

## 9-シアノフェナントレンとアルキンの分子内光環化付加反応

(金沢大院自然科学) ○山田 沙代子・古山 溪行・前多 肇

Intramolecular photocycloaddition reactions of 9-cyanophenanthrene with alkynes  
(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Sayoko Yamada, Taniyuki Furuyama, Hajime Maeda

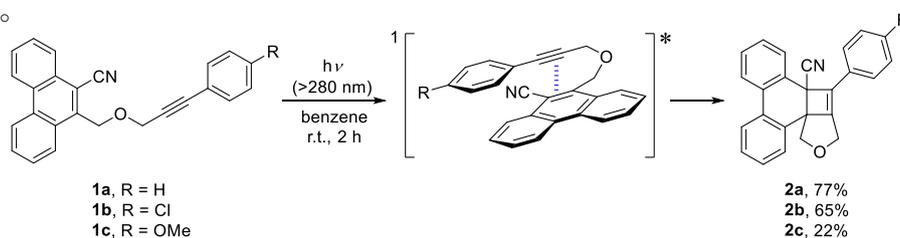
There are many reports of intra- and inter-molecular photocycloaddition reactions of arenes with alkenes and alkynes. However, as for the photocycloaddition reactions of phenanthrene with alkyne, only one intermolecular reaction has been reported. In this study, we aimed to develop an intramolecular photocycloaddition reaction between phenanthrene and alkyne using 9-alkynyl-10-cyanophenanthrene.

When benzene solutions of **1a-c** were irradiated with UV light for 2 h, **2a-c** having a cyclobutene moiety were produced. This reaction might proceed via the formation of intramolecular singlet exciplexes.

*Keywords: Phenanthrene; Alkyne; Photocycloaddition; Photocycloadduct; Fluorescence*

芳香環と不飽和化合物の光環化付加反応は多環式化合物の合成法として有用である<sup>1)</sup>。芳香環とアルケン、アルキンの光環化付加反応は分子内、分子間ともに多数の報告例があるが、フェナントレンとアルキンについては分子間反応の一例が報告されているのみである<sup>2)</sup>。本研究では9-アルキニル-10-シアノフェナントレン**1a-c**を用い、光反応を種々検討した。

**1a-b**のベンゼン溶液をPyrex製容器に入れ、450W 高圧水銀灯を用いて紫外光を2時間照射すると、シクロブテン骨格を持つ**2a-b**が良好な収率で得られた。ベンゼン環上にメトキシ基を導入した**1c**の反応では対応する光環化付加体**2c**が22%の収率で得られるとともに、まだ構造決定ができていない異性体の生成が確認された。**1a-c**の $1.0 \times 10^{-5}$  M ジクロロメタン溶液の蛍光スペクトルを測定したところ、9-シアノフェナントレンに比べて分子内消光されていた。本反応では分子内一重項エキシプレックスを経由して[2+2]光環化付加が進行したものと考えられる。



1) 前多 肇, 水野 一彦, 有機合成化学協会誌, **2018**, 76, 241-254.

2) Sugowdz, G.; Collin, P. J.; Sasse, W. H. F. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 3843-3846.