

# キャビタンド型金錯体による非対称内部アルキンの位置選択的水和反応

物質化学科 ○井上 茉美, 遠藤直輝, 岩澤 哲郎

## 1. 緒言

アルキンの水和反応はカルボニル構造を構築する重要反応である。水を使うため環境に負荷が低く、原子効率も高いため、潜在的な価値は高い。古くは水銀や硫酸などが触媒として使われていたが、2009年に Nolan らが (IPr)AuCl 錯体が中性条件下でこの反応を触媒することを見出した<sup>1)</sup>。この錯体は幅広い基質に対して高い触媒回転数を示す一方、非対称内部アルキンに対する位置選択能は持ち合わせていない。例えば、2-オクチンの水和では、2-オクタノンと3-オクタノンとの混合物をそれぞれ51%、23%の収率で与えてしまう。単純脂肪族アルキンの三重結合を構成する二つの炭素原子を高度に区別して水分子と反応させることは、未だ極めて難しい課題として残されている。

この課題に対して我々は、キャビタンドの分子認識能を生かした触媒開発を着想した (Figure 1(a))。1•AuCl は一価の金原子とホスホラアミダート基 (-P(O)NMe<sub>2</sub>) を持つレゾルシンアレン-キノキサリン型の化合物である<sup>2)</sup>。この化合物の空隙とアルキン側鎖とが相互作用をおこしてホスト-ゲスト錯体が形成される。また、金カチオンが三重結合に配位し O=P 部位が水分子と水素結合を起こして基質を活性化し、アルキンへの求核攻撃の経路が位置選択的に決定づけられる。この仮説を検証するため、実験検討を行なった<sup>3)</sup>。

## 2. 実験と結果

2 mol% の 1•Au<sup>+</sup> は 50 度下 1 時間以内にフェニルエチルアルキンを完全に消費し、1-フェニル-2-ブタノンを 98% 収率で与えた (Figure 1(b))。また、3-オクチンも同様に完全に消費して、2-オクタノンを 91% 収率で与えた。一方、(IPr)AuCl 錯体を用いた場合、いずれの基質においても収率・選択性ともに 1 よりもかなり低い値にとどまった。

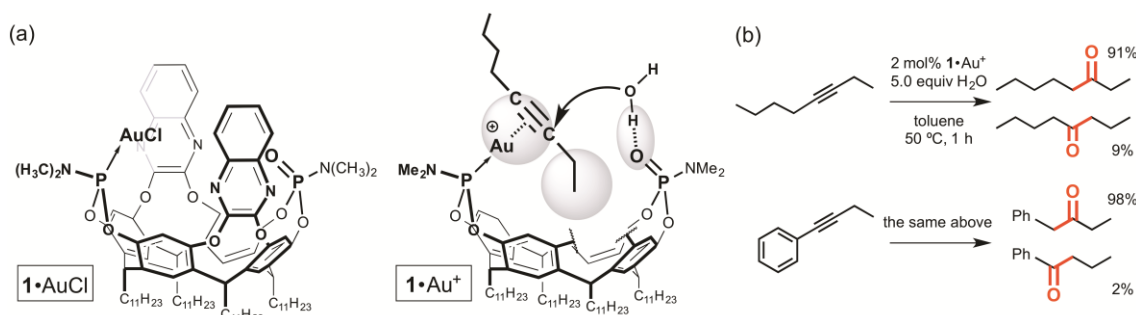


Figure 1. (a) A cavitand-recessed type mono-Au catalyst 1•AuCl and 1•Au<sup>+</sup>; (b) 1•Au<sup>+</sup>-catalyzed selective hydration of unsymmetrical internal alkynes.

## References and Notes.

1. N. Marion, R. S. Ramon, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 448-449.
2. N. Endo, M. Kanaura, M. P. Schramm, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2514-2521.
3. N. Endo, M. Inoue, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, in press.