

(1Z,3Z,5Z)-ヘプタアリール-1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成と構造解析

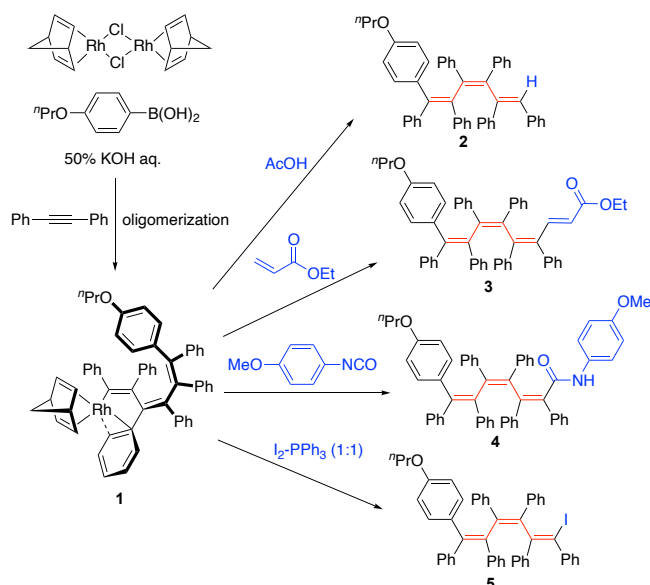
(金沢大院新学術¹・金沢大院自然²・金沢大 WPI-NanoLSI³) ○越前 健介¹・谷口 剛史²・酒田 陽子²・秋根 茂久²・西村 達也²・前田 勝浩^{2,3}

Synthesis and Structural Analysis of (1Z,3Z,5Z)-Heptaaryl-1,3,5-hexatriene Derivatives (¹Grad. Sch. of Frontier Sci. Initiative, Kanazawa Univ., ²Grad. Sch. of Nat. Sci. and Tech., Kanazawa Univ., ³WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.) ○ Kensuke Echizen,¹ Tsuyoshi Taniguchi,² Yoko Sakata,² Shigehisa Akine,² Tatsuya Nishimura,² Katsuhiro Maeda^{2,3}

We have recently reported that (1Z,3Z,5Z)-heptaaryl-1,3,5-hexatrienylrhodium(I) complex **1** was obtained as a bench-stable solid from a mixture of [Rh(nbd)Cl]₂, an arylboronic acid and diphenylacetylene in the presence of a base. Complex **1** works as a highly active catalyst for the polymerization of monosubstituted acetylenes and has a unique chirality based on its twisted 1,3,5-hexatriene backbone. In this research, derivatives **2–5** having a hydrogen atom, acrylate, amide, and iodine atom, respectively, were synthesized by treatment of **1** with electrophiles shown in the figure. The results of NMR and X-ray crystallographic analysis suggested that each of the compounds **2–5** has a different conformation.

Keywords : Rhodium complexes; Oligomerization; 1,3,5-Hexatrienes; Stereochemistry; Structural analysis

最近、我々は、塩基の存在下で[Rh(nbd)Cl]₂、芳香族ボロン酸およびジフェニルアセチレンを混合すると、(1Z,3Z,5Z)-ヘプタアリール-1,3,5-ヘキサトリエンルロジウム(I)錯体 **1** が、水や空気に安定な固体として得られることを見出した¹⁾。**1** は、一置換アセチレン類の重合触媒として高い活性を示すだけでなく、1,3,5-ヘキサトリエン骨格



のねじれ構造に由来するキラリティーを有することが分かっており、その特異な分子構造にも興味を持たれる^{1,2)}。本研究では、錯体 **1** に図に示す求電子剤を作用させることにより、ロジウム部分をそれぞれ水素原子、アクリレート、アミドおよびヨウ素原子に置き換えたさまざまな誘導体 **2–5** を合成した。NMR や X 線結晶構造解析などの構造解析の結果から、誘導体によって異なるコンホメーションを持つことが示唆された。

1) S. Sakamoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 22201–22206 2) K. Ito et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202117234.