シンプルな条件変更による 1,1,2,3,4,4-ヘキサアリール-1,3-ブタジ エンの簡便な調製

(阪工大工) ○坂口 智哉・楠本 尚輝・下村 修・大高 敦

Simple Modifications for Facile Preparation of 1,1,2,3,4,4-Hexaaryl-1,3-butadienes (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) OTomoya Sakaguchi, Naoki Kusumoto, Osamu Shimomura, Atsushi Ohtaka

From the perspective of enabling easier synthesis of functional molecules such as pharmaceuticals, the improvement of reaction conditions is one of most important topics in organic synthesis along with the development of new reactions. Although aggregation-induced emission (AIE) active 1,1,2,3,4,4-hexaaryl-1,3-butadienes and their polymers have been also synthesized according to the Miura's report, ¹⁾⁻³⁾ applications are limited probably because the reaction temperature is too high (120 °C). Now, we achieved a facile preparation of 1,1,2,3,4,4-hexaaryl-1,3-butadienes under mild reaction conditions by utilizing the cationic palladium intermediate which accelerates the insertion of alkynes into the palladium-carbon bond. Poly(hexaphenyl-1,3-butadiene) (PHB) with a similar molecular weight to the previously prepared one was also synthesized from the reaction of diphenylacetylene with phenyldiboronic acid under mild reaction conditions.

Keywords: 1,1,2,3,4,4-Hexaaryl-1,3-butadiene; Cationic intermediate; Palladium; Alkyne insertion.

医薬品などの機能分子の合成を容易にするという観点から,有機合成において反応条件の改善は新規反応の開発とともに重要である. 凝集誘起発光(AIE)活性な1,1,2,3,4,4-ヘキサアリール-1,3-ブタジエン誘導体やその高分子が三浦らの方法により合成されているものの,反応条件が120℃と高温であるためか,応用例は限られている.本研究では,パラジウム・炭素結合へのアルキンの挿入を加速するカチオン性パラジウム中間体を利用することによって,温和な条件で1,1,2,3,4,4-ヘキサアリール-1,3-ブタジエンの合成に成功した。またジフェニルアセチレンとフェニルジボロン酸を用いたポリ(ヘキサフェニル-1,3-ブタジエン)の合成にも適応可能だった。

- 1) Satoh, T.; Miura, M. et al. Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 509.
- 2) Shi, J.; Dong, Y. et. al. Chin. J. Chem. 2015, 33, 701.
- 3) Tang, B. Z. et. al. Macromolecules **2016**, 49, 5817.