

## 大きな歪みを持つ大環状 phenanthroline 誘導体の合成

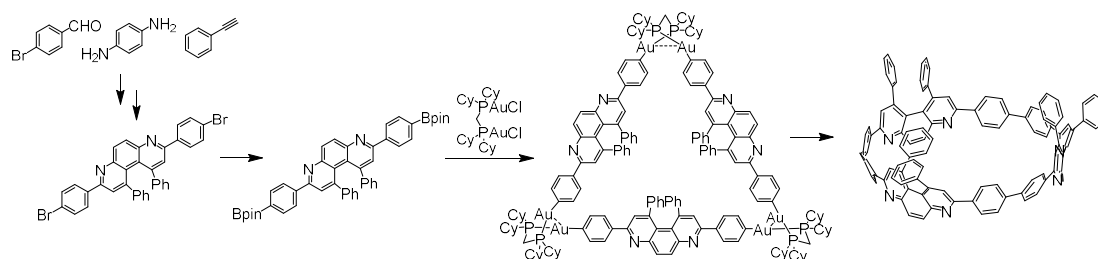
(筑波大院数理物質 TREMS<sup>1</sup>・東京理科大学<sup>2</sup>) ○石田 成輝<sup>1</sup>、土戸 良高<sup>2</sup>、神原 貴樹<sup>1</sup>、桑原 純平<sup>1</sup>

Synthesis of a highly strained macrocyclic phenanthroline derivative (<sup>1</sup>Univ. of Tsukuba TREMS, <sup>2</sup>Tokyo University of Science) ○Naruki Ishida<sup>1</sup>, Yoshitaka Tsuchido<sup>2</sup>, Takaki Kanbara<sup>1</sup>, Junpei Kuwabara<sup>1</sup>

Aza-Diels-Alder reaction is known as a simple and useful synthetic method for quinoline-based molecules from amines, aldehydes, and alkynes. We recently reported a unique regioselectivity of this reaction, which produced a highly strained phenanthroline derivatives from *p*-phenylenediamine<sup>1</sup>). As macrocyclic aromatic compounds such as cycloparaphenylenes have been paid attention as strained conjugated systems, this research aims to incorporate the strained phenanthroline derivative into the macrocyclic structure via a macrocyclic Au complex<sup>2</sup>). The macrocyclic product is expected to have unique properties due to the strained structure caused by the phenanthroline units and cyclic structure. The dynamics of the macrocyclic product were evaluated by variable temperature NMR spectroscopy and compared with those of the parent phenanthroline derivative.

**Keywords :** aza-polycyclic aromatic hydrocarbons, aza-Diels-Alder reaction, macrocyclic Au complex, macrocyclic compound

含窒素多環芳香族化合物の合成法の一つである aza-Diels-Alder 反応は、アミン、アルデヒド、アルキンの三成分連結によりキノリン誘導体を与える反応である。最近我々は、本反応が特異的な位置選択性を有し、立体障害の大きな phenanthroline 誘導体が選択的に生成することを報告している<sup>1)</sup>。Cycloparaphenylene 等の大環状化合物は、環構造に由来する歪んだ共役系を形成することから、aza-Diels-Alder 反応で得られる歪んだ phenanthroline 誘導体を大環状構造に組み込むことを試みた。これによって、phenanthroline 自身の歪みと環構造の歪みが同時に存在するため、特異な性質が発現することを期待した。本研究では、環状金錯体を経由した cycloparaphenylene 合成法<sup>2)</sup>を応用し、phenanthroline 誘導体を大環状体へと変換した。得られた大環状体は、温度可変 NMR によって動的挙動を評価し、単位構造にあたる phenanthroline 誘導体と比較した。



1) Yamamoto, S.; Kuwabara, J.; et al., *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 7920.

2) Tsuchido, Y.; Abe, R.; Ide, T.; Osakada, K. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2020**, 59, 22928.