

## 末端にビニル基を有する *N*-ヘテロオルトフェニレンの合成

(横国大院理工<sup>1</sup>・防衛大応化<sup>2</sup>) ○新海 晃央<sup>1</sup>・所 雄一郎<sup>2</sup>・大山 俊幸<sup>1</sup>

Synthesis of *N*-Hetero-ortho-phenylenes with Terminal Vinyl Groups (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*, <sup>2</sup>*National Defense Academy of Japan*)

○Akio Shinkai,<sup>1</sup> Yuichiro Tokoro,<sup>2</sup> Toshiyuki Oyama.<sup>1</sup>

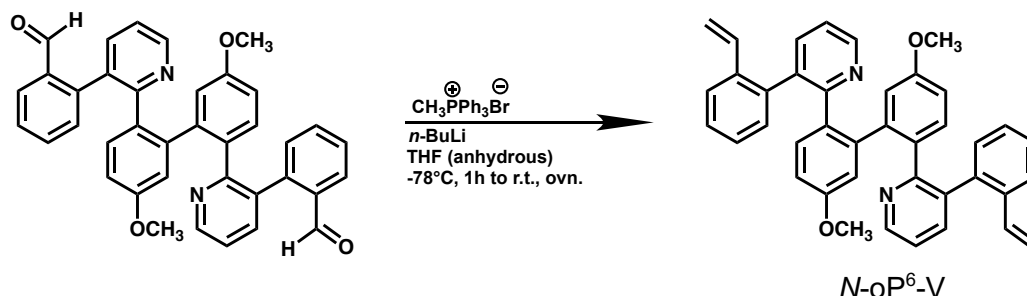
*N*-Hetero-ortho-phenylene hexamers (*N*-oP<sup>6</sup>s) containing two pyridine rings and four benzene rings are folded into a helix driven by  $\pi$ - $\pi$  stacking and the conformation can be easily converted by external stimuli or substituents. We have introduced hydroxy and formyl groups at both terminals of *N*-hetero-ortho-phenylene to stabilize the helical folding by hydrogen bonding,<sup>1)</sup> and to synthesize macrocycle by dynamic covalent bonding,<sup>2)</sup> respectively. In this study, we synthesized *N*-oP<sup>6</sup> with terminal vinyl groups as reactive substituents (*N*-oP<sup>6</sup>-V) and investigated its structure and reactivity.

*N*-oP<sup>6</sup>-V was obtained by the reaction of *N*-oP<sup>6</sup> having terminal formyl groups with phosphorus ylides derived from methyltriphenylphosphonium salts. The structure of *N*-oP<sup>6</sup>-V was determined by NMR spectra and single-crystal X-ray structure analysis. Molecular transformation of *N*-oP<sup>6</sup>-V by reactions such as olefin metathesis was also investigated.

**Keywords :** Helix; Olefin; Aromatic Compound; Pyridine; Oligomer

2つのピリジン環と4つのベンゼン環で構成される *N*-ヘテロオルトフェニレンヘキサマー (*N*-oP<sup>6</sup>) は  $\pi$ - $\pi$ スタッキングを駆動力としたらせん構造を形成するだけでなく、外部刺激や置換基により容易に立体構造を変化させることが可能である。我々はこれまでに *N*-ヘテロオルトフェニレンの両末端に水酸基やホルミル基の導入を行い、水素結合による立体構造の安定化<sup>1)</sup>や、動的共有結合を利用したマクロサイクル合成<sup>2)</sup>を達成してきた。本研究では、反応性置換基としてのビニル基を両末端に有する *N*-oP<sup>6</sup> (*N*-oP<sup>6</sup>-V) を合成し、その構造や反応性を調査した。

両末端にホルミル基を有する *N*-oP<sup>6</sup> に対して、メチルトリフェニルホスホニウム塩から発生させたリンイリドを反応させることにより *N*-oP<sup>6</sup>-V を得た。NMR スペクトル測定や単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにするとともに、オレフィンメタセシス等の反応による分子変換について検討した。



1) Y. Tokoro, N. Ohtsuka, A. Kusakabe, S.-i. Fukuzawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2353.

2) Y. Hamada, Y. Tokoro, T. Oyama, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2736.