

シス/トランス型分子空隙の違いが引き起こす触媒性能の違い

(龍谷大理工) ○上口新祐・井上茉美・岩澤哲郎

Evaluation of Catalytic Capability of *cis*- and *trans*-Diquinoxaline Spanned Cavitannds
(Ryukoku University) ○KAMIGUCHI, Shinsuke; INOUE, Mami; IWASAWA, Tetsuo

Three new *cis*-diquinoxaline spanned cavitannds were successfully synthesized. These *cis*-diphosphinated derivatives were applied in homogeneous gold-catalyzed dimerization and hydration of alkynes as well as rhodium-catalyzed styrene hydroformylation. The results were ranked with those obtained with their *trans*-diphosphinated isomeric analogues. The structure-activity relationship employing these two cavitannds reveals that the *cis*- or *trans*-positioning of the catalyst centers directly influences cooperation between the two metallic atoms to control catalytic activity, reaction profile, and product selectivity. This comparative study provides us an intellectual basis for future catalytic cavitannd chemistry and homogeneous catalysis.

Keywords : *Introverted ligands*; *Cavitannds*; *Structure-activity relationships*; *Homogeneous catalysis*

当研究室では、resorcin[4]arene のトランス位にキノキサリン2枚を配置した酵素様人工分子「キャビタンド」の開発を続けてきた¹。キャビタンド触媒は従来困難であった選択的反応を高いレベルで実現する。しかしながら、その効果が構造のどういった部分に由来するのかに関する情報は必ずしも十分とは言えない。今回我々は、キノキサリン2枚をシス型に取り付けたキャビタンドを新規に合成し、従来のトランス型キャビタンドの持つ触媒性能と比較してどのように異なるかについて調べる研究を行った²。その結果、触媒活性とキャビタンド構造の相関に関わる知見をはっきりと得ることができた (**Figure 1**)。

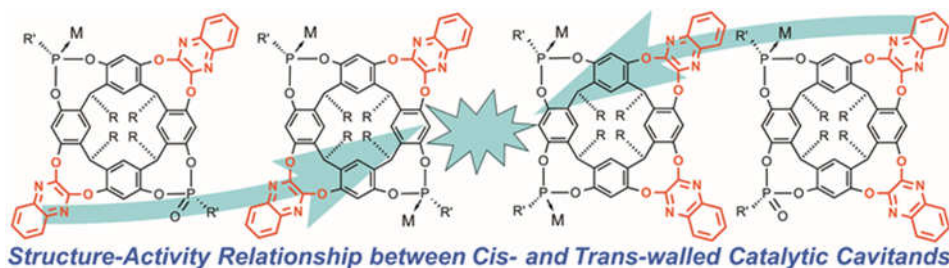


Figure 1. Comparative experiments revealed the catalytic capabilities of *cis*- and *trans*-cavitannds.

References

1. The term of “*cavitannd*” 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. Inoue, M.; Kamiguchi, S.; Ugawa, K.; Hkiri, S.; Bouffard, J.; Sémeril, D.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6261-6268.