

キャビタンド型二核金錯体による末端アルキンの触媒的交差二量化反応

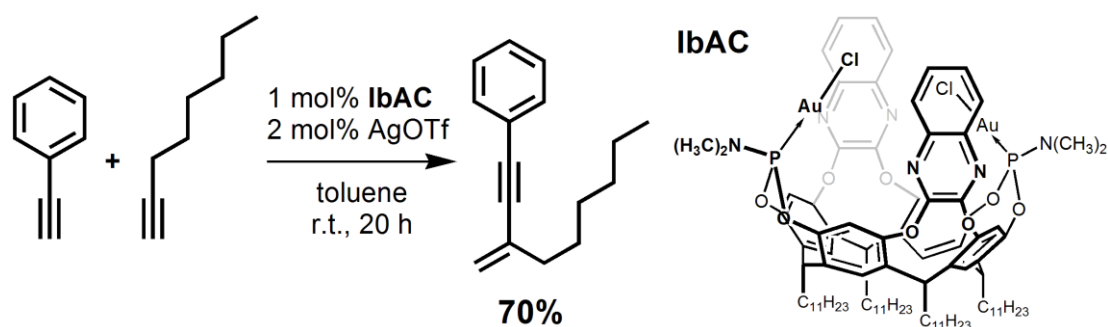
(龍大院理工) ○遠藤 直輝・金浦茉央・岩澤 哲郎

An Introverted bis-Au Cavitand and its Catalytic Cross-dimerization of Terminal Alkynes
(Ryukoku University) ○ENDO, Naoki; KANAURA, Mao; IWASAWA, Tetsuo

A preparative synthesis of an inwardly oriented phosphoramidite-Au binuclear cavitand complex is described, including a description of potent catalytic dimerization. The molecular structure was determined by crystallographic analysis, which disclosed that the phosphoramidite P-N bonds point outside placing the two Au atoms inside. We explored its catalytic proclivity and found it capable for the selective direct dimerization of terminal alkynes to prepare conjugated enynes. Mixed dimerizations give rise to chemoselective products and large ring formation *via* intramolecular dimerization complements this new reaction.

Keywords : Introverted functionality; Cavitands; Supramolecular catalysis; Caged molecule; Molecular recognition

当研究室では近年、キャビタンド型ホスフィンを支持配位子とした均一系金属触媒の開発に臨んでいる¹。触媒中心がキャビティの空孔側に向く錯体を母骨格としている。今回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ことを見出した (Scheme 1)。この反応では 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²。また、この触媒的交差二量化反応は分子内環化反応にも適用できることを見出した。



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

References

- Schramm, M. P.; Kanaura, M.; Ito, K.; Ide, Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 813-820.
- Endo, N.; Kanaura, M.; Schramm, M. P.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2514-2521.