

末端アルキンの触媒的交差二量化を行う二核金錯体

龍谷大学大学院 理工学研究科 物質化学専攻

○遠藤 直輝, 岩澤 哲郎

A Catalytic Cross-dimerization of Terminal Alkynes mediated by an Introverted bis-Au Complex

Naoki Endo*, Tetsuo Iwasawa.

Department of Materials Chemistry, Ryukoku University

Seta, Otsu 520-2194, Japan

iwasawa@rins.ryukoku.ac.jp

Recently our group synthesized the introverted bis-Au complex that are flanked by two quinoxaline walls. 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. In addition we reported the synthesis of two kinds of model compounds in which one lacks two quinoxaline walls and the other has two pyrazine walls. Finally, we found that the larger compartment exhibits much more catalytic-activity.

酵素触媒は特異的に基質を認識してホストゲスト錯体を形成し、錯体全体の活性化を通して所望の化学変換を行う。ホストの持つ疎水性空間はゲスト分子の出入口が設定されたキャビタンドとなっているため、基質と生成物の往来が滑らかに行われる。また、ニトロゲナーゼ複合体のように疎水性ポケットにいくつもの複核金属錯体を配置して分子情報の連携を行い、不活性分子の活性化を行う酵素も存在する。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。また、合成したキャビタンド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。これらの課題に答える有機合成を達成できれば、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される³。

この背景のもと、我々は **Figure 1** に示す包接型二核金錯体を開発した。このキャビタンドはジメチルアミノ基が外側に、金元素が内側に配向した構造となっており、包接空間の内側を反応場とするよう意図されている。この二核金錯体の触媒としての活用を目指した反応探索について検討を重ねたところ、この二核金錯体存在下エチルベンゼンと 1-オクチンを混ぜることで、この二つの基質が反応した共役エニン

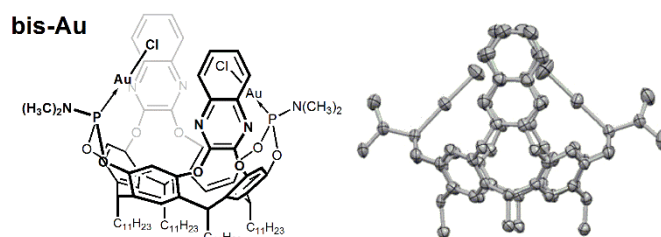
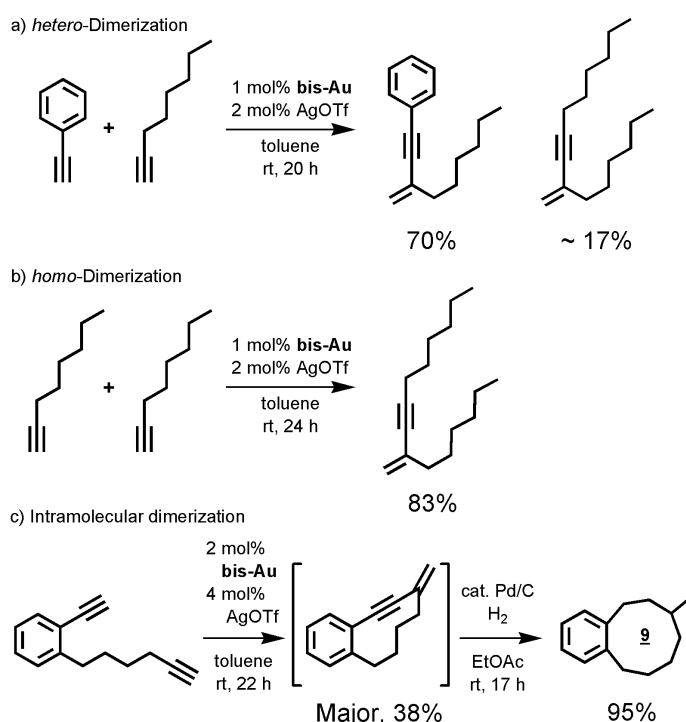


Figure 1. An Introverted bis-Au Complex

体が生成することを見出した (**Scheme 1 (a)**)⁴。また、構造確認の実験を行ったところ、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交差二量化したことが分かった。

この反応は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、交差二量化が優先して進行し、最高70%収率で目的物が生成する。一方、1-オクチンだけを基質に用いると、ホモ二量化した共役エニン体が最高83%収率で生成する (**Scheme 1 (b)**)。この反応を分子内反応に適用できるかどうか検討した結果、望みとする共役エニン体が主生成物として38%収率で得られた (**Scheme 1 (c)**)。この高度にひずんだ9員環体は常温常圧下で非常に不安定であったため、すぐに水素添加に付して対応するシクロノナン環に95%収率で誘導した。

さらに我々は、この二核金錯体の分子空隙の増大が触媒活性の増強に繋がるのではないかという仮説を検証する実験を行った。対照となる二つのモデル化合物、即ちピラジン架橋体とメチレン架橋体を新規合成し、これらの反応性を先の二量化反応において比較検討した (**Figure 2**)。その結果、空隙が大きければ大きいほど、触媒活性も強くなる実験結果も見出した⁵。



Scheme 1. Catalytic Dimerizations of Terminal Alkynes.

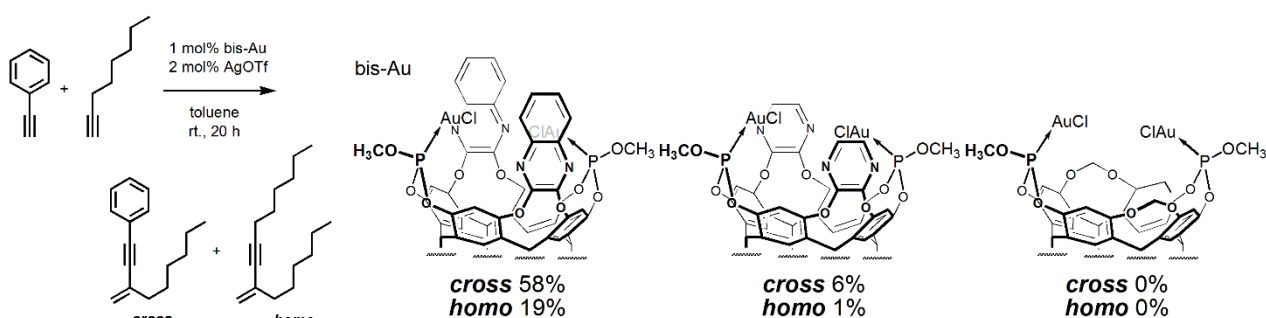


Figure 2. The larger walls promote the catalysis.

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. Schramm, M. P.; Kanaura, M.; Ito, K.; Ide, M.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 813-820.
4. Endo, N.; Kanaura, M.; Schramm, M. P.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2514-2521.
5. Kanaura, M.; Endo, N.; Schramm, M. P.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4970-4975.