

末端アルキンの交差二量化を触媒する 包接型二核金錯体の創成

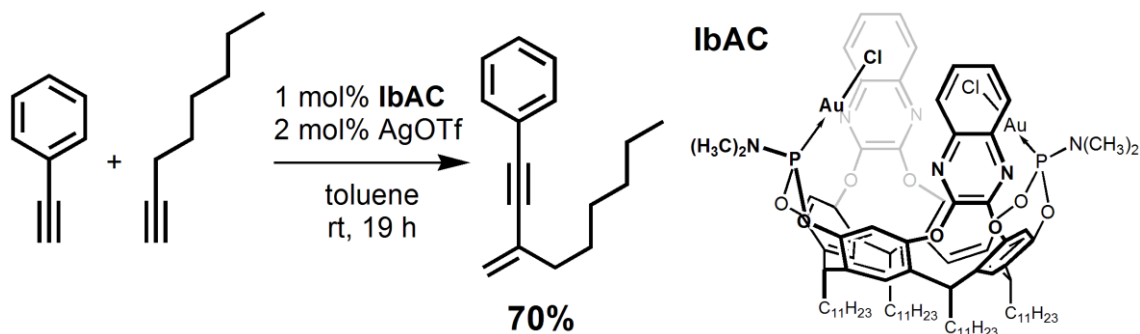
物質化学専攻 ○金浦 茉央, 岩澤 哲郎

1. 緒言

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孔の反応場を形成し、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、無数の生物学的・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分子設計が達成できれば、画期的な反応性を有する分子触媒の開発につながると期待される。

2. 実験と結果

当研究室で開発したキャビタンド型二核金錯体 (an introverted bis-Au cavitand, 以下 IbAC と省略) の存在下、エチニルベンゼンと 1-オクチンを混ぜることで、この二つの基質が二量化した共役エニン体が 70% の単離収率で得られた (Scheme 1)⁵。また、構造確認のための実験結果から、エチニルベンゼンが電子供与体、1-オクチンが電子受容体としてヘテロ二量化したことが明らかとなった。1-オクチンどうしが二量化したホモ二量化体も副生するが、同時に生成するヘテロ体とこのホモ体とのモル比は 4.1 : 1 であったことから、ヘテロ二量化反応がホモ二量化反応よりも優先的に進行することが認められた。これらの結果から、IbAC が共役エニンを形成する末端アリールアルキンと末端脂肪族アルキン間のヘテロ二量化反応の触媒として作用することを見出した。



Scheme 1. A catalytic cross-dimerization reaction between ethynylbenzene and 1-octyne.

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.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 233-236.
- 4) Schramm, M. P.; Kanaura, M.; Ito, K.; Ide, Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 813-820.
- 5) Endo, N.; Kanaura, M.; Schramm, M. P.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2514-2521.