

シス型とトランス型の分子空隙の違いが引き起こす

触媒性能の違い

岩澤 研究室 T160287 上口 新祐

1. 緒言

酵素は自然の作り出した驚異的な合成装置である。この酵素のように自在に有機分子を作りたい思いが多く化学者の心を捉え *Chemical Science* を前進させてきた。そうした観点から、酵素様人工分子である「キャビタンド化合物」を触媒として利用する研究が行われてきた。キャビタンドは酵素と2つの点で似ている。一つは、ゲスト分子（基質）が疎水性空孔（キャビティ）に入入りしやすい半空状の形を持つ点。もう一つは、キャビティの空隙が緩い曲面をもった形状をしており反応中心をその上側に配置できる点。しかし、それにもかかわらず、キャビタンド触媒に関する報告は少ない。なぜならば、その合成が難しく、基礎となる学理が得られていないからである。キャビタンドの触媒作用に関するごく基礎的な内容を理解することすら厳しい状況が現在も学界では続いている。

我々は近年、トランス包囲型の空隙を持つキャビタンド触媒の開発を続けてきた。その過程で、この触媒が生成物選択性を高いレベルで実現できることを明らかにしてきた。今回我々は、シス包囲型の空隙を持つキャビタンドを新規に合成し、トランス包囲型との触媒性能を比較する研究に着手した。追究する問いは「キャビタンド空間におけるトランス構造とシス構造との違いは、触媒活性と選択性にどのような違いを与えるのか？」である。

2. 実験と結果

我々は、resorcin[4]arene とジクロロキノキサリンとを反応させてキノキサリン2枚をシス型に配置した足場分子を用意し、これを起点として二核反応中心を持つシス体 **1** と **2** を合成した。シス体 **1** を酸化して単核反応中心を持つシス体 **3** も新規に合成した (Figure 1)。これらを *trans*-**4**、**5**、**6** それぞれと触媒反応において性能比較検討の実験に用いた。その結果、空隙の形が違えば、反応活性種や反応形式がそもそも違うということが明確に示された。

Figure 1 (Right). Diquinoxaline-spanned resorcin[4]arenes of *cis*-**1**、**2**、**3** and *trans*-**4**、**5**、**6**.

References.

1. The term of “*cavitand*” was defined by Prof. Dr. Cram in 1982, see: J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826-5828.
2. M. Inoue, S. Kamiguchi, K. Ugawa, S. Hkiri, J. Bouffard, D. Sémeril, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, - (36), 6261-6268.

