

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。

キャビタンド型ホスフィンを持つ金錯体の合成と触媒活性

○金浦茉央・岩澤哲郎（龍谷大院理工）

Syntheses of Introverted Phosphorus-Au Cavitands for Catalytic Application

Mao Kanaura, Tetsuo Iwasawa (Dept. of Materials Chemistry, Ryukoku University)

酵素や RNA 鎖のような生体高分子は、化学的空孔の凹面に官能基を配置して分子認識を行っている。アミノ酸の官能基は疎水性空間の反応場を形成し、また、RNA 鎖の官能基は高分子鎖の作る凹みを触媒空間に仕立てる。いずれもゲスト分子を特異的に認識して相互作用を行い、多数の生物学的・生化学的な作用の発現を行っている。一方、これらに着想を得て有機合成化学者は、凹面に向かって官能基を配置するようなキャビタンド分子やカプセル状分子を設計合成してきた¹。しかしながら、デザインした通りに凹面に反応性置換基を配置することは大変難しい^{2,3}。また、合成したキャビタンド分子やカプセル状分子を遷移金属に対する支持配位子として活用することも容易ではない⁴。これら課題を適切に克服するような分子設計や有機合成を達成することができれば、従来にはない反応性を有する分子触媒の開発につながると期待できる。

今回我々は、レゾルシン[4]アレン1分子とキノキサリン3分子とからなるキャビタンド分子にジメチルアミノホスフィノ基を取り付けた分子（以下、モノホスホラアミダイト型キャビタンドと呼ぶ）を遷移金属に対する支持配位子として利用することを目指し、種々の遷移金属との錯形成を試みた⁵。その結果、一塩化金のジメチルスルフィド配位型前駆体（AuCl•SMe₂）がモノホスホラアミダイト型キャビタンドと速やかに反応し、定量的に望みとする単核金錯体を与えることを見出した。X線結晶構造解析の結果から、キャビタンド空孔に対してジメチルアミノ基が外側に、金元素が内側に配向していることが明らかとなった（Figure 1）。また、大変興味深いことに、金元素とレゾルシン[4]アレン骨格に挟まれるような形で一分子の塩化メチレンがしっかりと包接されていることも分かった。この単核金錯体の持つ均一系反応における触媒活性をいくつか調べたところ、既知の水和反応や環化反応において明確に触媒作用を示すことを明らかにした。キャビタンドを形作るキノキサリン骨格等が立体障害基として反応の進行を妨げることなく、金中心が触媒反応点として働くことを見出した。

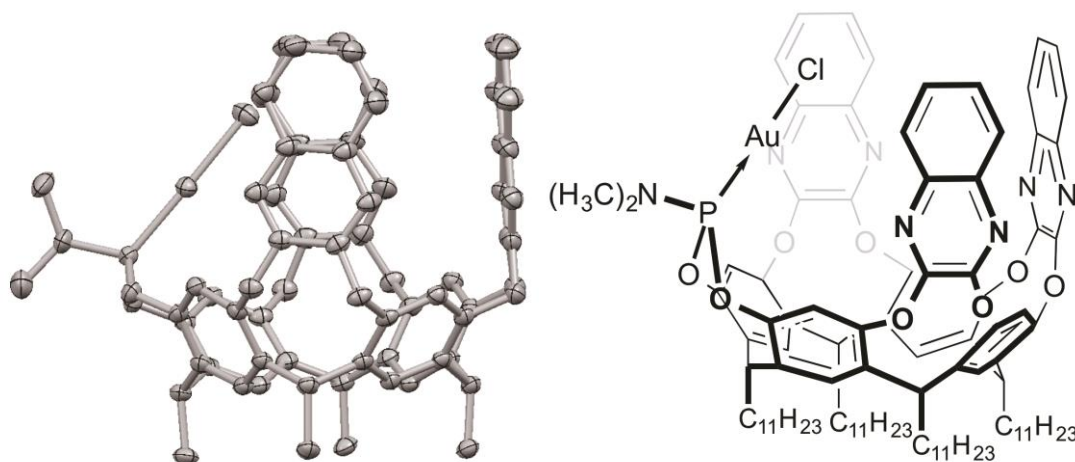


Figure 1. An introverted phosphoramidite-Au cavitand.

References.

1. Ohashi, K.; Ito, K.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1597-1601.
2. Kanaura, M.; Ito, K.; Schramm, M. P.; Ajami, D.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4824-4828.
3. Ito, K.; Schramm, M. P.; Kanaura, M.; Ide, M.; Endo, N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 233-236.
4. Iwasawa, T.; Nishimoto, Y.; Hama, K.; Kamei, T.; Nishiuchi, M.; Kawamura, Y. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4758-4762.
5. Schramm, M. P.; Kanaura, M.; Ito, K.; Ide, Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 813-820,