含亜鉛１５員環ヘキサエン誘導体の合成，構造およびロジウム錯体との反応

（群馬大院理工）〇村岡　貴子・小林　史奈

Synthesis and Structure of a Zinc-Included 15-Membered Cyclic Hexaene Derivative and its Reaction with Rhodium Complex

(*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) 〇Takako Muraoka, Fumina Kobayashi

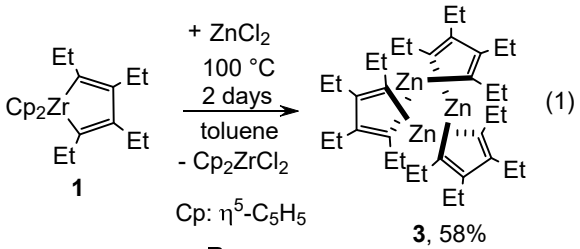
The macrocyclic compounds (> 7-membered ring compounds) are frequently appeared in natural products. The methodologies for artificially constructing these skeletons have been limited to the multistep reactions. We have recently found that the reaction of zirconacyclopentadiene $Cp_2ZrC_4Et_4$ (**1**, Cp: η^5-C_5H_5) and $GaCl_3$ afforded 10-membered cyclodecatetraene derivative $Cl_2Ga_2C_8Et_8$ (**2**). Here, we report the reaction of **1** with $ZnCl_2$ produced 15-membered trizincacyclopentadecahexanene derivative $(ZnC_4Et_4)_3$ (**3**). The reaction of **3** with 1.5 equivalents of $[Rh(cod)Cl]_2$ (cod: η^4-cycloocta-1,5-diene) afforded three complexes **4**-**6** via ring contraction and transmetallation from zinc to rhodium.

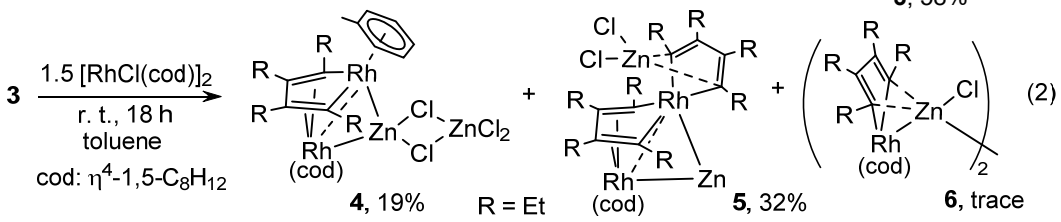
Keywords: Macrocyclic Compound; Transmetallation; Lewis Acid; Ring Contraction

8 員環以上の中員環および大員環化合物は、生理活性や薬理活性を示す重要な物質として注目されている。しかしその合成法は、分子内環化反応や環拡大反応などの多段階を必要とする反応に限られている。当研究室では最近、錯体 **1** と $GaCl_3$ との反応により、ガリウムを 2 つ含む 10 員環テトラエン誘導体 $Cl_2Ga_2C_8Et_8$ (**2**)が生成することを見出した。量子化学計算の結果から、**2** は、5 員環ガラシクロペンタジエン $ClGaC_4R_4$ の分極した Ga–C 結合の分子間相互作用による二量化を経て生成すること、ルイス酸性のガリウムと分子内の向かい合う炭素との間での相互作用により安定化されていることが明らかになった。本研究では、塩化亜鉛と **1** との反応を検討した。

1 と 1 当量の $ZnCl_2$ をトルエン中 100 ºC で 2 日間反応させたところ、亜鉛を 3 つ含む 15 員環ヘキサエン誘導体 **3** が生成した(式 1)。**3** は既知化合物であるが、式 1 とは異なる方法で合成されている [1]。**3** の各種分光学的測定結果は、文献値と良い一致を示した。

3 と 1.5 当量の$[RhCl(cod)]_2$ を反応させたところ、**3** の 15 員環が 5 員環に縮環し、亜鉛がロジウムに置換したロダシクロペンタジエンフラグメント RhC_4Et_4 を含む錯体 **4**-**6** が得られた(式 2)。





1) Y. Zhou, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2012**, *31*, 5546.

© The Chemical Society of Japan