

## ジヒドロフェナジンをを用いた Z 型分子の合成

(京大院人環) ○今井宏紀・廣戸聡

Synthesis of Z-type molecules with dihydrophenazines (*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*)

○Hiroki Imai, Satoru Hiroto

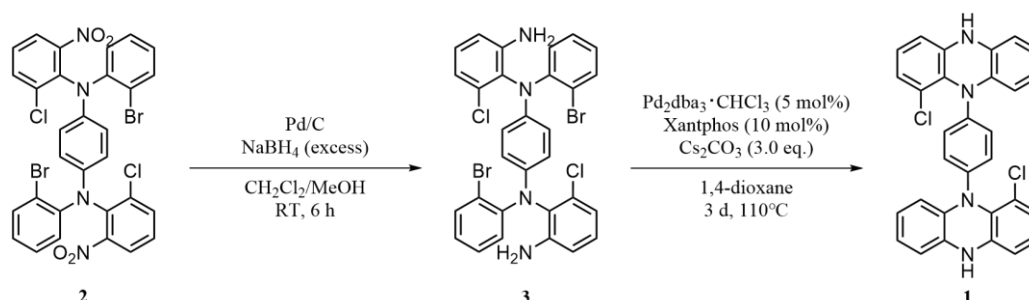
Electrochromism is a property of molecules that changes their optical properties upon electrochemical stimulation and is expected to be applied to the development of molecular electronics and functional materials. In 2017, we reported that cross-shaped  $\pi$ -extended dihydrophenazine underwent a reversible conformational change to the planar geometry upon oxidation and reduction. This change was driven by aromatization of the central dihydrophenazine ring through two-electron oxidation, forcing planar conformation. According to this result, we have succeeded in synthesizing the Z-type molecule consisted of two dihydrophenazine rings.

The cross-coupling 1,4-phenylenediamine with 1-bromo-2-iodobenzene, followed by the reaction with 3-chloro-2-fluoronitrobenzene produced compound **2** in good yield. The reduction of **2** in the presence of Pd/C gave compound **3**. Afterwards, compound **1** was successfully obtained by intramolecular cross-coupling reaction of compound **2**. The details of the synthesis and molecular structure are reported in this presentation.

**Keywords** : dihydrophenazines, redox, distorted molecule

エレクトロクロミズムは、電気化学的刺激によって光学の性質が変化する分子の特性であり、分子エレクトロニクスや機能性材料の開発への応用が期待されている。我々は2017年に山型の $\pi$ 拡張ジヒドロフェナジンが酸化・還元により、ねじれ構造へと可逆的に構造変化することを報告した。<sup>[1]</sup> これは中心のジヒドロフェナジン環が二電子酸化により芳香族性を獲得し、平面化することを駆動力としていることを明らかにしている。そこで、本研究ではこの性質に着目し、ジヒドロフェナジン環を2つ持つZ型分子(**1**)の合成を行った。

1,4-フェニレンジアミンと1-ブromo-2-ヨードベンゼンのクロスカップリングと、続く3-クロロ-2-フルオロニトロベンゼンとの反応により得た化合物**2**をさらに、Pd/C存在下還元することで、化合物**3**を良好な収率で得た。さらに、化合物**3**の分子内クロスカップリング反応により化合物**1**を得ることに成功した (Scheme 1)。本発表でその合成の詳細と分子構造について報告する。



Scheme 1. Synthetic route to compound **1**.

[1] S. Hiroto, et al. *Chem. Asian. J.* **2017**, *12*, 2311.