

分子空隙の増大による二核金属触媒作用の増強

○遠藤直輝・金浦茉央・岩澤哲郎（龍谷大院理工）

Catalytic Enhancement of a Metallo-cavitand in the Cross-dimerization of Terminal Alkynes

Naoki Endo, Mao Kanaura, and Tetsuo Iwasawa (Department of Materials Chemistry, Ryukoku University)

金属キャビタンドは酵素触媒を彷彿とさせる観点から、人工酵素としての活用が期待されてきた。しかしながら、その分子触媒としての完成度は低く、未だ合成用ツールとして波及していない。現在も、いくつかの研究グループが金属キャビタンド触媒能の開発に従事している。これに対し、当研究室では底部のレゾルシン[4]アレンと壁部のキノキサリンとから構成されるキャビタンドを鍵骨格とした分子触媒の創成に取り組んできた。その過程で、キャビタンドの内部空間が反応効率を改善すること¹、また、キャビタンドをホスフィン支持配位子として用いることで触媒反応場を内部空間に提供できることを見出し報告してきた²。これらの知見を発展させてキャビタンド触媒としての分子化学を切り拓くためには、従来にはない反応性を有する新しい金属キャビタンド触媒の創出と、それをを用いた素反応の開発が求められる。

当研究室では最近、二核ホスフィン構造を持つキャビタンドを支持配位子とした二核金錯体を新規合成し、この二核金錯体が末端アルキン同士の交差二量化を触媒し、**head-to-tail** 型の共役エニンを与えることを見出した³。今回我々は、この触媒活性が分子空隙の大きさによってどのような影響を受けるのかどうかを調べるために、対照となる二種類のモデル化合物を調製してその性能を比較検討した（**Figure 1**）。その結果、親となるキノキサリンキャビタンドの二核金錯体が圧倒的に高い反応性を示し、分子空隙の増大が触媒活性の発現と増強に必須であることを見出した⁴。特にキノキサリン部位のベンゼン環に相当する部分が、決定的な役割を果たしていることが分かった。

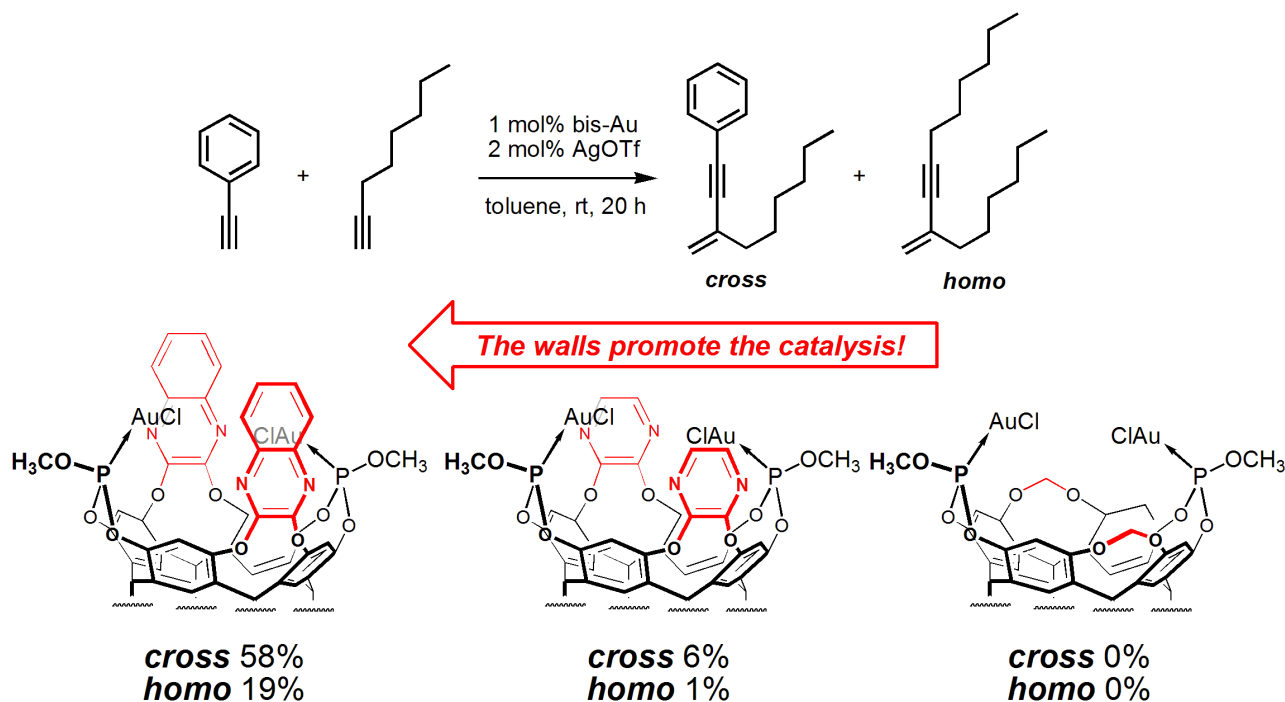


Figure 1. The larger walls promote the catalysis.

References

1. Ohashi, K.; Ito, K.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1597-1601.
2. Schramm, M. P.; Kanaura, M.; Ito, K.; Ide, M.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 813-820.
3. Endo, N.; Kanaura, M.; Schramm, M. P.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2514-2521.
4. Kanaura, M.; Endo, N.; Schramm, M. P.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4970-4975.