

## ナフタレン架橋ジアザ大環状化合物の合成と動的挙動

(都立大 都市環境<sup>1)</sup>) ○栗本 大地<sup>1</sup>・稲垣 佑亮<sup>1</sup>・瀬高 渉<sup>1</sup>

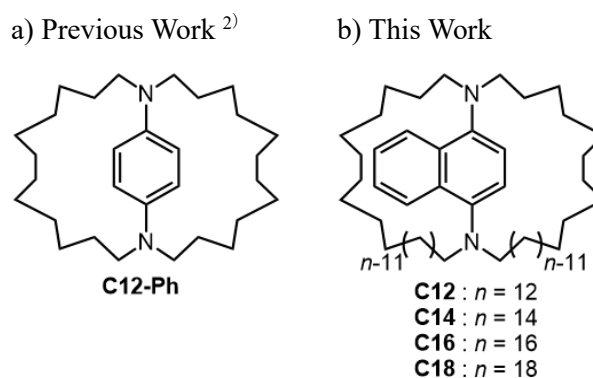
Synthesis and Dynamics of Naphthalene-Bridged Diazamacrocycles (<sup>1</sup>*Graduate School of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Taichi Kurimoto,<sup>1</sup> Yusuke Inagaki,<sup>1</sup> Wataru Setaka<sup>1</sup>

Macrocycles with a bridged  $\pi$ -electron system are expected to show unique functions as molecular rotors<sup>1)</sup>. *p*-Phenylenediamine (**C12-Ph**) having two alkyl chains bridging between two nitrogen atoms have been reported<sup>2)</sup>, however, their functions as a molecular rotor have not been investigated. In this study, we newly synthesized *p*-phenylenediamine derivatives (**C12**, **C14**, **C16**, and **C18**) with a naphthalene-1,4-diyl as a rotator, and investigated their structures and dynamics (**Figure 1**). These compounds were synthesized by our ring-closing metathesis and the previously reported direct alkylation<sup>2)</sup>, and high efficient synthesis was confirmed by the former method. Restricted rotation of the naphthalene in solution was observed in **C18**, but they were suppressed in **C12**, **C14**, and **C16** owing to the small alkyl frame.

**Keywords** : Molecular Rotor; Diaminonaphthalene; RCM; NMR; X-ray crystallography

大環状アルキル骨格内に  $\pi$  電子系を架橋した構造の分子は、 $\pi$  電子系分子ローターとしての機能が期待される。<sup>1)</sup> これまでに *p*-フェニレンジアミンの窒素原子間をアルキル鎖で架橋した化合物 (**C12-Ph**) が合成されていたが、ローターとしての機能性は報告されていなかった。<sup>2)</sup> 今回、回転子を軸非対称にすることで回転運動の NMR 観察が可能になると考え、1,4-ジアミノナフタレンを異なる長さのアルキル鎖で架橋した大環状化合物 (**C12**, **C14**, **C16**, **C18**) をそれぞれ新規に合成し、その構造と回転子の運動について調査した

(**Figure 1**)。既報の直接アルキル化<sup>2)</sup> による合成と、新規に閉環メタセシスを経由する合成を比較検討したところ、後者で高効率に合成できることを確認した。NMR スペクトルの解析の結果、**C18** において溶液中における架橋ナフタレンの回転運動が観察されたが、アルキルフレームが小さい **C12**, **C14**, および **C16** においては回転が抑制されることを明らかにした。



**Figure 1.** Structural formulas of a) phenylene and b) naphthalenediyl bridged diazamacrocycles.

1) W. Setaka, K. Sato, A. Ohkubo, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 596.

2) G. Schill, K. Reißler, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1983**, 116(5), 1866.