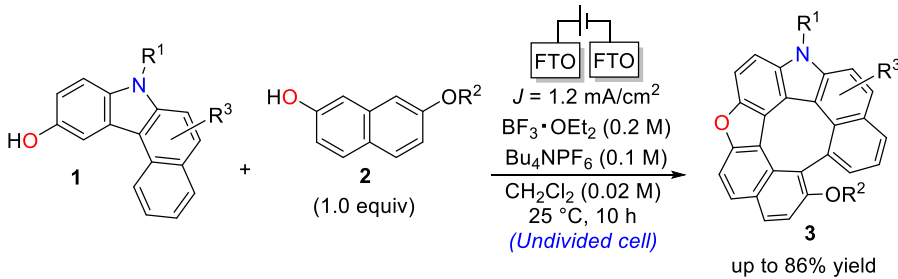
Abstract of Thesis

Name (Mohamed Salem Hefni Salem Mohamed)

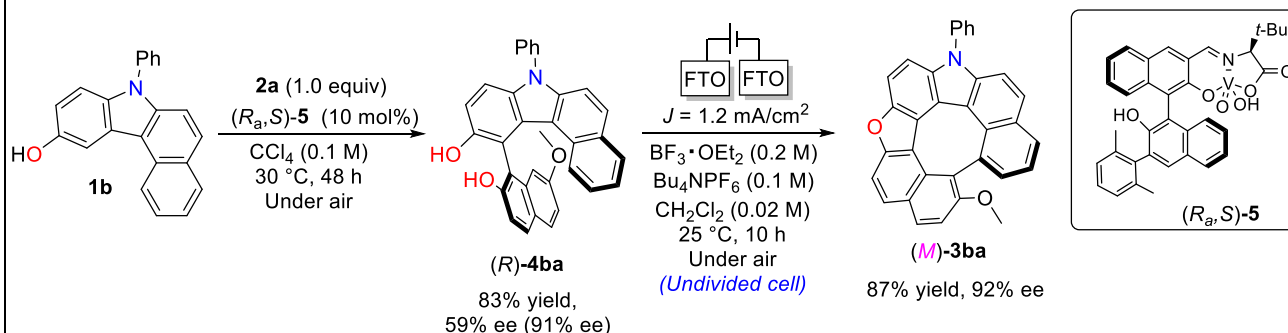
Title

Dehydrohelicenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Molecules: Electrochemical Syntheses, Derivatization, and Optical Properties (デヒドロヘリセン及び関連多環式ヘテロ芳香族化合物の電気化学的合成とその光学的性質)

Dehydrohelicenes are some of the most attractive chiroptical materials with unique helical chirality that can be implemented in various material-based applications, such as organic light-emitting diodes (OLEDs) and organic field-effect transistors (OFETs).¹ However, there are no prior reports on their direct construction involving asymmetric methods. **In chapter 2**, the first electrochemical approach for synthesizing heterodehydro[7]helicenes **3** was introduced *via* a sequential protocol of chemoselective hetero-coupling of 3-hydroxycarbazoles **1** and 2-naphthols **2**, followed by dehydrative cyclization, and intramolecular carbon-carbon bond formation. This study presents one of the most efficient and facile protocols to prepare these unique scaffolds under mild conditions affording up to 86% yield.



Moreover, the re-optimization and fine-tuning of the electrochemical conditions afforded different unique polycyclic heteroaromatics (PHAs) in moderate to high yields. **In chapter 3**, the first efficient enantioselective synthesis of heterodehydro[7]helicene **3** by a chiral vanadium-catalyzed hetero-coupling to give **4** followed by an electrochemical oxidative transformation was presented. This sequential reaction could be carried out in gram scale.



In chapter 4, The optical properties of these synthesized PHAs, especially heterodehydro[7]helicenes were studied and revealed interesting features. An intense blue-colored circularly polarized luminescence (CPL) with luminescence dissymmetry factor $|g_{lum}| = 2.5 \times 10^{-3}$ at 433 nm which is the highest CPL among all reported dehydrohelicenes.² Thermodynamic and kinetic studies of the racemization barrier of heterodehydro[7]helicenes indicated significant chiral stability with $\Delta G^\ddagger > 140 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $t_{1/2} > \text{ca. } 1.6 \times 10^4 \text{ years}$ at 25 °C. Based on these results, new designs of multiple helicene and dehydrohelicenes, which apply the concepts of symmetry and assembly of chiral chromophores, were placed and then synthesized to boost the chiroptical features. Some of the suggested designs are predicted to improve the $|g_{lum}|$ values according to the theoretical TD-DFT calculations.

- 1) Borissov, A.; Maurya, Y. K.; Moshniha, L.; Wong, W.-S.; Zyla-Karwowska, M.; Stepien, M. Recent advances in heterocyclic nanographenes and other polycyclic heteroaromatic compounds. *Chem. Rev.* **2021**, *122*, 565-788.
- 2) Maeda, C.; Nomoto, S.; Akiyama, K.; Tanaka, T.; Ema, T. Facile Synthesis of azahelicenes and diaza[8]circulenes through the intramolecular Scholl reaction. *Eur. J. Chem.* **2021**, *27*, 15699-15705.

論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 (MOHAMED SALEM HEFNI SALEM MOHAMED) | | | |
|--|-----|-----|-------|
| 論文審査担当者 | (職) | | 氏 名 |
| | 主 査 | 教授 | 鈴木 孝禎 |
| | 副 査 | 教授 | 久保 孝史 |
| | 副 査 | 教授 | 北条 裕信 |
| | 副 査 | 准教授 | 鈴木 健之 |
| | 副 査 | 准教授 | 滝澤 忍 |
| <p>論文審査の結果の要旨</p> <p>ヘリセン末端の芳香環同士が σ 結合で連結したデヒドロヘリセン類は、有機発光ダイオードや有機電界効果トランジスタなど、様々な光学材料への応用が期待されており、効率的な不斉合成ルートの開発が望まれている。</p> <p>本学位申請者は、デヒドロヘリセン誘導体の直截的不斉合成法の確立と、得られた光学活性デヒドロヘリセンの物性解析を目的に研究を遂行した。結果、ヒドロキシカルバゾール誘導体と 2-ナフトール類との酸化電位差を活用する電解ヘテロカップリングにルイス酸である $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を添加することで酸化的ヘテロカップリング/脱水環化/分子内 C-C 結合形成反応が連続的に進行し一挙にデヒドロヘリセンが高収率(最高 86%)にて生成することを見出した。本電解ドミノ酸化の反応機構を解明し、デヒドロヘリセンの光学純度が酸化的ヘテロカップリング反応工程にて決定されることに着目し、光学活性バナジウム触媒による不斉酸化的ヘテロカップリング反応にて得られるジオールを、$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 存在下電解酸化するハイブリッド不斉合成法を確立し、デヒドロヘリセンのセミグラムスケール不斉合成を達成した。見出した電解合成法は、様々な置換基を有するカルバゾール誘導体、及び 2-ナフトール類を反応基質に適用可能であり、本手法によりデヒドロヘリセン二量体や、新奇構造を有する様々な多環式複素環化合物の合成にも成功した。</p> <p>得られたデヒドロヘリセンのラセミ化実験から、デヒドロヘリセンは類似構造を有する[7]ヘリセンよりも安定なヘリシティー(ラセミ化障壁: $\Delta G^\ddagger > 140 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $t_{1/2} > \text{ca. } 1.6 \times 10^4 \text{ years at } 25^\circ\text{C}$)を有することを証明した。合成したデヒドロヘリセンの中には高い強い円偏光発光特性 ($g_{lum} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ at } 433 \text{ nm}$)を示す化合物もみられ、光学活性光素子への応用が期待される。より高い円偏光発光特性を示す分子を DFT 計算から理論的に予測し、その合成法も確立している。</p> <p>よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。</p> | | | |