

環状キノリン/キナゾリン 3 量体群の合成と物性精査

(慶大院薬¹・微化研²) ○櫻井 拓也¹・堤 亮祐¹・熊谷 直哉^{1,2}

Design and Synthesis of Quinoline/Quinazoline Cyclic Trimers

(¹Graduate School of Pharmaceutical Science, Keio University, ²Institute of Microbial Chemistry)

○Takuya Sakurai,¹ Ryosuke Tsutsumi,¹ Naoya Kumagai^{1,2}

TriQuinoline (TQ) is a cyclic quasi-planar quinoline (Q) trimer, whose Q units are concatenated at the 2- and 8- positions in a head-to-tail manner. The central atomic-sized cavity endows TQ with outstanding proton affinity, thereby exhibiting a supramolecular complexation *via* π - π or CH- π interactions. However, the complete planarity of TQ is compromised due to steric repulsions between hydrogens at the C-3/7 position of quinolines. Herein, we report the design and synthesis of more planar molecular entities by sequentially replacing Q units of TQ with quinazoline (Qz) units. An associative hydrogen bonding interaction would result in the more planar molecular architecture. X-ray crystallographic analyses and NMR experiments on Q2Qz1 ($Q \times 2/Qz \times 1$) and Q1Qz2 ($Q \times 1/Qz \times 2$) revealed that increasing the number of Qz units enhances planarity but reduces proton affinity. Moreover, these cyclic Q/Qz trimers formed supramolecular complexes with coronene and [12]CPP by π - π and CH- π interactions respectively. A comparable study of TQz (Qz \times 3) will be also discussed.

Keywords : Quinoline; Quinazoline, Supramolecular entities, Planar molecules, Superbase

キノリン(Q)ユニットを2,8位でhead-to-tail型に逐次3環連結した新奇分子 TriQuinoline (TQ) は、窒素原子3つに囲まれた1原子サイズの中心空隙を有する¹⁾。この中心空隙は強固なプロトン保持能を呈し(重メタノール中における半減期 $t_{1/2} > 2$ days), TQ はカチオン型の水溶性擬平面 π 共役分子として超分子会合を誘起する。TQ のプロトン保持能はカチオン性と、平面性は超分子形成能と密接に関連しているが、TQ は隣接 Q ユニット間の立体反発により僅かに平面性を欠く。本研究では、立体反発の解消と会合的な外郭水素結合の形成による平面性向上を目論み、Q ユニートをキナゾリン(Qz)ユニットへと段階的に置換した Q/Qz 環化3量体を新たにデザイン・合成した。X線結晶構造解析やNMR実験により、ユニットのQz置換数増加に伴い平面性が向上する一方、プロトン保持能は低下することが判明した。また、これら Q/Qz 環化3量体群は、平面分子コロネンならびにカーボンナノリング[12]CPPと π - π , CH- π 相互作用により超分子錯体を形成した。これら新規分子群の比較物性データの詳細を報告する。

1) S. Adachi, M. Shibasaki, and N. Kumagai, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3820.

