

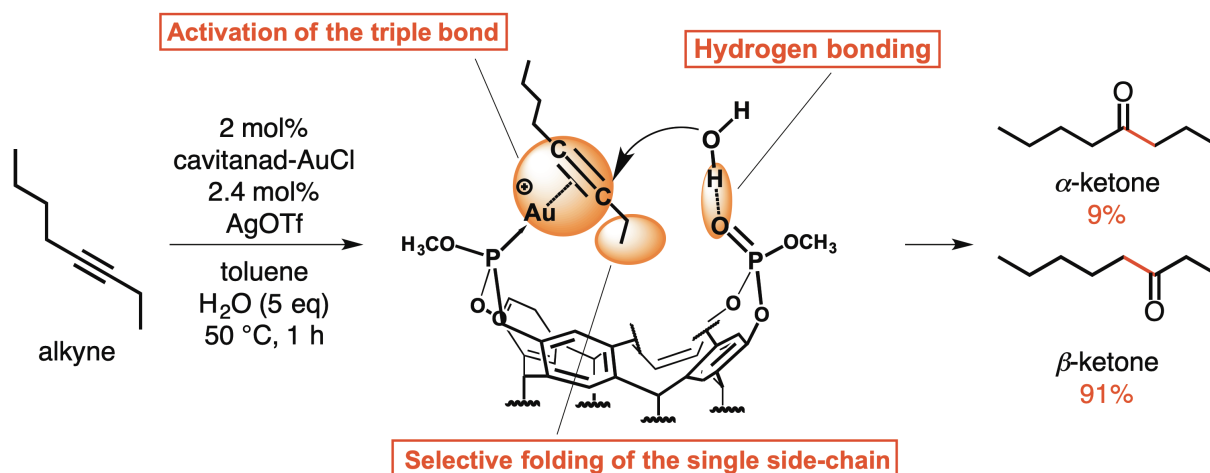
P-XX

キャビタンド触媒による非対称内部アルキンの水和反応とその構造活性相関

(龍谷大院理工) 井上茉美・○丸山知之・岩澤哲郎

カルボニル化合物を合成するアルキンの水和反応は現在の有機合成において基盤的かつ重要な反応である。水を利用しているので環境に対する負荷が低く、原子効率も高いため、潜在的な価値が非常に高い。この反応は(IPr)AuCl 錯体が中性条件下で幅広い基質に対して高い触媒効率を示すが、非対称内部アルキンに対しては位置選択性が低い。非対称内部アルキンの三重結合を構成する炭素原子を区別し、水分子と反応させることは未だ極めて難しい課題である。

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を開発し、高い選択性の発現に成功した¹⁾。この触媒はルイス酸とルイス塩基を併せ持つ2点認識型分子であり、水和反応の過程において金カチオンによる三重結合の活性化、ルイス塩基である P=O 基と水分子との水素結合、内部空隙によるアルキン側鎖のサイズ認識の3つの役割を示すと想定した。今回、我々はこの仮説を検証するためにキャビタンド触媒の構造を微調整し、構造活性相関を調べることで内部空隙と水分子の活性化部位の重要性を明らかにした (Scheme 1)²⁾。



Scheme 1. Evaluation of cavitand-driven catalysis for selective hydration of internal alkynes.

References.

1. N. Endo, M. Inoue, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1136-1140.
2. M. Inoue, K. Ugawa, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5304-5311.