

ホスホン酸を取り付けたキャビタンドの合成・官能基化・構造

岩澤 研究室 T19M038 坂尾 和紀

1. 緒言

1982年 D. J. Cram らは「キャビタンド」という化合物について次のように説明した¹⁾。” We propose the class name cavitand for synthetic organic compounds that contain enforced cavities large enough to accommodate simple molecules or ions.” それ以来キャビタンドに関する研究が超分子化学の切り口から継続的に行われ、その結果、キャビタンドは主に5つの母骨格構造、即ち cyclodextrins (シクロデキストリン)、cyclotrimeratriylenes (シクロトリベラトリレン)、cucurbiturils (ククルビットウリル)、calixarenes (カリックスアレン)、resorcinarene (レゾルシンアレン) の5つに分類されるようになった²⁾。化学者はこれら母骨格の修飾を通して分子多様性を確保し、超分子相互作用を礎としたホストゲスト化学を追究してきた。今日もなお様々な化学分野において、キャビタンドの可能性を探る研究が行われている。その分野の一つに均一系触媒がある。キャビタンドの触媒としての可能性を追究し、力量ある有機合成につなげたいという狙いをもつ。このことは、キャビタンドが酵素触媒の特徴2点を彷彿とさせることに由来する。一つは分子空隙に反応中心を持たせることが可能な点、もう一つは空隙の密閉性が低いため基質や生成物が入りやすい点である。

当研究室ではここ数年、底部に resorcin[4]arene、壁部にキノキサリンとリンを配置した金属触媒を報告してきた³⁾。この触媒の趣旨はサイズ選択的かつ位置選択的に化学変換を行うことに集約される。今回我々は、有機触媒とキャビタンドの接点を求めて、ホスホン酸ジエステル構造を持つキャビタンドを作りその特性を明らかにする実験に着手した。

2. 実験と結果

レゾルシンアレンの縁部にホスホン酸を取り付け、さらにその対面に配置したキノキサリンの上部から官能基をぶら下げた新しいキャビタンド分子の合成に成功した (Figure 1)。単結晶の X 線結晶構造解析と NMR の実験結果から、これらは、ピリジンをゲスト分子として一つだけ包接してホスホン酸と酸塩基対を形成していることと、リン原子と二つの酸素原子間の距離がほとんど同じ値であることが明らかになった。

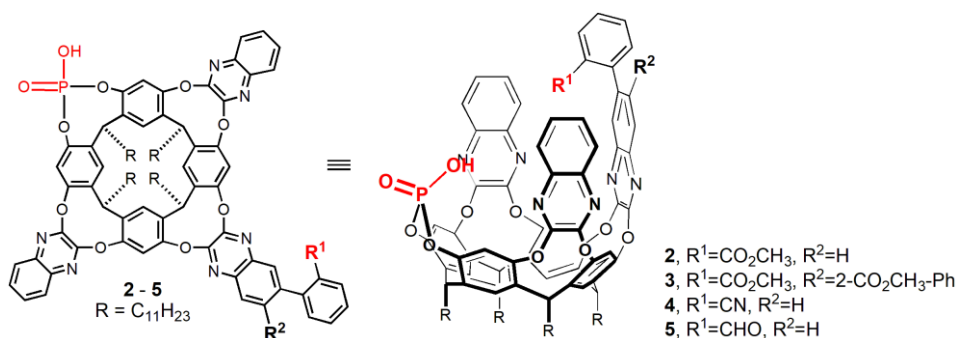


Figure 1. Functionalized cavitands 2 – 5 tethered to diaryl hydrogene.

References.

1. J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826-5828.
2. P. D. Frischmann, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 871-890.
3. M. Inoue, K. Ugawa, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5304-5311.