

Dinor[7]helicene and Beyond: Divergent Synthesis of Chiral Diradicaloids with Variable Open-Shell Character

Autorzy

Arseni Borissov

Piotr J. Chmielewski

Carlos J. Gómez-García

Tadeusz Lis

Marcin Stępień

Rok wydania

2023

Czasopismo

Angewandte Chemie -
International Edition

Numer woluminu

62

Strony

e202309238/1-e202309238/9

DOI

10.1002/anie.202309238

Kolekcja

Naukowa

Język

Angielski

Typ publikacji

Artykuł

Streszczenie

Diradicaloid helicenes constructed formally by non-benzenoid double π -extension of phenanthrene were synthesized by a common strategy involving double electrophilic benzannulation. Steric effects in the second benzannulation step led to considerable structural diversity among the products, yielding a symmetrical dinor[7]helicene **1** and two isomeric unsymmetrical double helicenes **2** and **3**, containing a nor[5]helicene and [4]helicene fragment, respectively, in addition to a common nor[6]helicene motif. Geometries, configurational dynamics, and electronic structure of these helicenes were analyzed using solid-state structures, spectroscopic methods, and computational analyses. The open-shell character of the singlet states of these helicenes increases in the order **3**<**1**<**2**, with strongly varying diradicaloid indexes and singlet–triplet gaps. Compounds **1–3** displayed narrow optical gaps of 0.79–1.25 eV, resulting in significant absorption in the near infrared (NIR) region. They also exhibit reversible redox chemistry, each of them yielding stable radical cations, radical anions, and dianions, in some cases possessing intense NIR absorptions extending beyond 2500 nm.

Słowa kluczowe

Aromaticity, DFT Calculations, Diradicaloids, Redox Chemistry, Structural Chemistry

Licencja otwartego dostępu

CC-BY

Licencja na prawach której można swobodnie kopiować, rozprowadzać, zmieniać i remiksować objęty prawem autorskim utwór (Utwór-przedmiot prawa autorskiego) pod warunkiem podania imienia i nazwiska autora utworu pierwotnego oraz źródła pochodzenia utworu.

Pełny tekst licencji:

<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/pl/legalcode>

Adres publiczny

<http://dx.doi.org/10.1002/anie.202309238>

Strona internetowa wydawcy

onlinelibrary.wiley.com