

講演番号用に、あけておいてください。
このコメント文は削除してください。

キャビタンドに包接されたアリルシランのエポキシ化反応

○伊東浩平・岩澤哲郎（龍谷大院理工）

Self-folded silyl cavitands with in- and outwardly directed allyl groups

Kouhei Ito, Tetsuo Iwasawa (Department of Materials Chemistry, Ryukoku University)

自然界における超分子システムは、疎水性空間の concave 面に官能基や反応性置換基を配置して、さまざまな情報伝達系を構築している^{1,2}。たとえば、酵素やタンパク質、及び核酸の結合サイトはゲスト分子を包接し、その複合状態においてゲスト分子にホスト分子の官能基を向けて化学反応等の相互作用を行う。これらに着想を得て、有機合成化学における超分子システムも、concave 面に向かって官能基を配置するようなキャビタンドや分子カプセルがデザインされてきた。しかしながら、デザインした通りに concave 面に反応性置換基を配置することは容易ではなく、簡便に合成できる反応性キャビタンドの創出が期待される。

今回我々は、アリル基が包接空間の内側及び外側に配向した新規キャビタンドの合成と、それらキャビタンドとメタクロロ過安息香酸 (mCPBA) とのエポキシ化反応について報告する^{3,4}。レゾルシンアレンと3つのキノキサリンからなるジオールキャビタンドに対して各種ジクロロシラン試薬を反応させたところ、空孔の concave 面にアリル基、クロロプロピル基、シアノプロピル基、アセトキシプロピル基が配置されたキャビタンドが得られた (Figure 1)。この包接されたアリル基の mCPBA によるエポキシ化反応を、対応する包接されていない異性体アリルと競争させたところ、包接されたアリル基の方が高い反応性を示すことが見出された (Scheme 1)。さらに、包接されたアリル基がキャビタンド骨格を持たないアリル基と遜色ない反応性を示すことも見出された。

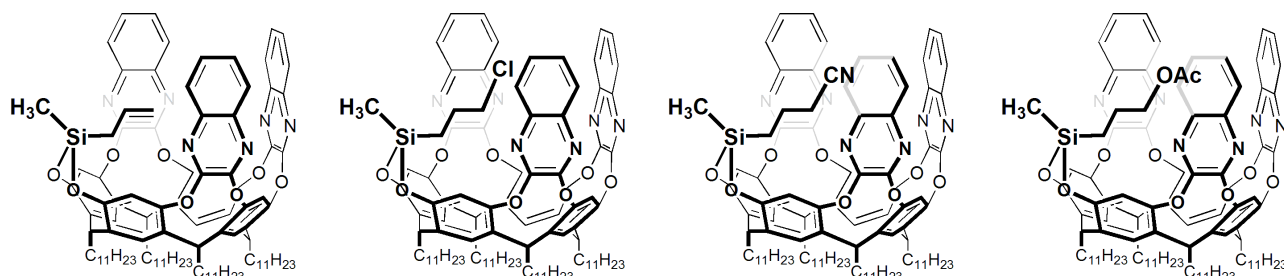
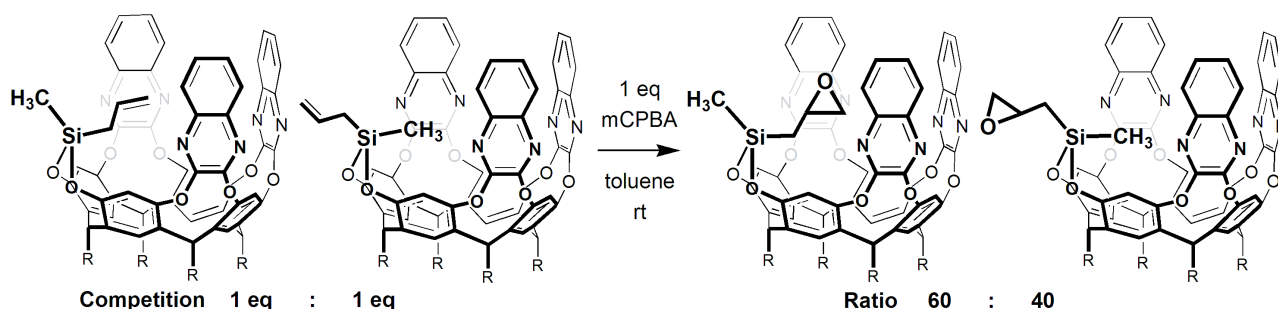


Figure 1. Novel cavitands endowed with introverted functional groups.



Scheme 1. Competitive reactions between introverted and extroverted allyl groups.

References.

- (a) Gerlt, J. A. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1079–1105; (b) van Hest, J. C. M.; Tirrel, D. A. *Chem. Commun.* **2001**, 1897–1904; (c) Rodnina, M. V.; Wintermeyer, W. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2003**, *13*, 334–340; (d) Shen, K.; Hines, A. C.; Schwarzer, D.; Pickin, K. A.; Cole, P. A. *Biochim. Biophys. Acta.* **2005**, *1754*, 65–78.
- (a) Varani, G. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1995**, *24*, 379–404; (b) DeRose, V. J. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2003**, *13*, 317–324; (c) Shuman, S.; Lima, C. D. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2004**, *14*, 757–764.
- Ohashi, K.; Ito, K.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1597–1601.
- Iwasawa, T.; Nishimoto, Y.; Hama, K.; Kamei, T.; Nishiuchi, M.; Kawamura, Y. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4758–4762.