

## Head-to-Head 連結型 *iso*-TEtraQuinoline (*i*-TEQ)の創製

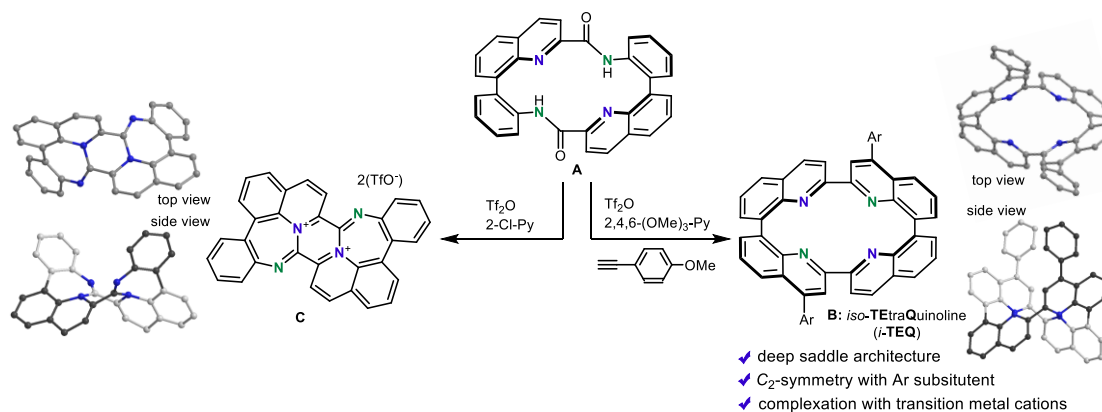
(慶大院薬<sup>1</sup>・微化研<sup>2</sup>) ○八神 諒汰<sup>1</sup>・Wei Xu<sup>1</sup>・熊谷 直哉<sup>1,2</sup>

Design and Synthesis of *iso*-TEtraQuinoline (*i*-TEQ) with Head-to-Head Connectivity  
(<sup>1</sup>Graduate School of Pharmaceutical Science, Keio University, <sup>2</sup>Institute of Microbial Chemistry)  
○Ryota Yagami,<sup>1</sup> Xu Wei,<sup>1</sup> Naoya Kumagai<sup>1,2</sup>

TEQ (TEtraQuinoline), which we have recently developed, is a quinoline tetramer with a head-to-tail linkage displaying unique saddle-shaped structure. Originating from this specific molecular framework, TEQ can acquire charity upon substitution on two of the quinoline rings, and it can accommodate various kinds of transition metals. Herein we designed a novel structural isomer, *i*-TEQ **B**, with quinoline rings concatenated at the 2-2 positions and 8-8 positions in a head-to-head fashion, and established its synthetic route. *i*-TEQ was obtained in 23% yield from a cyclic diamide **A** and 4-ethynylanisole in the presence of Tf<sub>2</sub>O/pyridine derivatives. *i*-TEQ has a deep saddle-shaped structure, which causes the lone-pair orbitals of the four nitrogen atoms to face each other in a twisted configuration. Compared with the original TEQ, *i*-TEQ has distinct properties and complexation abilities with metal cations. The synthesis of a polycyclic dicationic compound **C** by intramolecular cyclization of **A** will also be discussed.

**Keywords** : Macrocycle Compound; Quinoline; Porphyrinoid

当研究室では、4つのキノリン分子を2,8位でhead-to-tail型に逐次連結したTEtraQuinoline (TEQ)をデザイン・合成し、その物理化学的特性を明らかにしてきた。そこで、本研究では構成単位を維持し、連結部位を2,2位/8,8位連結に変更したTEQの構造異性体であるhead-to-head型*iso*-TEQ (*i*-TEQ)を新たにデザイン・合成した。*i*-TEQとTEQは、4つのピリジル窒素に囲まれた中心間隙のトポロジーが微妙に異なるため、異なる物理化学的性質の示現が期待される。分子構築法としてアミド化と環化付加反応による外郭補強法を採用し、より柔軟かつ効率的な分子構築・官能基導入を目指した。環化付加反応では、4-ethynylanisoleを用いた際、23%で所望の*i*-TEQの合成に至った。また、アルケン非存在下では分子内反応が進行し、ジカチオン構造を有する化合物**C**が生成した。*i*-TEQはPd(II)との錯形成が確認されており、金属錯体や類似誘導体の合成についても報告する。



- 1) S. Adachi, M. Shibasaki, N. Kumagai, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3820.
- 2) W. Xu, Y. Nagata, N. Kumagai, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2609-2618.