

ひずみ分子を利用する多環芳香族炭化水素の合成法開発
及び連続アズレン環を持つキラルナノグラフェンの創製

2020

小川 直希

目次

第一章 序論.....	1
第一節 多環芳香族炭化水素 (PAH) の構造と物性.....	1
第二節 PAH の合成法.....	2
第三節 本論文の概要.....	4
第二章 π 拡張フルオランテンの合成.....	7
第一節 フルオランテンについての背景.....	7
第二節 フルオランテンを与える新規反応の発見と反応条件の検討.....	8
第三節 オキサプロペラン 2 の生成機構に関する考察.....	9
第四節 カルボプロペラン 11 の生成機構に関する考察.....	11
第五節 カルボプロペランからフルオランテンが得られる反応機構の考察.....	12
第六節 基質一般性の検討.....	13
第七節 生成物のハロクロミズム及び化学変換による光学特性の変化.....	14
第八節 要約.....	16
第三章 トリベンゾカルバゾールの合成.....	17
第一節 研究の背景.....	17
第二節 アザプロペランを得る反応条件の検討.....	18
第三節 アザプロペランの逆[2 + 2]環化付加反応の検討.....	19
第四節 基質一般性の検討.....	20
第五節 トリベンゾカルバゾールの結晶構造の評価.....	21
第六節 トリベンゾカルバゾールの光学特性の評価.....	22
第七節 要約.....	24
第四章 スピロ環式 PAH の合成.....	25
第一章 研究の背景.....	25
第二節 基質の合成.....	27
第三節 スピロ環化の反応条件最適化.....	28
第四節 適応範囲の検討.....	30
第五節 計算化学による反応機構の検証.....	30
第六節 不斉転写による光学活性スピロ化合物の合成.....	31

第七節 生成物の化学変換	32
第八節 要約	34
第五章 連続アズレン環を持つナノグラフェンの合成とその物性	35
第一節 研究の背景	35
第二節 アズレン環構築方法の開発	37
第三節 ナノグラフェンの合成	41
第四節 アズレン含有ナノグラフェンの結晶構造	42
第五節 ナノグラフェンの電子的性質	43
第六節 6-7-7-6 縮環系のキラリティ	45
第七節 アズレン含有ナノグラフェンの自己会合挙動	48
第八節 要約	49
第六章 結論	50
実験項	52
参考文献	96
謝辞	101

略語表

CD	circular dichroism
CV	cyclic voltammetry
DCE	1,2-dichloroethane
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzoquinone
diglyme	diethylene glycol dimethyl ether
DME	1,2-dimethoxyethane
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide
DPV	differential pulse voltammetry
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol
KHMDS	potassium hexamethyldisilazide
KO ^t Bu	potassium <i>tert</i> -butoxide
LED	light-emitting diode
LiHMDS	lithium hexamethyldisilazide
MOM	methoxymethyl
MsOH	methanesulfonic acid
NaHMDS	sodium hexamethyldisilazide
NICS	nucleus-independent chemical shift
Nu	nucleophile
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon
TEMPO	(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
TfOH	trifluoromethanesulfonic acid
THF	tetrahydrofuran
λ_{em}	emission wavelength

第一章 序論

第一節 多環芳香族炭化水素 (PAH) の構造と物性

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) は多数の環から成る縮環系を持つ芳香族化合物である。縮環系を構成する環構造数の下限に明確な定義は無いが、アントラセンやフェナントレン等の 3 環以上のものを PAH と呼ぶことが多い¹。PAH は広い共役系内に非局在化した π 電子に由来する、可視領域での発光特性や固体状態での電気伝導性といった、大多数の有機化合物には見られない性質を持つ。それゆえ、有機半導体素子や蛍光プローブ等の機能性物質に欠かせない化合物群である。芳香環への置換基の導入はもちろんのこと、ヘテロ原子の挿入や非 6 員環構造の導入等の分子構造の改変によって PAH の性質は大きく変化する。PAH の物性にとって重要な π 電子の空間配置やエネルギー準位が、これらの改変によって摂動を受けるためである。

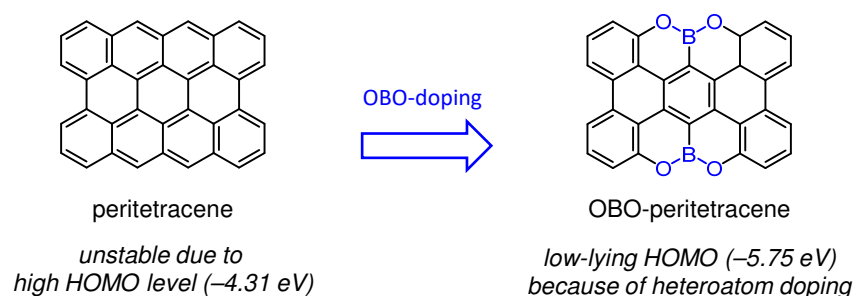


Figure 1. Example of the effect of heteroatom-doping into PAHs.

例えば、2 つのテトラセンユニットがペリ位同士で縮環した PAH であるペリテトラセンは HOMO のエネルギーレベルが非常に高く不安定である。一方で、構造の一部をヘテロ原子で置き換えると (OBO-ペリテトラセン)、その HOMO レベルは劇的に低下し、高い安定性を達成できる² (Figure 1)。組成が同じであっても、非六員環構造を持つか否か、すなわち交互炭化水素か非交互炭化水素かでその性質は異なる。ナフタレンとアズレンは共に 10π 芳香族炭化水素だが、前者は 6-6 縮環系を持つ交互炭化水素であり、後者は 5-7 縮環系を持つ非交互炭化水素である。この縮環様式の違いのために、後者の励起エネルギーは前者よりも遥かに小さく、可視光領域に吸収帯を持つ。ナフタレンでは HOMO と LUMO の軌道係数はいずれの炭素原子上でも全く同じだが、アズレンの HOMO の軌道係数は 5 員環部分で大きく、LUMO のそれは逆に 7 員環部分で大きいため、1 電子励起に伴う静電反発が小さいためと説明される³。このような、被占軌道と空軌道が空間上で非対称な分布を持つ特性は他の非交互炭化水素にも共通なため、

一般的に奇数員環の導入によって光学特性の変化を期待することができる。非6員環構造の導入では、3次元構造が変化することも特筆すべき点である。6員環構造のみから成る[6]サーキュレン（コロネン）は平面構造を有するが、5員環を導入した[5]サーキュレン⁴（コラニユレン）はお椀状に曲がった三次元構造を有する（Figures 2a and 2b）。導入する奇数員環の環員数によって生じる曲面の形は大きく変わり、[7]サーキュレンのように7員環を導入した場合には、5員環の場合と異なり鞍状構造をとるように湾曲する⁵（Figure 2c）。

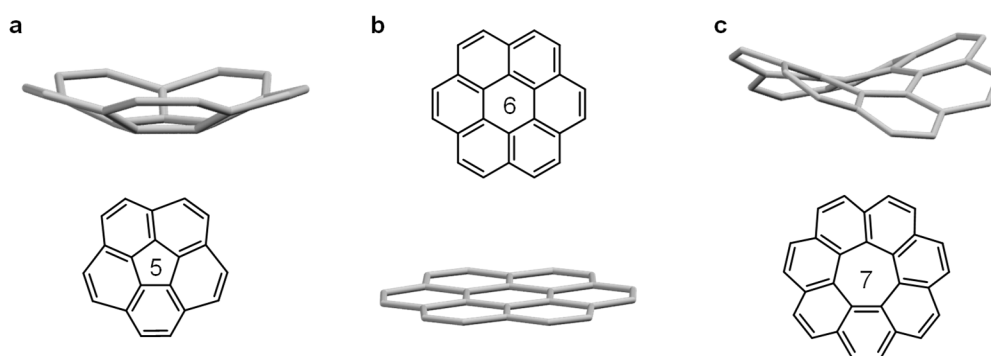


Figure 2. Crystal structures of (a) [5]circulene,⁴ (b) [6]circulene, and (c) [7]circulene.⁵

以上のような構造と性質の密接な関係から考えると、望みの性質を有する PAH を設計するには両者の対応を知ることが重要であると言えよう。このような観点から、新奇な構造を有する PAH を考案・合成し、その性質に関する情報を蓄積する研究が活発に行われている。

第二節 PAH の合成法

PAH を対象とした実験化学的な研究を行うにあたっては、目的の PAH を準備する合成手法の存在が必須である。最も古典的かつ広汎に使用される方法は、強酸と酸化剤を用いて芳香環上の $C_{sp^2}-H$ 結合同士をカップリングする、Scholl 反応である^{6,7}（Figure 3）。近年の例では、Lewis 酸触媒を用いるアルキンの環化異性化反応⁸⁻¹¹や遷移金属触媒を用いた $C-H$ 結合の活性化¹²⁻¹⁴、金属表面での脱水素環化反応^{15,16}等が開発されている。これらの手法は様々な PAH の合成に応用される優れた手法であって、PAH の研究を支えているが、当然ながら欠点と無縁ではない。例えば、Scholl 反応はその強酸性条件ゆえ、生じるカルボカチオンの転位によって望まない骨格を持つ PAH が生じることは珍しくない。また、 $C-H$ 結合の活性化では位置選択性が問題になり得る。したがって、これらの手法と相補的な、新しいアプローチに基づいた合成法の開発が常に求めら

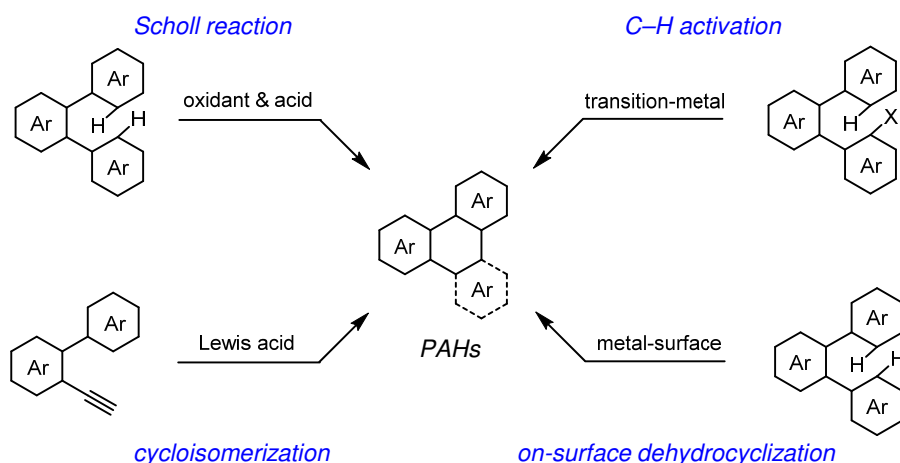


Figure 3. Representative synthetic method for PAHs.

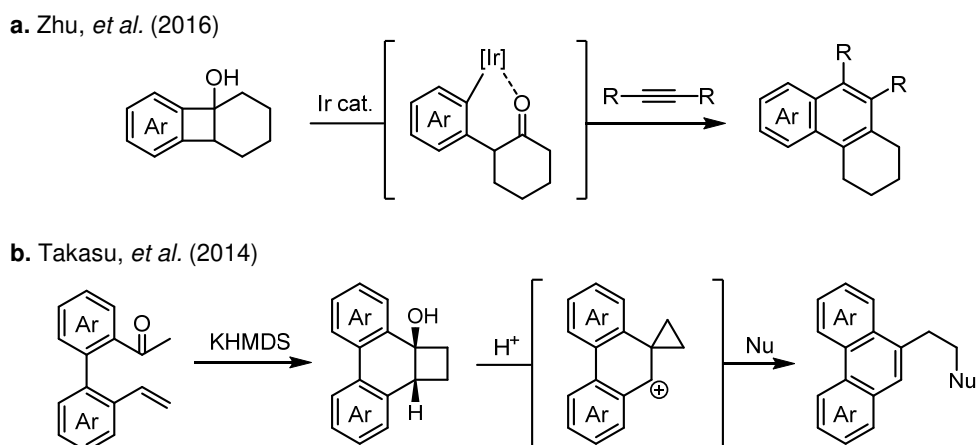


Figure 4. Examples of the method to prepare PAHs via C–C bond cleavages of small rings.

れていると言えよう。

決して主流では無いものの、PAHへのアプローチの1つとして3員環化合物¹⁷⁻²¹や4員環化合物²²⁻²⁶といった、歪んだ分子を用いる手法も研究されている。これらの例では、C–C単結合の開裂が容易であるという小員環構造の特性を利用している。すなわち、遷移金属触媒や酸・塩基等の適切な活性化剤を作用させることで小員環構造を破壊し、続く転位反応や不飽和結合との反応を利用して芳香環を構築できる。例えばZhuらの報告では、Ir触媒によってベンゾシクロブタノールの開環反応が進行し、生じるメタラサイクルのアルキンへの挿入反応を利用することによってPAHを得ている²³(Figure 4a)。筆者の所属研究グループも、4員環化合物を利用するPAHの合成法を報告した²⁷(Figure 4b)。本手法では、出発物に対してカリウムヘキサメチルジシラジド(KHMDS)を作用させることで誘起される、エノラートとオレフィンの[2+2]環化付加反応により

縮環シクロブタノールを得た後、酸触媒によってその 4 員環構造の開裂と転位反応を誘起し、フェナントレンが生成する。

第三節 本論文の概要

筆者は、歪んだ分子を利用するという戦略に基づいた PAH の新規合成法の開発に取り組んだ。特に、ヘテロプロペラン構造を持つ化合物が、適切な反応条件を設定することにより歪みの解放を含む反応を引き起こし、非交互炭化水素や複素芳香族化合物、スピロ環式 PAH へと変換可能であることを示した (Figure 5)。また、このヘテロプロペラン化合物から多段階の化学変換を経ることにより、連続アズレン環構造を有するナノグラフェンの合成を行い、その性質の解明に取り組んだ。

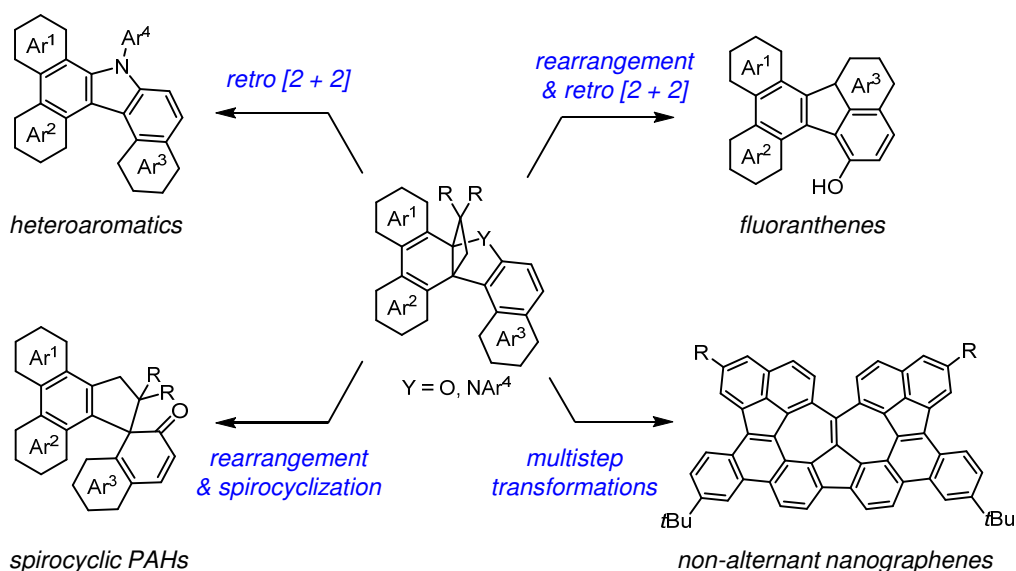


Figure 5. Outline of the presenting thesis.

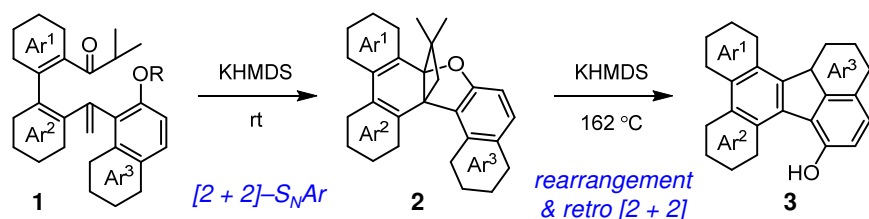


Figure 6. New synthetic method for fluoranthenes **3** via a KHMDS-promoted domino reaction.

第二章では π 拡張フルオランテン **3** の新規合成法について述べる²⁸ (Figure 6)。本合成法では、ビアリール化合物 **1** を KHMDS で処理することで、オキサプロペラン構造を持つ化合物 **2** が中間体として生じ、**2** の転位反応とプロペラン構造の開裂によってフルオランテンが得られる。実験及び計算化学的検討によって、**2** は連続的[2 + 2]環化

付加-S_NAr 反応によって生じることを明らかにした。続く転位反応は KHMDS による 1 電子還元によって誘起されるラジカル反応であることを示した。

第三章では、第二章で述べる[2 + 2]-S_NAr 反応をトリベンゾカルバゾール **6** の合成法開発へ拡張した²⁹ (Figure 7)。エナミン **4** から発生するアザエノラートをを用いた[2 + 2]-S_NAr 反応によってアザプロペラン **5** が得られることを見出し、**5** の逆[2 + 2]環化付加反応を利用することで合成方法の乏しいトリベンゾカルバゾールを得ることができた。合成品の構造及び光学特性についても述べる。

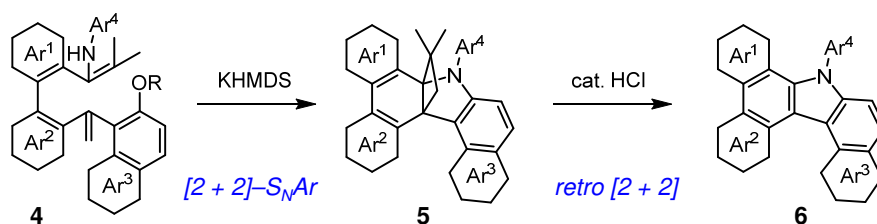


Figure 7. Preparations of azapropellane **5** via a [2 + 2]-S_NAr reaction and its transformation into tribenzocarbazole **6**.

第四章ではオキサプロペラン **2** を用いた、スピロ環構造を有する PAH **7** の合成法開発について述べる³⁰ (Figure 8)。**2** を酸で処理することで誘起される開環反応と、続く転位及び脱芳香族化を伴う環化反応によって、スピロ環式 PAH を収率よく得ることができる。本手法では、出発物の不斉炭素が持つ不斉情報が中間体の軸不斉へと転写され、再び生成物の不斉炭素へと転写されることによって、光学活性な出発物から光学活性スピロ化合物が得られる。

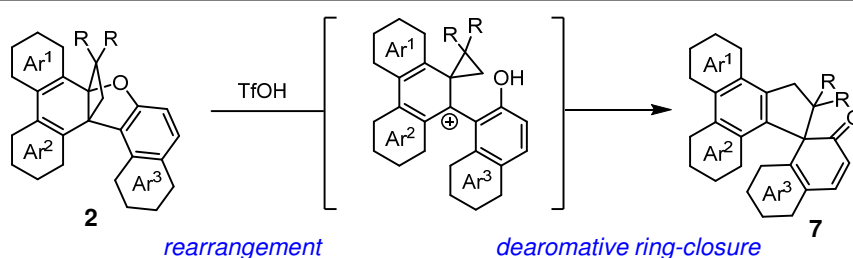


Figure 8. Acid-promoted rearrangement of oxapropellane to form spirocyclic PAH **7**.

第五章では連続するアズレン環構造を有するナノグラフェン **8** の合成及びその物性について述べる³¹ (Figure 9)。**8** の特徴的な縮環アズレン構造を、新たに開発した光環化反応によって構築し、続く共役系の拡張によって標的化合物を得ることができた。合成品が連続アズレン環構造に由来するキラルなエッジ構造に代表される、興味深い性質を示すことを明らかにした。

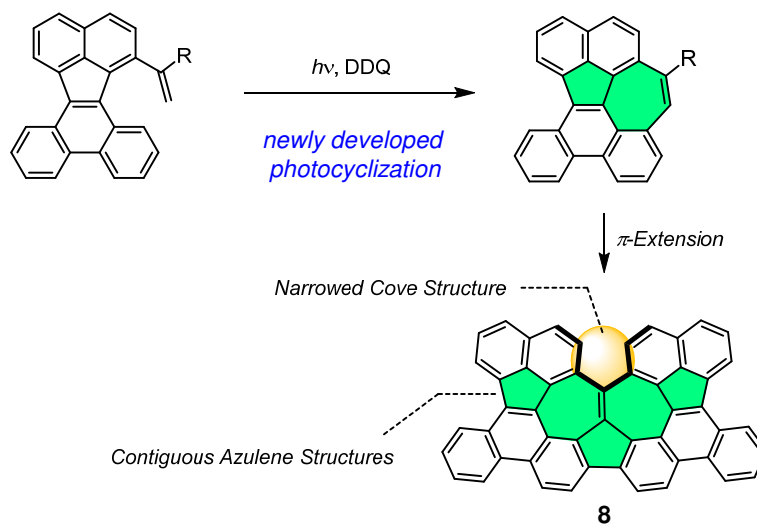


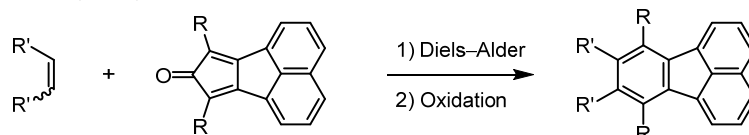
Figure 9. Synthesis of helical nanographenes embedded with contiguous azulene units.

第二章 π 拡張フルオランテンの合成

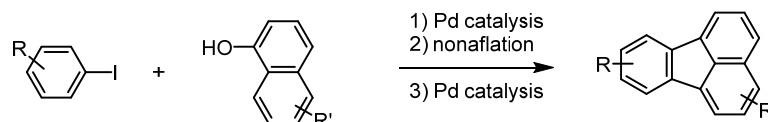
第一節 フルオランテンについての背景

フルオランテンはナフタレン環とベンゼン環が 5 員環を介して縮環した PAH である (Figure 10)。大きなストークスシフトや酸素による蛍光消光が起こりにくいという特徴を持っており³²、その誘導体は発光性ナノワイヤー³³、有機 LED³⁴、有機電界効果トランジスタ (OFET)³⁵ 等に用いられている。合成法に関する研究も古くから行われてきた。Allen らは 1952 年にシクロペンタジエノン誘導体とアルケンの Diels–Alder 反応及び KMnO_4 による酸化によってフルオランテンが得られることを報告した³⁶ (Figure 10a)。本手法は特に Diels–Alder 反応の段階で位置異性体が生じない系において優れた手法である。近年では遷移金属触媒を用いる合成法の開発も報告されている。例えば、眞鍋らは 2016 年に Pd 触媒による C–H 結合の修飾を用いる手法を報告した³⁷ (Figure 10b)。柴田らは 2020 年に、キラル Rh 錯体を用いた π 拡張・軸不斉フルオランテン誘導体の立体選択的合成法を開発し、生成物が円偏光発光 (CPL) 特性を有することを報告した³⁸ (Figure 10c)。これら優れた合成方法が存在する一方で、共役系の拡張したもののや、ナフタレン環部及びベンゼン環部に非対称に置換基が導入されたものの合成方法は未だ限定的である点も無視できない。新規手法の開発によってフルオランテン合成法の選択肢を広げることは、有意義な研究課題であると言えるだろう。

a. Allen, *et al.* (1952)



b. Manabe, *et al.* (2016)



c. Shibata, *et al.* (2020)

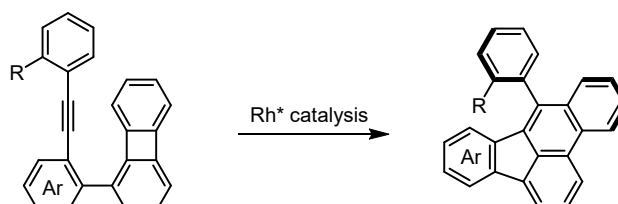


Figure 10. Examples for the methods to prepare fluoranthens.

第二節 フルオランテンを与える新規反応の発見と反応条件の検討

筆者の所属研究室は、強塩基を用いたエノラートとオレフィンの[2 + 2]環化付加反応によって縮環シクロブタノールを得る手法を報告した²⁷。出発物 **9** と KHMDS から生じるエノラート **10** が二重結合に付加し、生じるベンジルアニオンがカルボニル基へ求核付加することで4員環構造が構築されと考えられている (Figure 11)。筆者はこの手法のさらなる発展に向けた検討途中において、 π 拡張フルオランテンを与える新規反応を見出した。化合物 **1a** を5当量の KHMDS で処理し、ジエチレングリコールジメチルエーテル (diglyme, bp 162 °C) 中で24時間加熱還流すると、予期したシクロブタノール **12a** ではなく、フルオランテン **3a** が69%収率で得られた (Figure 12)。予期せぬ反応であったものの、 π 拡張フルオランテンを得る新規反応であり、またその反応機構にも興味をもたれることから、本反応について詳細な検討をおこなった。

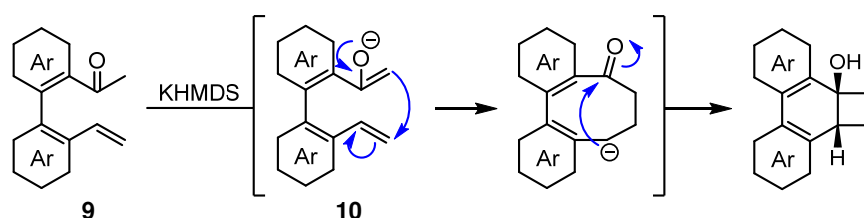


Figure 11. Proposed mechanism of the KHMDS-promoted [2 + 2]-cycloaddition.

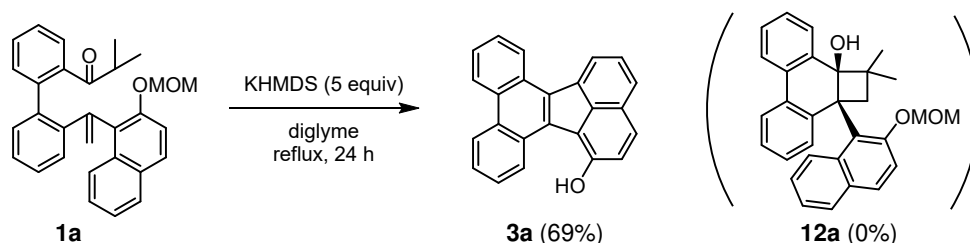
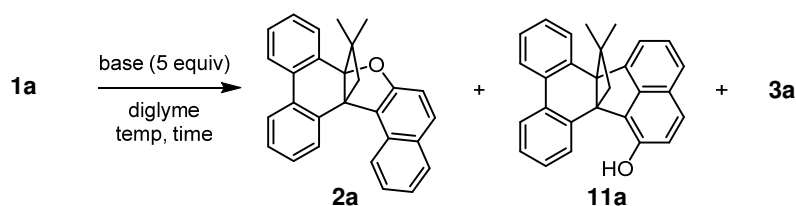


Figure 12. Unexpected generation of fluoranthene **3a**.

化合物 **3a** を生じるには、**1a** から複数の結合形成及び切断が起きる必要があるから、反応を途中で停止して中間体を単離できれば、反応経路に関する情報が得られると考えた。本反応を室温下30分で停止すると、オキサプロペラン構造を持つ化合物 **2a** のみが高収率で生成した (Figure 13, entry 1)。10分間の加熱還流では、**2a** に加えて化合物 **11a** もわずかに生成した (entry 2)。同条件下、反応時間を1時間まで延長すると **11a** が主生成物として得られた (entry 3)。なお、単離した化合物 **2a** は1.5当量の KHMDS を用いて3時間の加熱還流を行うことで **11a** へ、**11a** は同条件下、24時間の反応時間で **3a** へと変換された。これらの実験事実から **2a** 及び **11a** は **3a** を与える反応の中間体

であることがわかる。フルオランテン **3a** を得る反応条件において、用いる塩基の当量を 3 当量まで減じても収率の低下は見られなかった (entry 4)。塩基の対カチオンの選択は重要で、diglyme 中で加熱還流を行う際に LiHMDS や NaHMDS を用いると化合物 **2a** のみが生成し、**11a** 及び **3a** は全く生成しなかった (entries 5 and 6)。また、KOtBu を用いた際には化合物 **3a** の収率が低下した (entry 7)。なお、化合物 **2a**, **3a** 及び **11a** の構造は各種分光法及び X 線結晶構造解析によって決定した (Figure 14)。



entry ^a	base	temp (°C)	time (h)	% yield		
				2a	11a	3a
1	KHMDS	rt	0.50	79	0	0
2	KHMDS	reflux	0.17	74	11	0
3	KHMDS	reflux	1.0	34	46	trace
4	KHMDS ^b	reflux	24	0	0	69
5	LiHMDS	reflux	24	94	0	0
6	NaHMDS	reflux	24	75	0	0
7	KOtBu	reflux	24	23	0	36

Figure 13. Investigations on reaction conditions. ^a**1a** (0.050 mmol), base (5.0 equiv) and diglyme (2.0 mL) were used. ^b3.0 Equiv of KHMDS were used.

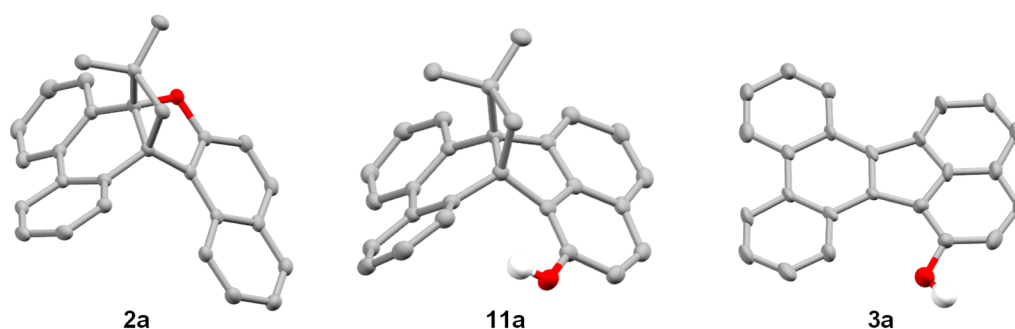


Figure 14. Crystal structures of compounds **2a**, **11a**, and **3a**. Hydrogen atoms on carbons are omitted for clarity.

第三節 オキサプロペラン **2** の生成機構に関する考察

オキサプロペラン **2a** と当初予期した生成物であるシクロブタノール **12a** の構造類似性から、**1a** の [2 + 2] 環化付加で生じるシクロブタノールが反応中間体であると予想し

た。**1a** を用いた場合には反応を早期に停止したり、低温で反応を行なったりしても中間体を検出することはできなかった。一方で、出発物 **1a** のナフタレン環をベンゼン環へと置き換えた **1b** は、KHMDS で処理し室温で反応を行うと、想定中間体であるシクロブタノール **12b** を 95%収率で与えた (Figure 15)。生じた **12b** は、再び KHMDS で処理し反応温度を 80 °C まで上げることにより、オキサプロペラン **2b** へと変換された。このことから、ナフタレン環を持つ基質 **1a** からオキサプロペラン **2a** が生じる場合も、同様にシクロブタノールを経由するものと考えるのが妥当であろう。この時中間体を単離できなかったのは、2 段階目の反応が 1 段階目の反応よりも速いためと解釈できる。

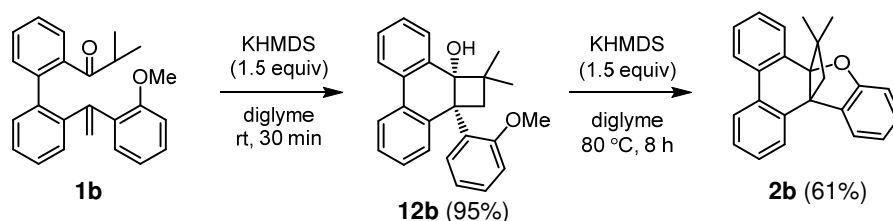


Figure 15. Formation of cyclobutanol **12b** and its conversion into oxapropellane **2b**.

シクロブタノールからオキサプロペランが生じる反応は、形式的には芳香族求核置換反応 (S_NAr 反応) である。第三級アルコキシドがナフタレン環に求核付加して Meisenheimer 型の間体が生成した後、MOMO 基が脱離する反応機構が考えられる。求核置換反応がおきる芳香環がベンゼン環である場合 (**12b**) に、ナフタレン環の場合 (**12a**) よりも反応性が低いことは、他の S_NAr 反応における反応性と一致する³⁹。古典的な S_NAr 反応ではニトロ基やカルボニル基のような電子求引基を有する芳香環が用いられる場合が多いが、近年これらの置換基は必須ではないことが報告されている⁴⁰。密度汎関数法 (DFT) を用いた本反応経路の理論計算によれば、シクロブタノール **12c** からナフタレン環への求核付加反応によって Meisenheimer 型の間体 **13** を生じる段階の活性化自由エネルギーは 15.0 kcal/mol であり、室温で進行する反応として妥当な値である (Figure 16)。続く脱離基の脱離は 1.7 kcal/mol の活性化障壁で極めて速やかに進行することが示唆された。中間体 **13** が原系よりも大きく不安定化されており、脱離反応の活性化障壁が極めて低いのは、典型的な S_NAr 反応系と異なり電子求引基による中間体の安定化が働かないためであろう⁴¹。ナフタレン環をベンゼン環に置き換えた場合、すなわち **12b** から **2b** への変換について同様の計算を行うと、第一段階の反応の活性化障壁は著しく増加し ($\Delta G^\ddagger = 21.9$ kcal/mol)、実験結果を良く再現した。以上の検討結果から、化合物 **2a** は化合物 **1a** の [2 + 2] 環化付加によって生じるシクロブタノール

12a から、 S_NAr 反応によって生じるものと結論づけた。本反応のように、 S_NAr 反応によってオキサプロペラン骨格を構築する手法は過去に例を見ないが、上述の実験的、理論的検討から妥当な反応機構であると考えられる。

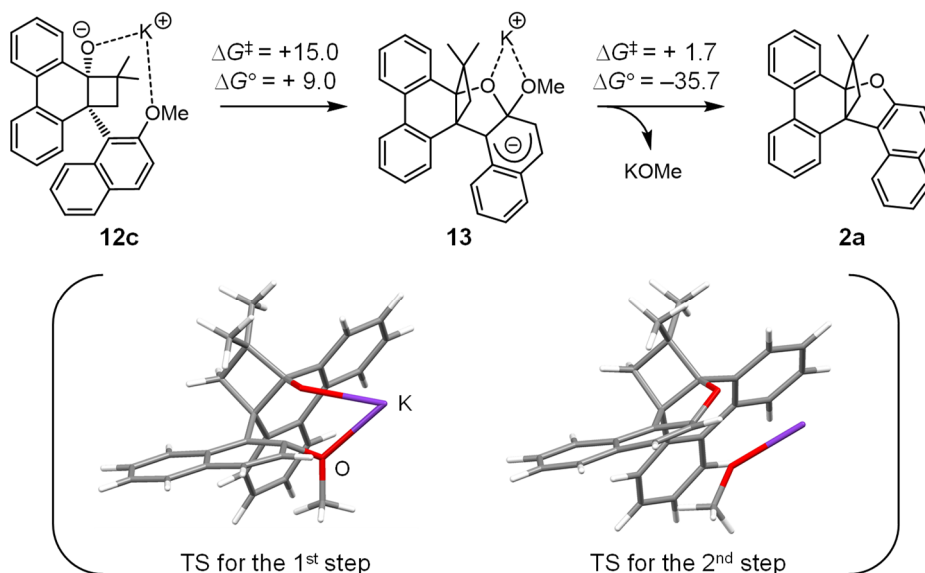
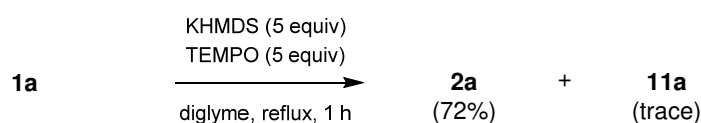


Figure 16. DFT calculations on the S_NAr reaction of cyclobutoxide **12c** to generate **2a**. Calculations were conducted at the CPCM(DMF)/B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ(K) level of theory. Relative Gibbs free energies (kcal/mol) are given.

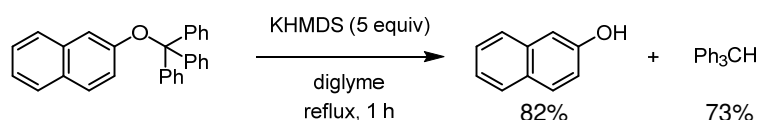
第四節 カルボプロペラン **11** の生成機構に関する考察

化合物 **2a** からカルボプロペラン **11a** を生成する反応機構を考えるにあたって、化合物 **2a** には KHMDS の共役酸よりも酸性度の高いであろうプロトンが存在しないことに注目し、本反応では KHMDS に Brønsted 塩基以外の役割がある可能性を検討した。近年有機強塩基がアレーンに対して 1 電子供与剤として働き、対応するアニオンラジカルを発生することが報告されている⁴²⁻⁴⁴。ラジカル阻害剤である TEMPO 存在化で反応を行うと **2a** から **11a** への変換が阻害されたことから、本反応においても KHMDS が 1 電子供与剤として働き、ラジカル種を生じるものと考えられる (Figure 17a)。先に LiHMDS や NaHMDS を用いた際に **11a** が生じなかったのは (Figure 13, entries 5 and 6)、これらの塩基において窒素原子と Li や Na との結合が、K とのそれよりも強く、したがって還元能が低いと解釈できる⁴⁴。また、トリチル基で保護されたナフトールを KHMDS で処理すると、還元的な C–O 結合の開裂がおり、ナフトールとトリフェニルメタンが生じた (Figure 17b)。この現象を、アルカリ金属を還元剤として用いるアリールアルキルエーテルの還元的脱アルキル化反応⁴⁵とのアナロジーで考えたとき、

a. Radical quenching experiment



b. KHMDS-promoted reductive C–O bond cleavage



c. Reductive dealkylation of anisole (*ref.* 45)

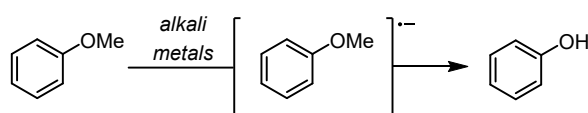


Figure 17. Mechanistic investigations on the formation of carbopropellane **11a**.

ちょうど還元剤が KHMDS へと置き換わったものとして理解できる (Figure 17c)。

以上の検討から、**11a** の生成機構を以下のように提唱する (Figure 18)。まず KHMDS から出発物 **2a** への 1 電子移動により、アニオンラジカル **2a^{•-}** が生じる。このアニオンラジカルは、トリチル保護ナフトールの脱アルキル化反応と同様に C–O 結合が開裂して、炭素ラジカルとフェノキシドを与える。生じた炭素ラジカルが分子内のナフタレン環に付加した後、脱プロトン化と酸化によって化合物 **11a** を与える。KHMDS が 1 電子供与剤として働く反応例は筆者の知る限り本反応が初めての報告となるが、前述の根拠から、ここに提唱する反応機構は妥当なものと考えている。

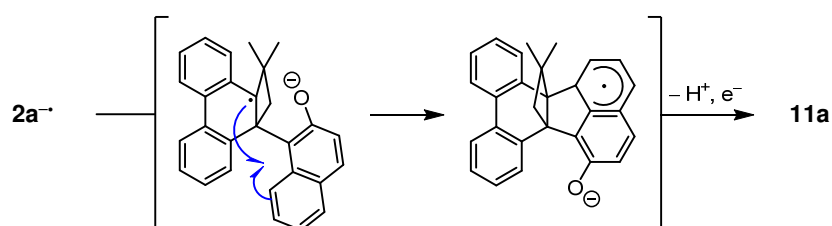


Figure 18. Proposed mechanism for the generation of **11a**.

第五節 カルボプロペランからフルオランテンが得られる反応機構の考察

カルボプロペラン **11a** からフルオランテン **3a** への変換は、形式的には逆[2 + 2]環化付加によるものと捉えられる。この変換は遮光下でも進行するため、光によって誘起される協奏的逆[2 + 2]環化付加の可能性は排除できる。協奏的な[2 + 2]環化付加反応は熱的条件においては対称禁制な反応だから、**3a** を生じる逆[2 + 2]環化付加反応は多段階

の反応である可能性が高い。すなわち、4員環を構成する C–C 結合が加熱によって均等開裂してビラジカル中間体を生じ、続くイソブテンの脱離によって化合物 **3a** が生じる (Figure 19)。計算化学的検討によれば、カルボプロペランのカリウム塩 **14** における一段回目の活性化エネルギーは、30.3 kcal/mol と C–C 結合の均等開裂を含む反応としては小さく、160 °C 程度の温度で進行する実験結果と矛盾しない。これは生じる 2 つの炭素ラジカルが共に比較的安定な第三級ラジカルであって、かつ一方は 2 つの芳香環へ非局在化できるためであろう。生じる中間体 **15** は非常に短寿命の化学種であり、極めて速やかにイソブテンを放出し、フルオランテンのカリウム塩 **16** を与える。この反応はラジカル捕捉剤 (TEMPO) の影響を受けなかったが、中間体がこのように極めて単寿命であって、分子間プロセスでこれを捕捉することが困難なためであろう。

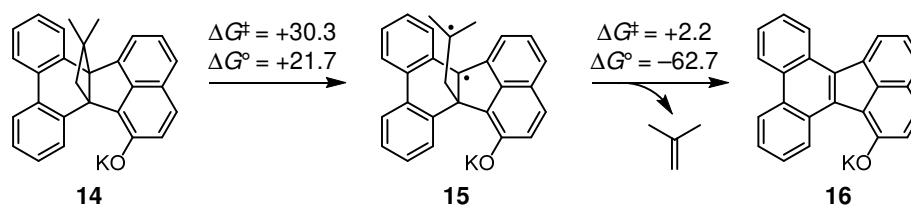


Figure 19. DFT calculations on the stepwise retro [2 + 2]-cycloaddition of carbopropellane. Calculations were conducted at the CPCM(THF)/UB3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ(K) level of theory. Relative Gibbs free energies (kcal/mol) are given.

第六節 基質一般性の検討

ビアリール化合物 **1** からフルオランテン **3** を得る反応について、その一般性を検討した。本反応は電子供与性置換基を有する基質や、複素環を有するもの、共役系の更に拡張した基質でも進行し、対応するフルオランテンが得られた (Figure 20)。なお、過去に塩基からの 1 電子移動を促進することが報告された添加剤 (*cis*-1,2-cyclohexanediol) が本反応系でも若干の収率向上につながっている⁴⁶。また、出発物のヒドロキシ基の保護基は MOM 基だけではなく、Me 基も用いることができた。出発物の 3 つの芳香環 (Figure 6, Ar¹, Ar² and Ar³) 上の置換基や縮環様式を変更しても、対応するフルオランテンの位置異性体は生じないから、本反応は特に非対称な標的の合成に適しているといえる。この点は、第五章のようにフルオランテンを合成素子として用いる際に重要となる。反応後に Ar¹ と Ar² が新たに生じるベンゼン環によって共役するから、共役系の拡張したフルオランテンの合成が比較的容易である点も本手法の特徴である。

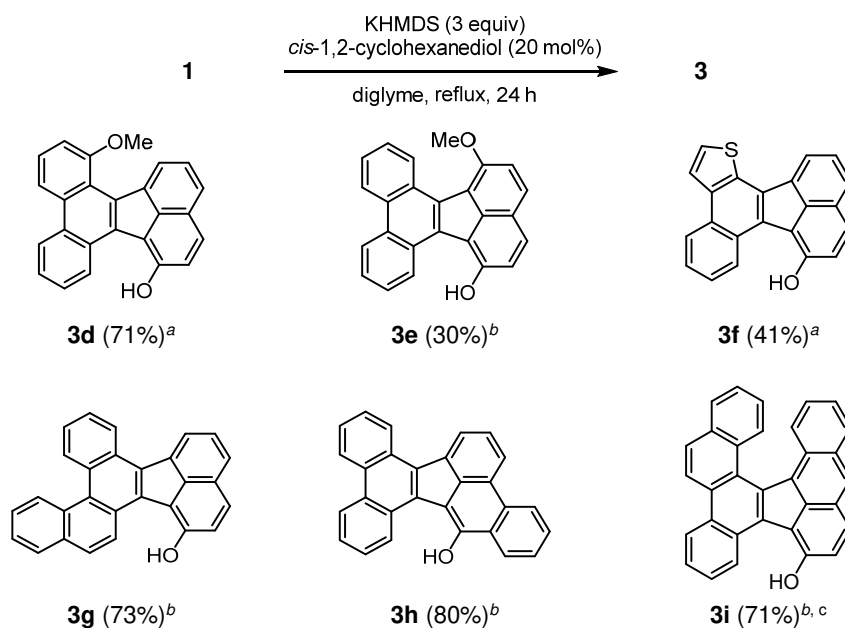


Figure 20. Scope of the reaction. ^aR = MOM. ^bR = Me. ^cReaction time was 36 h.

第七節 生成物のハロクロミズム及び化学変換による光学特性の変化

本反応の最終生成物 **3a** はハロクロミズム特性、すなわち紫外可視吸収スペクトルの pH 依存性を示した (Figure 21)。**3a** の DMSO 溶液は、中性では 500 nm 付近の吸収強度は弱いですが、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) を加えて塩基性とすることにより、吸収強度が大きく増大する。塩酸を加えて酸性にすると、逆に吸収強度は減弱した。ヒドロキシ基が脱プロトン化されることで生じるアニオン種が 500 nm に強い吸収を持つ一方で、中性の状態ではこの領域での吸収が弱いためと考えられる。

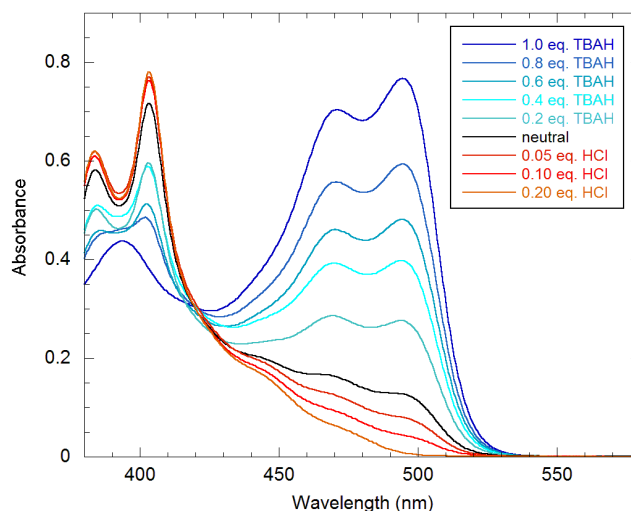


Figure 21. UV-vis absorption spectra of **3a** in DMSO (5.0×10^{-5} M). Indicated amounts of TBAH or HCl were added.

3a はまた、黄緑色 ($\lambda_{em} = 533 \text{ nm}$) の発光を示した。本反応では生成物のナフタレン環部分 (9 位) に必ずヒドロキシ基が導入されるから、このヒドロキシ基を利用して発光波長を微調整できれば、合成上の 1 つの利点となり得る。生成物の骨格である、dibenzo[*j*,*l*]fluoranthene (**17**) のフロンティア軌道の計算結果を Figure 22 に示す。これによれば、**17** のフロンティア軌道の分布は非対称であって、HOMO は比較的フェナントレン環部分に分布している一方で、LUMO はナフタレン環部分からの寄与が大きい。特に 9 位において、HOMO と LUMO の軌道係数の差が著しい。したがって、9 位のヒドロキシ基の化学変換によって、HOMO のエネルギー準位にあまり影響を与えずに LUMO のエネルギー準位を変化させることができ、化合物の発光波長が調節可能と期待できる。

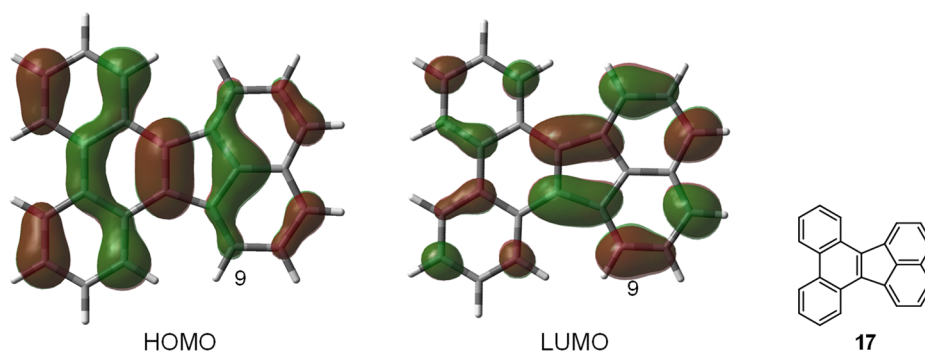


Figure 22. Pictures of the frontier molecular orbitals of dibenzo[*j*,*l*]fluoranthene (**17**). Calculations were carried out at the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

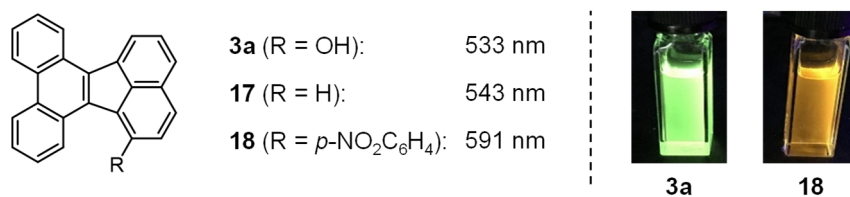


Figure 23. Fluorescence wavelengths of compounds **3a**, **17**, and **18** (left) in dioxane ($5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$), and pictures of fluorescence (right).

化合物 **3a** のヒドロキシ基をトリフルリル化し、遷移金属触媒を用いることで電子供与基であるヒドロキシ基を除去または電子求引基へと変換することができ、それぞれ **17** または **18** へと導けた (Figure 23, left)。ヒドロキシ基を除去することによって発光波長は 543 nm へと長波長シフトし、電子求引基を導入した場合はさらに 591 nm まで長波長シフトした。**3a** と **18** では発光波長に 60 nm 程度の違いがあり、肉眼でも色の変化を確認できた (Figure 23, right)。当初期待したように、電子求引基の導入によって LUMO のエネルギー準位が低下する一方、HOMO のエネルギー準位はそれほど変化し

ないため HOMO-LUMO ギャップが低下し、発光波長が長波長シフトしたと解釈できる。

第八節 要約

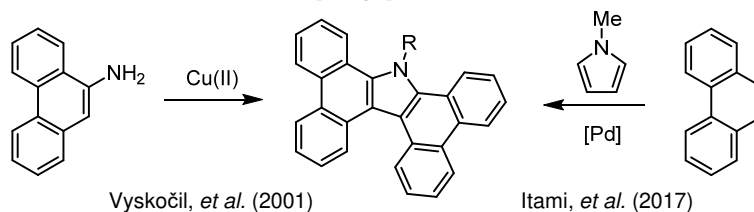
本章では、筆者の見出した π 拡張フルオランテンの新たな合成法について述べた。本反応は (1) シクロブタノールの S_NAr 反応、(2) 強塩基からの 1 電子移動によって誘起される転位反応、(3) 歪んだ 4 員環プロペラン構造の開裂、を含む連続反応であることを実験及び計算化学的検討によって明らかにした。本手法では、縮環様式や置換基の位置をコントロールした π 拡張フルオランテンを得ることが可能である。生成物に必然的に導入されるヒドロキシ基は後の化学変換に有用であって、誘導化によってその光学特性を改変できることを示した。

第三章 トリベンゾカルバゾールの合成

第一節 研究の背景

カルバゾール環は生理活性を有する様々な天然物や医薬品化合物に見られる重要な構造である⁴⁷。カルバゾールは材料科学の分野でも重要な化合物であって、有機 LED (OLED)⁴⁸⁻⁵² や有機電界効果トランジスタ⁵³、太陽電池⁵⁴等の作成において有用であることが報告されている。特に後者の観点では、共役系の拡張によって電子的性質を変化させることが可能だから⁵⁵、ベンゾ縮環カルバゾールの合成法の開発が1つの研究分野として発展してきた。モノあるいはジベンゾカルバゾールについては、多くの優れた合成法が存在するものの、トリベンゾまたはテトラベンゾカルバゾールについては合成法の選択肢は未だ多くない。テトラベンゾ[a,c,g,i]カルバゾールはその対称性を生かして、アミノフェナントレンの酸化的二量化⁵⁶や、ピロールの π 拡張反応⁵⁷によって合成できる (Figure 24a)。一方でトリベンゾカルバゾールは、おそらく非対称な構造を有するため、筆者が本研究の成果を発表した時点で合成方法は1種類しか報告されていなかった。過去の報告において、ニトロアレーンの還元的環化反応を利用することで種々のトリベンゾカルバゾールを合成し、これらが OLED に利用可能であることが示されたが、環化には非常に過酷な条件を必要とした⁵⁸ (Figure 24b)。以上の背景から、トリベンゾカルバゾールの新しい合成法を提供することは、重要な研究課題であるといえる。

a. Synthetic method for tetrabenzo[a,c,g,i]carbazole



b. Reported method for the preparation of tribenzocarbazole (Yongbum, *et al.* 2017)

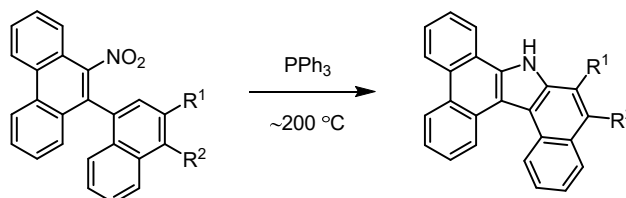


Figure 24. Literature examples for the preparations of tri- and tetrabenzocarbaoles.

筆者は第一章において、オキサプロペランを得る新規反応を見出し、この変換が連続的な [2 + 2]-S_NAr 反応によって進行することを明らかにした。この知見を元に、トリ

ベンゾカルバゾールの新しい合成法を考案した。前述の[2 + 2]-S_NAr 反応において、生成物（オキサプロペラン）の酸素原子は出発物 **1** のカルボニル基に由来するから、イミン **4** から同様の変換が進行すれば、生成物としてアザプロペラン **5** が得られるはずである（Figure 25）。**5** から逆 [2 + 2]環化付加によってプロペラン構造を開裂させることができれば、トリベンゾカルバゾール **6** が得られるものと期待した。本反応はアザエノラートの活性化されていない二重結合への付加に端を発する反応だが、このような反応の報告例は亜鉛アザエノラートを用いる数例に限られている⁵⁹⁻⁶²。そのためカルバゾールの合成法としてのみならず、アザエノラートの新しい変換としても興味深いといえる。

本研究に着手するにあたって、第二章で合成したオキサプロペラン **2a** を用いて逆[2 + 2]環化付加の実現可能性について予備的な検討を行なった。**2a** の場合は、カルボプロペラン **11a** とは異なり、単にジグリム中で加熱還流するだけでは全く反応が進行しなかった。一方で、ラジカルカチオンを経由する逆[2 + 2]環化付加⁶³は円滑に進行し、1電子酸化剤である(4-BrC₆H₄)₃NSbCl₆で処理することにより、対応するフラン誘導体 **19** が好収率で得られた（Figure 26）。

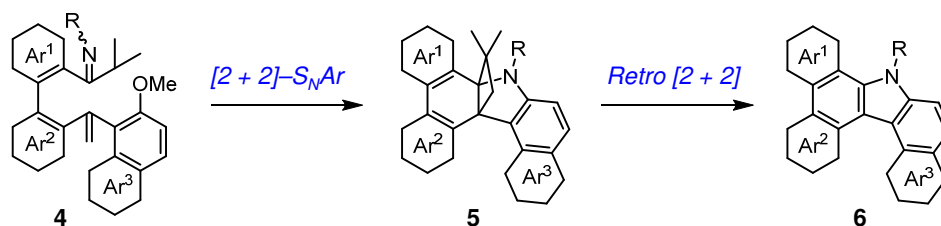


Figure 25. Strategy for the generation of tribenzocarbazole **6** via a retro [2 + 2]-cycloaddition of azapropellane **5**.

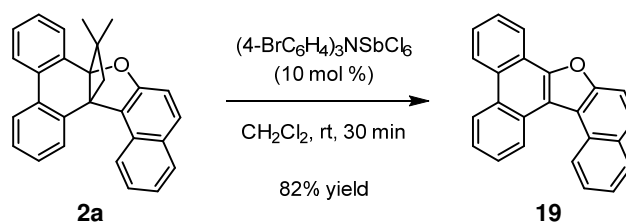


Figure 26. Preliminary observation of the retro [2 + 2]-cycloaddition of oxapropellane **2a**.

第二節 アザプロペランを得る反応条件の検討

一段回目の[2 + 2]環化付加において、アザエノラートは二重結合と反応するに十分な求核性を持ち、かつ一旦求核付加した後に生じるイミンは、カルバニオンの付加によって歪んだ 4 員環構造を発生するに十分な求電子性を持たなければならない。続く S_NAr 反応によってプロペラン構造を生じるには、[2 + 2]環化付加で生じるカリウムアミドの

求核性も必要である。これらの要請から、アザエノラート前駆体の窒素上の置換基の選択は本変換にとって重要であると予想できる。検討を行なった結果、オキシムエーテル **4a** やベンジル基を持つイミン **4b** では系が複雑化し所望の化合物は全く得られないことがわかった (Figure 27, entries 1 and 2)。窒素上にフェニル基を持つ基質 **4c** を用いた場合には、室温下 30 分の反応時間で所望のアザプロペラン **5c** が 40% の収率で得られた (entry 3)。反応温度を室温から 110 °C へと上げる事により、目的物の収率は 85% まで向上した (entries 4 and 5)。なお、出発物 **4c** は合成段階においてエナミン互変異性体が主生成物として得られるため、これを用いている。ただしイミン、エナミン混合物を反応に用いても収率は変化しなかったため、他の基質との反応性の違いは純粹に置換基の違いによるものと考えられる。

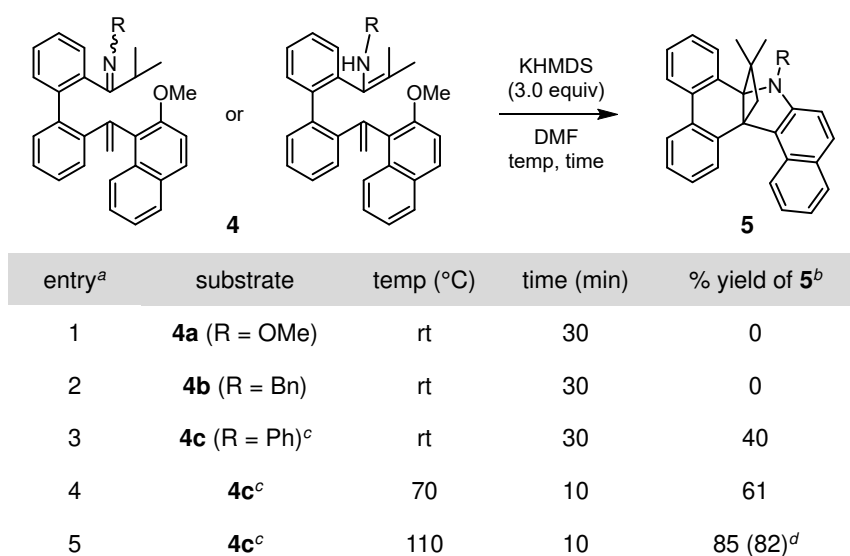


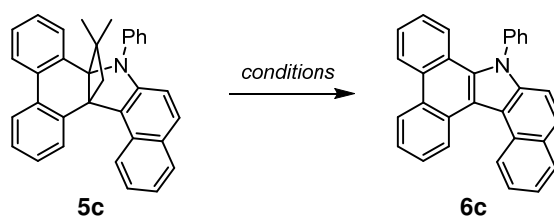
Figure 27. Optimizations of the reaction conditions to prepare azapropellane **5**. ^aReaction conditions: **4** (0.050 mmol) and KHMDS (3.0 equiv) in DMF (1.0 mL). ^bNMR yields. ^cAn enamine tautomer was used. ^dIsolated yields.

第三節 アザプロペランの逆[2 + 2]環化付加反応の検討

アザプロペラン **5c** は diglyme 中、単に加熱するだけでも逆[2 + 2]環化付加が進行し、目的のトリベンゾカルバゾール **6c** が 64% 収率で得られた (Figure 28, entry 1)。第一章で合成したオキサプロペラン **2a** は同反応条件では全く反応が進行しなかったから、アザプロペランはオキサプロペランよりも逆環化付加に対する反応性が高いといえる。協奏的逆[2 + 2]環化付加を狙った紫外光照射下の反応では、目的物は低収率で得られるのみだった (entry 2)。4 員環の開裂に用いられる、1 電子酸化によってラジカルカチオンを生じる条件では、オキサプロペランの場合と同様に目的物が良好な収率で得られた

63,64 (entry 3)。

本検討の過程で、出発物 **5c** がクロロホルム溶液中で自発的に逆[2 + 2]反応をおこし、アザプロペランに変換される現象が確認された。保存中の分解によってクロロホルムからわずかに生じる塩酸によって本反応が促進されたものと筆者は推察した。実際、THF中においても、触媒量の HCl を添加する事によって目的物 **6c** がほとんど定量的に得られる。なお、酸を添加しない場合は反応の進行は確認できない。現在詳細な反応機構は明らかになっていないが、C-C 結合の均等開裂を含む段階的な反応だと考えられる。



entry	conditions	% yield of 6c
1	diglyme, reflux, 24 h	64
2	<i>hν</i> (Hg), toluene, 20 °C, 2 h	37
3	(4-BrC ₆ H ₄) ₃ NSbCl ₆ (5 mol %), THF, rt, 2 h	78
4	CHCl ₃ , rt, 30 min	85
5	HCl (5 mol %), THF, rt, 1 h	99

Figure 28. Investigations on the reaction conditions to generate tribenzocarbaole **6c**.

第四節 基質一般性の検討

様々なエナミン **4** を用いて、トリベンゾカルバゾールを得る反応の基質一般性を検討した (Figure 29)。一段回目の反応で得られるアザプロペラン **5** は単離、精製することなく二段階目の反応に用いることができた。電子供与基や電子求引基を持つ基質で円滑に反応が進行し、対応するカルバゾールが高収率で得られた (**6d–6f**)。遷移金属触媒を用いる反応では合成することが難しいと考えられる、臭素化されたカルバゾールも本手法で得る事ができた (**6g**)。ベンゼン環がカルバゾール環と異なる位置で縮環した、トリベンゾ[*a,c,h*]カルバゾールも低収率ながら合成することができる (**6h**)。また、共役系の更に拡張した基質でも反応は進行し、良好な収率で目的物を得ることができた (**6i**, **6j**)。

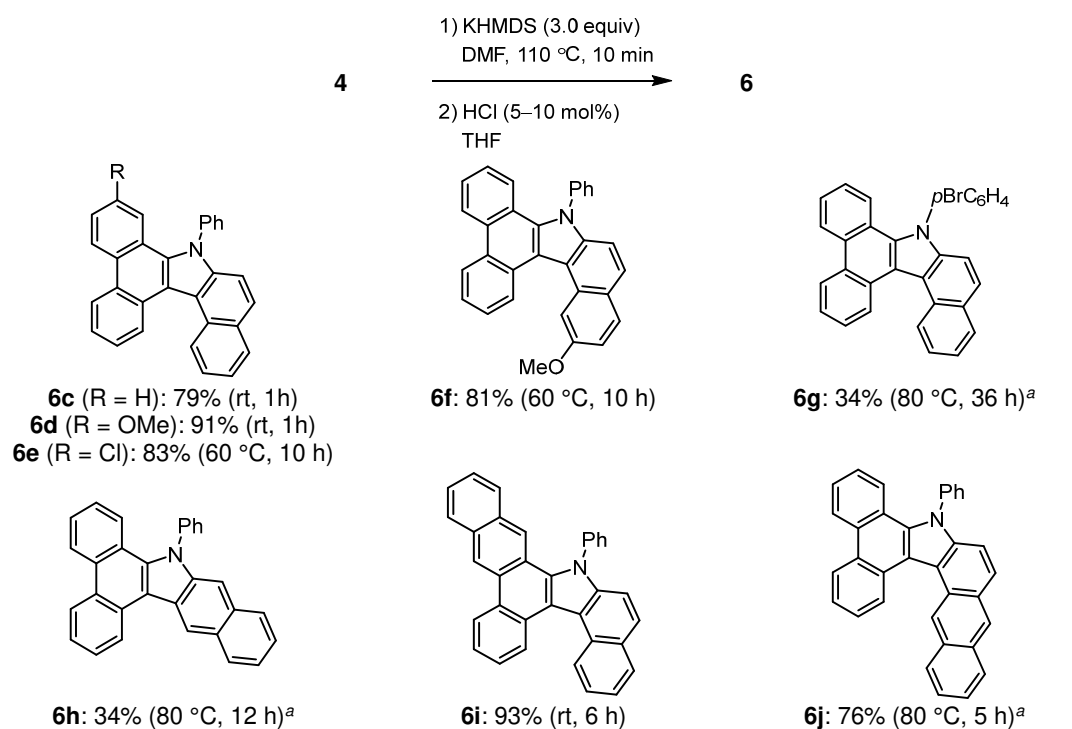


Figure 29. Scope of the reaction. Reaction time and temperature for the 2nd step are indicated. ^aDCE was used instead of THF.

第五節 トリベンゾカルバゾールの結晶構造の評価

固体状態での構造やパッキングの制御は有機材料の設計に重要であるため⁶⁵⁻⁶⁷、合成したトリベンゾカルバゾールについて、X線結晶構造解析を用いてこれらの情報を得ることにした (Figure 30)。化合物 **6c** は[5]ヘリセン様のらせん構造を持っており、その末端の環同士の成す角は 21.9° だった。結晶中において、らせん構造に由来するエナンチオマー同士は交互に積層していた。パッキング構造を上から見ると、分子間の重なり面積は非常に小さいことがわかる。また、分子間の π 面同士の距離は 3.8 Å と典型的な値 (3.6 Å) より長い点も特徴的であり、 π - π スタッキング相互作用が小さいことが示唆される。これらのパッキング構造の特徴は、**6c** の歪んだ[5]ヘリセン様構造に由来するものであろう。縮環様式の異なる **6h** は **6c** と大きく異なる結晶構造を持つ。**6h** の構造は平面性が非常に高く、窒素原子上のフェニル基を除いたすべての芳香環はほぼ同一平面上に存在する。この平面性のために、**6h** は **6c** とは対称的に分子環の重なりは大きく、面同士の距離も 3.6 Å とより短くなっている。

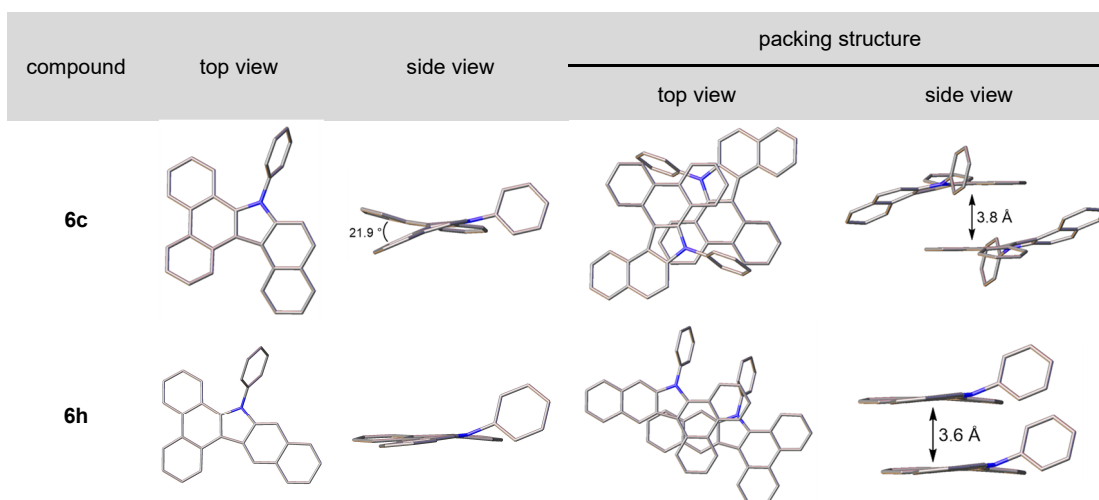


Figure 30. Crystal structures of compounds **6c** and **6h**.

第六節 トリベンゾカルバゾールの光学特性の評価

今回得られたトリベンゾカルバゾールの光学特性は、カルバゾール環に縮環する芳香環の位置や種類に大きく影響を受けた。溶液中での吸収、発光特性を **Figure 31, 32** に示している。吸収特性に注目すると、化合物 **6c** の最大吸収波長は **375 nm** だったのに対し、ベンゼン環の縮環位置の異なる **6h** では **409 nm** と大きな長波長シフトが見られた。**6c** の共役系が拡張した化合物 **6i** 及び **6j** はどちらも **40 nm** 程度の長波長シフトが観測されたが、最大吸収波長でのモル吸光係数は **6j** のほうが有意に高かった。発光特性においても同様の傾向が見られた。すなわち、**6h** の蛍光波長は **6c** よりも長波長シフトしており、**6i** 及び **6j** についても同様であった。また、これらの化合物は **0.4–0.7** と中程度から高収率の蛍光量子収率を持つことがわかった。化合物 **6c, 6h, 6i** 及び **6j** は固体状態でも発光を示す。ここで、化合物 **6c, 6i** 及び **6j** では溶液中と固体中での発光色は類似している一方で、化合物 **6h** の固体発光は溶液中（青紫色）から大きく長波長シフトしており、緑色の発光が観察された (**Figure 33**)。固体中では、X線結晶構造解析によって示唆された化合物 **6h** の比較的強い π - π スタッキング相互作用によって、励起子が安定化されるためだと考えられる（第五節）。

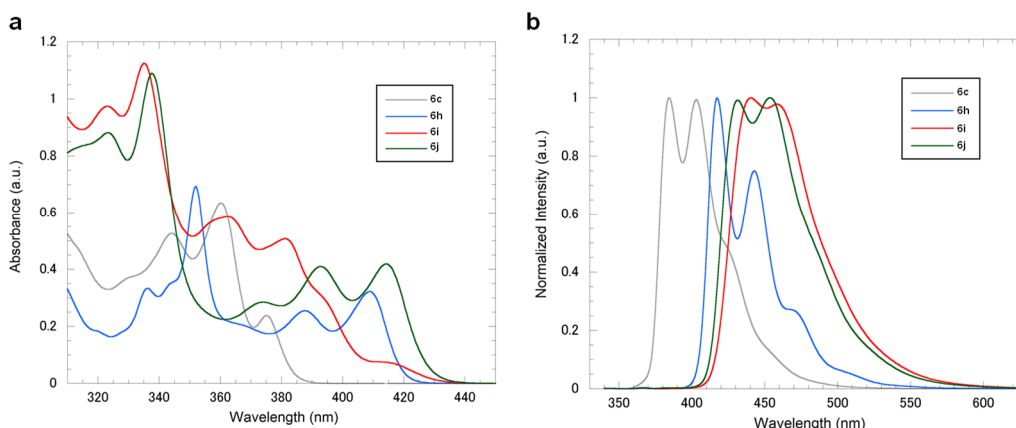


Figure 31. (a) Absorption and (b) fluorescence spectra of carbazoles **6c** (gray), **6h** (blue), **6i** (red), and **6j** (green) in dioxane (2.5×10^{-6} M).

compound	$\lambda_{\text{abs,max}}$ (nm) ^a	ϵ ($\lambda_{\text{abs,max}}$) ^b	λ_{em} (nm) ^c	Φ_{F} ^d
6c	375	9560	384, 403	0.50
6h	409	12920	417, 443	0.67
6i	412 ^e	3040	441, 458	0.41
6j	414	16760	432, 454	0.57

Figure 32. Summary of the optical properties of tribenzocarbazoles. ^aWavelengths of the longest absorption maxima (2.5×10^{-5} M in dioxane). ^bMolar attenuation coefficient of $\lambda_{\text{abs,max}}$. ^cWavelengths of fluorescence maxima (2.5×10^{-6} M in dioxane, $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm). ^dFluorescence quantum yields with reference to quinine sulfate in 1.0 M aq. H_2SO_4 . ^eThe wavelength of absorption edge is indicated.

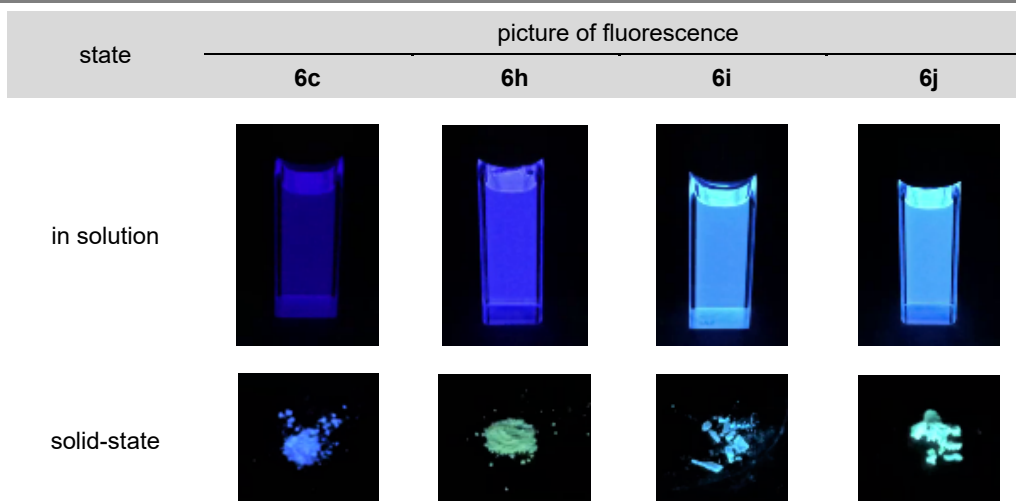


Figure 33. Pictures of the fluorescence in solution and in the solid-state.

第七節 要約

以上、カリウムアザエノラートの連続的[2 + 2]-S_NAr 反応によってアザプロペラン化合物を得る手法について述べた。本手法によって得られるアザプロペラン化合物は、プロペラン構造の開裂によって、合成手法が限定的なトリベンゾカルバゾールへと変換可能だった。トリベンゾカルバゾールはその縮環系の違いによって立体構造や発光特性が異なることを明らかにした。

第四章 スピロ環式 PAH の合成

第一章 研究の背景

スピロ環式化合物は、医薬品化学や材料化学等幅広い分野で重宝される化合物群である。benzospiro[4.5]decane 骨格 (**20**) はスピロ環構造の 1 つであり、この骨格を有する多環 (芳香族) 化合物は生理活性物質⁶⁸⁻⁷¹ や合成色素⁷²、あるいは正孔輸送材料⁷³ や機能性ポリマー^{74,75} として用いられている (Figure 34)。したがって、本骨格を持つ多環式化合物の新しい合成法の開発は有意義な研究課題であると言える。

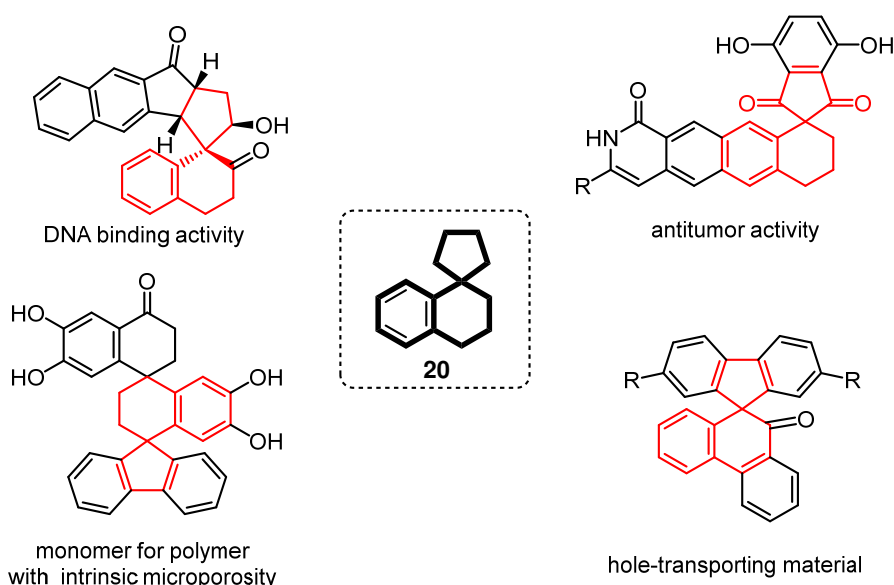
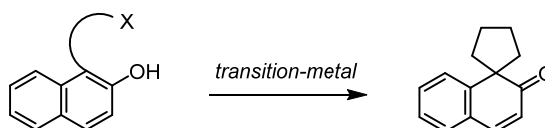


Figure 34. Examples of polycyclic spirocarbocycles bearing benzospiro[4.5]decane skeleton (**20**).

ナフタレン環が脱芳香族化を伴う反応を起こしやすいことを考慮すると、骨格 **20** を構築する妥当な方法の 1 つとして、ナフタレン環の脱芳香族化を伴うスピロ環化反応を考えることができる。実際、超原子価ヨウ素試薬存在下、分子内に設けたヘテロ原子の求核攻撃によってナフタレン環を脱芳香族化しつつ、ヘテロスピロ環構造を構築する様々な反応が知られている⁷⁶⁻⁷⁹。一方で、骨格 **20** の様な炭素スピロ環の構築においては、同様の脱芳香族化反応を用いた例はそれほど多くない。ナフトールの脱芳香族化による骨格 **20** の構築に成功した先行研究においては、適切に設計された前駆体に対して Pd や Ir, Cu 等の遷移金属触媒を用いる事によって所望の変換を達成している⁸⁰⁻⁸³ (Figure 35a)。筆者は骨格 **20** の新しい構築法として、シクロプロピルカルビニルカチオンを用いる、ナフトール環の脱芳香族化を伴うスピロ環化反応を考案した (Figure 35b)。すなわち、シクロプロピルカルビニルカチオンのナフトール環に対する求電子付

加反応によって、所望の骨格 **20** を構築できるものと期待した。通常、カルボカチオンを用いる **Friedel–Crafts** 型のアルキル化反応では、カルボカチオンの水素シフトやアルキルシフトが進行し、様々な異性体が得られることが問題になりやすい⁸⁴。今回の反応では、カルボカチオンが **3** 員環によっていくらか安定化される事により、これら望まない転位反応を抑制しつつも、その歪みによってナフトールと反応するに十分な反応性が維持されると期待した⁸⁵。

a. Transition-metal catalyzed dearomatization of naphthol



b. Dearomatization of naphthol by cyclopropylcarbiny l cation

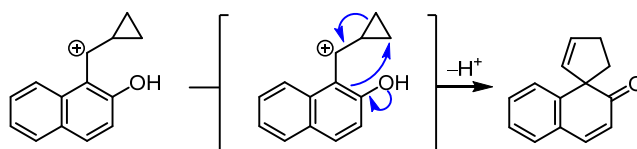
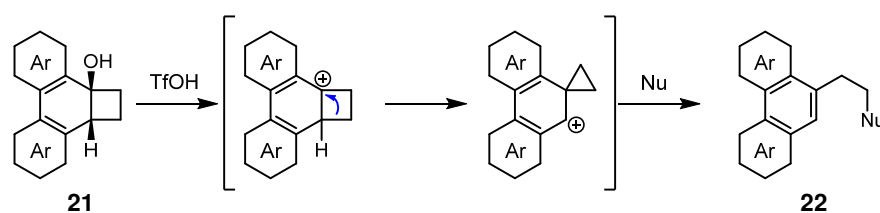


Figure 35. (a) Reported method for the spirocyclization of naphthol to generate spirocarbocycle and (b) current strategy.

所属研究室では **4** 員環化合物の環縮小転位を利用したシクロプロピルカルビニルカチオンの発生及びこれを利用した合成反応を報告している^{27,86,87}。Figure 36a にその一例を示す。本手法では外部求核剤存在下、シクロブタノール **21** をトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) で処理することによりフェナントレン誘導体 **22** が得られる。ここでシクロブチルカチオンの環縮小転位によって生じるシクロプロピルカルビニルカチオンが中間体として生じており、これと求核剤との反応で **22** が得られると考えられている。これを踏まえると、オキサプロペラン **2** の酸素環の開環によって生じるシクロブチルカチオンから同様の環縮小転位が進行すればシクロプロピルカルビニルカチオン **23** が生じ、同時に生じる分子内のナフトール構造と反応することで **benzospiro[4.5]decane** 骨格を持つスピロ環化合物 **7** が得られると期待できる (Figure 36b)。

a. Ring-contraction–ring-opening sequence of cyclobutanol (Takasu, *et al.* 2014)



b. This work: acid-promoted rearrangement of oxapropellane

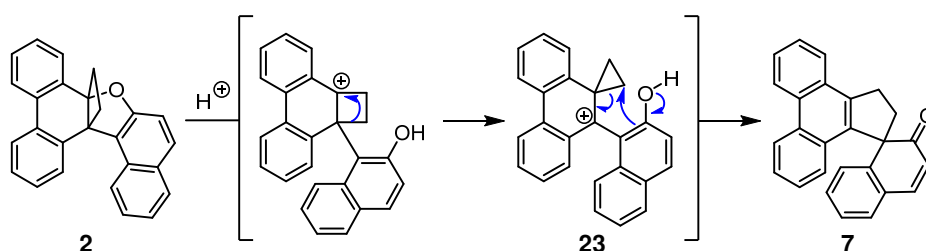
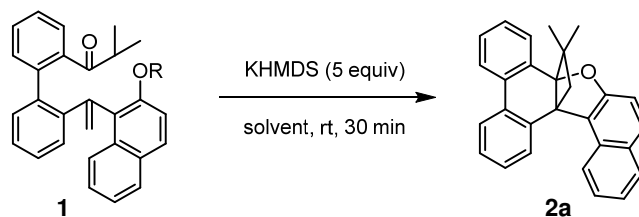


Figure 36. (a) Previous report on the ring-contraction rearrangement of cyclobutyl cation and (b) presenting strategy to access spirocyclic PAH **7**.

第二節 基質の合成

本研究では、第二章で述べたフルオランテン合成の中間体であるオキサプロペラン **2** を出発物として用いるので、これを収率よく得る反応条件を見つける必要があった (Figure 37)。この変換は様々なアニオン種の求核付加反応を含み、求核剤の溶媒和が重要であるためか、溶媒の選択によって収率が大きく変動した。初期に用いた diglyme よりも配位性の低いと考えられる DME や THF を用いた際には目的物の収率が低下した (entries 1–3)。DMF を用いたとき、diglyme と同等の収率で目的物が得られた (entry 4)。DMF は diglyme よりも反応後の除去が容易だったため、以降の検討では DMF を用いることにした。塩基の当量は 2 当量まで低減しても収率は維持された (entry 5)。なお、**1** のヒドロキシ基の保護基は MOM 基でなく Me 基でも問題無かったため (entry 6)、原料がより入手容易な後者を以降用いている。本反応条件下において、電子求引基や供与基、複素芳香環を持つオキサプロペラン **2b–2e** を用意することができた (Figure 38)。4 員環上にジメチル基を持たない基質も、反応温度を 80 °C まで上げる事によって中程度の収率で **2f–2h** を得ることができた。共役系の拡張した基質からも反応は良好に進行し、対応するオキサプロペラン **2i, 2j** が好収率で得られた。



entry	solvent	% yield of 2a
1 ^a	diglyme	79
2 ^a	DME	67
3 ^a	THF	31
4 ^a	DMF	80
5 ^b	DMF	81
6 ^{b,c}	DMF	88

Figure 37. Optimizations of the reaction conditions to prepare oxapropellane. ^aR = MOM ^b1.5 equivalents of KHMDS was used. ^cR = Me.

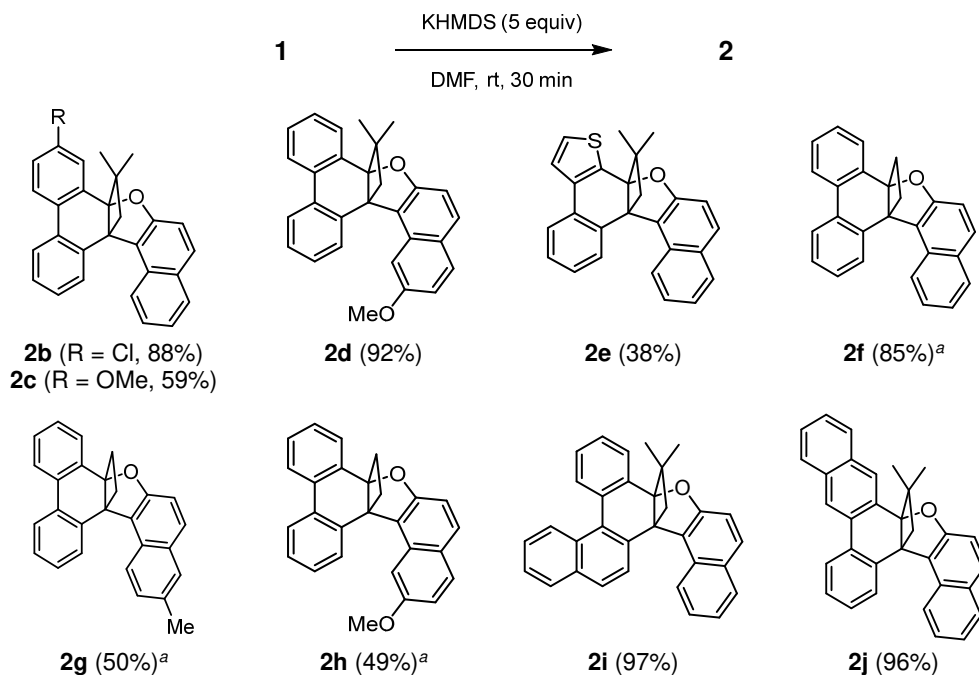


Figure 38. Scope of the reaction. ^aReactions were carried out at 80 °C for 20 min.

第三節 スピロ環化の反応条件最適化

化合物 **2a** を基質とし、種々の酸を用いてスピロ環化反応の条件を検討した (Figure 39)。TfOH を用い、室温で反応を行うと所望のスピロ環化合物 **7a** が 75%、酸素環が形成した副生成物 **24a** が 22%の収率で得られた。これらの構造は X 線結晶構造解析によ

って確認することができた (Figure 40)。化合物 **7a** は中間体のシクロプロパン環の *gem*-ジメチル基を持つ位置選択的に、ナフトール **C1** 位の求核攻撃によって生じたと考えられる。この位置選択性は、シクロプロピルカルビニルカチオンへの求核剤の付加における既知の選択性と合致している⁸⁶。副生成物 **24a** はナフトールの酸素原子の求核攻撃によって生じたと考えられる。反応温度を $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで下げることで所望の化合物の収率は 83% まで向上した (entry 2)。より酸性度の低い Brønsted 酸である MsOH を用いた場合は所望の反応はほとんど進行しなかった (entry 3)。いくつかの Lewis 酸を用いた検討も行ったが、目的物は全く得られないか、低収率で得られるに留まった (entries 4–6)。以上の検討結果から、entry 2 の条件を本反応の最適条件とした。

entry ^a	acid	temp ($^{\circ}\text{C}$)	time (h)	% yield	
				7a	24a
1	TfOH	rt	2.0	75	22
2	TfOH	-20	0.33	83	7
3	MsOH	rt	3.0	0	trace
4	$\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$	rt	2.0	0	0
5	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	rt	5.5	31	15
6	$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$	80	15	trace	19

Figure 39. Optimization of the reaction conditions to generate **7a**. ^aReaction conditions: **2a** (0.050 mmol) and acid (2.0 equiv) in DCE (1.0 mL). Yields were determined by ^1H NMR.

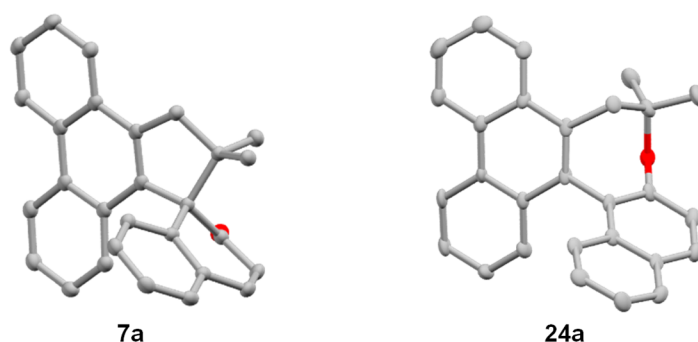


Figure 40. Crystal structures of compounds **7a** and **24a**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

第四節 適応範囲の検討

芳香環上に置換基を持つものや、共役系の異なる基質を用いて本反応の適応範囲を検討した (Figure 41)。電子求引基や供与基を有する基質からも反応は問題なく進行し、対応するスピロ環化合物 **7b–7d** が高収率で得られた。チオフェン環を持つ化合物 **7e** も 61% 収率で得られたが、この場合は酸素環を形成した副生成物 **24e** も 31% の収率で生じた。4 員環上に *gem*-ジメチル基を持たない基質からも反応は問題なく進行し、対応する目的物 **7f–7h** が得られた。共役系が更に拡張した化合物 **7i** 及び **7j** も本手法で合成することが可能だった。

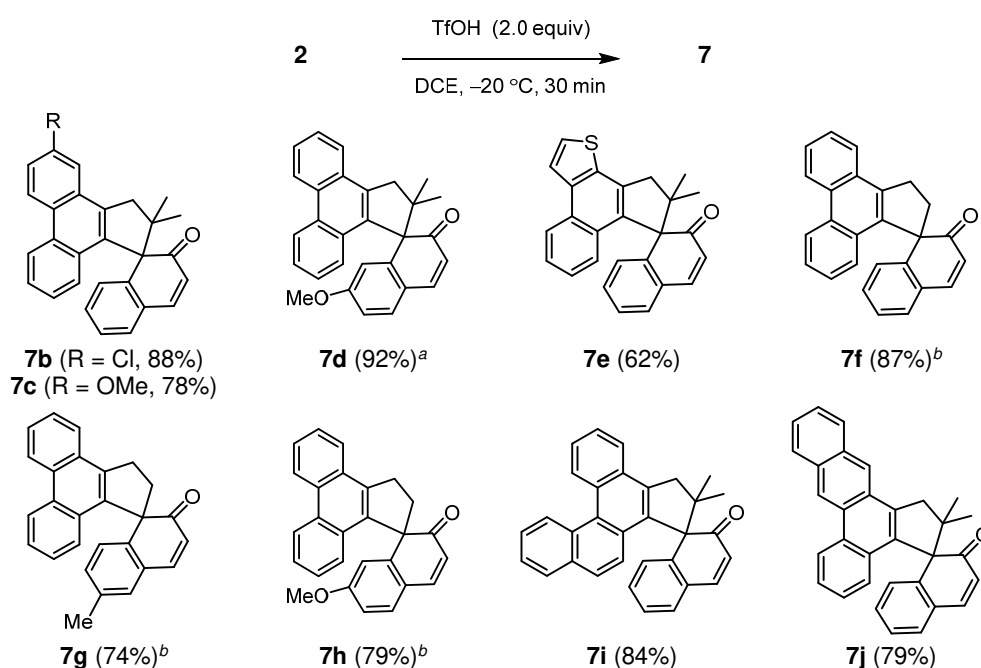


Figure 41. Scope of the reaction. Reaction conditions: **2** (0.10–0.20 mmol) and TfOH (2.0 equiv) in DCM (0.05 M) at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 min. Isolated yields are given. ^aReaction time was 80 min. ^bReaction was conducted at room temperature for 10 min.

第五節 計算化学による反応機構の検証

当初想定した反応機構 (Figure 36b) の妥当性を検証するために、本反応経路について計算化学による検討を行った (Figure 42)。プロトン化された出発物は極めて速やかに開環し ($\Delta G^{\ddagger} = 0.8\text{ kcal/mol}$)、シクロブチルカチオン構造 **26** を与える。**26** は今回用いた計算系では停留点ではなく、活性化障壁なしでシクロプロピルカルビニルカチオン **27** へと転位する。**27** からスピロ環化合物 **7f** を与える反応は、 20.7 kcal/mol と妥当な活性化障壁で進行することが示唆された。実験で観測された副反応である、ナフトールの酸素原子からの求核攻撃によって化合物 **24f** を与える反応は、スピロ環化反応よりも

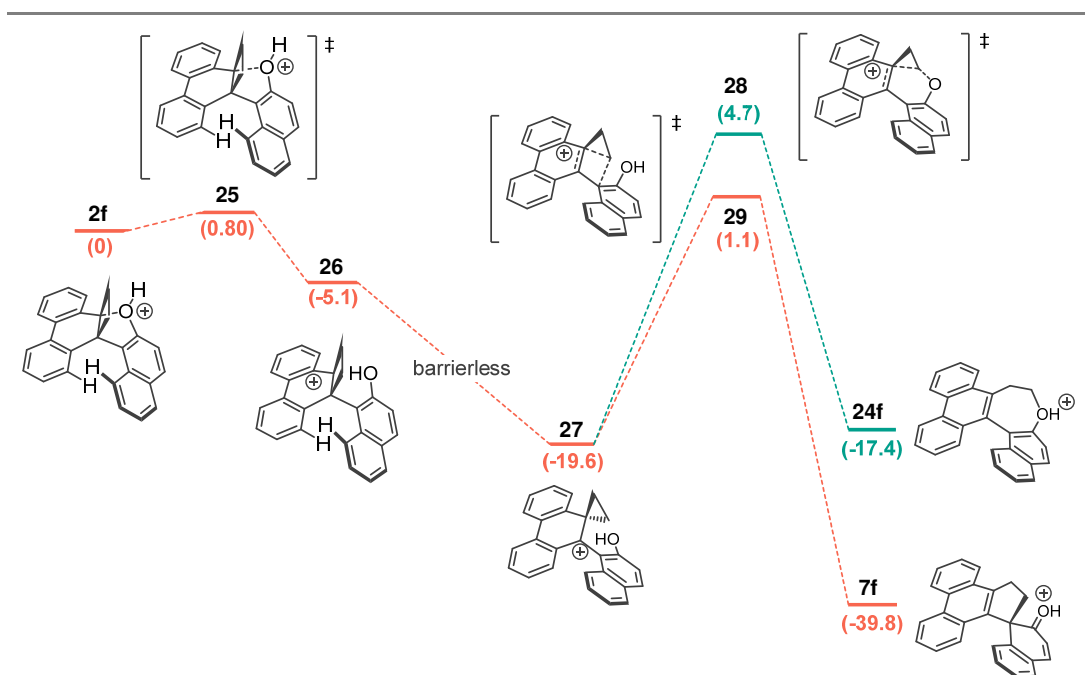


Figure 42. DFT calculations on the proposed reaction pathway. Calculations were carried out at the CPCM(DCE)/mPW1PW91/6-311+G(2d,p)//CPCM(DCE)/B3LYP/6-31G(d,p) level of theory. Relative free energies (kcal/mol) are given in parentheses.

不利であることが理論計算によっても確認できた ($\Delta\Delta G^\ddagger = 3.6$ kcal/mol)。

第六節 不斉転写による光学活性スピロ化合物の合成

本反応では、出発物 **2** 及び生成物 **7** は共に不斉炭素原子を有するキラルな化合物だから、光学活性な出発物を用いたとき、不斉転写によって生成物が光学活性体として得られる可能性がある。これを検証するために、キラル HPLC を用いた光学分割によって (+)-**2a** (99% ee) 及び (+)-**2f** (99% ee) を調製し、反応に付した (Figure 43)。その結果、いずれの場合においても出発物の不斉情報は完全に転写され、(+)-**7a** (99% ee) 及び (+)-**7f** (99% ee) を与えた。出発物の不斉炭素が持つ不斉情報が、一旦中間体 **27** のナフタレン環とメチン炭素を結ぶ C–C 結合の軸性不斉に転写され、これが再び生成物の中心性不斉へと転写されたと解釈できる。すなわち、central-to-axial-to-central chirality transfer が同一反応系内で進行したことになる。光学純度が全く損なわれなかったことから、中間体 **27** の不斉軸の回転は、閉環反応よりも十分に遅いと考えられる。なお、Figure 43 に示されている化合物 (+)-**2a**, (+)-**7a** 及び (+)-**7f** の絶対立体化学は X 線結晶構造解析によって決定した。化合物 (+)-**2f** については、その円偏光二色性 (CD) スペクトルを (+)-**2a** のものと比較することによって推察した。

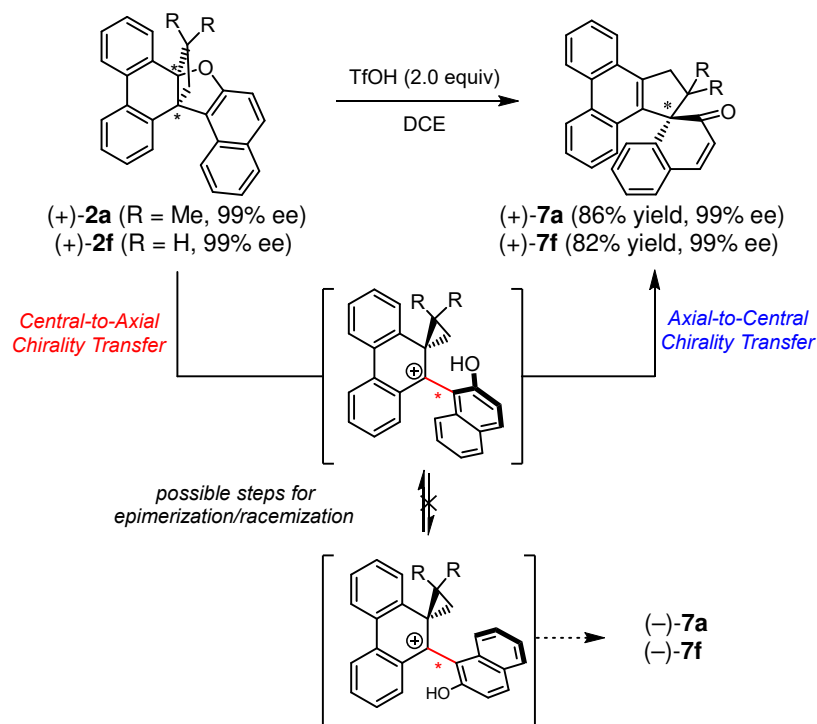


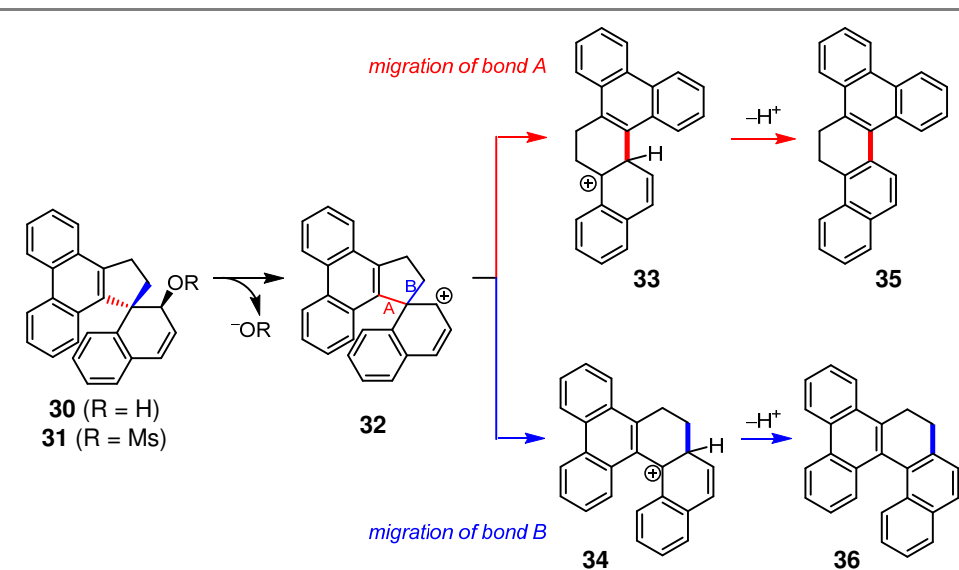
Figure 43. Chirality transfers from optically active oxapropellanes **2** to spiro PAHs **7**.

第七節 生成物の化学変換

生成物のスピロ環化合物から、結合選択的な転位反応によって2種類の異なる骨格を持つPAHへの変換を試みた (Figure 44)。化合物**7f**のカルボニル基を還元したアルコール**30**のヒドロキシ基を、酸等で活性化することによって脱離させると、第二級カルボカチオン**32**が生じる。隣接する結合**A**または結合**B**が転位すれば、それぞれ第三級カルボカチオン**33**または**34**が生じ、続く脱プロトン化によって化合物**35**または**36**得られる。このとき反応条件を適切に設定し、転位する結合を制御することができれば、共通の出発物から骨格の異なる2種類の化合物が得られることになる。

検討の結果、結合**A**の転位によって化合物**35**を選択的に得るためには、溶媒の選択が重要であることがわかった (Figure 44)。MsOHを用い、ヘキサン (entry 1) やニトロメタン (entry 2) 中で反応を行った際にはほとんど選択性が発現しない一方で、DCE (entry 3) や HFIP (entry 4) を用いると中程度の選択性で**35**が優先的に生じた。また、酢酸エチルを用いた際には43 : 57の選択性で化合物**36**が優先して生じた (entry 5)。脱離基を検討する目的でヒドロキシ基をメシル化すると、生成物**31**がシリカゲルカラムクロマトグラフィー中で分解し、25 : 75の選択性で化合物**36**を主生成物として与えることがわかった (entry 6)。ヒドロキシ基を持つ基質**30**をヘキサンまたは酢酸エ

チル中、酸で活性化する場合よりも高い選択性で **36** が得られたことになる。この発見に基づき、メシル化を行った後、化合物を単離することなくヘキサン中、酸としてシリカゲルを加えると、確かに化合物 **36** が優先的に生成した (entry 7)。溶媒を酢酸エチルへと変更する事によって選択性は更に向上した (entry 8)。Entry 4 に示した条件によって 76%収率で単離した化合物 **35** は、酸化反応を行うことでベンゾピセン **37** へと導くことができた (Figure 45a)。同様に、entry 8 の条件で単離した化合物 **36** (61%) から、ベンゾ[5]ヘリセン **38** が得られた (Figure 45b)。



entry	substrate	acid	solvent	selectivity (35 : 36)
1	30 (R = H)	MsOH	hexane	45:55
2	30	MsOH	NO ₂ Me	54:46
3	30	MsOH	DCE	75:25
4	30	MsOH	HFIP	83:17
5	30	MsOH	EtOAc	43:57
6	31 (R = Ms)	silica gel	hexane/EtOAc (3 : 1)	25:75
7	31	silica gel	hexane	30:70
8	31	silica gel	EtOAc	15:85

Figure 44. Investigations on the bond-selective rearrangement. Selectivity of the reaction was determined by ¹H NMR spectra of the crude reaction mixtures.

Entry 4 及び 8 の条件では、出発物のヒドロキシ基の立体化学が結合選択性に影響を与えなかった。すなわち、*epi-30* あるいは *epi-31* を用いた際にも同等の選択性が発現する。したがって、いずれの反応条件下でも共通のカルボカチオン **32** を経由して反応

が進行していると考えるのが妥当である。結合選択性の発現機構については現時点で完全には明らかでないが、溶媒の違いやシリカゲルの有無によってもたらされる反応場の違いが、その起源だと推察される。

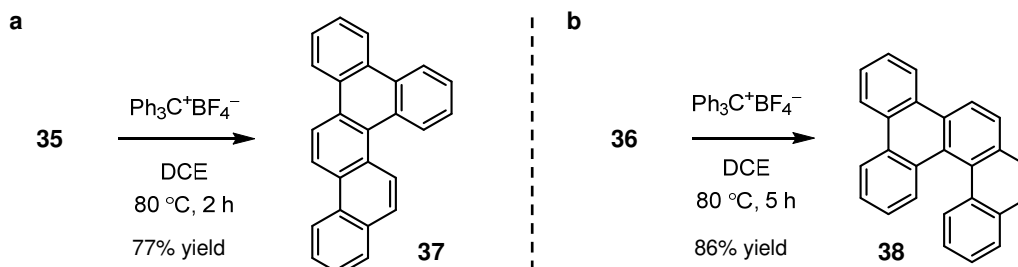


Figure 45. Oxidations of compounds (a) **35** and (b) **36** to afford PAHs bearing different skeletons.

第八節 要約

オキサプロペラン化合物が、酸によって開環-転位-脱芳香化を伴う環化を引き起こし、スピロ環式 PAH を与えることを見出した。本手法によって、様々な置換及び縮環様式を持つスピロ化合物が得られる。本反応においては、出発物の不斉情報が中間体の軸不斉、生成物の中心性不斉へと完全に転写されることを明らかにした。生成物のスピロ環化合物は結合選択的な転位反応が可能であって、縮環様式の異なる 2 種類の PAH へと変換できた。

第五章 連続アズレン環を持つナノグラフェンの合成とその物性

第一節 研究の背景

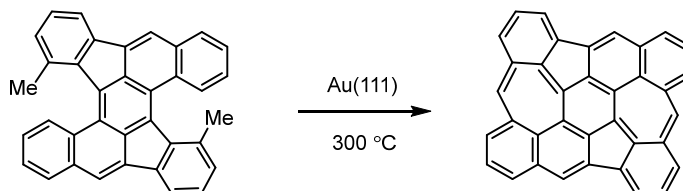
巨大分子であるグラフェンの一部を模した構造を持つ PAH は、ナノグラフェンと呼ばれる。他の多くの有機分子とは異なる紫外・可視吸収特性、発光特性や電気伝導性を持つため潜在的な新規材料として注目されるが、これらの特性に重要なのはナノグラフェンが共通して有する広い π 共役系である。幅の小さなグラフェンの物性にはその末端(エッジ)構造が重要であるため、ナノグラフェン中に様々なエッジ構造を再現して、その特性を分子レベルで理解することも有意義である。こういった観点から、様々なトポロジーの π 共役系やエッジ構造をもつナノグラフェンが合成され、その性質が調べられてきた⁸⁸⁻⁹¹。特に 5 員環⁹²⁻⁹⁴ や 7 員環⁹⁵⁻⁹⁷、8 員環^{93,98} といった非ベンゼン環構造を、ベンゼン環から成る骨格中に埋め込むと、その発光特性や電気化学的性質が大きく変わるのみならず、うねり等の特徴的な 3 次元構造につながり得ることは興味深い点であって、熱心に研究されている。

非ベンゼン系芳香族化合物の 1 つとして、アズレンを挙げるができる。アズレンは 5 員環と 7 員環が縮環した構造をもち、小さい励起エネルギーや大きな双極子モーメントといった、典型的なベンゼン系芳香環とは異なる性質を有する³。本構造は、理想的にはベンゼン環のみで構成されるグラフェン中に、構造欠陥として現れることが知られている。この構造欠陥はグラフェンの性質を様々に変化させ、その変化のいくつかは有益であるから、構造欠陥を制御して導入したグラフェンを合成し、物性を評価する試みが行われている⁹⁹⁻¹⁰²。

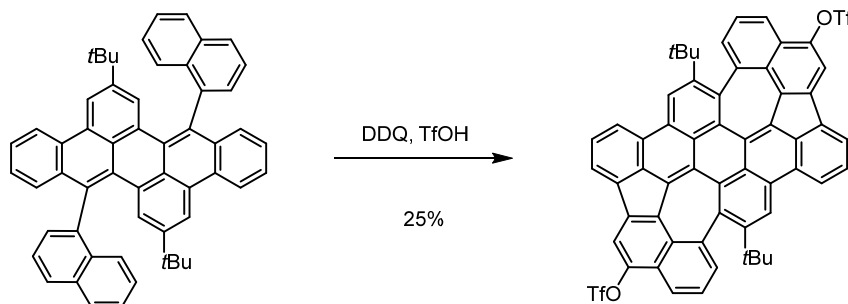
ごく最近になって、ナノグラフェン中にもアズレン環構造を埋め込む動きが活発化してきた。上述した構造欠陥グラフェンのモデル化合物として、その構造-物性相関を明らかにすると共に、ベンゼン系芳香環のみでは実現できない構造や性質をアズレン環の導入によって実現し、新規材料の開発へつなげる狙いである。現在のところ、アズレン含有ナノグラフェンの合成において、鍵となる縮環アズレン構造の構築方法は非常に限られている。Peña と Pascual らの研究グループは金属表面状での脱水素型環化反応が縮環アズレン構造の構築に有効であることを示し¹⁰³、後に他の研究グループも類似の手法でアズレン含有ナノグラフェンの合成に成功している^{104,105} (Figure 46a)。Mastalerz¹⁰⁶ や Zhang¹⁰⁷、Chi¹⁰⁸ らのグループはほぼ同時期に、反応効率に課題は残るものの、Scholl 反応によって縮環アズレン構造を構築できることを報告した (Figure

46b)。また、小西、安田らは分子内 Friedel–Crafts 反応を活用することで、アズレン含有反芳香族化合物の合成に成功した¹⁰⁹ (Figure 46c)。

a. On-surface dehydrocyclization



b. Scholl Cyclization



c. Friedel–Crafts acylation

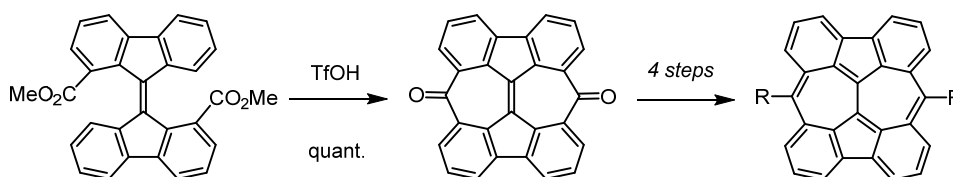


Figure 46. Reported methods to generate fused azulene structures in nanographenes.

このような先駆的な研究があるものの、連続するアズレン環構造をもつナノグラフェンに関する研究は、アズレン含有ナノグラフェンの分野でも未成熟である。この類のナノグラフェンは、それ自身構造化学的に興味深いばかりでなく、構造欠陥グラフェンのモデル系としても大きな意味を持っている。というのも、構造欠陥グラフェンにおいてアズレン環は、しばしばクラスター状に密集し、連続しているためである¹⁰²。

第二章においてジベンゾフルオランテンの新規合成法について述べた。このフルオランテンは複数のベンゼン環に囲まれた 5 員環構造を有しているから、アズレン含有ナノグラフェンの前駆体となり得ると筆者は推察した (Figure 47)。フルオランテンの 5 員環の隣に 7 員環構造を構築できればアズレン環構造が現れ、このアズレン環はグラフェン中のそれのように、高度に縮環した構造を有する。その後共役系を拡張することによってナノグラフェン **8** が得られるものと計画した。**8** は連続したアズレン環構造を有するナノグラフェンであり、この過去に例を見ない構造は興味深いものと言えよう。この

連続アズレン環構造によって、**8** は 6-7-7-6 縮環系から成る、新規な *cove* 様エッジ構造を持つことも特筆すべき点である。4 つの 6 員環によって構成される「通常の」*cove* エッジ¹¹⁰⁻¹¹⁴ と対比から、この新規エッジ構造は 7 員環が 2 つ導入されたことによって「狭まった」*cove* エッジと捉える事ができる (Figure 48)。

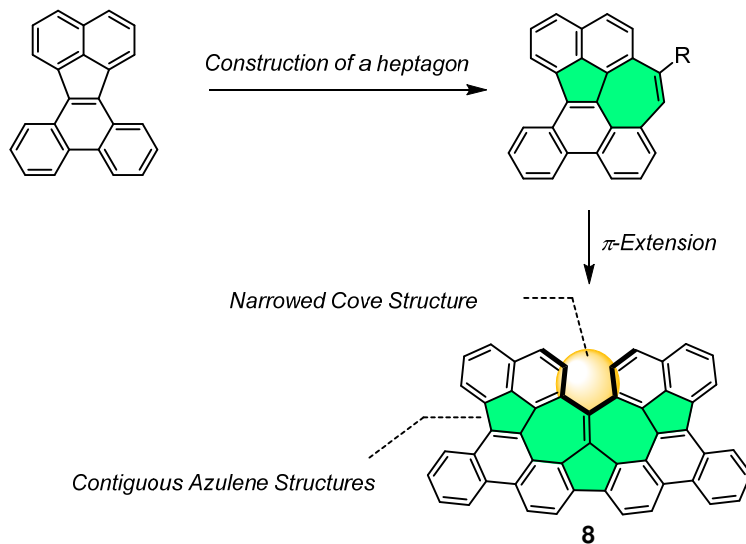


Figure 47. Current strategy for the azulene-embedded nanographene **8**.

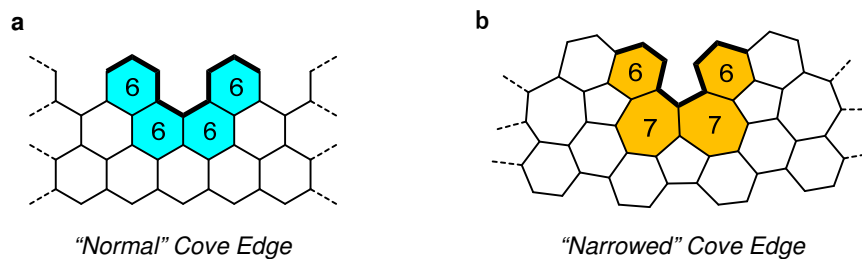
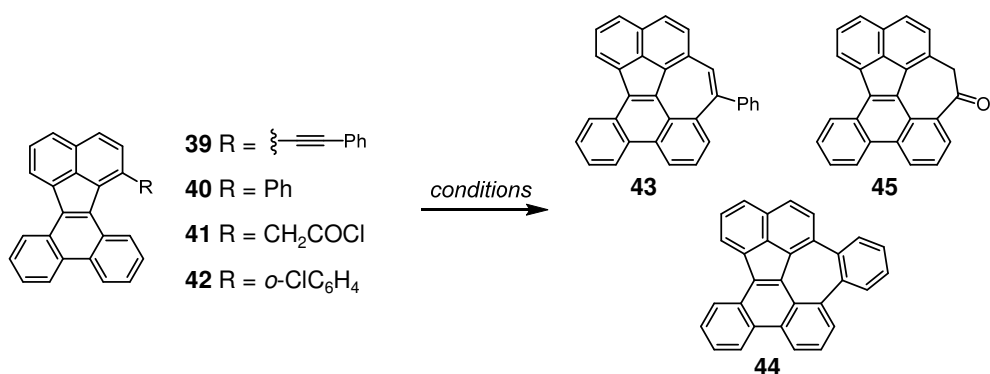


Figure 48. Structures of (a) "normal" cove edge and (b) its "narrowed" variant.

第二節 アズレン環構築方法の開発

ジベンゾフルオランテンからアズレン環を構築する試みは過去に報告例が無かったため、新たに適切な前駆体や反応条件を探索する必要があった (Figure 49)。残念ながら、ナノグラフェン合成において汎用される、金属ルイス酸触媒を用いたアルキンの環化異性化反応¹¹⁵⁻¹¹⁷ (entries 1-3) や Scholl 反応 (entries 4, 5)、Friedel-Crafts 反応 (entry 6)、C-H 結合活性化反応¹¹⁸ (entry 7) では、所望のアズレン化合物を得ることができなかった。

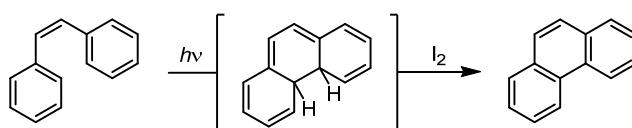


entry	substrate	expected product	reaction conditions	results
1	39	43	PtCl ₂ (10 mol%)	recovery of 39
2	39	43	AuCl ₃ (10 mol%), Ag(OTf) (30 mol%)	complex mixtures
3	39	43	Fe(OTf) ₃ (20 mol%)	complex mixtures
4	40	44	DDQ, MsOH	recovery of 40
5	40	44	FeCl ₃	complex mixtures
6	41	45	AlCl ₃	complex mixtures
7	42	44	Pd(PCy ₃) ₂ Cl ₂ (20 mol%), DBU	recovery of 42

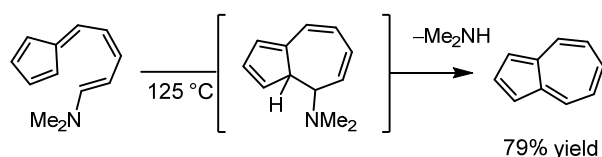
Figure 49. Attempts to construct fused azulene structures via conventional π -extension reactions.

PAH 合成において 6 員環構造を構築する手法の 1 つとして、電子環状反応が知られている。スチルベンに酸化剤存在下、紫外光を照射することでフェナントレンを得る、Mallory 反応が有名である¹¹⁹ (Figure 50a)。本反応では、スチルベンの二重結合と 2 つのベンゼン環から成る 6 π 電子系で電子環状反応が進行し、続く酸化によってフェナントレンが生成するとされている。ここでアズレン環が 10 π 電子系を持つことを考慮すると、同様に電子環状反応によってアズレン環を構築でき得ると考えられる。古典的なアズレン合成法 (Ziegler–Hafner アズレン合成) では、ジメチルアミノ基を有するフルベン誘導体の、加熱によって誘起される環化反応と続くジメチルアミンの脱離によってアズレンが得られる¹²⁰ (Figure 50b)。この際の環化反応は 10 π 電子環状反応と続くジメチルアミンの脱離によって進行していると考えるのが妥当であろう。以上の背景から、オレフィン部位を導入したフルオランテン誘導体が、酸化剤存在下で熱または光によって酸化的環化反応を引き起こし、目的の縮環アズレンを与え得ると筆者は期待した (Figure 50c)。首尾よく反応が進行すれば、縮環アズレン構造への新しいアプローチとなる。

a. Photo 6 π -electrocyclization of stilbene



b. Ziegler–Hafner azulene synthesis



c. New approach for the fused azulene structure

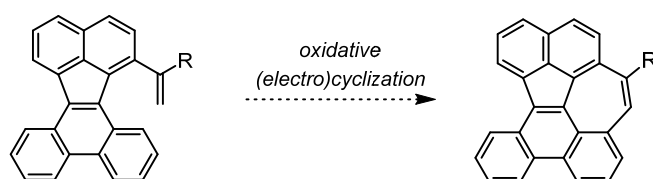
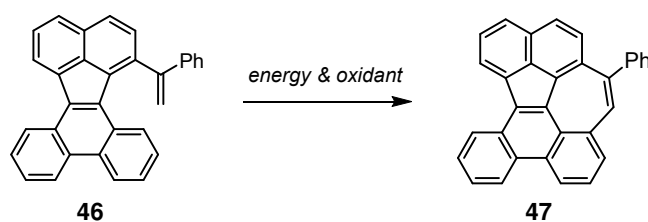


Figure 50. (a), (b) Electrocyclizations as synthetic tools for PAHs. (c) A new strategy to generate fused azulene structure.



entry	energy source	oxidant	% yield of 47
1	UV-light (Hg)	I ₂	52
2	microwave (250 °C)	DDQ	40
3	blue LEDs (475 nm)	DDQ	77
4	-	DDQ	0
5	blue LEDs (475 nm)	-	0

Figure 51. Optimizations of the reaction conditions for the oxidative cyclization.

スチリル基を持つフルオランテン誘導体 **46** を基質とし、酸化的環化反応によるアズレン環の構築を検討した (Figure 51)。スチルベンの光環化反応と類似の条件において、中程度の収率ながら所望のアズレン **47** が得られた (entry 1)。この環化反応は熱条件でも進行し、酸化剤として DDQ を用い、マイクロ波照射によって 250 °C まで加熱すると、目的物が 40%の収率で得られた (entry 2)。化合物 **46** は有色の化合物であるため、光化学条件において紫外光ではなく可視光を光源とできる可能性がある。実際に青色 LED

を用いて反応を行うと、77%の好収率で目的物を得ることができた (entry 3)。光源を用いずに反応を行うと原料回収が回収される (entry 4)。酸化剤を用いずに光照射のみを行うと複雑な混合物を与えたことは、閉環反応によって生じる中間体を酸化剤によって適切に捕捉することが本変換において重要であるためと解釈できる (entry 5)。

本手法は縮環アズレン構造を構築する新手法であるため、その反応機構についての知見を得るための初期的な検討を行なった。当初、 10π 電子環状反応が進行すると期待して本手法を企画したが、その仮説の妥当性を検証する必要がある。計算化学によれば、光によって励起された化合物 **46** は、第 1 励起 1 重項状態 (**46***) から速やかに環化反応が進行し、**48***を与える (Figure 52、 $\Delta G^\ddagger = 10.6$ kcal/mol)。このとき、遷移状態の 10π 系に含まれる各炭素-炭素結合長の差は、原系のそれと比べて小さい (Figure 53)。これは電子環状反応に典型的な現象である。一方、本反応系では酸化剤を用いているため、**46***は1電子酸化によってクエンチされラジカルカチオン (**46^{•+}**) が生じ、その後環化反応が進行して **48^{•+}**を与える可能性も考えられる。計算化学では、この経路での環化は先の電子環状反応よりも若干不利と計算されたが、その活性化エネルギーの差はわずかだった ($\Delta G^\ddagger = 12.5$ kcal/mol, $\Delta\Delta G^\ddagger = 1.9$ kcal/mol)。以上の結果から、光誘起 10π 電子環状反応は本反応の反応機構として妥当であるが、ラジカルカチオンを経由する反応経路が存在する可能性も排除できないものと考えられる。

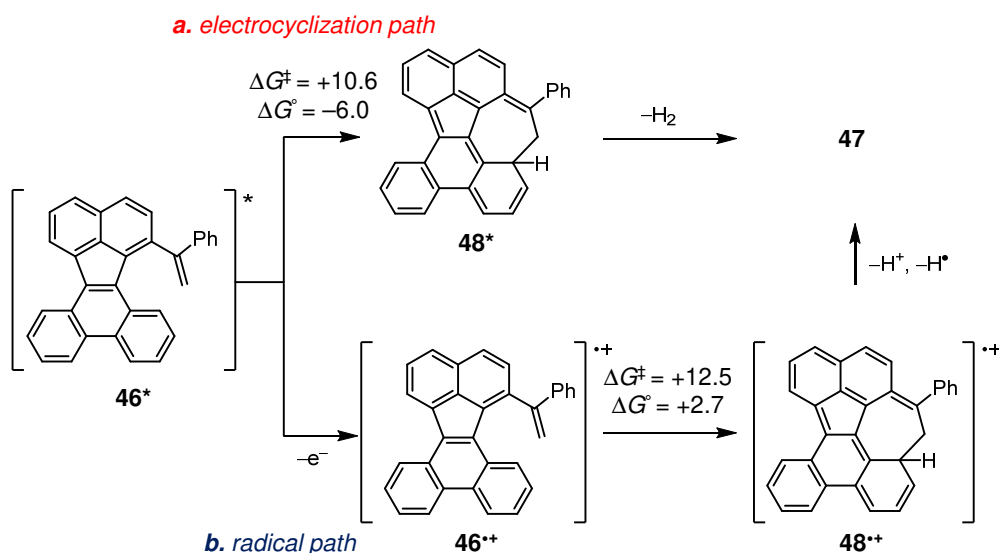


Figure 52. DFT calculations on the cyclization step via a photo-electrocyclization and radical mechanism. Calculations were carried out at the SMD(MeCN)/TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) for the electrocyclization mechanism or the SMD(MeCN)/UB3LYP/6-31G(d,p) for the radical mechanism. Relative free energies (kcal/mol) are shown.

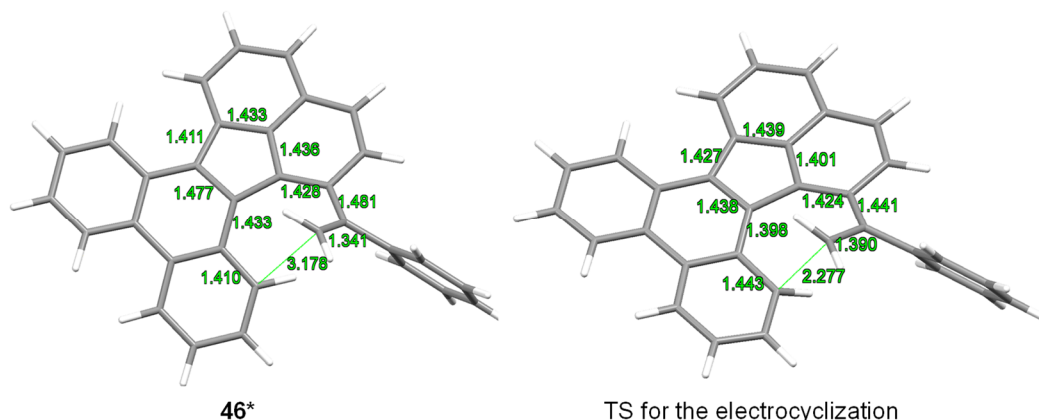


Figure 53. Optimized structures for **46*** (left) and TS for the electrocyclization (right). Bond lengths (Å) are shown.

第三節 ナノグラフェンの合成

目的のナノグラフェンを得るために、2分子の化合物 **49** とボロン酸エステル **50** とのクロスカップリングで **51** を調製し、その光環化反応によって化合物 **52** を合成することを企画した。しかし、**49** と **50** のカップリング反応では **51** は全く生成せず、中間体である化合物 **53** が生じた時点で反応が停止することがわかった。幸いなことに、この化合物 **53** は第二節で述べた光環化反応の優れた基質であり、好収率でアズレン構造を有するボロン酸エステル **54** へ変換できた。**54** は、アズレンの7員環構造上にC-C結合形成に有用なボロン酸エステル構造を有しているから、アズレン含有ナノグラフェンの合成に好都合な化合物といえる。**54** は続く **49** とのカップリング反応によって化合物 **52** へ導くことができた。

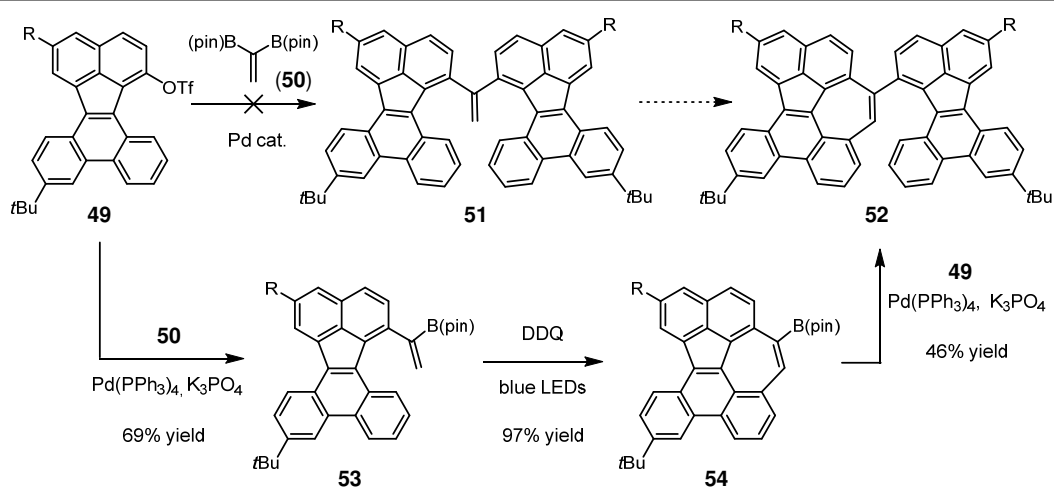


Figure 54. Synthesis of intermediate **52**. R = 3,5-(*t*Bu)₂C₆H₃

化合物 **52** から目的のナノグラフェンを得るには、5員環と7員環を追加で構築すれば良い (Figure 55)。残念ながら、**52** から光環化反応によって7員環を構築し **55** を得ることはできなかった。一方、**52** から DDQ と TfOH を用いる Scholl 反応では、5員環と7員環を一挙に構築することができ、低収率ながら目的物 **8a** を単離することに成功した。**52** の光環化反応が進行しなかったのは、反応すべき二重結合がアズレン環構造の共役系に組み込まれ、安定化を受けているためだと推察される。

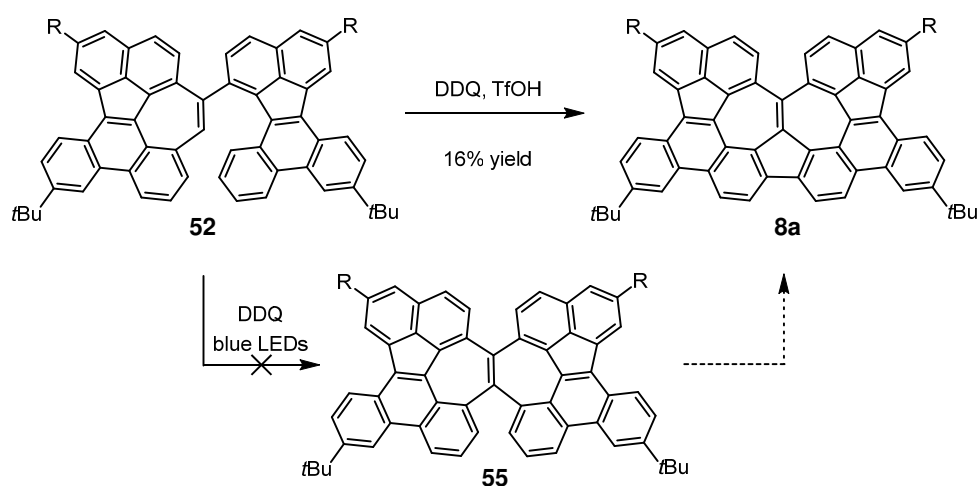


Figure 55. Completion of the synthesis of the targeted nanographene **8a**. R = 3,5-(tBu)₂C₆H₃

第四節 アズレン含有ナノグラフェンの結晶構造

8a をシクロヘキサン・ニトロベンゼン・二硫化炭素の混合溶媒系から再結晶することによって単結晶を得て、X線結晶構造解析を行った (Figure 56)。結晶構造から、**8a** は確かに当初想定していた構造を持つことが確認できる (Figure 56a)。その3次元構造に注目すると、分子下部は平面性が高く、**8a** はこの部位同士が積み重なるようにパッキングしている (Figures 56b and c)。そのπ-πスタッキング距離は最短部分で3.3 Åとかなり短い部類であって、強い分子間相互作用が示唆される。一方で分子上部は大きく曲がった、らせん状構造を持っており、結晶中ではこのらせん不斉に由来するエナンチオマー同士が交互に積層している (Figure 56c)。らせんを構成する末端の環同士の角度は46.9°であり、通常のcoveエッジのもの¹¹⁰ (38°) より随分大きい点が特徴的である。内角がより大きい7員環構造によって末端水素原子同士が近接するためであろう。

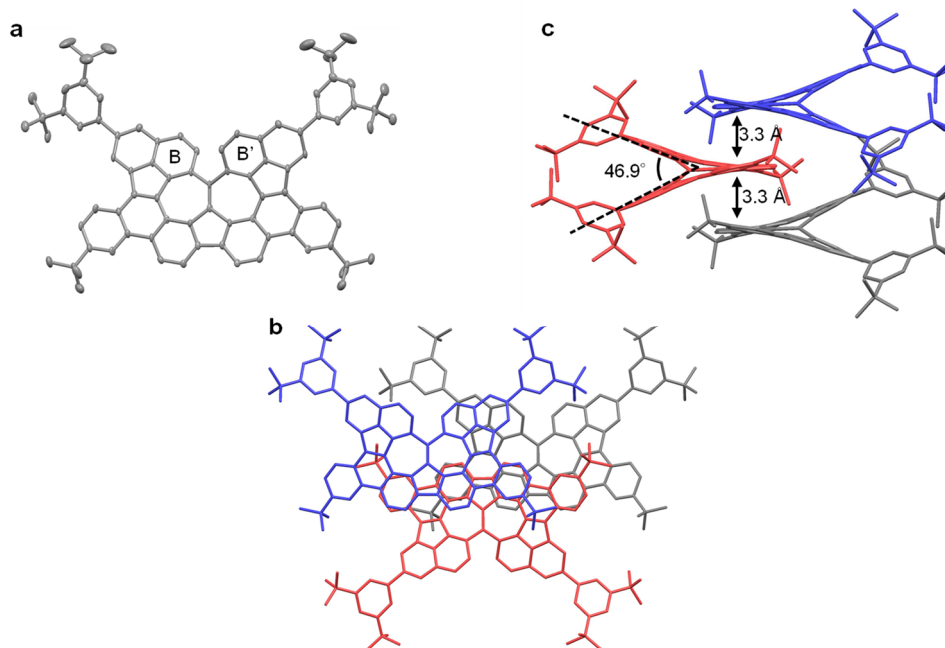
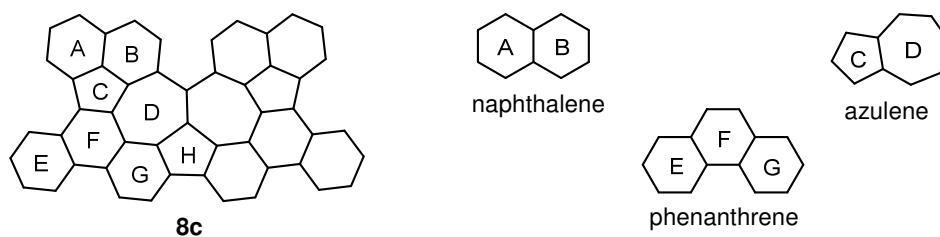


Figure 56. (a) Crystal structure of **8a**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Top view and (c) side view of the packing structure.

第五節 ナノグラフェンの電子的性質

NICS 計算によれば、**8** の各 6 員環構造はいずれも芳香族性を保っているが、アズレン環構造を介した共役系の拡張によって、局所的な芳香族性はやや弱まっている (Figure 57)。**8** のナフタレン部分 (A–B 縮環系) において、B 環の NICS(1)値は -6.98



compound	NICS(1) values (ppm)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
8c	-10.3	-6.98	-1.63	-0.13	-9.46	-7.19	-9.29	-2.79
naphthalene	-10.7	-10.7	-	-	-	-	-	-
azulene	-	-	-17.8	-7.82	-	-	-	-
phenanthrene	-	-	-	-	-10.7	-8.4	-10.7	-

Figure 57. NICS(1) values of the model structure (**8c**), naphthalene, azulene, and phenanthrene. The values for **8c** was calculated at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory, and literature values¹²¹ are shown for the others.

ppm であり、無置換ナフタレンのもの 121 (-10.7 ppm) よりも大きい。E-F-G 環からなるフェナントレン構造でも同様に、無置換フェナントレンのもの 121 (-10.7 and -8.4 ppm) より大きな値が算出された。5 員環 (C, H 環) 及び 7 員環構造 (D 環) においても、隣接する 6 員環構造によって芳香族性は弱められているが、NICS(1)値は負であった、依然として僅かに芳香族性を保っていることが示唆される。

ナノグラフェン **8a** の可視光吸収スペクトルは、660 及び 600 nm に弱い吸収帯、477 と 404 nm に強い吸収帯を示した (Figure 58a)。TD-DFT 計算によるシミュレーションによれば、660 nm の吸収帯は HOMO \rightarrow LUMO 遷移 ($\lambda_{\text{calc}} = 635$ nm, $f = 0.062$)、600 nm の吸収帯は HOMO-1 \rightarrow LUMO 遷移 ($\lambda_{\text{calc}} = 584$ nm, $f = 0.036$) の寄与によるものである (Figures 58b and 60)。8a の HOMO は主として E-G-F 縮環系及び C-D 縮環系に分布しており、それぞれの縮環系における局所的な軌道分布はフェナントレン及びアズレンのものと類似している (Figures 58b and 59)。LUMO は G-H-G'縮環構造及び

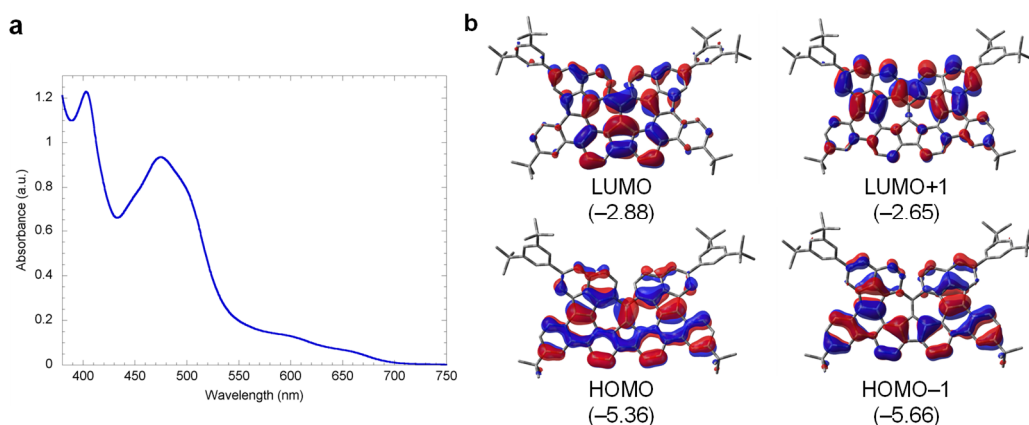


Figure 58. (a) Experimental UV-vis absorption spectra of **8a**. (b) Pictures of the molecular orbitals of **8a**.

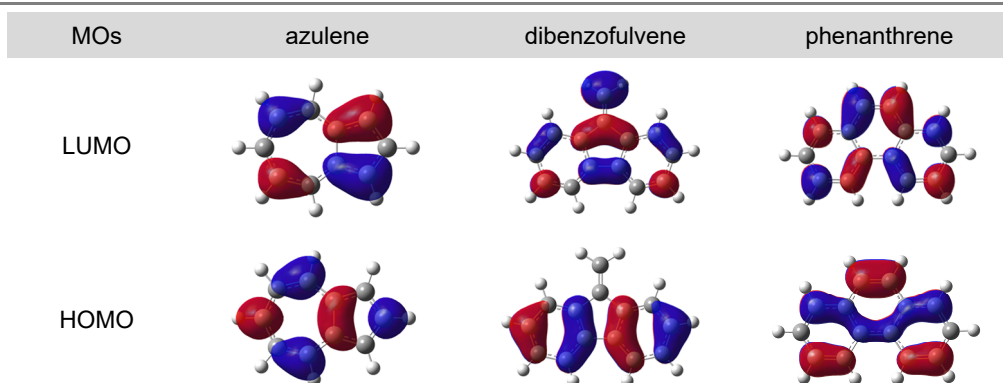


Figure 59. Pictures of the frontier molecular orbitals of azulene, dibenzofulvene, and phenanthrene. Calculations were conducted at the B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory.

excited state	energy (eV)	wavelength (nm)	oscillator strength	description
1	1.96	635	0.0621	H → L (0.70)
2	2.12	584	0.0356	H-1 → L (0.64) H → L+1 (0.27)
3	2.26	549	0.2465	H-2 → L (0.33) H-1 → L (-0.20) H → L+1 (0.58)
4	2.42	513	0.4211	H-2 → L (0.61) H-1 → L (0.19) H → L+1 (-0.27)
5	2.47	501	0.0286	H-3 → L (0.21) H-1 → L+1 (0.65) H → L+2 (0.14)

Figure 60. Simulated electronic transitions of **8a**. Calculations were carried out at the CPCM(CHCl₃)/TD-B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory. H and L refers to HOMO and LUMO, respectively. Contributions from each transition are given in parentheses.

H 環の環外二重結合部分でジベンゾフルベン様の分布を示している。また、C-D 縮環系ではアズレン構造からの寄与が示唆される。

第六節 6-7-7-6 縮環系のキラリティ

8a の分子上部、6-7-7-6 縮環系から成るらせん構造は、通常のグラフェンに見られる 6-6-6-6 縮環系から成る *cove* エッジの類縁構造である。筆者は **8a** のらせん構造が常温で安定なキラリティを有するか否か、前者ならばそのラセミ化障壁はどの程度か、を調べることにした。**8a** は一般的な有機溶媒に対する溶解性が著しく低く、詳細な分析が困難であったため、長鎖アルキル基を有するアナログ **8b** を **8a** と同様の手法によって合成し、キラル HPLC を用いた分析を行った。**8b** のクロマトグラムは 2 本のピークを示し、そのピーク形状はラセミ化が競合する際に典型的な、顕著なリーディングやテーリングを表しておらず、光学分割可能であることが示唆された (Figure 61)。両者をキラル分取 HPLC によって (+)-**8b** (97% ee) 及び (-)-**8b** (95% ee) として分割し、各々に対して CD スペクトル測定を行った (Figure 62)。得られたスペクトルは互いに符号が逆転した関係となっているから、これらが一對のエナンチオマーであることが確認できる。すなわち、**8b** は室温で安定なキラリティを有することがわかった。6-7-7-6 縮環系から成る「狭まった」*cove* エッジ構造が安定なキラリティを有することは、通常の *cove* エッジ (6-6-6-6 縮環系) が速やかにラセミ化する報告¹¹⁰とは全く対照的であって、注目に値する。

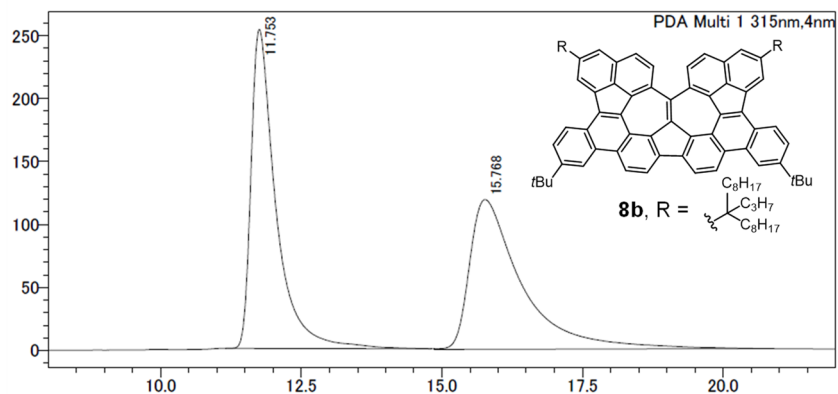


Figure 61. Chiral HPLC chromatogram of **8b**.

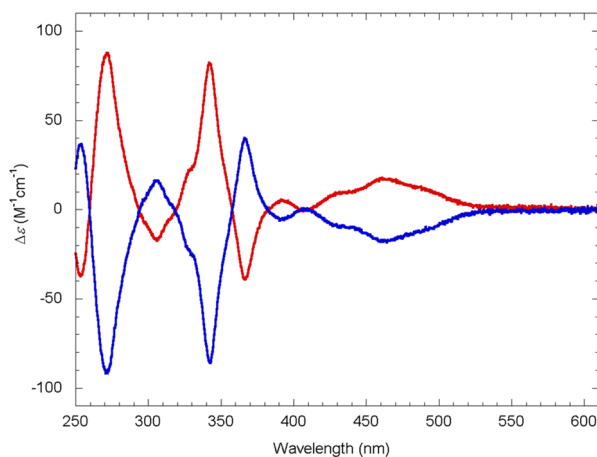


Figure 62. CD spectra of **8b** (1.0×10^{-4} M in hexane). Blue line: the 1st fraction. Red line: the 2nd fraction.

次に **8b** のラセミ化障壁について、実験および計算化学を用いた調査をおこなった。**8b** は室温ではラセミ化の進行を確認できないが、加熱すればラセミ化が進行する。光学分割によって調製した(-)-**8b** (95% ee) のサンプルを特定の温度まで加熱し、その鏡像体過剰率 (ee) の経時変化を測定することによって、各温度 (T) でのラセミ化速度定数 (k) を算出した (Figure 63)。これらを Eyring の式から導いた式 (1)

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{\kappa k_b}{h} \quad (1)$$

に当てはめる事によって、ラセミ化エンタルピーの実験値 (ΔH^\ddagger_{exp}) が 29.6 kcal/mol と算出できた。ここで κ , k_b , 及び h はそれぞれ透過係数、ボルツマン定数、及びプランク定数である。計算化学によって得たラセミ化経路によれば、本化合物のラセミ化には大きく歪んだ遷移状態が必要である事がわかる (Figure 64a)。なお、計算化学によって算

出された活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger_{\text{calc}} = 29.2 \text{ kcal/mol}$) は実験値とよく一致しており、シミュレートされた遷移状態構造を支持している。

6-7-7-6 の4つの縮環系のラセミ化障壁 (ΔG^\ddagger) は、4つの6員環構造、すなわち[4]ヘリセンのそれ¹²²(4.0 kcal/mol)よりはるかに大きく、より環数の多い[5]ヘリセン(24.6 kcal/mol)と[6]ヘリセン(36.2 kcal/mol)の間に位置する¹²³。7員環構造の、6員環より大きな内角によってらせんの末端水素原子同士が近接し、このように大きなラセミ化障壁につながったものと考えられる。

(+)-8b	$\xrightleftharpoons[k]{k}$	(-)-8b
temperature (°C)		$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
65		3.43×10^{-3}
75		1.10×10^{-2}
85		4.18×10^{-2}
94		0.118
108		0.535

Figure 63. Summary of the racemization rate constant (k) at various temperature.

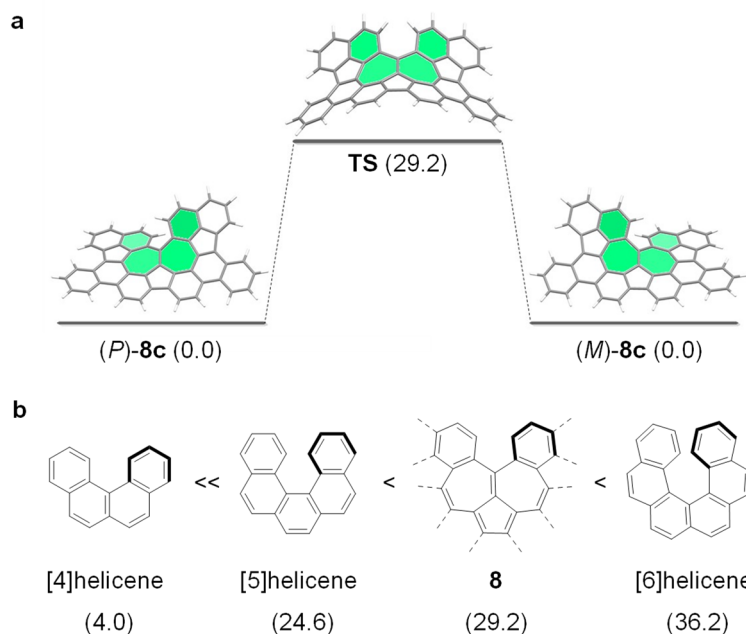


Figure 64. (a) Simulated pathway for the racemization of model structure **8c**. Calculations were conducted at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory. Relative Gibbs free energies (kcal/mol) are given in parentheses. (b) Comparison of the racemization barrier with those of helicenes.

第七節 アズレン含有ナノグラフェンの自己会合挙動

ナノグラフェン **8a** が結晶中において、 3.3 \AA という短い π - π スタッキング距離を示すことを既に述べた (第四節)。**8a** は溶液中でも十分に強い π - π 相互作用が働いているようであり、自己会合挙動を示した。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいて、**8a** の芳香環上プロトンに由来するピークのケミカルシフトは、溶液濃度依存性を示すのである (Figure 65)。より詳しく解析すると、**8a** の分子下部、すなわち平面部位に位置するプロトン (7-11) のシグナルが濃度の増加と共に高磁場シフトすることがわかった。このような芳香環上プロトンの濃度依存的な高磁場シフトは、 π - π スタッキングによって自己会合する PAH に典型的な現象だから¹²⁴、**8a** もまた、平面部位同士の相互作用によって自己会合していると推察される。分子上部のらせん部分に位置するプロトン及び側鎖のプロトン (1-6) のシグナルにおける濃度依存性は小さく、この部位では会合の際に重要な相互作用は生じていないと考えるのが妥当である。

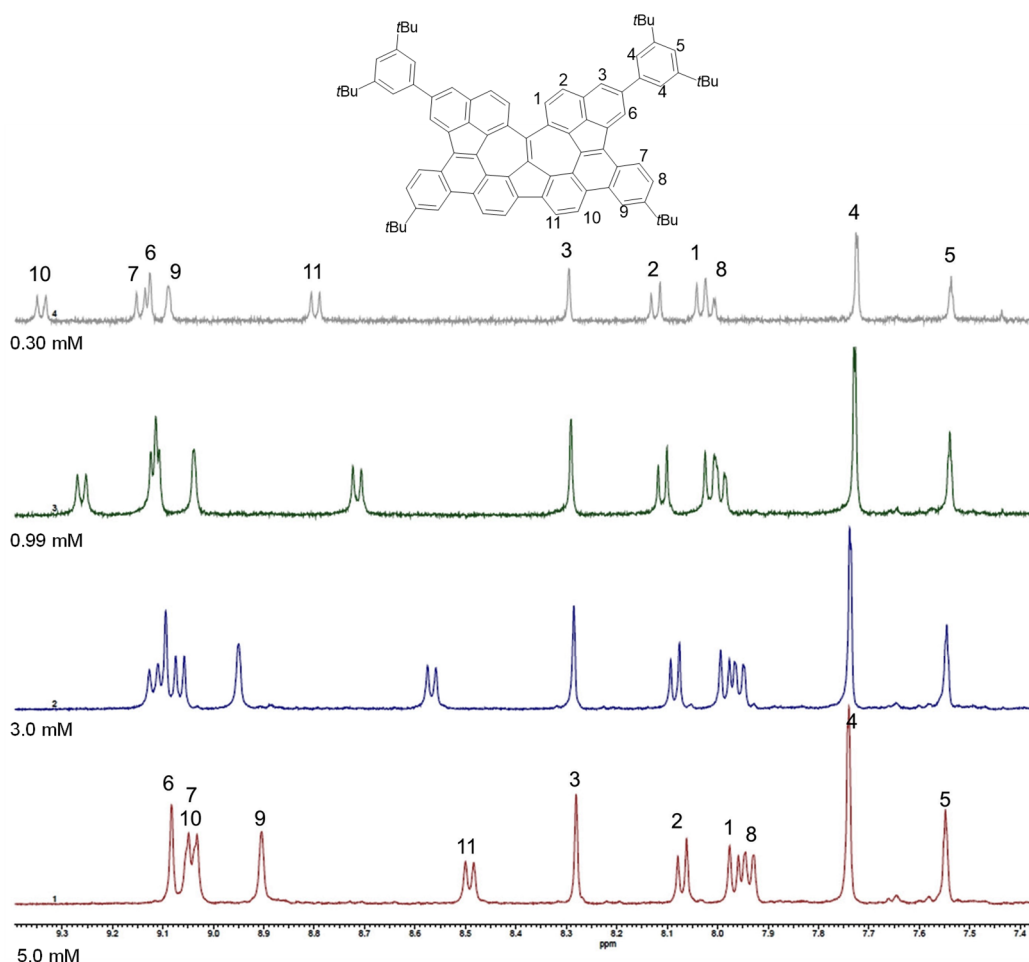


Figure 65. Variant-concentration $^1\text{H NMR}$ spectra of **8a** in $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$ (1:1).

ナノグラフェンの会合特性は、**8b** の電気化学測定中にも観測された。サイクリックボルタンメトリー (CV) において、その第 1 酸化波は P1 と P2 (それぞれ 0.47、0.69 V vs Ag/Ag⁺) の 2 つのピークに分裂する (Figure 66a)。同様の現象は微分パルスボルタンメトリー (DPV) 測定中にも観測された。DPV におけるピークの分裂には濃度依存性が確認され、濃度の減少とともに P1 が P2 へ融合していくことがわかった (Figure 66b)。したがって、CV 及び DPV において、P1 は会合体の酸化、P2 は単量体の酸化に由来していると考えることができる。

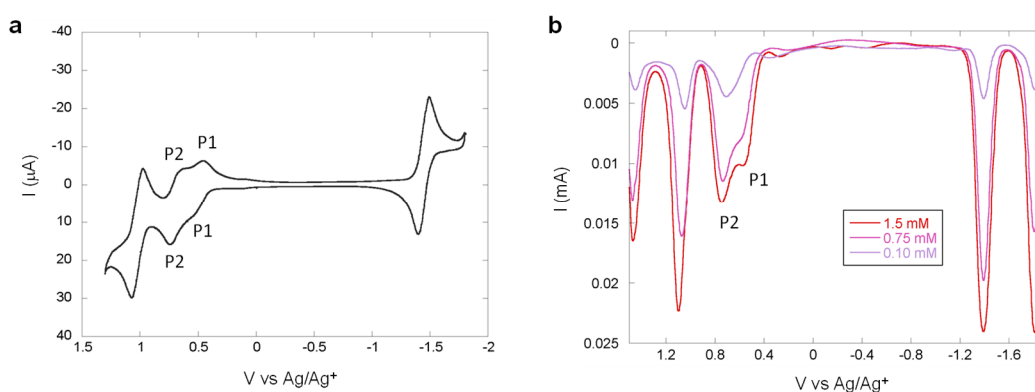


Figure 66. (a) CV and (b) variable-concentration DPV voltammograms of **8b**.

第八節 要約

本章では、連続アズレン環を埋め込んだ新奇ナノグラフェン **8** の合成、及びその基本的性質について述べた。合成にあたっては、**8** の縮環アズレン構造の構築が鍵であって、フルオランテンから本構造を得る新手法を開発することによってこれを達成した。実験的、計算化学的手法によってこのナノグラフェンは、連続アズレン構造に由来するキラルなエッジ構造を持つことを示した。溶液中での自己会合挙動を示すことも明らかにした。

第六章 結論

筆者はビアリール化合物 **1** の連続的[2 + 2]-S_NAr 反応によって、オキサプロペラン構造を持つ多環式化合物 **2** が得られることを見出した。この発見を契機とし、**2** を対象として縮環ヘテロプロペラン化合物の新しい反応性の一端を明らかにすることができた。**2** は PAH 合成のビルディングブロックとして用いることができ、塩基性条件では転位反応と続く逆[2 + 2]環化付加によってフルオランテン **3** へ、酸性条件ではプロペラン構造の開裂に端を発する転位反応によってスピロ環式 PAH7 へと導けることを示した。これらの新規な分子変換について実験及び計算化学的観点から、その反応機構を明らかにした。[2 + 2]-S_NAr 反応はエナミンアナログ **4** へも適用可能であって、アザプロペラン **5** を得ることができ、その逆[2 + 2]環化付加反応を利用することで、合成法の乏しいトリベンゾカルバゾールを得ることができた。

第五章では連続アズレン環を埋め込んだ新奇なナノグラフェン **8** の合成とその性質について述べた。オキサプロペラン **2** を用いたフルオランテン **3** の合成法を見出した事によって、**3** を出発物とした合成経路を考案することができた。**8** は新奇な構造を持つがゆえに、合成にあたってはこの目的にあった新手法を開発することが重要だった。合成法を確立したことによって、**8** の性質を明らかにすることが可能となった。**8** は連続アズレン環構造に由来する新規な cove エッジを持ち、これが室温下で安定なキラリティを保持することを実験及び計算化学的手法によって明らかにした。このナノグラフェンはらせん状構造を持つにも関わらず、分子間で強い π-π スタッキング相互作用が働き、固体中では短い分子間距離、溶液中では自己会合という形でその性質が現れた。

第二章から第四章で述べた研究により、小員環ヘテロプロペラン構造をもつ歪み分子が、独特の反応性を示すことが明らかになった。本研究では、複数の芳香環と縮環した構造を持つ歪み分子を対象としたので、反応によって得られる生成物は機能性分子としての応用可能性を秘めた PAH であった。化学反応としての面白さのみならず、「PAH の新規合成法」としての合成化学上の意義を提案できた点は特筆に値する。一方で、本研究で明らかになった歪み分子の反応性について、その一般性にはさらなる検証の余地があるだろう。

第五章に述べた連続アズレン環構造をもつナノグラフェンに関する研究では、その特異な構造の合成法及びそれに由来する物性を明らかにした。「アズレン環が埋め込まれたナノグラフェン」という特殊な構造に対して、多くのベンゼン系ナノグラフェンとは

異なるアプローチの有効性を指摘した点は、今後の類似化合物を対象とした研究にも応用でき得る知見として重要である。アズレン含有ナノグラフェンの構造と物性の関係に関して本研究で得られた情報は、これまでに集積された知見には無いピースを含んでおり、今後の周辺分野の発展に資するものであろう。

実験項

1. General Information

All the non-aqueous reactions were carried out in dried glassware under an atmosphere of dry argon unless otherwise noted. DCE was refluxed with and distilled from CaH₂ prior to use. Diglyme, EtOAc, DMF, and PrCN for reaction solvents were dried over molecular sieves 4A prior to use. All the other dehydrated solvents for the reactions were purchased and used without further desiccation. DDQ was recrystallized from chloroform prior to use. All the other reagents were purchased and used without further purifications. Chemical shifts (δ) and coupling constants (J) are presented in parts per million (ppm) and hertz (Hz), respectively. Multiplicities are indicated as s (singlet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet), and br (broad).

2. Experiments in Chapter 2

a. Preparation of substrates

The detailed procedure for the preparations of substrates (**1**) are described in literature²⁸.

Compound 1a

pale yellow paste: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.89 (m, 6H), 2.73 (br s, 1H), 3.19 (s, 3H), 4.98 (d, J = 9.7 Hz, 2H), 5.34 (s, 1H), 5.62 (br s, 1H), 6.95–7.50 (br m, 11H), 7.67 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 6.6 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 18.0, 19.5, 38.9, 55.8, 94.4, 115.7, 123.0, 123.6, 125.6, 126.1, 126.3, 126.6, 127.0, 127.4, 127.5, 128.0, 128.9, 129.2, 129.7, 130.1, 130.7, 130.9, 133.3, 138.8, 140.1, 151.2, 210.2 ppm; IR (neat): 3051, 1685; HRMS–ESI (m/z): [M + H]⁺ calcd for C₃₀H₂₉O₃, 437.2111; found, 437.2113.

Compound 1b

pale yellow oil: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.74 (d, J = 5.7 Hz, 3H), 0.79 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 2.39 (m, 1H), 3.53 (s, 3H), 5.31 (s, 1H), 5.40 (s, 1H), 6.66 (t, J = 8.7 Hz, 2H), 6.82 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.07 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.20–7.21 (m, 2H), 7.25–7.28 (m, 2H), 7.30–7.33 (m, 2H), 7.41 (d, J = 7.7 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 18.1, 19.4, 38.9, 55.0, 110.6, 120.1, 120.5, 126.6, 126.9, 127.4, 127.9, 128.3, 129.4, 130.1, 130.4, 130.6, 130.9, 131.2, 138.3, 139.5, 140.1, 141.7, 147.0, 156.4, 211.2 ppm; IR (neat): 2970, 1685; HRMS–ESI (m/z): [M + H]⁺ calcd for C₂₅H₂₅O₂, 357.1849; found, 357.1847.

Compound 1d

pale yellow solid: mp 100–101 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.85–0.91 (br m, 6H), 2.55–2.65 (m, 1H), 3.16 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 4.95–4.99 (m, 2H), 5.34 (s, 1H), 5.66 (br s, 1H), 6.14–6.94 (br m, 2H), 7.03–7.15 (m, 4H), 7.25–7.28 (br m, 4H), 7.67–7.70 (m, 2H), 8.09 (d, J = 8.3 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 17.2, 18.3, 41.7, 55.5, 55.7, 94.3, 108.9, 115.7, 122.8, 123.5,

125.8, 126.3, 127.4, 127.5, 128.2, 128.3, 128.8, 129.8, 130.0, 130.8, 131.6, 133.4, 137.5, 139.9, 142.5, 151.1, 155.9, 209.6 ppm; IR (neat): 3012, 2970, 2931, 1697; HRMS–ESI (m/z): $[M + Na]^+$ calcd for $C_{31}H_{30}NaO_4$, 489.2036; found, 489.2034.

Compound 1e

white solid: mp 123–124 °C; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 50 °C): δ 0.80 (d, $J = 5.7$ Hz, 6H), 2.55 (br s, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 5.42 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 6.90 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.95–7.04 (br m, 4H), 7.19–7.21 (m, 2H), 7.25–7.28 (m, 2H), 7.43 (br s, 1H), 7.54 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 18.2, 19.2, 39.1, 55.2, 55.9, 104.3, 111.0, 116.0, 122.8, 124.7, 124.9, 126.2, 126.6, 127.5, 127.6, 128.8, 129.0, 129.1, 130.6, 130.7, 130.9, 134.4, 138.8, 138.8, 140.1, 142.4, 143.5, 154.5, 157.9, 210.6 ppm; IR (neat): 2966, 2931, 1685; HRMS–ESI (m/z): $[M + H]^+$ calcd for $C_{30}H_{29}O_3$, 437.2111; found, 437.2110.

Compound 1f

pale yellow paste: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 0.99 (s, 6H), 2.78–2.83 (m, 1H), 3.22 (s, 3H), 4.94 (s, 2H), 5.39 (s, 1H), 5.78 (s, 1H), 6.31 (br s, 1H), 6.86 (br s, 1H), 7.04 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.25–7.29 (m, 3H), 7.34–7.67 (br m, 4H), 7.81 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 19.2, 37.3, 55.9, 94.6, 115.7, 122.6, 123.7, 125.3, 126.1, 126.3, 126.8, 127.6, 128.1, 129.0, 129.2, 129.7, 129.9, 130.2, 131.4, 131.6, 132.9, 134.9, 139.3, 142.5, 142.6, 145.5, 151.2, 198.4 ppm; IR (neat): 2962, 2924, 1647; HRMS–ESI (m/z): $[M + K]^+$ calcd for $C_{28}H_{26}KO_3S$, 481.1217; found, 481.1216.

Compound 1g

white solid: mp 47–49 °C; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 0.62 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.75 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 2.66 (br s, 1H), 3.52 (s, 3H), 5.44 (s, 1H), 5.75 (s, 1H), 6.60–7.21 (br m, 8H), 7.27–7.42 (m, 2H), 7.64–7.71 (br m, 3H), 7.84–7.93 (m, 3H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 18.9, 37.8, 56.1, 113.6, 123.1, 123.4, 125.3, 125.75, 125.79, 126.3, 126.5, 127.29, 127.33, 127.7, 128.4, 128.9, 129.0, 129.2, 129.6, 131.7, 132.5, 132.7, 132.8, 135.4, 137.6, 140.1, 144.3, 153.6, 208.1 ppm; IR (neat): 3055, 2970, 1685; HRMS–ESI (m/z): $[M + H]^+$ calcd for $C_{33}H_{29}O_2$, 456.2162; found, 457.2160.

Compound 1h

white solid: mp 48–49 °C; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 0.88 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 2.83 (br s, 1H), 3.70 (s, 3H), 5.38 (s, 1H), 5.73 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 6.56–7.64 (br m, 12H), 8.06–8.11 (m, 2H), 8.55 (br s, 1H), 8.65 (d, $J = 8.0$, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 18.0, 19.4, 38.9, 61.0, 122.1, 122.8, 123.12, 123.14, 125.3, 126.5, 126.6, 126.8, 126.9, 127.0, 127.57, 127.60, 128.0, 128.3, 129.5, 130.0, 130.8, 131.0, 131.7, 132.3, 138.9, 139.9, 140.5, 143.0, 150.9, 210.0 ppm; IR (neat): 3066, 3016, 1685; HRMS–ESI (m/z): $[M + K]^+$ calcd for $C_{33}H_{28}KO_2$, 495.1703; found, 495.1700.

Compound 1i

white solid: mp 172–173 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.81 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 0.88 (d, *J* = 4.9 Hz, 3H), 2.65 (br s, 1H), 3.60 (s, 3H), 5.47 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 7.11–7.46 (br m, 12H), 7.59 (br s, 1H), 7.71–7.77 (br m, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.17 (br s, 1H), 8.49 (s, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 17.7, 18.4, 56.6, 115.6, 123.2, 124.0, 124.5, 124.9, 125.2, 125.4, 125.5, 125.7, 126.7, 126.9, 127.4, 127.5, 128.0, 128.5, 128.6, 129.9, 130.0, 130.7, 131.3, 131.3, 131.8, 138.1, 138.9, 152.7, 212.2 ppm; IR (neat): 2970, 1685; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₇H₃₁O₂, 507.2319; found, 507.2317.

b. Synthesis of Fluoranthenes

General Procedure

To a stirred solution of corresponding biaryl compounds **1** (0.050 mmol) and *cis*-1,2-cyclohexanediol (1.2 mg, 0.010 mmol) in dry diglyme (2.0 mL) was added KHMDS (1.0 M in THF, 0.15 mL, 0.15 mmol). The reaction mixture was evacuated for 5 min to degas the solvent, refilled with Ar and heated to reflux for 24 h with vigorous stirring. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with 1 M aqueous HCl and diluted with Et₂O. The aqueous layer was extracted three times with Et₂O, and the combined organic layer was washed eight times with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The residue was purified by silica gel column chromatography to give the desired fluoranthenes.

Compound 3a

yellow prism: mp 217–218 °C; ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7.48 (d, *J* = 8.59 Hz, 1H), 7.64–7.73 (m, 4H), 7.78 (t, *J* = 7.45 Hz, 1H), 7.96 (m, 2H), 8.83 (dd, *J* = 7.30, 3.01 Hz, 1H), 8.87–8.97 (m, 2H), 9.12 (d, *J* = 8.31 Hz, 1H), 10.19–10.21 (m, 1H), 10.28–10.88 (br s, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ 119.1, 123.1, 124.3, 124.9, 126.2, 126.3, 126.4, 126.6, 127.1, 127.5, 127.6, 128.0, 128.6, 130.5, 130.7, 131.2, 131.9, 132.0, 132.56, 132.62, 134.7, 136.9, 137.1, 154.7 ppm; IR (neat): 3460, 2927; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₂₄H₁₅O, 319.1118; found, 319.1115.

Compound 3d

yellow solid: mp 135–137 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4.11 (s, 3H), 6.17 (s, 1H), 7.18 (m, 2H), 7.65 (m, 4H), 7.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.43 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.75 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.79 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 9.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 55.2, 107.9, 116.1, 118.5, 120.8, 121.0, 124.0, 124.9, 125.5, 126.1, 126.5, 126.9, 129.2, 130.7, 130.8, 131.9, 133.1, 133.3, 135.5, 137.1, 150.5, 156.3 ppm; IR (neat): 3325, 3016, 2970; HRMS–ESI (*m/z*): [M]⁺ calcd for C₂₅H₁₆O₂, 348.1150; found, 348.1146.

Compound 3e

yellow solid: mp 135–137 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4.23 (s, 3H), 6.21 (br s, 1H),

6.96–7.17 (br m, 1H), 7.37 (br s, 1H), 7.57–7.74 (m, 4H), 7.79 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.68–8.86 (m, 2H), 9.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 9.62 (br s, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, Acetone- d_6): δ 57.2, 113.9, 116.5, 118.5, 120.0, 121.2, 121.7, 124.07, 124.11, 126.8, 126.9, 127.1, 130.0, 130.3, 130.7, 130.74, 131.51, 131.56, 131.86, 131.89, 134.4, 135.1, 136.1, 155.2, 157.0 ppm; IR (neat): 3325, 3016, 2970; HRMS–ESI (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 348.1150; found, 348.1146.

Compound 3f

yellow solid: mp 209–210 °C; ^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6): δ 7.49 (d, $J = 8.6$, 1H), 7.61–7.67 (m, 2H), 7.69–7.75 (m, 1H), 7.96 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.28 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 8.38 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 8.56–8.63 (m, 1H), 10.17–10.22 (m, 1H), 10.49 (br s, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, acetone- d_6): δ 119.6, 123.7, 124.1, 124.4, 125.7, 126.4, 126.47, 126.54, 127.17, 127.20, 128.3, 129.8, 130.5, 131.0, 131.2, 132.2, 133.8, 134.7, 134.8, 135.8, 138.3, 154.8 ppm; IR (neat): 3275, 2924; HRMS–ESI (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{OS}$, 325.0682; found, 325.0685.

Compound 3g

yellow solid: mp 110–112 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.09 (s, 1H), 7.20 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.65 (m, 4H), 7.76 (m, 1H), 7.88 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 8.05 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H), 8.70 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 9.03 (t, $J = 9.3$ Hz, 2H), 9.08 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 9.55 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 118.4, 121.5, 124.9, 125.2, 125.5, 125.6, 125.7, 126.5, 126.6, 127.3, 127.8, 128.7, 129.0, 129.5, 130.2, 130.5, 130.8, 132.4, 133.0, 134.0, 134.9, 135.9, 150.8 ppm; IR (neat): 3510, 3055; HRMS–ESI (m/z): $[\text{M} + \text{K}]^+$ calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{KO}$, 407.0815; found, 407.0815

Compound 3h

yellow solid: mp 174–176 °C; ^1H NMR (500 MHz, THF- d_8): δ 7.29–8.15 (br m, 7H), 8.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.60 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.63–9.40 (br m, 5H), 9.82 (br s, 1H); ^{13}C NMR could not be measured due to the low stability in solvents; IR (KBr): 3529, 3074, 3055; HRMS–ESI (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}$, 368.1201; found, 368.1205.

Compound 3i

purple solid: mp >250 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.03–7.13 (m, 2H), 7.28–7.32 (m, 1H), 7.33–7.38 (m, 1H), 7.49–7.54 (m, 2H), 7.68–7.75 (m, 2H), 8.01 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.07 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.11 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.40 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.81 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 8.87 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 9.64 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, Acetone- d_6): δ 116.7, 122.2, 123.7, 124.3, 124.5, 124.9, 125.8, 126.67, 126.69, 127.0, 127.2, 127.5, 128.3, 129.2, 129.4, 129.8, 130.1, 130.7, 131.0, 131.1, 131.2, 132.2, 132.3, 132.4, 133.0, 133.1, 133.5, 136.7, 155.6 ppm; IR (neat): 3510, 3055; HRMS–ESI (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{O}$, 419.1431; found,

419.1436.

c. Derivertizations of Fluoranthenes

Triflation of Compound 3a

To a stirred solution of **3a** (191 mg, 0.60 mmol) and diisopropylethylamine (0.19 mL, 1.1 mmol) in dry CH₂Cl₂ (10 mL) was added Tf₂O (0.16 mL, 0.90 mmol) at 0 °C. After stirring for 15 min at room temperature, the reaction was quenched with 1 M aqueous HCl and phases were separated. The aqueous layer was extracted three times with EtOAc and the combined organic layer was washed three times with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude dibenzo[*j*,*l*]fluoranthen-1-yl trifluoromethanesulfonate was used without further purifications.

Compound 17

To a stirred solution of dibenzo[*j*,*l*]fluoranthen-1-yl trifluoromethanesulfonate (22.5 mg, 0.050 mmol), Pd(OAc)₂ (1.1 mg, 0.0050 mmol) and 1,3-bis(diphenylphosphino)propane (2.1 mg, 0.0050 mmol) in dry DMF (0.50 mL) was added Et₃SiH (20 μL, 0.13 mmol), and the reaction mixture was stirred at 60 °C for 1 hour. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with water and precipitate formed was collected, washed with MeOH and Et₂O and dried under reduced pressure to give the title compound (10.1 mg, 67%) as yellow solids. The spectral data were in good agreement with reported ones.¹²⁵

Compound 18

A solution of dibenzo[*j*,*l*]fluoranthen-1-yl trifluoromethanesulfonate (90.1 mg, 0.200 mmol), K₃PO₄ (127 mg, 0.598 mmol), *p*-nitrophenylboronic acid (66.8 mg, 0.400 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (23.1 mg, 0.0200 mmol) in dry dioxane (4.0 mL) was heated to 85 °C and stirred for 1 hour. After cooling to room temperature, the reaction was quenched with water and precipitate formed was collected, washed with MeOH and Et₂O and dried under reduced pressure to give the title compound (56.8 mg, 67%) as orange solids; mp >250 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.87–6.95 (m, 1H), 7.27–7.30 (m, 1H), 7.38–7.46 (m, 1H), 7.64–7.81 (m, 6H), 7.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 8.3 Hz 1H), 8.22–8.32 (m, 2H), 8.61 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.76 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.91 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 123.4, 123.7, 124.2, 125.1, 125.3, 125.5, 126.1, 126.7, 127.4, 127.5, 127.6, 127.9, 128.2, 128.6, 128.9, 129.6, 131.0, 131.1, 131.2, 131.7, 132.7, 134.8, 135.4, 135.7, 136.7, 137.8, 147.3, 149.7 ppm; IR (KBr) 3047, 2958, 1516, 1354 cm⁻¹ HRMS–ESI (*m/z*): [M + K]⁺ calcd for C₃₀H₁₇KNO₂, 462.0873; found, 462.0871.

d. DFT calculations

All the calculations were performed on Gaussian 16 program. The geometries for the S_NAr reactions were optimized at the CPCM(DMF)/B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ(K) level of theory.

The geometries for the retro [2 + 2]-cycloaddition were optimized at the CPCM(DMF)/UB3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ(K) level of theory. The TS geometries were verified by vibrational frequency analysis and intrinsic reaction coordinate calculations performed at the same level of theory as that for the geometry optimizations. The geometry of compound **17** was optimized at the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

Optimized geometry for 12c

C	4.755437	-0.414479	-0.719572	C	0.535424	-0.838359	-2.922262
C	3.831832	0.572980	-1.055608	O	0.452387	-1.662547	1.413350
C	2.571677	0.657760	-0.426277	K	0.971799	-3.572227	-0.228304
C	2.224431	-0.330580	0.520204	H	5.720217	-0.445056	-1.219700
C	3.167693	-1.314455	0.850567	H	4.100534	1.277399	-1.836231
C	4.429374	-1.358755	0.258455	H	2.877704	-2.053336	1.592335
C	1.614327	1.744990	-0.762108	H	5.145353	-2.125651	0.546170
C	0.265862	1.698390	-0.329037	H	3.073478	2.945851	-1.817551
C	0.287079	0.576616	0.552984	H	1.529119	4.725820	-2.460632
C	0.858144	-0.406400	1.214881	H	0.875271	4.599129	-1.763688
C	2.034615	2.860851	-1.517755	H	1.642067	2.687366	-0.413799
C	1.163159	3.882549	-1.880670	H	1.400041	0.506698	2.461151
C	0.175185	3.814468	-1.488397	H	0.758295	2.135279	2.149976
C	0.601967	2.731907	-0.722860	H	4.078745	-2.479733	-1.969732
C	0.570909	1.061556	2.016028	H	1.670799	-2.620183	-2.560734
C	0.773468	0.527428	2.548959	H	2.708131	1.764489	1.360363
C	1.414455	-0.153628	-0.187952	H	5.082178	1.978839	1.766131
C	2.828502	0.009023	0.077441	H	6.710987	0.382972	0.737538
C	3.791283	-0.852146	-0.565831	H	5.871834	-1.387844	-0.785600
C	3.350795	-1.823078	-1.500084	H	2.823359	1.197716	2.902018
C	2.021397	-1.901096	-1.825424	H	1.581586	2.267413	3.571622
C	1.075056	-1.060712	-1.188971	H	1.910673	2.276200	1.836557
C	3.368792	1.039579	0.908698	H	0.059187	-1.169154	3.664430
C	4.723238	1.171230	1.133513	H	1.654985	-0.605579	4.195026
C	5.646962	0.277362	0.545002	H	0.213714	0.321736	4.643955
C	5.180115	-0.707453	-0.293904	H	1.615590	-0.937567	-3.044351
C	1.830885	1.626523	2.712889	H	0.027605	-1.494879	-3.639133
C	0.666951	-0.278025	3.841501	H	0.241622	0.200457	-3.109548
O	0.251885	-1.207495	-1.567757				

Optimized geometry for the TS of the nucleophilic addition of 12c

C	4.960496	-0.142900	0.428751	C	-0.396181	0.010623	-3.132960
C	4.118576	0.921085	0.123264	O	0.266152	-1.761538	0.104017
C	2.712556	0.816966	0.215853	K	1.857009	-2.792133	-1.821175

C	2.166388	-0.410056	0.655142	H	6.037068	-0.019532	0.345833
C	3.031220	-1.479305	0.947088	H	4.576324	1.850100	-0.197085
C	4.414456	-1.363005	0.838853	H	2.595239	-2.416622	1.283233
C	1.827541	1.943805	-0.191773	H	5.057451	-2.204949	1.082329
C	0.420065	1.824681	-0.103712	H	3.435845	3.252287	-0.828983
C	-0.250451	0.631337	0.548532	H	2.003981	5.070893	-1.587597
C	0.673820	-0.654313	0.830243	H	-0.486364	4.837345	-1.461858
C	2.362663	3.130365	-0.735446	H	-1.461418	2.760014	-0.536613
C	1.551827	4.170910	-1.179286	H	-1.457261	0.909400	2.462837
C	0.163507	4.040972	-1.108295	H	0.174014	1.603850	2.496294
C	-0.382757	2.872435	-0.581487	H	-3.963471	-2.636247	-1.541747
C	-0.434844	0.782454	2.101483	H	-1.581681	-2.790595	-2.161226
C	0.203642	-0.604570	2.368917	H	-2.709531	2.046644	1.209382
C	-1.427528	0.046500	-0.208560	H	-5.092210	2.205332	1.673774
C	-2.805277	0.173698	0.095270	H	-6.689567	0.475910	0.821065
C	-3.751911	-0.802147	-0.407207	H	-5.812688	-1.422754	-0.522865
C	-3.257164	-1.888722	-1.182809	H	1.780062	-1.559267	3.557949
C	-1.933582	-1.982088	-1.523068	H	0.808120	-0.368212	4.435591
C	-0.972576	-1.014570	-1.056387	H	2.040192	0.170574	3.284156
C	-3.364548	1.259263	0.851969	H	-1.626668	-1.717983	1.929167
C	-4.717455	1.357503	1.103830	H	-0.370951	-2.678228	2.721432
C	-5.625803	0.385056	0.618816	H	-1.295562	-1.488471	3.659659
C	-5.134086	-0.667503	-0.128139	H	0.467977	0.164591	-3.785785
C	1.273478	-0.590411	3.465330	H	-1.172657	-0.535482	-3.685787
C	-0.835525	-1.685231	2.681270	H	-0.798055	0.984076	-2.826060
O	0.073267	-0.730853	-2.008725				

Optimized geometry for 13

C	4.960308	-0.041204	0.276510	C	-0.860443	-0.296152	-3.007081
C	4.092066	1.009997	-0.000964	O	0.274410	-1.682984	0.092435
C	2.694089	0.886186	0.152036	K	2.017405	-2.597574	-2.020829
C	2.194911	-0.342771	0.636575	H	6.030010	0.096333	0.144132
C	3.079708	-1.400205	0.903910	H	4.521922	1.942814	-0.347006
C	4.454250	-1.265572	0.722852	H	2.675847	-2.339306	1.274172
C	1.766309	1.986517	-0.234261	H	5.120765	-2.095374	0.941372
C	0.367022	1.850702	-0.061149	H	3.318170	3.289237	-1.008555
C	-0.237483	0.646435	0.641281	H	1.818344	5.069062	-1.732085
C	0.723096	-0.561993	0.884618	H	-0.655963	4.805772	-1.456972
C	2.254207	3.160627	-0.844851	H	-1.548657	2.744767	-0.427445
C	1.404311	4.176648	-1.270470	H	-1.435554	0.865168	2.553363
C	0.024291	4.029698	-1.115721	H	0.176282	1.616534	2.608075
C	-0.476406	2.870929	-0.526344	H	-3.861535	-2.880014	-1.142055

C	-0.405743	0.784240	2.196275	H	-1.442637	-3.255200	-1.350771
C	0.293145	-0.590073	2.422787	H	-2.745513	2.068368	1.169544
C	-1.402084	-0.038484	-0.056790	H	-5.154486	2.317234	1.363372
C	-2.779061	0.153294	0.113929	H	-6.717822	0.586864	0.443483
C	-3.710481	-0.862932	-0.358150	H	-5.758730	-1.457226	-0.612598
C	-3.165412	-2.084512	-0.874209	H	1.951420	-1.486507	3.546401
C	-1.826542	-2.298955	-0.998040	H	0.962747	-0.336667	4.460099
C	-0.848803	-1.226792	-0.722171	H	2.132914	0.253952	3.270580
C	-3.383528	1.289259	0.763289	H	-1.499350	-1.784696	2.042612
C	-4.753957	1.431249	0.872583	H	-0.163436	-2.694452	2.768555
C	-5.642168	0.457450	0.360032	H	-1.101616	-1.561580	3.759745
C	-5.100618	-0.673332	-0.236354	H	-0.192090	-0.065567	-3.843621
C	1.405220	-0.538143	3.475713	H	-1.663297	-0.956427	-3.368258
C	-0.678299	-1.725396	2.759791	H	-1.315437	0.636068	-2.645359
O	-0.078712	-0.910208	-2.001034				

Optimized geometry for the TS of the elimination of KOMe from 13

C	4.965461	0.052232	0.126796	C	-0.944655	-0.266844	-3.010706
C	4.063375	1.087139	-0.099295	O	0.322434	-1.689778	0.107476
C	2.676240	0.928447	0.109019	K	1.975281	-2.527421	-2.095371
C	2.229243	-0.317621	0.597746	H	6.025158	0.216404	-0.048273
C	3.145522	-1.359400	0.813032	H	4.457929	2.033264	-0.450701
C	4.507334	-1.190083	0.575373	H	2.778785	-2.312549	1.185931
C	1.704868	2.007043	-0.229240	H	5.201310	-2.007054	0.752119
C	0.314521	1.834137	-0.012259	H	3.198260	3.355030	-1.036914
C	-0.222291	0.612433	0.716571	H	1.632968	5.097903	-1.708946
C	0.777802	-0.566922	0.905814	H	-0.825350	4.763370	-1.370413
C	2.143276	3.197352	-0.844722	H	-1.632271	2.685762	-0.323108
C	1.255684	4.192547	-1.241274	H	-1.349761	0.784628	2.674512
C	-0.114037	4.006505	-1.050438	H	0.244269	1.576013	2.673484
C	-0.566877	2.833696	-0.449483	H	-3.850016	-2.889531	-1.164265
C	-0.332487	0.733413	2.276671	H	-1.416871	-3.321231	-1.181247
C	0.409220	-0.627813	2.459372	H	-2.753699	2.003007	1.265415
C	-1.396414	-0.116022	0.073577	H	-5.169650	2.301284	1.345475
C	-2.786795	0.116390	0.172188	H	-6.710811	0.610387	0.330017
C	-3.698627	-0.886629	-0.343378	H	-5.747887	-1.439662	-0.697675
C	-3.155102	-2.115227	-0.841836	H	2.136022	-1.490552	3.502577
C	-1.811976	-2.359662	-0.862631	H	1.156608	-0.375260	4.467905
C	-0.888387	-1.309843	-0.504816	H	2.260618	0.256769	3.237103
C	-3.388766	1.251234	0.807481	H	-1.373292	-1.866312	2.155791
C	-4.760461	1.418194	0.858668	H	0.024285	-2.747814	2.795239
C	-5.634869	0.463289	0.293867	H	-0.889937	-1.653882	3.849492

C	-5.092854	-0.672786	-0.285611	H	-0.396952	0.249848	-3.820902
C	1.563535	-0.556185	3.464608	H	-1.684254	-0.931993	-3.506816
C	-0.515275	-1.793214	2.827150	H	-1.528034	0.511700	-2.480439
O	-0.071810	-0.930638	-2.163324				

Optimized geometry for 2a

C	4.987964	-0.157395	-0.979149	C	2.060226	-1.937681	2.385132
C	4.116588	0.882885	-0.675220	C	-0.117572	-2.919834	1.646289
C	2.766063	0.647511	-0.340794	O	0.335086	-1.795680	-0.955442
C	2.338504	-0.692783	-0.279712	H	6.020151	0.066381	-1.234012
C	3.215148	-1.735525	-0.610528	H	4.505101	1.893609	-0.708466
C	4.535005	-1.479320	-0.965830	H	2.849814	-2.758196	-0.584954
C	1.803219	1.764469	-0.125491	H	5.204139	-2.296917	-1.217988
C	0.446196	1.524207	0.215380	H	3.238835	3.313480	-0.600839
C	-0.034915	0.111417	0.527719	H	1.692055	5.180948	-0.377685
C	0.942118	-1.042693	0.139149	H	-0.713161	4.744784	0.171673
C	2.212801	3.097262	-0.328811	H	-1.473279	2.445382	0.521148
C	1.333944	4.168431	-0.213811	H	-0.910891	-0.478013	2.531908
C	-0.003300	3.926038	0.093472	H	0.686426	0.300790	2.622320
C	-0.429440	2.615635	0.298408	H	-3.898076	-1.985609	-2.610173
C	0.048645	-0.354515	2.021160	H	-1.521618	-2.747256	-2.640156
C	0.774180	-1.673435	1.595754	H	-2.534082	1.233383	1.728851
C	-1.306033	-0.353884	-0.190879	H	-4.914910	1.772514	1.840645
C	-2.679708	-0.001544	-0.054833	H	-6.511278	0.851585	0.156720
C	-3.620776	-0.598328	-0.971894	H	-5.687881	-0.694571	-1.594726
C	-3.172429	-1.554971	-1.925043	H	2.604649	-2.807752	2.000931
C	-1.862322	-1.975280	-1.957913	H	1.802894	-2.139930	3.432290
C	-0.959326	-1.374477	-1.057711	H	2.739342	-1.079728	2.367336
C	-3.202209	0.841681	0.969303	H	-1.089878	-2.765956	1.172461
C	-4.547313	1.134581	1.041456	H	0.369541	-3.771123	1.157205
C	-5.455766	0.602870	0.095230	H	-0.297851	-3.192273	2.693313
C	-4.996282	-0.252004	-0.881542				

Optimized geometry for KOMe

O	-0.921397	0.002135	0.002473	H	-2.756003	0.239131	-0.993653
C	-2.270516	-0.000870	-0.001013	H	-2.756433	-0.981209	0.284603
K	1.540440	-0.000307	-0.000359	H	-2.761648	0.736052	0.702150

Optimized geometry for 17

C	-3.607896	2.858166	-0.069728	C	2.126947	2.386772	0.113261
C	-3.606743	1.476965	-0.040487	C	1.469058	-1.169891	-0.041473
C	-2.405564	0.729115	-0.012888	C	2.126936	-2.386769	-0.113320

C	-1.166003	1.444601	-0.011367	C	3.548823	-2.417958	-0.122627
C	-1.199368	2.860500	-0.052750	C	4.314052	-1.269736	-0.063172
C	-2.389837	3.558098	-0.080117	H	-4.550312	3.398470	-0.091162
C	-2.405564	-0.729116	0.012805	H	-4.561396	0.964102	-0.044650
C	-1.166001	-1.444598	0.011433	H	-0.270888	3.413087	-0.082812
C	0.063031	-0.699083	-0.011118	H	-2.382059	4.644149	-0.114347
C	0.063032	0.699087	0.011182	H	-4.561399	-0.964112	0.044343
C	-3.606743	-1.476970	0.040313	H	-4.550308	-3.398476	0.091011
C	-3.607892	-2.858169	0.069648	H	-2.382053	-4.644142	0.114605
C	-2.389831	-3.558095	0.080256	H	-0.270881	-3.413068	0.083242
C	-1.199362	-2.860493	0.052960	H	5.399525	1.330992	0.068150
C	1.469061	1.169893	0.041510	H	4.041293	3.385112	0.177664
C	2.271856	-0.000001	0.000025	H	1.604171	3.333826	0.174568
C	3.675006	-0.000003	0.000000	H	4.041278	-3.385114	-0.177805
C	4.314058	1.269728	0.063128	H	5.399518	-1.331003	-0.068220
C	3.548834	2.417956	0.122547	H	1.604152	-3.333812	-0.174723

Optimized geometry for the TS structure from 55 to 15

C	-4.934713	-0.974658	0.134393	C	0.454542	1.754558	2.834866
C	-3.826971	-1.742464	-0.223708	C	-1.589498	0.305115	3.327864
C	-2.544787	-1.179904	-0.332763	H	-5.913362	-1.440136	0.212249
C	-2.375565	0.201349	-0.011350	H	-3.969016	-2.800813	-0.420470
C	-3.513025	0.967450	0.324473	H	-3.383856	2.014282	0.581307
C	-4.777417	0.392369	0.392436	H	-5.634809	0.999960	0.670076
C	-1.388153	-1.946870	-0.862974	H	-2.589784	-3.486633	-1.790405
C	-0.063824	-1.465890	-0.694526	H	-0.696320	-4.738581	-2.721482
C	0.163713	-0.206768	0.144741	H	1.632629	-3.890000	-2.408112
C	-1.038735	0.750467	-0.029703	H	2.009155	-1.798885	-1.103056
C	-1.582444	-3.127259	-1.605142	H	1.527285	5.073876	-1.790969
C	-0.511165	-3.832657	-2.150036	H	-0.933685	5.192042	-1.696524
C	0.789221	-3.356064	-1.976239	H	-2.298481	3.293191	-0.907344
C	1.003238	-2.177033	-1.257028	H	4.636889	1.439459	-0.606293
C	-0.583926	2.006550	-0.539821	H	3.723459	3.594604	-1.371606
C	0.849085	1.928336	-0.649334	H	-0.397248	-1.468559	1.840893
C	1.641463	3.024438	-1.074562	H	1.231178	-0.792196	1.969823
C	0.958109	4.210147	-1.452576	H	1.034099	1.529641	3.751365
C	-0.433052	4.275898	-1.392049	H	-0.148766	2.643492	3.059992
C	-1.217602	3.192929	-0.937217	H	1.176397	2.012380	2.055892
C	1.346963	0.678646	-0.261877	H	-2.305745	-0.368617	2.844806
C	2.749560	0.462388	-0.186179	H	-2.117651	1.226075	3.606076
C	3.558591	1.592017	-0.628855	H	-1.281783	-0.178930	4.274879
C	3.048514	2.800344	-1.054682	O	3.308618	-0.625851	0.224901

C	-0.404818	0.586867	2.454236	K	3.809466	-2.862592	1.283403
C	0.197797	-0.563570	1.668452				

Optimized geometry for 15

C	-5.031403	-0.915557	0.523134	C	1.799113	1.012921	2.938150
C	-3.957080	-1.725218	0.162488	C	-0.744575	1.295675	3.154798
C	-2.689706	-1.186348	-0.117031	H	-5.998624	-1.361636	0.737520
C	-2.495205	0.226958	0.019833	H	-4.109527	-2.798776	0.102937
C	-3.608085	1.031405	0.367444	H	-3.465576	2.099051	0.497019
C	-4.855359	0.473213	0.611935	H	-5.687192	1.112201	0.897145
C	-1.578218	-2.005939	-0.643672	H	-2.821323	-3.661798	-1.268459
C	-0.254254	-1.492378	-0.645939	H	-0.990609	-4.981403	-2.234230
C	0.012621	-0.159690	0.030708	H	1.333345	-4.062417	-2.247365
C	-1.173728	0.749241	-0.177572	H	1.781773	-1.845326	-1.201667
C	-1.810160	-3.269325	-1.224211	H	1.399557	5.140602	-1.743948
C	-0.777930	-4.014316	-1.785871	H	-1.059967	5.273309	-1.605172
C	0.522150	-3.499092	-1.791345	H	-2.430369	3.356345	-0.902479
C	0.775026	-2.249947	-1.223212	H	4.491164	1.420559	-0.821614
C	-0.723747	2.034516	-0.593777	H	3.585193	3.622972	-1.450459
C	0.710314	1.958801	-0.719169	H	-0.701867	-1.134689	1.889121
C	1.504780	3.064232	-1.113930	H	1.065521	-1.236344	1.620790
C	0.829560	4.268952	-1.428516	H	1.943402	1.139950	4.022418
C	-0.563452	4.341255	-1.345474	H	1.991702	2.001798	2.488372
C	-1.350714	3.248035	-0.934654	H	2.569437	0.334927	2.557678
C	1.199024	0.685137	-0.407529	H	-1.653813	0.685638	3.219930
C	2.602786	0.451250	-0.384402	H	-0.988554	2.148053	2.497080
C	3.415340	1.588817	-0.804470	H	-0.535334	1.714537	4.148352
C	2.910244	2.822170	-1.150826	O	3.163417	-0.652007	-0.025756
C	0.420093	0.515359	2.627784	K	3.853863	-2.940968	0.810080
C	0.204384	-0.562311	1.657253				

Optimized geometry for the TS structure from 15 to 16

C	-5.034683	-0.900979	0.520211	C	1.805341	1.006478	2.932444
C	-3.962706	-1.714584	0.162752	C	-0.737474	1.291846	3.155533
C	-2.693403	-1.180323	-0.118652	H	-6.003161	-1.343576	0.736155
C	-2.494872	0.233149	0.012788	H	-4.118041	-2.787949	0.107530
C	-3.605993	1.041552	0.358136	H	-3.460752	2.109113	0.484811
C	-4.854561	0.487805	0.60445	H	-5.684511	1.130086	0.887793
C	-1.584545	-2.005259	-0.640569	H	-2.830484	-3.664266	-1.251805
C	-0.259570	-1.493688	-0.647773	H	-1.002961	-4.993392	-2.209785
C	0.009407	-0.157683	0.015762	H	1.322436	-4.077883	-2.232234
C	-1.172560	0.751963	-0.185988	H	1.775495	-1.854235	-1.202962

C	-1.818767	-3.272830	-1.211589	H	1.414836	5.146325	-1.725107
C	-0.788435	-4.023354	-1.768731	H	-1.044462	5.286258	-1.585215
C	0.512664	-3.510034	-1.779270	H	-2.420768	3.370013	-0.894218
C	0.768124	-2.257520	-1.220559	H	4.493430	1.410589	-0.824413
C	-0.719001	2.040352	-0.593771	H	3.595036	3.619544	-1.440831
C	0.714313	1.960898	-0.719915	H	-0.704568	-1.132913	1.884592
C	1.512557	3.065922	-1.107398	H	1.065461	-1.238801	1.612501
C	0.841798	4.274861	-1.414698	H	1.954487	1.129754	4.016431
C	-0.550741	4.351168	-1.331154	H	1.994617	1.997102	2.485405
C	-1.341541	3.257743	-0.926795	H	2.574061	0.330152	2.545956
C	1.198599	0.682929	-0.416740	H	-1.644597	0.680168	3.234145
C	2.601645	0.445095	-0.392811	H	-0.988402	2.135351	2.489162
C	3.418184	1.582378	-0.806821	H	-0.521795	1.722491	4.142439
C	2.917398	2.819249	-1.145950	O	3.159276	-0.660519	-0.037210
C	0.425029	0.509180	2.627117	K	3.846772	-2.948442	0.805684
C	0.205753	-0.564546	1.661546				

Optimized geometry for 16

C	4.684920	-1.814542	0.536650	C	-1.491032	0.015710	-0.309857
C	4.191547	-0.560372	0.221945	C	-2.582255	0.949778	-0.356843
C	2.811169	-0.326897	0.012641	C	-3.923652	0.345638	-0.393041
C	1.907038	-1.430689	0.131122	C	-4.179430	-0.994270	-0.324153
C	2.441727	-2.701046	0.469895	H	5.750886	-1.956053	0.692369
C	3.796315	-2.895690	0.666244	H	4.895244	0.261103	0.147328
C	2.291995	0.997008	-0.322402	H	1.771768	-3.538006	0.610084
C	0.880474	1.205285	-0.454591	H	4.168382	-3.882413	0.929675
C	-0.024482	0.092152	-0.263462	H	4.226804	1.969576	-0.453709
C	0.496808	-1.207187	-0.057271	H	3.371143	4.169611	-1.054108
C	3.154083	2.099413	-0.541181	H	0.908027	4.518894	-1.343161
C	2.675912	3.350746	-0.888384	H	-0.651775	2.626315	-0.953316
C	1.292531	3.546473	-1.043120	H	-4.188685	-3.794400	-0.120670
C	0.418949	2.493304	-0.831435	H	-2.152843	-5.192852	0.070921
C	-0.620305	-2.151704	-0.045673	H	0.077544	-4.210795	0.109419
C	-1.801339	-1.364903	-0.192045	H	-4.742880	1.057761	-0.469198
C	-3.094773	-1.926642	-0.206528	H	-5.203895	-1.362446	-0.350743
C	-3.206138	-3.327047	-0.105626	O	-2.503384	2.224980	-0.350017
C	-2.058562	-4.111938	0.006337	K	-1.681346	3.740817	1.605108
C	-0.771012	-3.539522	0.038810				

Optimized geometry for isobutene

C	0.000015	0.122902	-0.000011	H	1.329809	-1.336320	-0.879124
C	-0.000041	1.460711	0.000003	H	1.330472	-1.335147	0.879963

C	1.278232	-0.679199	-0.000001	H	2.163888	-0.036306	-0.000748
C	-1.278198	-0.679257	-0.000001	H	-2.163868	-0.036375	0.000321
H	-0.925394	2.032370	0.000064	H	-1.329982	-1.336022	0.879367
H	0.925297	2.032392	-0.000060	H	-1.330266	-1.335528	-0.879724

3. Experiments of Chapter 3

a. Preparations of Substrates

The detailed procedure for the preparations of substrates (**4**) are described in literature.²⁹

Compound 4a

pale yellow paste: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ 0.86 (br s, 3H), 0.95 (br s, 3H), 2.65 (br s, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 5.28 (s, 1H), 5.58 (s, 1H), 6.89–7.36 (br m, 11H), 7.59–7.79 (m, 2H), 7.94 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ 18.6, 32.6, 56.3, 62.4, 114.0, 122.9, 123.3, 125.5, 126.1, 126.15, 126.23, 127.0, 127.1, 127.2, 127.5, 128.9, 129.2, 129.3, 130.0, 131.1, 131.8, 133.5, 137.0, 139.2, 140.8, 141.1, 142.7, 153.7, 164.5 ppm; IR (neat): 3055, 2962, 2873, 1739 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₀H₃₀NO₂, 436.2271; found, 436.2279.

Compound 4b

pale yellow paste: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ 0.60–1.11 (br m, 6H), 2.26 (s, 1H), 3.67 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.51 (br s, 2H), 5.33 (s, 1H), 5.45 (s, 1H), 6.58–7.24 (br m, 11H), 7.26–7.64 (br m, 4H), 7.67–7.82 (m, 2H), 7.93 (br s, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 50 °C): 18.9, 21.2, 37.1, 55.3, 55.9, 56.3, 113.8, 113.9, 123.0, 123.4, 125.3, 125.9, 126.4, 126.6, 126.7, 127.2, 127.4, 127.8, 128.3, 129.2, 129.4, 130.4, 130.7, 131.9, 133.3, 133.6, 137.8, 138.3, 138.9, 140.6, 142.9, 153.8, 158.3, 178.2 ppm; IR (neat): 3059, 2958, 2835, 1647 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₇H₃₆NO₂, 526.2741; found, 526.2755.

Compound 4c

white solid: mp 137–139 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ 1.56 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 5.12 (s, 1H), 5.15 (s, 1H), 5.27 (br s, 1H), 6.33 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.40–6.52 (m, 1H), 6.60 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H), 6.71 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.90–7.08 (m, 5H), 7.11–7.19 (m, 3H), 7.20–7.25 (m, 3H), 7.61–7.76 (m, 3H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ 20.3, 21.3, 56.1, 113.5, 114.6, 117.2, 123.2, 125.5, 125.8, 126.09, 126.13, 126.4, 126.5, 127.2, 127.7, 128.4, 128.7, 129.2, 129.7, 129.9, 130.4, 130.6, 132.2, 133.5, 139.2, 139.7, 140.6, 141.2, 142.2, 145.6, 153.4 ppm; IR (neat): 3363, 3051, 2904, 2839 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₅H₃₂NO, 482.2479; found, 482.2475.

Compound 4d

pale yellow paste: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 1.55 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 5.13 (s, 1H), 5.19 (s, 1H), 5.27 (br s, 1H), 6.23 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.27–6.42 (m, 3H), 6.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.89–6.98 (m, 1H), 6.98–7.07 (m, 3H), 7.08–7.30 (m, 5H), 7.56–7.76 (m, 3H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 20.3, 21.3, 55.2, 56.1, 111.6, 113.4, 114.7, 116.0, 117.2, 123.1, 123.2, 125.5, 126.1, 126.4, 126.7, 127.0, 127.7, 128.4, 128.7, 129.2, 129.7, 130.7, 130.9, 132.1, 133.4, 133.6, 139.4, 140.3, 141.1, 142.5, 145.6, 153.3, 157.6 ppm; IR (neat): 3363, 3051, 3005 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{NO}_2$, 512.2584; found, 512.2584.

Compound 4e

white solid: mp 133–135 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 1.51 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 5.20 (s, 1H), 5.26 (s, 1H), 5.43 (br s, 1H), 6.12 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.62 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.04 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.11–7.31 (m, 6H), 7.58 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.64–7.74 (m, 2H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 20.4, 21.3, 55.9, 113.1, 114.7, 117.5, 123.3, 123.4, 125.3, 125.9, 126.2, 126.5, 127.5, 127.7, 128.5, 128.9, 129.1, 129.8, 130.1, 131.1, 131.5, 133.3, 138.5, 139.5, 141.0, 141.3, 142.5, 145.2, 153.2 ppm; IR (neat): 3363, 3051, 3008, 2904 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{ClNO}$, 516.2089; found, 516.2098.

Compound 4f

white solid: mp 130–131 °C; NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 1.48 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 5.26 (s, 1H), 5.31 (s, 1H), 5.70 (br s, 1H), 6.11 (br s, 1H), 6.35 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.56 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 6.61 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.68 (br s, 1H), 6.85–6.91 (m, 2H), 6.93 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.03 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.11–7.22 (m, 3H), 7.35 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 20.4, 21.2, 54.8, 55.6, 103.6, 110.1, 114.6, 116.0, 117.0, 120.7, 123.2, 124.3, 124.5, 125.7, 125.8, 126.4, 127.0, 128.2, 129.2, 129.3, 129.6, 129.8, 130.3, 131.8, 134.2, 139.2, 139.6, 140.7, 141.4, 142.9, 145.5, 153.7, 157.6 ppm; IR (neat): 3363, 3008, 2904 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{NO}_2$, 512.2584; found, 512.2585.

Compound 4g

This compound was used as a mixture of imine and enamine (0.4 : 0.6): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 0.60–1.26 (br m, 2.4H), 1.51 (s, 1.8H), 1.60 (s, 1.8H), 2.30–2.84 (br s, 0.4H), 3.55 (s, 1.8H), 3.66 (s, 1.2H), 4.86–5.65 (br m, 2.6H), 6.15 (d, $J = 8.6$ Hz, 1.2H), 6.25–6.86 (br m, 2H), 6.87–7.06 (br m, 2.6H), 7.06–7.41 (br m, 8.6H), 7.43–7.84 (br m, 3H), 7.92 (d, $J = 7.2$ Hz, 0.4H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 19.5, 20.4, 21.3, 21.6, 37.7, 56.0,

56.2, 108.7, 113.2, 113.9, 115.8, 116.3, 122.4, 123.0, 123.2, 123.4, 125.3, 125.7, 125.8, 126.1, 126.5, 127.3, 127.4, 127.7, 127.8, 128.7, 129.1, 129.3, 129.6, 129.8, 130.3, 131.0, 131.3, 132.0, 132.2, 133.3, 133.6, 137.3, 138.0, 138.6, 139.1, 139.5, 140.5, 141.0, 141.1, 142.4, 144.4, 149.8, 153.1, 153.7, 178.3 ppm; IR (neat): 3352, 3055, 3008, 2931, 2850, 1620 cm^{-1} ; HRMS–ESI (m/z): $[M + H]^+$ calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NOBr}$, 560.1584; found, 560.1582.

Compound 4h

white solid: mp 119–120 °C; NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 1.53 (s, 6H), 3.59 (s, 3H), 5.12 (br s, 1H), 5.24 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 5.44 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 6.37 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.57 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.63–6.71 (m, 2H), 6.87 (s, 1H), 6.97–7.02 (m, 1H), 7.02–7.10 (m, 3H), 7.15 (s, 1H), 7.19–7.29 (m, 4H), 7.29–7.37 (m, 2H), 7.50 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 20.2, 21.5, 55.2, 105.6, 113.9, 116.9, 120.7, 123.6, 126.05, 126.12, 126.3, 126.7, 126.8, 127.6, 128.5, 128.7, 129.6, 129.9, 130.35, 130.40, 130.8, 131.4, 133.2, 133.8, 139.3, 140.5, 140.8, 141.8, 145.7, 146.2, 155.3 ppm; IR (neat): 3375, 3051, 3012, 2908 cm^{-1} ; HRMS–ESI (m/z): $[M + H]^+$ calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{NO}$, 482.2479; found, 482.2480.

Compound 4i

pale yellow solid: mp 168–169 °C; NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 1.58 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 5.10 (s, 1H), 5.20 (s, 1H), 5.41 (br s, 1H), 6.32 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.52–6.85 (br m, 3H), 6.92–7.00 (m, 1H), 7.02 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.16–7.23 (m, 5H), 7.23–7.30 (m, 2H), 7.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.57–7.76 (m, 4H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 20.6, 21.4, 55.9, 112.8, 114.9, 117.3, 123.1, 123.3, 125.2, 125.4, 125.5, 126.1, 126.3, 127.1, 127.3, 127.6, 127.7, 128.3, 128.8, 129.0, 129.1, 129.8, 130.6, 131.91, 131.94, 132.2, 133.2, 137.7, 138.9, 139.5, 140.8, 142.5, 145.3, 153.0 ppm; IR (neat): 3363, 3051, 2978 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z): $[M + H]^+$ calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{NO}$, 532.2635; found, 532.2646.

Compound 4j

pale yellow solid: mp 119–120 °C; NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 1.57 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 5.19–5.28 (m, 2H), 5.33 (br s, 1H), 6.33–6.45 (m, 2H), 6.64 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.06–7.12 (m, 3H), 7.13–7.23 (m, 3H), 7.28–7.39 (m, 3H), 7.65 (br s, 1H), 7.81–7.94 (m, 2H), 8.20 (s, 1H), 8.29 (s, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 50 °C): δ 20.3, 21.3, 56.4, 114.6, 115.2, 117.2, 123.4, 123.9, 124.6, 125.1, 125.2, 125.8, 126.0, 126.1, 126.5, 127.2, 127.8, 128.4, 128.5, 128.6, 129.4, 129.85, 129.90, 130.0, 130.3, 130.5, 131.9, 132.0, 132.1, 139.3, 139.7, 140.97, 141.03, 142.6, 145.8, 152.4 ppm; IR (neat): 3367, 3051, 3012, 2978 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z): $[M + H]^+$ calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{NO}$, 532.2635; found, 532.2642.

b. Synthesis of Azapropellane 5c

To a stirred solution of **4c** (0.30 mmol) in dry DMF (6.0 mL), was quickly added KHMDS (1M in THF, 0.90 mL, 0.90 mmol) at 110 °C. After stirring for 10 min, the reaction mixture was cooled to 0 °C and water was added. The aqueous layer was extracted three times with Et₂O and the combined organic layer was washed twice with water followed by brine, dried over MgSO₄, and concentrated. The resulting solids were washed with hexanes followed by Et₂O to give the title compound as pale yellow solids: mp 198–199 °C; ¹H NMR (500 MHz, Acetone-d₆): δ 0.73 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 2.22 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.07 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 6.36 (br s, 1H), 6.48 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.98 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.05–7.18 (m, 2H), 7.23 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.25–7.34 (m, 2H), 7.43–7.65 (m, 4H), 7.79 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.08 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.15 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.25 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR spectrum could not be measured due to the low stability; IR (neat): 3059, 3008, 2927 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₄H₂₈N, 450.2216; found, 450.2210.

c. Synthesis of Carbazoles 6

General Procedure

To a stirred solution of enamines **4** (0.30 mmol) in dry DMF (6.0 mL), KHMDS (1M in THF, 0.90 mL, 0.90 mmol) was added quickly at 110 °C. After stirring for 10 min, the reaction mixture was cooled to 0 °C and diluted with water. The aqueous layer was extracted three times with Et₂O, and the combined organic layer was washed twice with water followed by brine, dried over MgSO₄, and concentrated. To the resulting solids were added dry THF (6.0 mL) and HCl (1M in EtOH, 5–10 mol%), and the resulting solution was stirred at the indicated temperature. When the completion of the reaction was confirmed by ¹H NMR, saturated aq. NaHCO₃ was added. The aqueous layer was extracted three times with CHCl₃, and the combined organic layer was dried over MgSO₄ and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/EtOAc) to give the desired carbazoles.

Compound 6c

pale yellow prism: mp 241–243 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.25–7.29 (m, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.48–7.59 (m, 4H), 7.60–7.73 (m, 6H), 7.77 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.72–8.84 (m, 2H), 9.12 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 9.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 112.0, 116.8, 117.3, 122.6, 123.4, 123.6, 123.77, 123.82, 124.4, 125.2, 125.3, 125.4, 125.6, 126.0, 126.1, 126.3, 127.8, 128.6, 128.98, 129.01, 129.1, 130.3, 130.4, 130.7, 133.5, 139.3, 139.7 ppm; IR (neat): 2924, 2850 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₀H₂₀N, 394.1590; found, 394.1591.

Compound 6d

pale yellow solid: mp 238–239 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.40 (s, 3H), 6.89 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.14 (dd, *J* = 9.2, 2.6 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.53 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.58–7.68 (m, 6H), 7.68–7.74 (m, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.67 (t, *J* = 9.0 Hz, 2H), 9.08–9.22 (m, 2H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 54.5, 103.7, 111.9, 115.6, 117.3, 117.4, 123.2, 123.6, 124.4, 124.5, 124.6, 125.0, 125.2, 125.3, 125.4, 125.6, 126.3, 127.9, 128.6, 129.0, 129.1, 129.5, 130.2, 130.4, 133.1, 139.3, 139.8, 157.6 ppm; IR (neat): 3016, 2920 cm⁻¹; HRMS–FAB (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₁H₂₂NO, 424.1696; found, 424.1699.

Compound 6e

pale yellow solid: mp >250 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.30 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.47 (dd, *J* = 8.7, 1.9 Hz, 1H), 7.50–7.60 (m, 3H), 7.61–7.69 (m, 2H), 7.69–7.76 (m, 4H), 7.80 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.02 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.70 (t, *J* = 8.6 Hz), 9.10 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 9.18 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 112.0, 117.1, 117.7, 122.1, 123.7, 123.8, 124.3, 124.7, 125.2, 125.3, 125.35, 125.44, 125.7, 126.2, 126.8, 127.2, 128.6, 128.9, 129.0, 129.1, 129.4, 130.4, 131.9, 132.2, 139.1, 139.5 ppm; IR (neat): 3032, 2920 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₀H₁₈ClN, 428.1201; found, 428.1201.

Compound 6f

pale yellow solid: mp 238–239 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4.01 (s, 3H), 7.15–7.22 (m, 2H), 7.27–7.32 (m, 1H), 7.43 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.50–7.60 (m, 3H), 7.61–7.76 (m, 6H), 7.91 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.43 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 9.18 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 55.4, 105.6, 109.5, 115.4, 116.7, 116.9, 122.6, 123.4, 123.7, 123.9, 124.3, 125.2, 125.3, 125.5, 125.9, 126.0, 126.1, 127.8, 128.8, 129.0, 129.1, 129.6, 130.1, 130.4, 130.6, 133.4, 139.8, 139.9, 157.3 ppm; IR (neat): 3012, 2924 cm⁻¹; HRMS–FAB (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₁H₂₂NO, 424.1696; found, 424.1708.

Compound 6g

white solid: mp >250 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.29–7.38 (m, 2H), 7.41–7.49 (m, 3H), 7.51–7.60 (m, 2H), 7.62–7.69 (m, 2H), 7.71 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.77–7.88 (m, 3H), 8.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.73–8.85 (m, 2H), 9.10 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 9.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 111.6, 117.2, 117.6, 122.4, 123.0, 123.1, 123.79, 123.82, 123.9, 124.6, 125.3, 125.4, 125.5, 125.6, 126.1, 126.3, 126.5, 127.8, 128.5, 128.8, 129.0, 130.5, 130.65, 130.69, 133.2, 133.5, 138.8, 139.1 ppm; IR (neat): 3066, 3016 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₀H₁₉BrN, 472.0696; found, 472.0688.

Compound 6h

pale yellow prism: mp >250 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.29–7.35 (m, 1H), 7.40–7.50 (m, 2H), 7.55 (dd, *J* = 8.3, 0.9 Hz, 1H), 7.57–7.64 (m, 4H), 7.65–7.78 (m, 4H), 7.83–7.95 (m, 2H), 8.16–8.23 (m, 1H), 8.81–8.90 (m, 2H), 9.08–9.18 (m, 2H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 106.2, 113.7, 120.0, 122.8, 123.3, 123.6, 123.7, 123.76, 123.83, 124.0, 124.8, 125.7, 125.9, 126.3, 127.15, 127.24, 127.6, 128.6, 128.8, 129.2, 129.4, 129.8, 130.3, 131.1, 131.5, 137.8, 140.6, 142.5 ppm; IR (neat): 3082, 3051, 3012 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*): [M]⁺ calcd for C₃₀H₁₉N, 393.1512; found, 393.1519.

Compound 6i

yellow solid: mp >250 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.33–7.43 (m, 2H), 7.43–7.57 (m, 3H), 7.69–7.83 (m, 6H), 8.02 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 9.11 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 9.22 (s, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 112.0, 116.6, 117.7, 121.3, 122.45, 122.52, 123.7, 124.3, 124.7, 125.1, 125.4, 125.6, 125.66, 125.71, 126.1, 126.5, 128.0, 128.1, 128.4, 128.5, 129.0, 129.16, 129.23, 129.6, 130.3, 130.5, 130.7, 131.2, 133.2, 139.1, 139.7 ppm; IR (neat): 3051, 2920 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₄H₂₂N, 444.1747; found, 444.1746.

Compound 6j

yellow solid: mp >250 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.20–7.33 (m, 2H), 7.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.46–7.60 (m, 5H), 7.62–7.77 (m, 5H), 7.85 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.72–8.85 (m, 2H), 9.37 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 9.66 (s, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 113.3, 116.0, 117.6, 122.4, 123.2, 123.5, 123.8, 123.9, 124.66, 124.73, 125.1, 125.3, 125.6, 125.9, 126.2, 126.9, 127.2, 127.9, 128.0, 128.1, 129.0, 129.1, 129.2, 130.0, 130.1, 130.3, 130.5, 131.1, 132.7, 138.5, 139.6 ppm; IR (neat): 3051, 2920 cm⁻¹; HRMS–FAB (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₃₄H₂₂N, 444.1747; found, 444.1754.

4. Experiments of Chapter 4

a. Preparations of Oxapropellanes 2

General procedure

To a stirred solution of biaryl ketones **1** in dry DMF (0.1 M) was added KHMDS (1 M in THF, 2.0 equiv). After stirring for 30 min, the reaction was quenched with 1 M aqueous HCl and diluted with Et₂O. Phases were separated, and the organic layer was washed three times with water followed by brine, dried over MgSO₄ and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/EtOAc) to give the desired oxapropellanes **2**.

Compound 2b

white solid: mp 202–203 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.85 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 2.61 (d,

$J = 11.5$ Hz, 1H), 2.83 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.21–7.27 (m, 1H), 7.27–7.34 (m, 2H), 7.35–7.42 (m, 2H), 7.45 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.77–7.81 (m, 2H), 8.10 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 8.24 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 24.2, 26.6, 44.4, 49.4, 51.8, 93.2, 112.5, 122.4, 124.1, 124.3, 124.5, 126.3, 127.4, 127.6, 127.8, 128.7, 129.3, 130.2, 130.3, 130.6, 130.8, 131.1, 131.4, 133.9, 134.5, 137.4, 159.7 ppm; IR (neat) 3059, 3016, 2958, 2931 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClO}$ 409.1354, found 409.1359.

Compound 2c

white solid: mp 185–186 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.85 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 2.58 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 2.82 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 6.89 (dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.20–7.24 (m, 1H), 7.25–7.32 (m, 2H), 7.38 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.76–7.83 (m, 2H), 8.06 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.27 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 24.3, 26.9, 44.4, 49.5, 51.4, 55.4, 93.7, 111.8, 112.5, 114.8, 122.3, 122.7, 123.6, 124.1, 124.8, 125.4, 126.2, 126.5, 127.4, 129.3, 130.08, 130.13, 130.2, 130.9, 132.3, 134.1, 136.7, 159.6, 159.9 ppm; IR (neat) 3059, 3016, 2958, 2931, 2866 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_2$ 405.1849, found 405.1855.

Compound 2d

white solid: mp 163–165 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.86 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 2.69 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H), 2.82 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 6.87 (dd, $J = 8.9, 2.3$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.30–7.41 (m, 4H), 7.48 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.53–7.58 (m, 2H), 7.62 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.83–7.93 (m, 2H), 8.14 (dd, $J = 7.2, 1.4$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 24.2, 26.4, 44.2, 49.1, 52.1, 55.3, 94.3, 101.2, 110.0, 114.8, 122.4, 123.7, 124.6, 125.4, 126.8, 127.3, 127.6, 128.4, 128.6, 129.7, 130.6, 130.7, 132.0, 132.5, 132.8, 133.0, 137.8, 157.9, 160.5 ppm; IR (neat) 2931 cm^{-1} ; HRMS–ESI (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_2$ 405.1849, found, 405.1850.

Compound 2e

pale yellow solid: mp 169–170 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.98 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 2.46 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 2.93 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.19–7.31 (m, 3H), 7.41 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.48 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.3$ Hz, 1H), 7.64 (dd, $J = 7.5, 1.6$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.06 (dd, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 24.2, 28.0, 45.8, 49.7, 51.9, 91.7, 112.5, 122.5, 123.4, 124.4, 124.6, 126.3, 126.9, 127.1, 127.4, 128.7, 129.4, 130.0, 130.41, 130.43, 130.9, 133.0, 136.2, 137.2, 160.0 ppm; IR (neat) 3059, 3016,

2958, 2927 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{OS}$ 381.1308, found 381.1313.

Compound 2f

white solid: mp 89–91 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 2.26–2.35 (m, 1H), 2.38–2.44 (m, 1H), 2.87–2.95 (m, 1H), 3.03–3.12 (m, 1H), 7.13 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.27 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.44–7.51 (m, 2H), 7.60 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.69–7.77 (m, 2H), 7.87 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.03–8.12 (m, 1H), 8.30 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 28.8, 36.0, 53.3, 85.9, 113.3, 122.8, 123.0, 124.3, 125.1, 126.6, 127.5, 127.8, 128.3, 128.8, 128.9, 129.2, 129.5, 130.4, 130.5, 130.7, 132.1, 132.3, 132.4, 137.1, 158.8 ppm; IR (neat) 3059, 3016, 2989, 2943 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}$ 347.1431, found 347.1436.

Compound 2g

white solid: mp 88–90 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 2.29 (td, $J = 10.6, 8.9$ Hz, 1H), 2.40 (ddd, $J = 11.4, 8.9, 2.0$ Hz, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.88 (ddd, $J = 11.0, 9.3, 2.0$ Hz, 1H), 3.06 (dt, $J = 11.5, 10.0$ Hz, 1H), 7.11–7.16 (m, 2H), 7.25–7.29 (m, 1H), 7.43–7.51 (m, 3H), 7.63–7.67 (m, 2H), 7.70–7.73 (m, 1H), 7.89 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.04–8.07 (m, 1H), 8.21 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 21.4, 28.8, 36.0, 53.4, 85.8, 113.3, 123.0, 124.2, 124.3, 125.0, 127.5, 127.8, 128.2, 128.5, 128.8, 128.86, 128.90, 129.2, 129.6, 130.2, 130.8, 132.2, 132.3, 132.5, 137.2, 158.2 ppm; IR (neat) 3062, 3012, 2989, 2943, 2920 cm^{-1} ; HRMS–ESI (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}$ 361.1587, found 361.1582.

Compound 2h

white solid: mp 157–158 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 2.31 (td, $J = 10.4, 8.6$ Hz, 1H), 2.42 (ddd, $J = 11.5, 8.9, 2.3$ Hz, 1H), 2.91 (ddd, $J = 11.0, 9.2, 2.1$ Hz, 1H), 3.07 (dt, $J = 11.7, 9.8$ Hz, 1H), 3.98 (s, 3H), 7.01–7.06 (m, 2H), 7.14–7.19 (m, 1H), 7.28–7.33 (m, 1H), 7.46–7.53 (m, 2H), 7.57 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.72–7.74 (m, 1H), 7.77 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.06–8.09 (m, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 28.5, 36.0, 53.1, 55.4, 85.8, 103.2, 110.9, 115.2, 123.0, 124.2, 124.4, 125.9, 127.6, 127.7, 128.2, 128.82, 128.85, 129.2, 130.1, 130.8, 131.0, 132.2, 132.5, 133.3, 137.3, 158.1, 159.4 ppm; IR (neat) 3066, 3012, 2993, 2939, 2877 cm^{-1} ; HRMS–ESI (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_2$ 377.1536, found 377.1539.

Compound 2i

white solid: mp 204–205 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.85 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 2.65 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 2.80 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 7.15–7.21 (m, 2H), 7.31–7.40 (m, 3H), 7.45–7.52 (m, 2H), 7.62 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.65 (dd, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.87–7.93 (m, 2H), 7.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.24 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.43 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H),

8.54–8.60 (m, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 24.6, 25.5, 43.6, 50.3, 53.3, 94.9, 112.7, 122.3, 122.5, 124.3, 125.7, 126.21, 126.23, 126.25, 127.0, 127.2, 127.9, 128.2, 128.57, 128.63, 129.0, 129.2, 129.95, 129.97, 130.01, 130.9, 132.0, 132.8, 134.1, 134.9, 135.8, 160.1 ppm; IR (neat) 3055, 3012, 2974, 2931 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}$ 425.1900, found 425.1905.

Compound 2j

pale yellow solid: mp >250 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.84 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 2.71 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 2.86 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.21 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.33–7.48 (m, 5H), 7.62 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.81–7.90 (m, 2H), 7.99 (s, 1H), 8.06 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.33 (s, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 24.2, 26.6, 44.1, 49.6, 51.9, 94.3, 112.6, 121.5, 122.29, 122.31, 124.6, 125.1, 126.16, 126.24, 126.3, 126.5, 127.5, 127.7, 127.8, 128.3, 129.3, 130.05, 130.08, 130.8, 130.9, 131.0, 131.8, 132.7, 133.3, 133.5, 137.8, 160.0 ppm; IR (neat) 3055, 3020, 2962, 2931 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}$ 425.1900, found 425.1905.

Compound (+)-2a

Racemic mixtures of **2a** were separated by preparative chiral HPLC (column: YMC CHIRAL Amylose-SA, eluent: hexane/*i*-PrOH = 99.5/0.5), flow rate: 25 mL/min, detection: UV 254 nm). Analytical HPLC (column: YMC CHIRAL Amylose-SA, eluent: hexane/*i*-PrOH = 99.5/0.5, flow rate: 0.20 mL/min, detection: UV 254 nm, temperature: 25 $^\circ\text{C}$) (+)-**2a** 23.5 min, (–)-**2a** 25.8 min. $[\alpha]_D^{21} +232$ (c 0.74, CHCl_3 , 99% ee). Recrystallization from hexanes/EtOAc afforded colorless, clear plates suitable for X-ray crystallography. The absolute configuration was determined by X-ray crystallography (CCDC: 1944323).

Compound (+)-2f

Racemic mixtures of **1f** were separated by preparative chiral HPLC (column: YMC CHIRAL Amylose-SA, eluent: hexane/*i*-PrOH = 99.5/0.5), flow rate: 25 mL/min, detection: UV 254 nm). Analytical HPLC (column: YMC CHIRAL Amylose-SA, eluent: hexane/*i*-PrOH = 99.5:0.5, flow rate: 0.40 mL/min, detection: UV 254 nm, temperature: 25 $^\circ\text{C}$) (+)-**2f** 16.8 min, (–)-**2f** 19.0 min. $[\alpha]_D^{21} +742$ (c 0.55, CHCl_3 , 99% ee). The absolute configuration was determined by comparing the CD spectra with that of (+)-**2a**, whose absolute configuration was determined by X-ray crystallography.

b. Synthesis of Spirocarbocycles 7

General Procedure

To a stirred solution of oxapropellane **2** in dry 1,2-dichloroethane (0.05 M) was added TfOH

(2.0 equiv) at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. After stirring for 20 min, the reaction was quenched with Et_3N and diluted with CHCl_3 . Phases were separated and the organic layer was washed with 1 M aqueous HCl followed by water, dried over MgSO_4 and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/ EtOAc) to give the desired spirocycles **7**.

Compound 7a

pale yellow solid: mp $219\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.87 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 3.25 (d, $J = 15.8\text{ Hz}$, 1H), 3.29 (d, $J = 15.8\text{ Hz}$, 1H), 6.34 (d, $J = 9.7\text{ Hz}$, 1H), 6.48 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 1H), 6.84 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 7.00 (td, $J = 7.5, 1.4\text{ Hz}$, 1H), 7.22 (td, $J = 7.5, 1.1\text{ Hz}$, 1H), 7.27 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.42 (d, $J = 7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.48 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H), 7.59 (d, $J = 9.7\text{ Hz}$, 1H), 7.64–7.73 (m, 2H), 7.91 (dd, $J = 7.8, 1.3\text{ Hz}$, 1H), 8.70 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 1H), 8.76 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 25.5, 31.0, 46.7, 50.1, 72.8, 123.2, 123.3, 125.0, 125.4, 126.3, 126.48, 126.54, 126.6, 127.1, 128.1, 128.6, 129.3, 129.4, 129.5, 130.4, 131.1, 131.3, 137.3, 139.4, 142.2, 145.3, 201.9 ppm; IR (neat) 3062, 3020, 2962, 2927, 1662 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}$ 375.1744, found 375.1749. Recrystallization from $\text{EtOAc}/\text{CHCl}_3$ gave colorless, clear plates suitable for X-ray crystallography.

Compound 7b

white solid: mp $133\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.86 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 3.23 (s, 2H), 6.34 (d, $J = 10.0\text{ Hz}$, 1H), 6.45 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.84 (dd, $J = 8.1, 0.7\text{ Hz}$, 1H), 7.02 (td, $J = 7.6, 1.3\text{ Hz}$, 1H), 7.21–7.25 (m, 1H), 7.28 (ddd, $J = 8.0, 7.0, 1.1\text{ Hz}$, 1H), 7.43 (dd, $J = 7.5, 1.3\text{ Hz}$, 1H), 7.49 (ddd, $J = 8.2, 6.9, 1.1\text{ Hz}$, 1H), 7.60 (d, $J = 10.0\text{ Hz}$, 1H), 7.63 (dd, $J = 8.9, 2.3\text{ Hz}$, 1H), 7.88 (d, $J = 2.0\text{ Hz}$, 1H), 8.62 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 1H), 8.66 (d, $J = 8.9\text{ Hz}$, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 25.5, 30.9, 46.5, 50.1, 72.8, 123.2, 124.3, 124.9, 125.8, 126.4, 126.59, 126.63, 126.9, 127.3, 128.0, 128.6, 129.5, 129.6, 130.3, 130.4, 130.9, 132.5, 138.5, 138.7, 141.9, 145.4, 201.6 ppm; IR (neat) 3066, 3016, 2962, 2927, 1658 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClO}$ 409.1354, found 409.1359.

Compound 7c

white solid: mp $200\text{--}201\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.87 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 3.24 (s, 2H), 3.99 (s, 3H), 6.34 (d, $J = 9.7\text{ Hz}$, 1H), 6.48 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 1H), 6.81 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 1H), 7.01 (td, $J = 7.6, 1.1\text{ Hz}$, 1H), 7.18–7.26 (m, 3H), 7.32 (dd, $J = 9.2, 2.6\text{ Hz}$, 1H), 7.42 (dd, $J = 7.4, 1.1\text{ Hz}$, 1H), 7.46 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 1H), 7.60 (d, $J = 10.0\text{ Hz}$, 1H), 8.59 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 1H), 8.66 (d, $J = 9.2\text{ Hz}$, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 25.6, 31.0, 46.9, 50.0, 55.4, 72.9, 105.7, 116.5, 122.8, 124.9, 125.3, 125.4, 125.5, 126.5, 127.1, 127.5, 128.2, 129.4, 130.4, 130.6, 131.4, 137.9, 138.8, 142.2, 145.3, 158.3, 201.8 ppm; IR (neat) 3066, 3008, 2962,

2931, 1658 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[M + H]^+$ calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_2$ 405.1849, found 405.1855.

Compound 7d

white solid: mp 204–206 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.89 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 3.27 (s, 2H), 3.49 (s, 3H), 6.04 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 6.22 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.3, 2.6$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.29 (ddd, $J = 8.1, 7.0, 1.1$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.48 (ddd, $J = 8.3, 7.02, 1.3$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 7.64 (td, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 1H), 7.68 (ddd, $J = 8.1, 6.8, 1.6$ Hz, 1H), 7.89 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H), 8.69 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.74 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 25.3, 31.0, 46.5, 50.0, 55.0, 72.8, 110.9, 115.4, 123.20, 123.25, 123.9, 124.1, 125.0, 125.4, 126.3, 126.49, 126.54, 126.6, 128.6, 129.3, 131.0, 131.2, 131.3, 137.4, 139.3, 144.5, 145.2, 160.7, 201.5 ppm; IR (neat) 3059, 3020, 2962, 2927, 1654 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[M + H]^+$ calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_2$ 405.1849, found 405.1855.

Compound 7e

pale yellow solid: mp 187–188 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.87 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 3.09 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 3.22 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.34 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 6.42 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.02 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H), 7.19–7.25 (m, 2H), 7.40–7.47 (m, 2H), 7.60 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 25.5, 30.6, 47.4, 51.0, 72.3, 122.8, 124.5, 125.1, 125.2, 125.4, 126.37, 126.41, 127.2, 127.8, 128.3, 129.4, 129.9, 130.4, 134.1, 135.9, 136.1, 137.0, 142.3, 145.3, 201.8 ppm; IR (neat) 3062, 3008, 2962, 2924, 1658 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[M + H]^+$ calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{OS}$ 381.1308, found 381.1313.

Compound 7f

white solid: mp 190–191 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 2.40–2.48 (m, 1H), 2.86–2.95 (m, 1H), 3.53–3.70 (m, 2H), 6.43 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 6.82 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.12 (td, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 1H), 7.22–7.29 (m, 2H), 7.42–7.50 (m, 2H), 7.65–7.74 (m, 3H), 7.95–8.03 (m, 1H), 8.67 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.70–8.76 (m, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 30.8, 43.2, 66.3, 123.2, 123.3, 125.2, 125.3, 125.6, 126.6, 126.75, 126.81, 127.0, 127.4, 128.2, 128.4, 129.4, 129.5, 130.5, 131.2, 131.4, 138.6, 141.7, 145.5, 146.7, 202.9 ppm; IR (neat) 3062, 3012, 2939, 2846, 1654 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[M + H]^+$ calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}$ 347.1431, found 347.1436.

Compound 7g

pale yellow solid: mp 77–78 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 2.32 (s, 3H), 2.41 (ddd, $J = 13.1, 8.4, 5.2$ Hz, 1H), 2.87 (ddd, $J = 12.9, 8.9, 6.0$ Hz, 1H), 3.53–3.67 (m, 2H), 6.40 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.23–

7.28 (m, 2H), 7.45–7.49 (m, 1H), 7.64–7.71 (m, 3H), 7.97–8.00 (m, 1H), 8.66 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.70–8.74 (m, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 20.8, 30.7, 43.3, 66.0, 123.2, 123.3, 125.2, 125.3, 125.4, 125.6, 126.6, 126.7, 126.8, 127.3, 128.3, 129.4, 130.0, 131.2, 131.3, 136.6, 138.8, 141.6, 143.8, 145.7, 203.2 ppm; IR (neat) 3062, 3012, 2920, 2850, 1654 cm^{-1} ; HRMS–ESI (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}$ 361.1587, found 361.1592.

Compound 7h

white solid: mp 103–105 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 2.44 (ddd, $J = 13.0, 8.7, 5.3$ Hz, 1H), 2.89 (ddd, $J = 12.9, 9.2, 6.3$ Hz, 1H), 3.54 (s, 3H), 3.56–3.68 (m, 2H), 6.30 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 6.36 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 6.76 (dd, $J = 8.3, 2.6$ Hz, 1H), 6.89 (dd, $J = 8.2, 0.7$ Hz, 1H), 7.25–7.29 (m, 1H), 7.39 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.45–7.49 (m, 1H), 7.63–7.71 (m, 3H), 7.96–7.99 (m, 1H), 8.66 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.70–8.74 (m, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 30.8, 43.5, 55.2, 66.4, 111.6, 114.0, 121.9, 122.7, 123.2, 123.3, 125.36, 125.44, 125.6, 126.6, 126.8, 128.2, 129.4, 131.1, 131.2, 131.4, 138.9, 141.6, 145.4, 149.1, 161.6, 202.9 ppm; IR (neat) 3062, 3008, 2939, 2846, 1651 cm^{-1} ; HRMS–ESI (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_2$ 377.1536, found 377.1540.

Compound 7i

white solid: 204–205 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.89 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 3.34 (s, 2H), 6.35 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.79 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 6.98 (td, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 1H), 7.22 (td, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J = 7.4, 1.1$ Hz, 1H), 7.51–7.57 (m, 2H), 7.60–7.64 (m, 2H), 7.66–7.73 (m, 2H), 7.86 (dd, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 1H), 7.99–8.03 (m, 1H), 9.06 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 9.15 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 25.5, 31.0, 46.5, 50.4, 73.0, 124.5, 124.8, 125.5, 125.76, 125.82, 126.0, 126.4, 126.9, 127.2, 127.7, 128.17, 128.25, 128.3, 128.6, 128.9, 129.5, 130.1, 130.3, 130.6, 131.0, 132.7, 137.6, 140.0, 142.4, 145.3, 202.1 ppm; IR (neat) 3062, 3012, 2962, 2927, 1662 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}$ 425.1900, found 425.1905.

Compound 7j

white solid: mp 228–230 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.89 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 3.32 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 3.37 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.35 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 6.59 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.81 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.01 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.19–7.24 (m, 1H), 7.28 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.54–7.62 (m, 3H), 8.03–8.09 (m, 1H), 8.11–8.18 (m, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.84 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 9.22 (s, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 25.5, 31.1, 47.0, 50.0, 73.0, 122.2, 123.3, 123.5, 125.7, 125.9, 126.5, 126.7, 127.2, 127.8, 128.0, 128.1, 128.6, 128.7, 129.5, 129.7, 130.4, 131.6, 131.8, 131.9, 137.2, 139.5, 142.1, 145.3, 201.9 ppm; IR (neat) 3055, 3012, 2962, 2927, 1658 cm^{-1} ; HRMS–FAB

(*m/z*) [M + H]⁺ calcd for C₃₂H₂₅O 425.1900, found 425.1905.

Compound (+)-7a

According to the general procedure, (+)-**2a** (14.8 mg, 0.0395 mmol, 99% ee) gave the title compound (12.8 mg, 86% yield, 99% ee) as white solids. Analytical HPLC (column: Daicel Chiralpak AD-H, eluent: hexane/*i*-PrOH = 90/10, flow rate: 0.75 mL/min, detection: UV 254 nm, temperature: 25 °C) (+)-**2a** 17.0 min, (–)-**2a** 25.2 min. [α]²¹_D +37.2 (c 1.28, CHCl₃, 99% ee). Recrystallization from CHCl₃ gave colorless, clear plates suitable for X-ray crystallography. The absolute configuration was determined by X-ray crystallography (CCDC: 1944324).

Compound (+)-7f

According to the general procedure, (+)-**2f** (7.3 mg, 0.021 mmol, 99% ee) gave the title compound (6.0 mg, 82% yield, 99% ee) as white solids. Analytical HPLC (column: Daicel Chiralpak AS-H, eluent: hexane/*i*-PrOH = 90/10, flow rate: 0.75 mL/min, detection: UV 254 nm, temperature: 25 °C) (+)-**2f** 25.2 min, (–)-**2f** 15.4 min. [α]²¹_D +39.8 (c 0.59, CHCl₃, 99% ee). Recrystallization from hexanes/EtOH gave colorless, clear plates suitable for X-ray crystallography. The absolute configuration was determined by X-ray crystallography (CCDC: 1944325).

c. Derivatizations of Spirocarbocycle

Compound **30** and *epi*-**30**

To a stirred solution of compound **7f** (69.3 mg, 0.200 mmol) and CeCl₃·7H₂O (112 mg, 0.300 mmol) in THF (0.6 mL) and MeOH (1.4 mL) was added five portions of NaBH₄ (11.3 mg, 0.300 mmol each, totally 1.50 mmol) every 5 min. After stirring for another 5 min, the reaction was quenched with saturated aqueous NH₄Cl and diluted with EtOAc. Phases were separated, and the aqueous phase was extracted three times with EtOAc. The combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/EtOAc) to give compound **30** (57.0 mg, 82%) along with *epi*-**30** (9.2 mg, 13%). Recrystallization of compound **30** from CHCl₃/EtOH gave colorless, clear plates suitable for X-ray crystallographic studies (CCDC: 1944321). **30**: white solids; mp 85–87 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.40 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 1.94–2.04 (m, 1H), 3.35–3.49 (m, 3H), 5.58–5.62 (m, 1H), 5.99 (dd, *J* = 10.0, 1.7 Hz, 1H), 6.51 (dd, *J* = 9.9, 2.7 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.91–6.98 (m, 1H), 7.13–7.19 (m, 2H), 7.33–7.39 (m, 1H), 7.51–7.58 (m, 1H), 7.65–7.74 (m, 2H), 7.77 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.91–7.97 (m, 1H), 8.71–8.79 (m, 2H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 31.6, 33.1, 62.7, 74.0, 123.0, 123.7, 125.32, 125.34, 125.9, 126.7, 126.76, 126.85, 126.9, 127.0, 127.1, 127.5, 128.1, 128.4, 129.4, 131.0, 131.5, 131.67, 131.70, 135.9, 142.4, 142.9 ppm; IR (neat) 3564,

3062, 3016, 2939, 2924, 2846 cm^{-1} ; HRMS–ESI (m/z) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ONa}$ 371.1406, found 371.1403. *epi*-**30**: white solids; mp 165–166 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.44 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 2.04 (dt, $J = 12.9, 10.2$ Hz, 1H), 2.76 (dd, $J = 12.9, 7.2$ Hz, 1H), 3.33–3.49 (m, 2H), 4.34 (t, $J = 5.0$ Hz, 1H), 6.24 (dd, $J = 9.6, 5.6$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.06 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H), 7.21 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.23–7.33 (m, 2H), 7.52 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.63–7.76 (m, 3H), 7.88–8.02 (m, 1H), 8.73 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.76 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 29.3, 38.7, 60.1, 69.7, 122.8, 123.1, 125.1, 125.5, 125.6, 126.46, 126.48, 126.5, 126.7, 127.6, 128.2, 128.5, 128.9, 129.7, 130.3, 130.5, 130.7, 130.8, 130.9, 137.0, 141.1, 141.4 ppm; IR (neat) 3545, 3062, 3016, 3020, 2924, 2850 cm^{-1} ; HRMS–ESI (m/z) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ONa}$ 371.1406, found 371.1411.

Compound 35

To a stirred solution of compound **30** (34.8 mg, 0.100 mmol) in HFIP (1.0 mL) was added three portions of MsOH (20 μL , 0.30 mmol each, totally 0.90 mmol) every 10 min. After stirring for another 10 min, the reaction was quenched with saturated aqueous NaHCO_3 and diluted with CHCl_3 . Phases were separated and the organic phase was washed with water, dried over MgSO_4 and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/EtOAc) followed by preparative HPLC (column: YMC-GPC T-2000 and YMC-GPC T-4000, eluent: CHCl_3) to give the title compound (25.1 mg, 76%) as white solids. Recrystallization from cyclohexane/ CHCl_3 gave colorless, clear plates suitable for X-ray crystallography (CCDC: 1944322): mp 91–92 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 3.08–3.65 (m, 4H), 7.49–7.54 (m, 1H), 7.56–7.62 (m, 2H), 7.63–7.70 (m, 3H), 7.83 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.21–8.29 (m, 2H), 8.47 (dd, $J = 8.3, 0.9$ Hz, 1H), 8.72–8.81 (m, 2H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 23.9, 25.5, 123.0, 123.2, 123.7, 124.0, 125.2, 125.5, 125.8, 126.1, 126.2, 126.4, 126.5, 126.9, 127.2, 128.5, 129.2, 130.0, 130.5, 130.6, 131.2, 131.3, 131.9, 132.7, 133.6, 134.5 ppm; IR (neat) 3066, 3012, 2958, 2885, 2827 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}$ 331.1482, found 331.1487.

Compound 36

To a stirred solution of compound **30** (69.7 mg, 0.200 mmol) and Et_3N (69 μL , 0.50 mmol) in dry DCM (2.0 mL) was added MsCl (31 μL , 0.40 mmol) at 0 °C. After stirring for 1.5 h, the reaction was quenched with water and diluted with EtOAc and Et_2O (1/1). Phases were separated and the organic layer was washed with water followed by brine, dried over MgSO_4 and concentrated. The resulting crude product was used without further purifications.

To a stirred solution of the crude product above in dry EtOAc was added silica gel (Wakogel 60N, dried at 100 °C under reduced pressure prior to use, 400 mg). After stirring for 20 h, the

reaction mixture was diluted with CHCl_3 , the silica gel was filtered off, washed with CHCl_3 , and the filtrate was concentrated. The resulting solids were washed with hexanes/ Et_2O to give the title compound (40.4 mg, 61%) as white solids: mp 207–209 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 2.89 (td, $J = 14.75, 5.2$ Hz, 1H), 2.95–3.09 (m, 2H), 3.55–3.63 (m, 1H), 7.15–7.20 (m, 1H), 7.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.37–7.45 (m, 2H), 7.56–7.64 (m, 3H), 7.64–7.73 (m, 2H), 7.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.22–8.28 (m, 1H), 8.75 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.77–8.83 (m, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 26.2, 30.6, 122.9, 123.1, 124.0, 124.6, 124.8, 125.4, 125.6, 126.0, 126.3, 126.8, 127.2, 127.7, 128.0, 128.3, 129.6, 129.9, 130.0, 130.2, 130.6, 130.8, 131.2, 133.2, 136.4, 138.2 ppm; IR (neat) 3051, 3008, 2943, 2889, 2831 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}$ 331.1482, found 331.1487.

Compound 37

To a test tube containing compound **35** (33.0 mg, 0.100 mmol) and triphenylcarbenium tetrafluoroborate (99.0 mg, 0.300 mmol) was added dry DCE (3.0 mL), and the resulting solution was heated to 80 °C. After stirring for 2 h, the reaction was quenched with water and diluted with CHCl_3 . Phases were separated and the organic phase was washed with water, dried over MgSO_4 and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/ EtOAc) and the resulting solids were washed with hexanes/ Et_2O to give the title compound (25.3 mg, 77%) as white solids: mp 152–153 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.62–7.79 (m, 6H), 7.90 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.99 (dd, $J = 7.73, 1.1$ Hz, 1H), 8.68–8.78 (m, 3H), 8.79–8.88 (m, 4H), 8.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 121.0, 122.1, 123.1, 123.2, 123.5, 123.6, 125.9, 126.1, 126.66, 126.69, 126.82, 126.85, 127.2, 127.4, 128.11, 128.14, 128.4, 128.5, 129.4, 129.7, 130.0, 130.1, 130.23, 130.25, 131.1, 131.6 ppm; IR (neat) 3059, 3028, 2924 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{17}$ 329.1325, found 329.1330.

Compound 38

To a test tube containing compound **36** (16.5 mg, 0.0500 mmol) and triphenylcarbenium tetrafluoroborate (49.5 mg, 0.150 mmol) was added dry DCE (1.5 mL), and the resulting solution was heated to 80 °C. After stirring for 5 h, the reaction was quenched with water and diluted with CHCl_3 . Phases were separated and the organic phase was washed with water, dried over MgSO_4 and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/ EtOAc). The resulting solids were washed with hexanes/ Et_2O to give the title compound (14.1 mg, 86%) as white solids. The spectroscopic data were in good agreement with those reported.¹²⁶

d. DFT Calculations

All the calculations were performed on Gaussian 16 program. Geometry optimizations were performed at the CPCM(DCE)/B3LYP/6-31G(d,p) level of theory. The TS geometries were verified by vibrational frequency analysis and intrinsic reaction coordinate calculations were also performed at the same level of theory. Single point energies were calculated at the CPCM(DCE)/mPW1PW91/6-311+G(2d,p) theoretical level for the optimized geometries. This level of theory was previously applied for the rearrangements of carbocations in literature.¹²⁷

Optimized geometry for 2f-H⁺

C	1.010950	-1.186360	0.492800	H	-0.254430	-2.490550	1.731440
O	0.379130	-2.043600	-0.777810	H	1.365540	-2.229370	2.432790
C	0.574500	-1.787980	1.828110	H	-0.861320	-0.282370	2.726960
C	2.438590	-0.961690	0.218610	H	0.848700	0.231450	2.705250
C	-0.979650	-1.575830	-0.871720	C	3.334140	-2.038400	0.326170
C	-1.230120	-0.528050	-0.022260	C	2.883570	0.338610	-0.111650
C	-1.912120	-2.240970	-1.675310	C	4.268640	0.506970	-0.298230
C	0.046260	-0.007990	0.647660	C	-0.301750	2.419070	-0.036880
C	0.557720	1.325650	0.121760	C	1.925080	1.467290	-0.230820
C	0.084350	-0.352640	2.191120	C	2.360630	2.709950	-0.727970
H	-1.620100	-3.061850	-2.319400	H	-1.350890	2.318960	0.202830
C	-3.211780	-1.795150	-1.589480	C	0.155790	3.645710	-0.511780
C	-3.584380	-0.767970	-0.678810	C	1.496710	3.790090	-0.861630
H	-3.981950	-2.259040	-2.197130	H	3.390480	2.838690	-1.036150
C	-2.592340	-0.129530	0.147810	H	1.869150	4.733750	-1.247020
C	-4.945900	-0.382020	-0.546450	H	-0.536070	4.475220	-0.616490
H	-5.683640	-0.858680	-1.184970	C	5.151130	-0.564090	-0.204660
C	-5.328060	0.561400	0.378780	H	4.676560	1.486910	-0.509520
C	-4.361020	1.155300	1.222910	H	6.211480	-0.392010	-0.360090
H	-6.371880	0.842150	0.474010	H	2.956860	-3.022690	0.586420
C	-3.029050	0.821230	1.111310	C	4.689980	-1.849260	0.098310
H	-4.671620	1.878090	1.970520	H	5.380960	-2.681820	0.172900
H	-2.310350	1.279470	1.780400	H	0.898250	-1.897560	-1.596320

Optimized geometry for the TS from 2f-H⁺ to 26

C	1.047170	-1.165970	0.542410	H	-0.259210	-2.519230	1.672660
O	0.357930	-2.072880	-0.890670	H	1.339870	-2.287330	2.438310
C	0.571400	-1.828170	1.818540	H	-0.893620	-0.346270	2.703890
C	2.451990	-0.944200	0.261840	H	0.816100	0.183870	2.731730
C	-0.968850	-1.570890	-0.934440	C	3.360770	-2.011190	0.399500
C	-1.216910	-0.553220	-0.041960	C	2.882320	0.351590	-0.119290
C	-1.929780	-2.181340	-1.754890	C	4.262170	0.522350	-0.335040

C	0.051090	-0.029620	0.644530	C	-0.320210	2.398420	-0.023880
C	0.549930	1.312000	0.127170	C	1.913820	1.467850	-0.236590
C	0.066740	-0.396750	2.193410	C	2.335590	2.716210	-0.733300
H	-1.650560	-2.975400	-2.437480	H	-1.366390	2.289520	0.224170
C	-3.225440	-1.734880	-1.639740	C	0.123710	3.629670	-0.498740
C	-3.582410	-0.745260	-0.683480	C	1.461000	3.787800	-0.858530
H	-4.004070	-2.167870	-2.259600	H	3.362780	2.856370	-1.044900
C	-2.575100	-0.149230	0.155020	H	1.821600	4.736230	-1.243290
C	-4.939370	-0.353900	-0.522950	H	-0.575940	4.453630	-0.594910
H	-5.686770	-0.801290	-1.171530	C	5.152110	-0.539880	-0.216060
C	-5.305420	0.558920	0.438750	H	4.661560	1.495210	-0.589920
C	-4.323540	1.116270	1.290290	H	6.208290	-0.366580	-0.396630
H	-6.345870	0.844430	0.554860	H	2.992390	-2.988390	0.695180
C	-2.995770	0.774300	1.152790	C	4.708640	-1.818520	0.145030
H	-4.618380	1.818090	2.063910	H	5.410170	-2.640010	0.238740
H	-2.267950	1.210550	1.826470	H	0.858650	-1.886840	-1.708790

Optimized geometry for 26

C	1.069050	-1.172600	0.610990	H	-0.433760	-2.578970	1.348320
O	0.195940	-1.608070	-1.766970	H	1.080570	-2.546700	2.332320
C	0.428700	-1.993120	1.661960	H	-1.039540	-0.491930	2.438270
C	2.453340	-0.992410	0.431100	H	0.688980	-0.016890	2.693920
C	-1.073390	-1.297370	-1.374100	C	3.336120	-2.081890	0.660790
C	-1.223790	-0.512420	-0.236010	C	2.942130	0.275390	-0.018020
C	-2.187730	-1.775480	-2.105010	C	4.325430	0.377890	-0.247270
C	0.066800	-0.090240	0.480990	C	-0.234850	2.325680	-0.196390
C	0.622160	1.242800	0.047370	C	2.017790	1.404970	-0.176000
C	-0.021160	-0.545750	2.062870	C	2.493230	2.670050	-0.583280
H	-2.022280	-2.389360	-2.985700	H	-1.302310	2.202620	-0.073670
C	-3.456180	-1.467560	-1.688620	C	0.258340	3.563980	-0.589410
C	-3.673460	-0.649070	-0.549600	C	1.632350	3.737920	-0.778980
H	-4.314660	-1.843560	-2.236930	H	3.550740	2.824270	-0.754500
C	-2.545540	-0.138370	0.182660	H	2.027270	4.700070	-1.087900
C	-4.992940	-0.317870	-0.142370	H	-0.427020	4.389670	-0.750580
H	-5.824110	-0.721410	-0.713850	C	5.169850	-0.706770	-0.045420
C	-5.221200	0.500200	0.940090	H	4.761760	1.308340	-0.584860
C	-4.121090	1.033230	1.647220	H	6.231550	-0.588310	-0.237480
H	-6.233870	0.747380	1.241460	H	2.931770	-3.028370	1.001750
C	-2.826440	0.727900	1.281410	C	4.683690	-1.946560	0.408950
H	-4.292410	1.700590	2.486240	H	5.361780	-2.778480	0.560800
H	-2.017840	1.192020	1.832130	H	0.178670	-2.251610	-2.489550

Optimized geometry for 27

C	-0.901640	-1.230680	0.234110	H	0.314140	-2.229490	1.881350
O	0.893870	-0.085840	2.914710	H	-1.327720	-2.979120	1.572930
C	-0.462170	-2.468370	1.167830	H	0.869130	-2.404720	-0.564460
C	-2.342440	-1.120010	-0.072230	H	-0.766080	-3.161850	-0.896900
C	1.828230	-0.143720	1.923850	C	-3.158530	-2.260080	-0.204310
C	1.373280	-0.149570	0.612010	C	-2.923410	0.165360	-0.235570
C	3.213820	-0.204400	2.216180	C	-4.305260	0.254050	-0.530190
C	-0.095870	-0.050830	0.344610	C	0.115560	2.402040	0.314790
C	-0.686250	1.225850	0.187260	C	-2.092850	1.352510	-0.096880
C	-0.150020	-2.563230	-0.236540	C	-2.615960	2.653950	-0.233880
H	3.536950	-0.205490	3.253240	H	1.170920	2.291610	0.527780
C	4.128690	-0.255970	1.195460	C	-0.434040	3.652600	0.173830
C	3.716690	-0.243100	-0.163940	C	-1.811300	3.772700	-0.102400
H	5.189640	-0.302690	1.422040	H	-3.666340	2.800740	-0.445430
C	2.316770	-0.179430	-0.468340	H	-2.252200	4.758090	-0.214740
C	4.659320	-0.280340	-1.224930	H	0.182010	4.539060	0.274150
H	5.715920	-0.329740	-0.977360	C	-5.086340	-0.878020	-0.657670
C	4.248490	-0.251650	-2.538700	H	-4.772150	1.221400	-0.661810
C	2.868790	-0.180830	-2.841490	H	-6.142970	-0.784420	-0.884510
H	4.977570	-0.279920	-3.341970	H	-2.741860	-3.253270	-0.082640
C	1.926030	-0.144440	-1.836200	C	-4.508120	-2.145500	-0.492750
H	2.547320	-0.152300	-3.878060	H	-5.114210	-3.039970	-0.591230
H	0.873730	-0.083000	-2.094310	H	1.326330	-0.091340	3.780780

Optimized geometry for the TS from 27 to 7f-H⁺

C	-0.857940	-1.199770	0.005540	H	-0.367400	-2.647910	2.075850
O	0.719580	0.239360	2.816980	H	1.412180	-2.553460	1.566520
C	0.368230	-2.579460	1.280380	H	0.735490	-2.486780	-0.819490
C	-2.298710	-1.189280	-0.134900	H	-0.760290	-3.333400	-0.357210
C	1.698330	0.063740	1.894960	C	-3.066690	-2.376640	-0.173970
C	1.318240	-0.075050	0.554610	C	-2.966170	0.068610	-0.250520
C	3.066090	0.049810	2.269630	C	-4.366550	0.069480	-0.428990
C	-0.135730	-0.028310	0.204250	C	-0.047610	2.453110	0.155360
C	-0.787720	1.246380	0.053570	C	-2.194050	1.304030	-0.191650
C	-0.074080	-2.525690	-0.092440	C	-2.788230	2.574950	-0.346690
H	3.329860	0.138490	3.319410	H	1.015010	2.402840	0.360530
C	4.039700	-0.066170	1.310190	C	-0.658070	3.678800	-0.010300
C	3.711020	-0.156470	-0.071270	C	-2.039810	3.736850	-0.264220
H	5.085600	-0.078770	1.601850	H	-3.850110	2.659730	-0.539040
C	2.331750	-0.140950	-0.459480	H	-2.527920	4.697900	-0.391150
C	4.715020	-0.253700	-1.066400	H	-0.076520	4.591880	0.060860

H	5.755880	-0.272030	-0.756270	C	-5.093470	-1.107810	-0.472600
C	4.380900	-0.320730	-2.403260	H	-4.898140	1.007040	-0.531560
C	3.023120	-0.295030	-2.790090	H	-6.169880	-1.071990	-0.604840
H	5.157090	-0.392550	-3.158130	H	-2.593880	-3.341920	-0.039500
C	2.020760	-0.214200	-1.843510	C	-4.439930	-2.340960	-0.339000
H	2.763330	-0.341240	-3.843040	H	-5.005630	-3.266490	-0.358200
H	0.982940	-0.195980	-2.159500	H	1.105270	0.316390	3.701800

Optimized geometry for 7f-H⁺

C	-1.031650	-1.223140	0.440160	H	0.994960	-1.952660	2.441390
O	0.942830	0.516750	2.882780	H	1.896850	-2.632620	1.080390
C	1.048790	-2.004270	1.352780	H	-0.171340	-3.127250	-0.092150
C	-2.424210	-1.106150	0.107080	H	-0.827480	-3.097760	1.538950
C	1.801150	0.277170	1.920710	C	-3.281160	-2.231190	0.120970
C	1.239380	-0.511000	0.775500	C	-2.944170	0.179140	-0.235390
C	3.146020	0.648480	2.005070	C	-4.322450	0.272190	-0.539290
C	-0.205440	-0.137310	0.422100	C	0.198340	2.289160	-0.022250
C	-0.665580	1.172030	0.046590	C	-2.050550	1.334740	-0.271140
C	-0.301760	-2.492930	0.793470	C	-2.499220	2.628290	-0.625510
H	3.522870	1.128610	2.902270	H	1.254300	2.165840	0.197250
C	3.973430	0.423240	0.923170	C	-0.272800	3.538750	-0.377740
C	3.524800	-0.145530	-0.303500	C	-1.635570	3.708140	-0.676670
H	5.015840	0.720540	0.997500	H	-3.542340	2.790590	-0.868950
C	2.168150	-0.551850	-0.429860	H	-2.013380	4.687350	-0.953420
C	4.413140	-0.265380	-1.397110	H	0.407080	4.383360	-0.426550
H	5.444090	0.052550	-1.277130	C	-5.144260	-0.841180	-0.515310
C	3.964730	-0.773130	-2.604490	H	-4.758290	1.229280	-0.799610
C	2.623770	-1.160290	-2.730210	H	-6.197970	-0.735390	-0.754090
H	4.640980	-0.864320	-3.447110	H	-2.874740	-3.204060	0.377140
C	1.736160	-1.052480	-1.656920	C	-4.622740	-2.104880	-0.185770
H	2.262480	-1.547050	-3.677720	H	-5.270750	-2.975530	-0.170990
H	0.701590	-1.347320	-1.788690	H	1.354650	0.968130	3.640630

Optimized geometry for the TS from 27 to 24f-H⁺

C	0.949650	-1.137800	0.322500	H	-0.395680	-3.663020	-1.121240
O	-0.684500	-1.629970	-2.300170	H	1.397560	-3.206530	-1.168580
C	0.442620	-3.162480	-0.653200	H	-0.675920	-2.459380	1.009940
C	2.370280	-0.925620	0.491510	H	0.954330	-3.034090	1.392710
C	-1.709270	-1.125650	-1.528320	C	3.234900	-1.949350	0.948860
C	-1.338650	-0.409380	-0.403010	C	2.917400	0.362460	0.208470
C	-3.063360	-1.376530	-1.848010	C	4.297030	0.567510	0.426200
C	0.117490	-0.143150	-0.168030	C	-0.186960	2.189290	-0.970520

C	0.652740	1.160530	-0.467920	C	2.046100	1.421220	-0.285530
C	0.347050	-2.511150	0.639830	C	2.529860	2.706690	-0.611840
H	-3.310720	-1.936240	-2.745440	H	-1.240250	1.984530	-1.115810
C	-4.050070	-0.906450	-1.015330	C	0.319160	3.434350	-1.281650
C	-3.732230	-0.191560	0.169700	C	1.688510	3.693580	-1.096500
H	-5.092910	-1.090840	-1.255030	H	3.579970	2.940300	-0.490500
C	-2.354990	0.061280	0.487610	H	2.093110	4.671660	-1.336740
C	-4.745290	0.277650	1.048070	H	-0.336280	4.208320	-1.667030
H	-5.783580	0.082920	0.794690	C	5.119760	-0.449130	0.881640
C	-4.421840	0.960900	2.198350	H	4.735380	1.539910	0.240580
C	-3.064150	1.204390	2.517180	H	6.176880	-0.258850	1.035690
H	-5.203640	1.313590	2.863450	H	2.855710	-2.945010	1.143370
C	-2.056030	0.769360	1.685140	C	4.586210	-1.718760	1.142010
H	-2.815340	1.741010	3.427610	H	5.226110	-2.521340	1.493490
H	-1.020700	0.963680	1.943430	H	-1.043660	-2.104100	-3.066650

Optimized geometry for 7f-H⁺

C	1.014660	-1.151820	0.307910	H	-0.430860	-4.186160	-0.592420
O	-0.653190	-2.353060	-1.633100	H	1.051580	-3.469090	-1.335670
C	0.167420	-3.285060	-0.727870	H	-0.464710	-2.481380	1.156780
C	2.419970	-0.861580	0.497650	H	1.128320	-3.181160	1.124940
C	-1.716740	-1.577190	-1.024640	C	3.329350	-1.831530	0.992540
C	-1.305840	-0.506100	-0.264020	C	2.912330	0.447960	0.204530
C	-3.039390	-1.989310	-1.239960	C	4.276850	0.726770	0.454930
C	0.149300	-0.178880	-0.144490	C	-0.205780	2.069050	-1.187620
C	0.638940	1.123130	-0.554110	C	2.015390	1.443040	-0.365790
C	0.450030	-2.538840	0.561290	C	2.469080	2.719300	-0.779280
H	-3.263440	-2.847880	-1.863810	H	-1.242450	1.815490	-1.372160
C	-4.033420	-1.258720	-0.633280	C	0.270230	3.301350	-1.588760
C	-3.716960	-0.171470	0.224070	C	1.618950	3.633430	-1.371400
H	-5.073210	-1.529720	-0.783690	H	3.509010	2.992110	-0.649640
C	-2.345440	0.201820	0.435520	H	1.999090	4.601650	-1.681780
C	-4.742540	0.539750	0.904110	H	-0.394980	4.007050	-2.076270
H	-5.775640	0.255130	0.728530	C	5.135490	-0.235830	0.950040
C	-4.434190	1.556790	1.777200	H	4.670150	1.716620	0.259870
C	-3.082070	1.901540	2.013530	H	6.176830	0.010590	1.131920
H	-5.224700	2.089870	2.295570	H	2.989860	-2.836640	1.209750
C	-2.063460	1.244100	1.360300	C	4.658740	-1.530670	1.214540
H	-2.845510	2.690280	2.720610	H	5.329550	-2.293250	1.597270
H	-1.033290	1.514870	1.556410	H	-0.925390	-2.790030	-2.462920

5. Experiments of Chapter 5

a. Synthesis

Compound 46

To a stirred solution of dibenzo[*j,k*]fluoranthene-1-yl trifluoromethanesulfonate (121 mg, 0.270 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (19.0 mg, 0.0270 mmol), PPh₃ (14.2 mg, 0.0540 mmol), CuI (257 mg, 1.35 mmol), LiCl (34.2 mg, 0.810 mmol) and a crystal of 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol in dry DMF (5.0 mL) was added tributyl(1-phenylvinyl)stannane¹²⁸ (278 mg, 0.810 mmol) and the reaction mixture was stirred for 2 h at 80 °C. After cooling to 25 °C, the reaction mixture was diluted with Et₂O and filtered through a pad of silica gel, and the organic phase was washed two times with saturated aqueous KF followed by brine, dried over MgSO₄, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by amine-modified silica gel column chromatography (hexanes/EtOAc) to give the title compound (97.6 mg, 89%) as orange solids: mp 76–77 °C; ¹H NMR (600 MHz, Chloroform-D) δ 5.31 (s, 1H), 5.93 (s, 1H), 7.26–7.29 (m, 1H), 7.31–7.38 (m, 3H), 7.47 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.49 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 1H), 7.61–7.64 (m, 2H), 7.67 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 1H), 7.70–7.76 (m, 2H), 7.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.59 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.69 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.92 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (150 MHz, Chloroform-D) δ 119.0, 123.0, 123.4, 124.7, 124.9, 125.1, 125.7, 126.1, 127.0, 127.1, 127.2, 127.7, 128.11, 128.14, 128.5, 128.6, 129.3, 129.6, 130.6, 131.3, 131.6, 132.7, 134.6, 135.6, 135.8, 137.3, 139.7, 140.0, 149.8 ppm; IR (ATR) 3055, 3024 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*) [M + H]⁺ calcd for C₃₂H₂₁ 405.1638, found 405.1634.

Synthesis of 47 via the photoinduced oxidative cyclization of 46

A solution of **46** (16.2 mg, 0.0400 mmol) and DDQ (20.0 mg, 0.0880 mmol) in dry PrCN (4 mL) was irradiated with blue LEDs for 60 h. The reaction mixture was diluted with CHCl₃, and the organic phase was washed with saturated aqueous NaHCO₃ followed by water, dried over MgSO₄, filtered through a pad of silica gel, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/EtOAc) to give the title compound (12.4 mg, 77%) as purple solids: mp 180–182 °C; ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-D) δ 7.43–7.72 (m, 8H), 7.72–7.84 (m, 3H), 7.97 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.06 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.89 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.95 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 9.04 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, Chloroform-D) δ 123.4, 124.1, 124.2, 124.6, 125.0, 125.5, 125.8, 127.1, 127.3, 127.6, 127.9, 128.0, 128.5, 128.75, 128.80, 129.4, 129.8, 130.2, 130.48, 130.54, 132.0, 132.5, 134.2, 134.4, 134.5, 135.1, 135.8, 138.9, 139.9, 143.7 ppm; IR (ATR) 3051, 3028, 2924 cm⁻¹; HRMS–ESI (*m/z*) [M + H]⁺ calcd for C₃₂H₁₉ 403.1482, found 403.1485.

Compound 49

To a stirred solution of 9-(tert-butyl)-5-(3,5-di-tert-butylphenyl)dibenzo[*g,h*]fluoranthren-1-ol³¹ (9.00 g, 16.0 mmol) and diisopropylethylamine (5.0 mL, 29 mmol) in dry DCM (50 mL) was added Tf₂O (4.0 mL, 24 mmol) at 0 °C. After stirring for 20 min at 25 °C, the reaction was quenched with 1 M aqueous HCl and diluted with EtOAc. Phases were separated, and the organic layer was washed with water followed by brine, dried over MgSO₄ and evaporated. To the residue was added hexane and the precipitates formed were collected and dried under reduced pressure. The resulting orange solids were used without further purifications.

Compound 53

To a stirred solution of **52** (5.11 g, 7.36 mmol), 1,1-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethene (2.47 g, 8.82 mmol), K₃PO₄ (3.12 g, 14.7 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (850 mg, 0.736 mmol) in dry dioxane (74 mL) was added water (132 mL, 7.36 mmol) and the reaction mixture was heated to 100 °C. After stirring for 2 h, the reaction mixture was diluted with water and Et₂O. Phases were separated, and the organic layer was washed with water followed by brine, dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/EtOAc) followed by recrystallization from pentane to give the title compound (3.55 g, 69%) as orange solids: mp 174–176 °C; ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-D) δ 0.78 (br s, 6H), 1.01 (br s, 6H), 1.47 (s, 18H), 1.55 (s, 9H), 6.24 (d, *J* = 3.1 Hz), 6.46 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 7.54–7.62 (m, 4H), 7.64 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.79 (dd, *J* = 8.9, 1.7 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.72–8.79 (m, 3H), 8.83 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 8.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, Chloroform-D) δ 24.2, 24.5, 31.5, 31.7, 35.1, 35.2, 83.7, 119.1, 121.6, 122.4, 123.1, 124.7, 125.0, 125.4, 125.5, 125.7, 127.6, 127.8, 128.2, 128.9, 129.4, 130.8, 131.0, 131.6, 132.1, 133.5, 133.6, 134.9, 136.6, 137.9, 139.7, 141.9, 142.1, 148.4, 151.3 ppm; IR (ATR): 2962, 2904, 2866 cm⁻¹; HRMS–FAB (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₅₀H₅₆BO₂, 699.4368; found, 699.4377.

1,1-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethene

This compound was prepared according to the literature method¹²⁹ with modified procedure: To a stirred solution of TMP (6.8 mL, 40 mmol) in dry THF (20 mL), Et₂O (20 mL) and pentane (5 mL) was added *n*-BuLi (1.6M in hexane, 26 mL, 40 mmol) at 0 °C. After stirring for 10 min at 25 °C, this solution was slowly added to a stirred solution of B₂pin₂ (5.08 g, 20.0 mmol) and vinyl bromide (1.0 M in THF, 40 mL, 40 mmol) in dry Et₂O (40 mL) and pentane (10 mL) at –130 °C via a syringe pump over 1 h. After stirring for 15 min at –130 °C, 1.5 h at –98 °C, and 12 h at 25 °C, the reaction was quenched with water. Phases were separated, and the organic layer was washed with water followed by brine, dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. To the residue was added hexanes, and the resulting suspension was filtered through a pad of diol-modified silica gel and concentrated under reduced pressure.

The residue was purified by kugelrohr distillation (1.8 mmHg, 180 °C) to give the title compound (3.22 g, 57%) as white solids. The spectroscopic data were in good agreement with those reported.

Compound 54

6 test tubes, each containing a solution of **53** (69.8 mg, 0.100 mmol) and DDQ (49.9 mg, 0.220 mmol) in dry PrCN (4.0 mL) were placed in a photo reactor and irradiated with blue LEDs for 60 h. The resulting solution was washed with saturated aqueous NaHCO₃, dried over MgSO₄, and concentrated under reduced pressure. The same reactions were carried out for another 30 test tubes, and the combined crude reaction mixtures was purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc) to give the title compound (2.43g, 97%) as red solids: mp 220–221 °C; ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-D) δ 1.50 (br s, 30H), 1.56 (s, 9H), 7.58 (s, 1H), 7.73 (s, 2H), 7.81 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.85 (dd, *J* = 8.6, 1.2 Hz, 1H), 7.97 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.14 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.20 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.66 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.79 (s, 1H), 8.95 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 9.02 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 9.10 (s, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, Chloroform-D) δ 25.0, 31.5, 31.7, 35.1, 35.2, 84.1, 119.8, 121.5, 123.0, 123.7, 124.2, 124.3, 124.4, 125.3, 125.9, 127.0, 127.3, 128.4, 128.7, 129.0, 129.7, 130.9, 131.2, 132.0, 133.9, 134.0, 134.9, 136.2, 142.3, 142.7, 148.0, 148.9, 151.4 ppm; IR (ATR): 2962, 2904, 2866 cm⁻¹; HRMS–FAB (*m/z*): [M + H]⁺ calcd for C₅₀H₅₄BO₂, 697.4211; found, 697.4225.

Compound 52

To a flask containing **49** (1.89 g, 2.72 mmol), **54** (2.27 g, 3.26 mmol), K₃PO₄ (924 mg, 4.35 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (314 mg, 0.272 mmol) was added dry dioxane (27 mL) and the resulting mixture was heated to 100 °C. After stirring for 12 h, water (50 mL, 2.7 mmol) was added, and the reaction mixture was further stirred at 100 °C for 1.5 h. After cooling to 25 °C, the reaction mixture was diluted with water and Et₂O. Phases were separated, and the organic layer was washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexanes/EtOAc) followed by recrystallization from pentane to give the title compound (1.38 g, 46%) as red solids: mp >250 °C; ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-D) δ 1.50 (s, 18H), 1.51 (br s, 27H), 1.59 (s, 9H), 6.47 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.04 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.48 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.64 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.74 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.82 (dd, *J* = 8.9, 1.4 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.90–7.95 (m, 2H), 7.97–8.02 (m, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.49 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.76 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.84 (s, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.91 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.98 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 9.12 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 9.21 (s, 1H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, Chloroform-D) δ 31.4, 31.6, 31.7, 35.15, 35.20, 35.3, 119.2, 120.0, 121.7, 121.8, 122.4, 122.5,

123.0, 123.6, 124.0, 124.5, 124.8, 124.9, 125.2, 125.4, 125.5, 125.6, 125.7, 125.8, 126.1, 127.3, 127.4, 127.46, 127.52, 128.3, 128.49, 128.53, 128.70, 129.0, 129.2, 129.9, 130.0, 130.70, 130.74, 131.2, 132.0, 132.2, 132.8, 133.3, 134.0, 134.3, 134.4, 134.9, 135.0, 135.6, 136.2, 136.6, 138.3, 140.3, 140.8, 140.9, 141.7, 142.1, 142.9, 143.4, 148.4, 149.0, 151.46, 151.48 ppm; IR (ATR): 2958, 2904, 2866 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{83}$, 1115.6490; found 1115.6495.

Compound 8a

To a stirred solution of **52** (603 mg, 0.541 mmol) and DDQ (270 mg, 1.19 mmol) in dry DCM (60 mL) was added TfOH (0.47 mL, 5.4 mmol). After stirring for 5 min, the reaction was quenched with Et_3N . The organic layer was washed with water, dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved with CS_2 , filtered through a pad of silica gel, and concentrated under reduced pressure. To the residue was added pentane and the precipitate formed was collected, washed several times with MeOH and pentane, and dried under reduced pressure to give the title compound (95.2 mg, 16%) as dark purple solids. Recrystallization from CS_2 , NO_2Ph and cyclohexane by slow evaporation gave purple needles suitable for X-ray crystallographic analysis: mp >250 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, Chloroform- D/CS_2 (1/1)) δ 1.51 (s, 36H), 1.67 (s, 18H), 7.54 (t, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H), 8.00–8.05 (m, 4H), 8.13 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.30 (s, 2H), 8.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 9.08 (s, 2H), 9.13 (s, 2H), 9.14 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 9.33 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H) ppm; ^{13}C NMR (150 MHz, Chloroform- D/CS_2 (1/1)) δ 31.2, 31.3, 34.6, 34.8, 118.2, 119.9, 121.8, 123.1, 123.8, 124.0, 124.6, 125.0, 125.7, 126.1, 127.3, 127.8, 128.1, 128.9, 129.5, 130.3, 130.8, 132.0, 132.3, 133.8, 134.7, 135.6, 136.3, 138.3, 140.6, 142.3, 142.9, 144.4, 148.0, 151.5 ppm; IR (KBr) 2952, 2924, 2849 cm^{-1} ; HRMS–FAB (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{79}$, 1111.6182; found, 1111.6166.

Compound 8b

The detailed procedure for the preparation of this compound is described in literature;³¹ dark-purple solids: mp 138–140 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, Chloroform- D) δ 0.82 (t, $J = 6.4$ Hz, 12H), 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 1.12–1.38 (m, 52H), 1.67 (s, 18H), 1.97–2.07 (m, 12H), 7.97–8.04 (m, 6H), 8.06 (s, 2H), 8.75 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.98 (s, 2H), 9.06–9.10 (m, 4H), 9.30 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, Chloroform- D) δ 13.7, 14.7, 16.8, 22.3, 23.4, 29.1, 29.3, 30.3, 31.4, 31.6, 35.1, 38.0, 38.1, 40.6, 44.5, 118.3, 120.2, 123.1, 123.8, 124.0, 124.7, 125.8, 126.1, 127.6, 128.2, 128.6, 128.9, 130.5, 130.9, 132.3, 132.4, 133.7, 134.4, 135.5, 136.4, 137.8, 141.5, 142.5, 148.3, 150.6 ppm; IR (ATR) 2951, 2924, 2850 cm^{-1} ; HRMS–APCI (m/z) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{98}\text{H}_{119}$ 1295.9306, found 1295.9309.

b. DFT Calculations

All the calculations were performed on Gaussian 16 program. The geometries for the racemization were optimized at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory. The geometries for the cyclization reaction were calculated at the SMD(MeCN)/TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) (for electrocyclization mechanism) or the SMD(MeCN)/B3LYP/6-31G(d,p) (for radical mechanism) level of theory. The TS structures were verified by vibrational frequency analysis and intrinsic reaction coordinate calculations performed at the same level of theory as that for the geometry optimizations. Electronic transitions were simulated by time-dependent DFT (TD-DFT) calculations at the CPCM(CHCl₃)/B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory for the structure optimized at the CPCM(CHCl₃)/B3LYP/6-31G(d) level of theory. NICS(1) values were calculated using the standard GIAO (GIAO=NMR) at the level of B3LYP/6-311+G(2d,p) for the structure optimized at the B3LYP/6-31G(d) theoretical level.

Optimized geometry for 8a

C	0.709580	4.415020	-0.155590	C	9.211240	-3.706650	0.084510
C	3.405690	3.961330	-0.807550	H	7.910440	-2.353780	-0.974290
C	1.171800	3.085160	-0.185730	C	9.335170	-4.474120	1.258080
C	1.548610	5.499160	-0.430190	H	10.229480	-5.071140	1.390960
C	2.870730	5.267680	-0.762870	C	8.489620	-5.323650	3.544430
C	2.545520	2.851170	-0.487410	C	8.457890	-4.379040	4.769780
H	1.165660	6.515130	-0.397900	C	7.312560	-6.323740	3.639840
H	3.505820	6.121550	-0.965640	C	9.803600	-6.126310	3.593500
C	4.809320	3.718140	-1.138080	H	9.288030	-3.663960	4.734490
C	7.527060	3.268880	-1.747340	H	7.524910	-3.808160	4.821660
C	5.375340	2.412410	-0.975580	H	8.547190	-4.957570	5.697330
C	5.649630	4.749210	-1.616750	H	7.315150	-7.014080	2.788260
C	6.994430	4.565390	-1.923580	H	7.392390	-6.917510	4.558550
C	6.739980	2.228630	-1.291790	H	6.343630	-5.813790	3.656000
H	5.222850	5.732160	-1.775920	H	9.848130	-6.699120	4.526570
H	7.176900	1.240760	-1.207240	H	9.878590	-6.838950	2.764210
H	8.565960	3.066720	-1.981710	H	10.683120	-5.473080	3.564680
C	1.195710	-0.016420	0.342300	C	10.334630	-3.744400	-0.970150
C	2.514500	0.357060	0.111000	C	10.521950	-5.195310	-1.474550
C	2.057350	-2.160590	1.277870	C	10.028610	-2.851250	-2.187590
C	3.561000	-0.559540	0.346250	C	11.655310	-3.250020	-0.332670
C	1.022990	-1.294930	0.997340	H	10.788400	-5.879420	-0.662110
C	3.397570	-1.827380	0.914980	H	9.603120	-5.569140	-1.941160
C	4.812370	-0.013740	-0.051160	H	11.323510	-5.236820	-2.222080
H	4.491320	-3.605110	1.508830	H	9.911470	-1.799300	-1.903260
H	1.847950	-3.100240	1.782240	H	10.856560	-2.910060	-2.902970

C	5.935710	-0.802270	0.135660	H	9.118310	-3.168560	-2.708930
H	6.931740	-0.447710	-0.103000	H	12.466310	-3.277440	-1.070600
C	5.815200	-2.108580	0.707400	H	11.555630	-2.218190	0.023900
C	4.567090	-2.605870	1.089510	H	11.957010	-3.871290	0.517050
C	3.150070	1.572600	-0.378410	C	-10.284520	-3.707330	0.997170
C	4.524890	1.357080	-0.515720	C	-9.667590	-4.223280	2.319300
C	0.001480	0.784970	-0.008010	C	-10.799780	-2.262810	1.203330
C	0.001940	2.181220	-0.005190	C	-11.491620	-4.600280	0.652460
H	-8.560700	3.064580	1.978370	H	-9.302200	-5.250600	2.206100
C	-7.521770	3.266940	1.744280	H	-8.827570	-3.602390	2.647890
C	-4.804070	3.716770	1.135240	H	-10.419950	-4.216430	3.117380
C	-6.735430	2.227770	1.285010	H	-11.251880	-1.873220	0.283780
C	-6.988390	4.562590	1.924490	H	-11.561460	-2.240380	1.992190
C	-5.643640	4.746710	1.617660	H	-9.995630	-1.580290	1.497650
C	-5.370830	2.411860	0.968780	H	-12.224480	-4.555320	1.465860
H	-5.216290	5.728930	1.779770	H	-11.994500	-4.271890	-0.264300
C	-3.400500	3.960380	0.804770	H	-11.201490	-5.649670	0.527120
C	-0.704410	4.414880	0.153280	C	-8.554080	-5.342940	-3.542230
C	-2.541100	2.850900	0.480290	C	-9.837590	-4.878810	-4.271470
C	-2.864870	5.266600	0.764340	C	-7.377090	-5.233560	-4.530270
C	-1.542760	5.498510	0.431930	C	-8.704570	-6.829240	-3.138140
C	-1.167370	3.085190	0.178810	H	-10.725310	-4.974600	-3.637560
H	-3.499390	6.120100	0.970370	H	-9.755450	-3.829770	-4.578820
H	-1.159250	6.514380	0.403070	H	-10.003050	-5.484210	-5.171000
C	-5.933340	-0.799150	-0.152400	H	-6.436020	-5.574510	-4.083840
C	-4.809660	-0.011470	0.035800	H	-7.574140	-5.861570	-5.406360
C	-4.566520	-2.599080	-1.115730	H	-7.235490	-4.206390	-4.885120
C	-3.558900	-0.556160	-0.365150	H	-8.862510	-7.450220	-4.028330
C	-5.813830	-2.103600	-0.728590	H	-7.803380	-7.189590	-2.628470
C	-3.396570	-1.821620	-0.939420	H	-9.555450	-6.986610	-2.467120
C	-2.511820	0.359110	-0.127440	C	-7.827300	5.742640	2.452600
H	-1.848490	-3.091240	-1.814150	C	-7.218100	6.258000	3.778490
H	-4.491320	-3.596270	-1.539970	C	-7.825400	6.886370	1.410170
C	-1.193430	-0.014070	-0.361380	C	-9.291320	5.344020	2.721340
C	-1.021880	-1.289780	-1.022130	H	-7.214950	5.470050	4.540530
C	-2.056920	-2.153710	-1.305450	H	-6.186860	6.602240	3.647220
C	-4.521200	1.357640	0.504850	H	-7.804900	7.100890	4.163550
C	-3.146390	1.573030	0.367190	H	-8.261420	6.552590	0.461450
H	-0.021100	-1.577890	-1.321130	H	-8.416820	7.734410	1.776300
H	0.021840	-1.583890	1.294220	H	-6.813140	7.250050	1.204730
H	-7.172960	1.240450	1.197270	H	-9.846930	6.214860	3.086740
H	-6.929140	-0.445430	0.088470	H	-9.791680	4.989990	1.812750

C	-7.039330	-2.926860	-0.919810	H	-9.368680	4.559820	3.482990
C	-7.202910	-3.705360	-2.080580	C	7.834170	5.746660	-2.447640
C	-8.047530	-2.942440	0.049830	C	7.225960	6.266240	-3.772330
C	-8.342100	-4.487430	-2.277750	C	7.832170	6.887260	-1.401790
H	-6.430010	-3.665680	-2.839040	C	9.298170	5.348210	-2.716720
C	-9.209290	-3.715590	-0.107290	H	7.222880	5.480550	-4.536710
H	-7.908760	-2.359050	0.955160	H	6.194800	6.610540	-3.640610
C	-9.330410	-4.475000	-1.275090	H	7.813360	7.110000	-4.154550
H	-10.218590	-5.078270	-1.420090	H	8.267510	6.550460	-0.453830
C	7.041050	-2.930830	0.900850	H	8.424170	7.736130	-1.765060
C	7.206220	-3.707730	2.052360	H	6.819960	7.250780	-1.195840
C	8.055370	-2.940020	-0.074430	H	9.854400	6.219920	-3.079090
C	8.352640	-4.493070	2.253110	H	9.797820	4.991140	-1.808920
H	6.434440	-3.676060	2.815440	H	9.375650	4.566330	-3.480750

Optimized geometry for 8c

C	-0.000001	0.781359	0.000001	H	-3.591846	-4.546980	0.569972
C	-0.000001	-0.613638	-0.000007	H	-1.200991	-4.943982	0.268192
C	1.585318	-3.928508	-0.255260	H	1.200984	-4.943974	-0.268333
C	2.935156	-3.696066	-0.437613	H	3.591840	-4.546969	-0.570086
C	0.719882	-2.845867	-0.073977	H	-0.128716	3.141122	1.302852
C	1.182288	-1.516787	-0.049732	H	1.629016	4.660857	1.993041
C	2.579976	-1.280847	-0.196327	H	0.128707	3.141131	-1.302841
C	3.470602	-2.389756	-0.420436	H	-1.629029	4.660852	-1.993046
C	3.169085	-0.003469	-0.020854	C	4.410588	4.177244	1.601542
C	4.550496	0.211995	-0.008194	H	4.297744	5.166771	2.035570
C	5.447206	-0.841159	-0.375101	C	5.673949	3.663500	1.350858
C	4.899413	-2.147243	-0.593867	H	6.545526	4.265741	1.590786
C	4.786328	1.579578	0.490583	C	5.882401	2.371567	0.800982
C	3.499566	2.128736	0.750011	H	6.902167	2.033499	0.656864
C	3.266780	3.396569	1.296440	C	-4.410604	4.177214	-1.601587
C	2.484674	1.211432	0.398157	H	-4.297764	5.166736	-2.035627
C	1.148288	1.581874	0.482684	C	-5.673965	3.663451	-1.350935
C	0.900044	2.857045	1.118638	H	-6.545544	4.265671	-1.590903
C	1.894920	3.723413	1.512239	C	-5.882411	2.371522	-0.801044
C	-1.585324	-3.928514	0.255156	H	-6.902174	2.033422	-0.656982
C	-2.935160	-3.696075	0.437525	C	5.789853	-3.180087	-0.975342
C	-0.719885	-2.845869	0.073906	H	5.406522	-4.172485	-1.180979
C	-1.182289	-1.516788	0.049701	C	6.839160	-0.640228	-0.542894
C	-2.579975	-1.280850	0.196313	H	7.246985	0.354544	-0.415655
C	-3.470602	-2.389763	0.420399	C	7.144944	-2.957754	-1.126152
C	-3.169084	-0.003469	0.020865	H	7.795540	-3.773291	-1.427273

C	-4.550493	0.211993	0.008215	C	7.676464	-1.674342	-0.907530
C	-5.447197	-0.841154	0.375157	H	8.739158	-1.493613	-1.039297
C	-4.899407	-2.147247	0.593873	C	-5.789843	-3.180091	0.975357
C	-4.786333	1.579565	-0.490586	H	-5.406514	-4.172499	1.180950
C	-3.499572	2.128733	-0.750002	C	-6.839136	-0.640201	0.543046
C	-3.266791	3.396558	-1.296449	H	-7.246943	0.354592	0.415902
C	-2.484677	1.211434	-0.398145	C	-7.144925	-2.957744	1.126236
C	-1.148292	1.581877	-0.482675	H	-7.795517	-3.773282	1.427362
C	-0.900052	2.857049	-1.118630	C	-7.676436	-1.674314	0.907695
C	-1.894932	3.723410	-1.512240	H	-8.739117	-1.493571	1.039540

Optimized geometry for the TS of racemization

C	0.000112	0.994936	-0.927493	H	3.533737	-4.445923	-1.053168
C	0.000108	-0.403762	-0.876223	H	1.234790	-4.642695	-1.859228
C	-1.591404	-3.693221	-1.472311	H	-1.234335	-4.642695	-1.859541
C	-2.884858	-3.580217	-0.999311	H	-3.533481	-4.445921	-1.054043
C	-0.723701	-2.601210	-1.360649	H	-0.765818	3.507615	-2.089017
C	-1.169947	-1.337233	-0.937795	H	-2.454818	5.005150	-1.435049
C	-2.490809	-1.230994	-0.440202	H	0.766310	3.507633	-2.088791
C	-3.344759	-2.387957	-0.400435	H	2.455141	5.005169	-1.434391
C	-3.008627	-0.010964	0.051949	C	-4.638761	4.334134	0.265415
C	-4.274818	0.096597	0.626805	H	-4.689941	5.401156	0.068013
C	-5.079855	-1.069234	0.839905	C	-5.673947	3.691115	0.922584
C	-4.628761	-2.311029	0.285830	H	-6.531198	4.268066	1.257242
C	-4.597102	1.528701	0.721777	C	-5.677786	2.289151	1.141550
C	-3.509883	2.212729	0.108783	H	-6.547576	1.846774	1.612556
C	-3.521705	3.581022	-0.176334	C	4.638668	4.334147	0.266604
C	-2.470251	1.312652	-0.250346	H	4.689889	5.401172	0.069228
C	-1.297483	1.777181	-0.867102	C	5.673693	3.691128	0.924026
C	-1.443178	3.135757	-1.348941	H	6.530856	4.268081	1.258906
C	-2.454799	4.004465	-1.011576	C	5.677487	2.289161	1.142976
C	1.591767	-3.693219	-1.471920	H	6.547160	1.846785	1.614199
C	2.885107	-3.580213	-0.998607	C	-5.452875	-3.449556	0.458020
C	0.724038	-2.601208	-1.360472	H	-5.134892	-4.408820	0.067252
C	1.170179	-1.337230	-0.937510	C	-6.305676	-1.036845	1.548175
C	2.490921	-1.230990	-0.439598	H	-6.624601	-0.110465	2.008372
C	3.344866	-2.387950	-0.399629	C	-6.652844	-3.385792	1.139423
C	3.008614	-0.010960	0.052685	H	-7.255537	-4.281397	1.256565
C	4.274664	0.096603	0.627852	C	-7.081365	-2.168276	1.697204
C	5.079659	-1.069224	0.841132	H	-8.013931	-2.119606	2.251522
C	4.628708	-2.311017	0.286936	C	5.452799	-3.449536	0.459299
C	4.596915	1.528708	0.722922	H	5.134930	-4.408795	0.068428

C	3.509843	2.212736	0.109666	C	6.305313	-1.036831	1.549691
C	3.521726	3.581032	-0.175432	H	6.624123	-0.110451	2.009969
C	2.470305	1.312656	-0.249730	C	6.652604	-3.385767	1.140990
C	1.297687	1.777185	-0.866770	H	7.255283	-4.281367	1.258256
C	1.443491	3.135768	-1.348556	C	7.080979	-2.168255	1.698892
C	2.455024	4.004479	-1.010932	H	8.013413	-2.119581	2.253430

Optimized geometry for 46*

C	0.171601	3.433032	-0.189410	C	3.805797	-0.347340	0.439675
C	-0.466283	2.178816	-0.087159	C	4.108439	-0.228472	-0.921741
C	0.213061	0.928331	0.101682	C	5.391034	-0.485125	-1.392372
C	1.619988	0.973004	0.341380	C	6.399948	-0.855004	-0.508796
C	2.245006	2.226879	0.194067	C	6.115962	-0.963667	0.849191
C	1.582705	3.414417	-0.076982	C	4.832673	-0.710165	1.318332
C	-0.661827	4.549564	-0.388496	H	3.318283	2.272314	0.350683
C	-2.048367	4.390731	-0.487590	H	2.143198	4.340453	-0.156986
C	-2.680075	3.156564	-0.387927	H	-0.222928	5.538847	-0.473076
C	-1.886078	2.006861	-0.180003	H	-2.658278	5.272894	-0.658515
C	-2.111762	0.619587	-0.058836	H	-3.753380	3.100122	-0.512804
C	-0.801030	-0.059637	-0.018778	H	-2.811628	-4.187785	-0.461819
C	-3.318684	-0.133814	0.085068	H	-0.707621	-5.290205	-1.006432
C	-3.249671	-1.553997	0.066789	H	1.391609	-3.961311	-1.188622
C	-1.964164	-2.223680	-0.214797	H	1.340367	-1.548873	-0.751434
C	-0.754579	-1.472124	-0.258651	H	-4.616516	1.566658	0.371375
C	-1.907068	-3.593174	-0.480002	H	-6.655215	0.245449	0.696754
C	-0.712492	-4.224586	-0.802095	H	-6.530154	-2.241771	0.674469
C	0.462416	-3.484011	-0.895605	H	-4.397677	-3.361926	0.303177
C	0.437274	-2.127792	-0.631329	H	2.484308	-1.727881	2.322504
C	-4.563984	0.488420	0.312594	H	0.916234	-0.746448	2.297122
C	-5.710070	-0.254925	0.514034	H	3.327865	0.061704	-1.617662
C	-5.639084	-1.646717	0.503813	H	5.602034	-0.395761	-2.453550
C	-4.422686	-2.279481	0.287160	H	7.403080	-1.049949	-0.874748
C	2.415129	-0.128269	0.931837	H	6.899449	-1.238246	1.548732
C	1.914073	-0.905863	1.903247	H	4.623762	-0.778468	2.381033

Optimized geometry for the TS of photocyclization

C	0.201007	3.452531	0.005401	C	3.778174	-0.386487	0.273038
C	-0.452045	2.198744	-0.013402	C	4.282284	0.081371	-0.949704
C	0.199823	0.960344	0.044812	C	5.619001	-0.094434	-1.283908
C	1.609060	0.936503	0.246998	C	6.482801	-0.737462	-0.402768
C	2.273300	2.209994	0.219868	C	5.998465	-1.206295	0.815366

C	1.626454	3.409749	0.100812	C	4.661662	-1.035368	1.148164
C	-0.606031	4.589484	-0.063619	H	3.348797	2.217600	0.356709
C	-2.000356	4.455348	-0.143652	H	2.190345	4.337249	0.115771
C	-2.647096	3.222663	-0.150598	H	-0.156813	5.577837	-0.058357
C	-1.881404	2.045111	-0.079340	H	-2.604160	5.355879	-0.203752
C	-2.134288	0.640450	-0.064278	H	-3.726305	3.207919	-0.228730
C	-0.863062	-0.032218	-0.083612	H	-2.696406	-4.225124	0.029229
C	-3.351936	-0.121603	-0.012688	H	-0.541671	-5.301385	-0.332480
C	-3.275462	-1.542665	-0.004777	H	1.471425	-3.957522	-0.857922
C	-1.972600	-2.210811	-0.129898	H	1.199657	-1.510755	-1.136466
C	-0.784520	-1.414857	-0.271184	H	-4.701172	1.561403	0.097264
C	-1.833092	-3.589449	-0.122845	H	-6.738930	0.228195	0.239508
C	-0.587738	-4.217241	-0.328492	H	-6.602479	-2.262469	0.235505
C	0.535185	-3.474600	-0.598762	H	-4.434093	-3.363013	0.080761
C	0.469025	-2.065809	-0.567362	H	2.252524	-2.213913	1.462357
C	-4.623967	0.483568	0.078275	H	0.761033	-1.173734	1.734505
C	-5.775990	-0.267466	0.167179	H	3.612967	0.568887	-1.650443
C	-5.700303	-1.663413	0.168729	H	5.985411	0.266571	-2.239773
C	-4.467884	-2.280337	0.084160	H	7.527701	-0.872833	-0.663367
C	2.344300	-0.247180	0.614131	H	6.666750	-1.702302	1.512248
C	1.691933	-1.323072	1.204005	H	4.297218	-1.389049	2.107154

Optimized geometry for 48*

C	0.264400	3.408700	-0.312700	C	3.775000	-0.435200	0.226300
C	-0.423000	2.206500	-0.181000	C	4.443500	-1.472500	-0.446800
C	0.185500	0.922600	-0.149800	C	5.825100	-1.592600	-0.391600
C	1.609000	0.830500	-0.109200	C	6.580100	-0.691900	0.354600
C	2.306100	2.090700	-0.370400	C	5.934900	0.328400	1.045800
C	1.691800	3.297400	-0.454600	C	4.552700	0.456500	0.983200
C	-0.503300	4.591100	-0.329600	H	3.380300	2.053400	-0.496000
C	-1.879900	4.519500	-0.210800	H	2.279600	4.192100	-0.638700
C	-2.560000	3.288800	-0.077800	H	-0.013200	5.554000	-0.439600
C	-1.832100	2.111200	-0.065000	H	-2.463900	5.434000	-0.224800
C	-2.124600	0.668300	0.006700	H	-3.639700	3.310700	-0.000700
C	-0.903000	-0.025800	-0.103200	H	-2.862000	-4.181700	-0.082800
C	-3.348400	-0.049500	0.152800	H	-0.745900	-5.312400	-0.520300
C	-3.312100	-1.476800	0.131500	H	1.318100	-4.052500	-0.908700
C	-2.047400	-2.175400	-0.101700	H	0.816100	-1.655900	-1.525800

C	-0.865200	-1.423900	-0.248100	H	-4.627400	1.679400	0.385500
C	-1.975300	-3.573100	-0.193800	H	-6.690300	0.406900	0.682900
C	-0.750600	-4.228700	-0.454000	H	-6.628300	-2.084900	0.653900
C	0.396900	-3.532800	-0.663100	H	-4.527700	-3.257400	0.319600
C	0.453000	-2.056900	-0.567800	H	2.271500	-2.426300	0.620100
C	-4.591200	0.599900	0.351700	H	1.037100	-1.501100	1.446600
C	-5.750900	-0.113300	0.526800	H	3.871200	-2.181200	-1.037400
C	-5.715200	-1.515900	0.511800	H	6.315100	-2.394700	-0.935100
C	-4.521500	-2.174800	0.320500	H	7.659900	-0.789600	0.403000
C	2.301300	-0.351000	0.177500	H	6.508900	1.026100	1.647900
C	1.563600	-1.606400	0.491400	H	4.064500	1.240000	1.552200

Optimized geometry for 46⁺

C	-0.153817	3.491780	-0.156454	C	-3.722464	-0.366184	-0.197392
C	0.473438	2.240377	-0.030111	C	-4.170853	0.287853	0.974350
C	-0.200194	1.000485	-0.095435	C	-5.473283	0.113504	1.430758
C	-1.575117	0.998023	-0.377192	C	-6.363113	-0.700828	0.723815
C	-2.227931	2.274172	-0.484722	C	-5.940040	-1.348269	-0.442261
C	-1.560112	3.475249	-0.374170	C	-4.635611	-1.190818	-0.895497
C	0.684141	4.636482	-0.085017	H	-3.288986	2.284865	-0.706539
C	2.051101	4.478688	0.072880	H	-2.102126	4.409778	-0.484021
C	2.668311	3.201614	0.159826	H	0.251673	5.629636	-0.163154
C	1.879865	2.062211	0.112657	H	2.685206	5.358579	0.120238
C	2.103904	0.603021	0.142313	H	3.746283	3.166310	0.257354
C	0.845826	-0.026324	0.091626	H	2.587465	-4.267309	-0.214552
C	3.311762	-0.172232	0.156271	H	0.395429	-5.320819	-0.072702
C	3.209806	-1.599393	0.046843	H	-1.616126	-3.960804	0.478529
C	1.896316	-2.233736	0.051333	H	-1.257225	-1.581881	1.046678
C	0.726876	-1.431680	0.183682	H	4.691189	1.489798	0.321341
C	1.724746	-3.629351	-0.064045	H	6.718286	0.123025	0.217269
C	0.466772	-4.241711	0.013876	H	6.542453	-2.355859	-0.015248
C	-0.658821	-3.485214	0.291229	H	4.357023	-3.433699	-0.109058
C	-0.562840	-2.071378	0.374544	H	-2.258163	-2.197150	-1.518303
C	4.598744	0.417664	0.222403	H	-0.815205	-1.130429	-1.888203
C	5.743354	-0.351592	0.164163	H	-3.482810	0.905156	1.541326
C	5.643919	-1.748426	0.033501	H	-5.794260	0.609229	2.341748
C	4.402478	-2.354786	-0.022677	H	-7.381457	-0.829620	1.078112
C	-2.338984	-0.225024	-0.654859	H	-6.631961	-1.971455	-1.000412
C	-1.684725	-1.312616	-1.268777	H	-4.327423	-1.676705	-1.815156

Optimized geometry for the TS of radical cyclization

C	0.120163	3.469954	-0.141504	C	3.750951	-0.318234	0.431017
---	----------	----------	-----------	---	----------	-----------	----------

C	-0.479425	2.201637	-0.082519	C	3.967923	-0.136934	-0.947224
C	0.225183	0.977269	0.137919	C	5.205897	-0.428741	-1.521391
C	1.589836	1.059423	0.461206	C	6.254960	-0.897261	-0.728447
C	2.206925	2.345198	0.375533	C	6.057454	-1.068734	0.644827
C	1.523578	3.507486	0.075494	C	4.821228	-0.779498	1.219556
C	-0.734367	4.572754	-0.400242	H	3.267242	2.408377	0.595167
C	-2.098539	4.375705	-0.572791	H	2.052433	4.455248	0.041367
C	-2.691861	3.097971	-0.478251	H	-0.314561	5.571993	-0.468032
C	-1.882320	1.995511	-0.215566	H	-2.735119	5.228724	-0.783984
C	-2.090735	0.568908	-0.067544	H	-3.759578	3.008665	-0.636209
C	-0.786050	-0.072060	-0.004958	H	-2.674423	-4.267886	-0.406445
C	-3.286506	-0.192455	0.056446	H	-0.523197	-5.314023	-0.877677
C	-3.193361	-1.621887	0.041482	H	1.548510	-3.932315	-1.047801
C	-1.894616	-2.263979	-0.193083	H	1.425324	-1.511222	-0.660157
C	-0.692819	-1.478596	-0.220959	H	-4.615108	1.499184	0.330172
C	-1.789804	-3.643551	-0.419761	H	-6.649361	0.146847	0.594085
C	-0.563477	-4.244118	-0.698889	H	-6.489744	-2.341628	0.550238
C	0.602091	-3.471768	-0.784796	H	-4.338048	-3.445111	0.234165
C	0.535115	-2.111230	-0.550089	H	2.523654	-1.521384	2.558174
C	-4.550254	0.422239	0.259459	H	0.996861	-0.476447	2.552060
C	-5.692986	-0.337717	0.428261	H	3.159694	0.224911	-1.575786
C	-5.600445	-1.735717	0.407815	H	5.348821	-0.288520	-2.588987
C	-4.369552	-2.362796	0.223049	H	7.220500	-1.118918	-1.173671
C	2.414030	-0.047149	1.030329	H	6.872250	-1.417914	1.272668
C	1.954302	-0.717698	2.102220	H	4.688731	-0.892175	2.291067

Optimized geometry for 48⁺

C	-0.200589	3.460727	-0.107074	C	-3.774346	-0.398836	-0.098690
C	0.458139	2.217044	-0.103713	C	-4.342428	0.244351	1.027127
C	-0.196071	0.969049	-0.149921	C	-5.695182	0.109214	1.326348
C	-1.613173	0.925840	-0.215634	C	-6.525505	-0.662588	0.508697
C	-2.286356	2.212729	-0.206212	C	-5.984861	-1.307276	-0.607942
C	-1.630418	3.414824	-0.162098	C	-4.629900	-1.188265	-0.903191
C	0.610853	4.613061	-0.059174	H	-3.365805	2.217682	-0.293744
C	1.999621	4.488014	-0.004039	H	-2.195664	4.341931	-0.189781
C	2.645010	3.236558	0.009007	H	0.153694	5.598454	-0.062036
C	1.875355	2.069877	-0.040051	H	2.609523	5.385147	0.034322
C	2.134437	0.635819	-0.021940	H	3.726204	3.222985	0.061332
C	0.866892	-0.034731	-0.070114	H	2.762175	-4.194778	0.165204
C	3.357472	-0.105227	0.049647	H	0.633420	-5.364395	0.087949
C	3.289104	-1.535586	0.106574	H	-1.492497	-4.091329	0.017289

C	1.982871	-2.196339	0.097447	H	-0.946944	-1.892215	1.101386
C	0.779491	-1.421954	0.020958	H	4.698673	1.596721	0.006802
C	1.866444	-3.586284	0.124261	H	6.754932	0.279679	0.135843
C	0.628744	-4.280042	0.083030	H	6.634372	-2.211451	0.244522
C	-0.533684	-3.581552	0.036737	H	4.482895	-3.344932	0.222128
C	-0.562148	-2.097901	0.080255	H	-2.336038	-2.289653	-1.131153
C	4.630089	0.520394	0.061984	H	-1.097158	-1.269977	-1.852363
C	5.791906	-0.220999	0.130456	H	-3.705771	0.822090	1.688690
C	5.723561	-1.623340	0.190539	H	-6.100289	0.600201	2.206393
C	4.496138	-2.263026	0.177343	H	-7.581199	-0.765002	0.741663
C	-2.342524	-0.286020	-0.389917	H	-6.622438	-1.904217	-1.253538
C	-1.614315	-1.503296	-0.914654	H	-4.239862	-1.682368	-1.787171

参考文献

- (1) Moss, G. P. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143–216.
- (2) Wang, X.-Y.; Narita, A.; Zhang, W.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9021–9024.
- (3) Michl, J.; Thulstrup, E. W. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205–209.
- (4) Hanson, J. C.; Nordman, C. E. *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 1147–1153.
- (5) Yamamoto, K.; Harada, T.; Nakazaki, M.; Naka, T.; Kai, Y.; Harada, S.; Kasai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7171–7172.
- (6) Grzybowski, M.; Sadowski, B.; Butenschön, H.; Gryko, D. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2998–3027.
- (7) Grzybowski, M.; Skonieczny, K.; Butenschön, H.; Gryko, D. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900–9930.
- (8) Hein, S. J.; Lehnher, D.; Arslan, H.; Uribe-romo, F. J.; Dichtel, W. R. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2776–2788.
- (9) Dorel, R.; Echavarren, A. M. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1812–1823.
- (10) Yang, W.; Chalifoux, W. A. *Synlett* **2017**, *28*, 625–632.
- (11) Alabugin, I. V.; Gonzalez-Rodriguez, E. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1206–1219.
- (12) Ito, H.; Ozaki, K.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11144–11164.
- (13) Hagui, W.; Doucet, H.; Soulé, J. F. *Chem* **2019**, *5*, 2006–2078.
- (14) Stepek, I. A.; Itami, K. *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2*, 951–974.
- (15) Méndez, J.; López, M. F.; Martín-Gago, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4578–4590.
- (16) Xu, X.; Müllen, K.; Narita, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 490–506.
- (17) Fan, X.; Yu, L.-Z.; Wei, Y.; Shi, M. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4476–4479.
- (18) Ma, H.; Hu, X.-Q.; Luo, Y.-C.; Xu, P.-F. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6666–6669.
- (19) Yu, L.-Z.; Wei, Y.; Shi, M. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4242–4247.
- (20) Wang, H.; Denton, J. R.; Davies, H. M. L. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4316–4319.
- (21) Ahmed, E. A. M.-A.; Suliman, A. M. Y.; Gong, T.-J.; Fu, Y. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1414–1419.
- (22) Fitzgerald, J. J.; Drysdale, N. E.; Olofson, R. A. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7122–7126.
- (23) Yu, J.; Yan, H.; Zhu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1143–1146.
- (24) Mao, W.; Zhu, C. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9133–9143.

- (25) Gao, J.; Liu, C.; Li, Z.; Liang, H.; Ao, Y.; Zhao, J.; Wang, Y.; Wu, Y.; Liu, Y. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3993–3999.
- (26) Wang, Q.; Zheng, N. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4197–4201.
- (27) Nagamoto, Y.; Yamaoka, Y.; Fujimura, S.; Takemoto, Y.; Takasu, K. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1008–1011.
- (28) Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Yamada, K.; Takasu, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3327–3330.
- (29) Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Takikawa, H.; Tsubaki, K.; Takasu, K. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 7994–8002.
- (30) Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Takikawa, H.; Takasu, K. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7563–7567.
- (31) Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Takikawa, H.; Yamada, K.; Takasu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13322–13327.
- (32) Berlman, I. B.; Wirth, H. O.; Steingraber, O. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 566–569.
- (33) Han, L.; Zhang, Y.; Chen, W.; Cheng, X.; Ye, K.; Zhang, J.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4477–4480.
- (34) Kumar, S.; Kumar, D.; Patil, Y.; Patil, S. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 193–200.
- (35) Yan, Q.; Zhou, Y.; Ni, B.-B.; Ma, Y.; Wang, J.; Pei, J.; Cao, Y. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5328–5339.
- (36) Allen, C. F. H.; VanAllan, J. A. *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 845–854.
- (37) Yamaguchi, M.; Higuchi, M.; Tazawa, K.; Manabe, K. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3967–3974.
- (38) Takano, H.; Shiozawa, N.; Imai, Y.; Kanyiva, K. S.; Shibata, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4714–4722.
- (39) Berliner, E.; Quinn, M. J.; Edgerton, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5305–5308.
- (40) (a) Rohrbach, S.; Smith, A. J.; Pang, J.-H.; Poole, D. L.; Tuttle, T.; Chiba, S.; Murphy, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 16368–16388. (b) Tomohara, K.; Yoshimura, T. Hyakutake, R. Yang, P.; Kawabata, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13294–13297. (c) Leonard, D. J.; Ward, J. W.; Clayden, J. *Nature* **2018**, *562*, 105–109.
- (41) Kwan, E. E.; Zeng, Y.; Besser, H. A.; Jacobsen, E. N. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 917–923.
- (42) Liu, W.; Cao, H.; Zhang, H.; Zhang, H.; Chung, K. H.; He, C.; Wang, H.; Kwong, F. Y.; Lei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16737–16740.
- (43) Shirakawa, E.; Itoh, K.-I.; Higashino, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15537–15539.
- (44) Cuthbertson, J.; Gray, V. J.; Wilden, J. D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2575–2578.
- (45) Azzena, U.; Denurra, T.; Melloni, G.; Fenude, E.; Rassa, G. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1444–1448.
- (46) Zhou, S.; Doni, E.; Anderson, G. M.; Kane, R. G.; MacDougall, S. W.; Ironmonger, V. M.; Tuttle, T.; Murphy, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17818–17826.
- (47) Schmidt, A. W.; Reddy, K. R.; Knölker, H.-J. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3193–3328.
- (48) Aizawa, N.; Pu, Y.-J.; Chiba, T.; Kawata, S.; Sasabe, H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7543–7546.
- (49) Stanislovaityte, E.; Simokaitiene, J.; Raisys, S.; Al-Attar, H.; Grazulevicius, J. V.; Monkman, A. P.; Jankus, V. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 8209–8221.
- (50) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268–320.
- (51) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Tao, Y.-T.; Ko, C.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9404–9411.
- (52) Xiao, L.; Chen, Z.; Qu, B.; Luo, J.; Kong, S.; Gong, Q.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 926–952.
- (53) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- (54) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295–2300.
- (55) Radenković, S.; Kojić, J.; Petronijević, J.; Antić, M. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11591–11601.
- (56) Vyskočil, S.; Smrčina, M.; Lorenc, M.; Tišlerová, I.; Brooks, R. D.; Kulagowski, J. J.; Langer, V.;

- Farrugia, L. J.; Kočovský, P. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1359–1365.
- (57) Matsuoka, W.; Ito, H.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12224–12228.
- (58) (a) Freeman, A. W.; Urvoy, M.; Criswell, M. E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014–5019. (b) Yongbum, C.; Joo, K. J.; Kil, H. S.; Duk, S. S. WO Patent No. 2017047992A1, 2017.
- (59) Nakamura, M.; Hatakeyama, T.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11820–11825.
- (60) Nakamura, E.; Sakata, G.; Kubota, K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2157–2158.
- (61) Pérez-Luna, A.; Botuha, C.; Ferreira, F.; Chemla, F. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 594–606.
- (62) Kubota, K.; Nakamura, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2491–2493.
- (63) Yamashita, Y.; Yaegashi, H.; Mukai, T. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3579–3582.
- (64) Ledwith, A. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 133–139.
- (65) Sekiguchi, S.; Kondo, K.; Sei, Y.; Akita, M.; Yoshizawa, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6906–6910.
- (66) Gu, P.-Y.; Liu, G.; Zhao, J.; Aratani, N.; Ye, X.; Liu, Y.; Yamada, H.; Nie, L.; Zhang, H.; Zhu, J.; Li, D.-S.; Zhang, Q. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8869–8874.
- (67) Gopan, G.; Salini, P. S.; Deb, S.; Hariharan, M. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 419–425.
- (68) Xi, Z.; Jones, G. B.; Qabaja, G.; Wright, J.; Johnson, F.; Goldberg, I. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1375–1377.
- (69) Zhang, Y. L.; Zhang, J.; Jiang, N.; Lu, Y. H.; Wang, L.; Xu, S. H.; Wang, W.; Zhang, G. F.; Xu, Q.; Ge, H. M.; Ma, J.; Song, Y. C.; Tan, R. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5931–5940.
- (70) Clive, D. L. J.; Kong, X.; Paul, C. C. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6085–6116.
- (71) Jones, G. B.; Lin, Y.; Xiao, Z.; Kappen, L.; Goldberg, I. H. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 784–790.
- (72) Kolmakov, K.; Wurm, C.; Sednev, M. V.; Bossi, M. L.; Belov, V. N.; Hell, S. W. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 522–532.
- (73) Chen, Y.-C.; Huang, S.-K.; Li, S.-S.; Tsai, Y.-Y.; Chen, C.-P.; Chen, C.-W.; Chang, Y. J. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3225–3233.
- (74) Carta, M.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5954–5957.
- (75) Vak, D.; Lim, B.; Lee, S.-H.; Kim, D.-Y. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4229–4232.
- (76) Dohi, T.; Sasa, H.; Miyazaki, K.; Fujitake, M.; Takenaga, N.; Kita, Y. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11954–11960.
- (77) Sarkar, D.; Ghosh, M. K.; Rout, N. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7883–7898.
- (78) Farndon, J. J.; Ma, X.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14005–14008.
- (79) Ma, X.; Farndon, J. J.; Young, T. A.; Fey, N.; Bower, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 14531–14535.
- (80) Xu, R.-Q.; Yang, P.; You, S.-L. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7553–7556.
- (81) Tan, B.; Bai, L.; Ding, P.; Liu, J.; Wang, Y.; Luan, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 1474–1478.
- (82) Khan, I.; Chidipudi, S. R.; Lam, H. W. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2613–2616.
- (83) Rudolph, A.; Bos, P. H.; Meetsma, A.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5834–5838.
- (84) Calloway, N. O. *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 327–392.
- (85) Deno, N. C.; Richey, H. G.; Liu, J. S.; Lincoln, D. N.; Turner, J. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4533–4538.
- (86) Nagamoto, Y.; Takemoto, Y.; Takasu, K. *Synlett* **2013**, *24*, 120–124.

- (87) Nagamoto, Y.; Hattori, A.; Kakeya, H.; Takemoto, Y.; Takasu, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2622–2624.
- (88) Chen, Q.; Schollmeyer, D.; Müllen, K.; Narita, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19994–19999.
- (89) Yao, X.; Wang, X.-Y.; Simpson, C.; Paternò, G. M.; Guizzardi, M.; Wagner, M.; Cerullo, G.; Scotognella, F.; Watson, M. D.; Narita, A.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4230–4234.
- (90) Zeng, W.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Tanaka, T.; Heng, T. S.; Ding, J.; Osuka, A.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14054–14058.
- (91) Ajayakumar, M. R.; Fu, Y.; Ma, J.; Hennersdorf, F.; Komber, H.; Weigand, J. J.; Alfonsov, A.; Popov, A. A.; Berger, R.; Liu, J.; Müllen, K.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6240–6244.
- (92) Zhu, Z.-Z.; Chen, Z.-C.; Yao, Y.; Cui, C.-H.; Li, S.-H.; Zhao, X.-J.; Zhang, Q.; Tian, H.-R.; Xu, P.-Y.; Xie, F.-F.; Xie, X.-M.; Tan, Y.-Z.; Deng, S.-L.; Quimby, J. M.; Scott, L. T.; Xie, S.-Y.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaaw0982.
- (93) Kirschbaum, T.; Rominger, F.; Mastalerz, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 270–274.
- (94) Liu, J.; Narita, A.; Osella, S.; Zhang, W.; Schollmeyer, D.; Beljonne, D.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2602–2608.
- (95) Cruz, C. M.; Márquez, I. R.; Mariz, I. F. A.; Blanco, V.; Sánchez-Sánchez, C.; Sobrado, J. M.; Martín-Gago, J. A.; Cuerva, J. M.; Maçôas, E.; Campaña, A. G. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3917–3924.
- (96) Márquez, I. R.; Fuentes, N.; Cruz, C. M.; Puente-Muñoz, V.; Sotorrios, L.; Marcos, M. L.; Choquesillo-Lazarte, D.; Biel, B.; Crovetto, L.; Gómez-Bengoa, E.; González, M. T.; Martín, R.; Cuerva, J. M.; Campaña, A. G. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1068–1074.
- (97) Kawasumi, K.; Zhang, Q.; Segawa, Y.; Scott, L. T.; Itami, K. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 739–744.
- (98) Pun, S. H.; Wang, Y.; Chu, M.; Chan, C. K.; Li, Y.; Liu, Z.; Miao, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9680–9686.
- (99) Yazyev, O. V.; Louie, S. G. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 195420.
- (100) Vicarelli, L.; Heerema, S. J.; Dekker, C.; Zandbergen, H. W. *ACS Nano* **2015**, *9*, 3428–3435.
- (101) Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V. *ACS Nano* **2011**, *5*, 26–41.
- (102) Lu, J.; Bao, Y.; Su, C. L.; Loh, K. P. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8350–8357.
- (103) Hieulle, J.; Carbonell-Sanromà, E.; Vilas-Varela, M.; Garcia-Lekue, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Pascual, J. I. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 418–423.
- (104) Liu, J.; Mishra, S.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Urgel, J. I.; Fabrizio, A.; Lohr, T. G.; Ma, J.; Komber, H.; Baumgarten, M.; Corminboeuf, C.; Berger, R.; Ruffieux, P.; Müllen, K.; Fasel, R.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12011–12020.
- (105) Mishra, S.; Lohr, T. G.; Pignedoli, C. A.; Liu, J.; Berger, R.; Urgel, J. I.; Müllen, K.; Feng, X.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11917–11927.
- (106) Yang, X.; Rominger, F.; Mastalerz, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 17577–17582.
- (107) Zhang, X.; Huang, Y.; Zhang, J.; Meng, W.; Peng, Q.; Kong, R.; Xiao, Z.; Liu, J.; Huang, M.; Yi, Y.; Chen, L.; Fan, Q.; Lin, G.; Liu, Z.; Zhang, G.; Jiang, L.; Zhang, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3529–3533.
- (108) Han, Y.; Xue, Z.; Li, G.; Gu, Y.; Ni, Y.; Dong, S.; Chi, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 9026–9031.
- (109) Konishi, A.; Horii, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Yasuda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10165–10170.

- (110) Liu, J.; Li, B. W.; Tan, Y. Z.; Giannakopoulos, A.; Sanchez-Sanchez, C.; Beljonne, D.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097–6103.
- (111) Nagarajan, K.; Mallia, A. R.; Muraleedharan, K.; Hariharan, M. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1776–1782.
- (112) Sisto, T. J.; Zhong, Y.; Zhang, B.; Trinh, M. T.; Miyata, K.; Zhong, X.; Zhu, X.-Y.; Steigerwald, M. L.; Ng, F.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5648–5651.
- (113) Yano, Y.; Wang, F.; Mitoma, N.; Miyauchi, Y.; Ito, H.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1686–1691.
- (114) Wu, J.; Gu, Y.; Muñoz-Mármol, R.; Wu, S.; Han, Y.; Ni, Y.; Díaz-García, M. A.; Casado, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8113–8117.
- (115) Fürstner, A.; Mamane, V. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6264–6267.
- (116) Shi, Z.; He, C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3669–3671.
- (117) Komeyama, K.; Igawa, R.; Takaki, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1748–1750.
- (118) Wang, L.; Shevlin, P. B. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3703–3705.
- (119) Jørgensen, K. B. *Molecules* **2010**, *15*, 4334–4358.
- (120) Ziegler, K.; Hafner, K. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 301–301.
- (121) Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; von Ragué Schleyer, P. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- (122) Barroso, J.; Cabellos, J. L.; Pan, S.; Murillo, F.; Zarate, X.; Fernandez-Herrera, M. A.; Merino, G. *Chem. Commun.* **2017**, *54*, 188–191.
- (123) Martin, R. H.; Marchant, M. J. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 347–349.
- (124) Nakamura, K.; Okubo, H.; Yamaguchi, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1097–1099.
- (125) An, W.; Li, G.; Ma, J.; Tian, Y.; Xu, F. *Synlett* **2014**, *25*, 1585–1590.
- (126) Carreras, J.; Patil, M.; Thiel, W.; Alcarazo, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16753–16758.
- (127) Matsuda, S. P. T.; Wilson, W. K.; Xiong, Q. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 530–543.
- (128) Darwish, A.; Chong, J. M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1507–1509.
- (129) Hata, T.; Kitagawa, H.; Masai, H.; Kurahashi, T.; Shimizu, M.; Hiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 790–792.

謝辞

高須清誠先生(京都大学大学院薬学研究科・教授)には6年間の長期間に渡るご指導、化学の本質を突く直観力とユニークな発想力に基づく数多くのご助言を賜りました。ここに心より感謝申し上げます。本研究の遂行にあたり折に触れて有意義なご助言、ご協力を賜りました、山田健一先生(現 徳島大学大学院薬学研究科 教授)、瀧川紘先生(京都大学大学院薬学研究科 講師)、山岡庸介先生(京都大学大学院薬学研究科 助教)に深く感謝申し上げます。分野配属時より有機化学、実験化学の基礎を直接ご指導いただきました、黒田悠介博士、藤原慎一修士に感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたってCV、DPV分析にご協力頂いた久保孝史先生(大阪大学大学院理学研究科 教授)、蛍光スペクトル測定にご協力いただいた樫一典先生(京都府立大学大学院生命環境科学研究科 教授)、X線結晶構造解析にご協力いただいた中津亨先生(京都大学大学院薬学研究科 准教授)、佐藤寛泰博士(株式会社リガク)、CDスペクトル測定にご協力いただいた矢野義明先生(京都大学大学院薬学研究科 講師)に深く感謝申し上げます。

本学位論文の査読をしていただきました、竹本佳司先生、川端猛夫先生に深く感謝申し上げます。

本研究成果の一部は独立行政法人日本学術振興会及び公益財団法人日本科学協会の援助のもと達成されたものであり、ここに深く感謝申し上げます。また、本研究の一部は京都大学学術情報メディアセンターのスーパーコンピュータを利用して実施したものであり、同センターの関係者様に感謝申し上げます。

令和3年3月 小川直希