

キャビタンド型ホスホン酸の合成と選択性制御能の検証

○吉田匠完・赤坂龍平・岩澤哲郎（龍谷大院理工）

Evaluation of the Catalytic Capability of Introverted Brønsted Acid Cavitands

Naruhiro Yoshida, Ryuhei Akasaka, and Tetsuo Iwasawa (Graduate School of Ryukoku University)

酵素は、特異的に基質を認識し、ホストゲスト錯体の形成と基質の活性化を通して望みの化学変換を行う。この驚異的な触媒能を合成化学に取り入れようと、超分子キャビタンドの研究が盛んに行われてきた。キャビタンドは『疎水性の分子内空隙を持つこと』および『その空隙に反応中心を据えること』これら二点において酵素と似通った性質を有しているからである。しかし、その構造の合成が困難であることから、キャビタンドに関する報告例は未だ多いとは言えない状況が続いている。これに対し、当研究室ではレゾルシンアレンとキノキサリンを組み合わせたキャビタンドに、金属を取り付けたキャビタンド金属触媒の開発を行ってきた。例えば、ルイス酸である金原子とルイス塩基であるホスフィンオキไซด์を併せ持つ複合触媒は、非対称内部アルキンのノルマルブチル基とエチル基を区別し、従来困難であった位置選択的水和反応を触媒することを見出し報告した¹。また、二核金錯体キャビタンドは、末端アルキンであるエチルベンゼンと1-オクテンの交差二量化反応を触媒することも見出した²。

今回我々は、レゾルシンアレンとキノキサリン壁から構成されるキャビタンドに、ホスホン酸を取り付けた分子を四種類新規に合成した。また、合成した分子の持つ化学空隙にピリジン環がちょうど1分子だけ包接され、ホスホン酸部位と酸塩基対を形成していることも明らかにした (ORTEP図の動画は下のQRコード)。また、包接されているピリジン環を2-ビニルピリジンに置き換え、ある種の共役付加反応において、触媒性能を評価する実験を行った³。その結果、ブランクのホスホン酸であるジフェニルホスホン酸は、アニリン付加体を72%収率、ピラゾール付加体を12%収率で与えたのに対し、キャビタンド型ホスホン酸は最高52%収率でピラゾール付加体を主生成物として与えた (Figure 1)。このことは、キャビタンドの持つπ電子豊富でサイズの規定された化学空隙であるため、反応中間体や遷移状態を安定化したためであると考えられる。

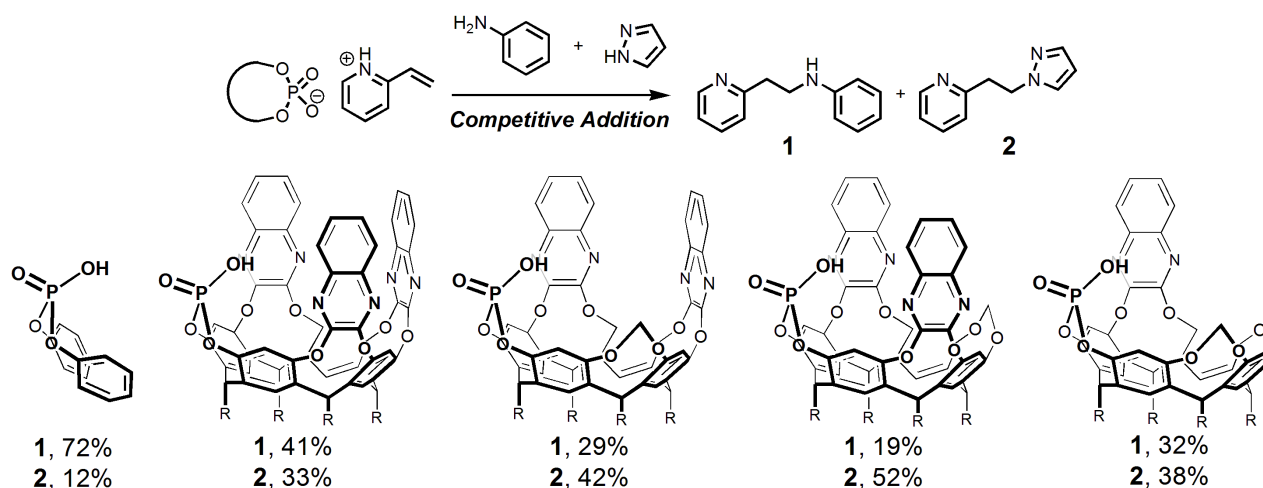


Figure 1. Evaluation of product distribution in the Brønsted acid-assisted conjugate addition reaction.

- 1) a) N. Endo, M. Inoue, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1136-1140; b) M. Inoue, K. Ugawa, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5304-5311.
- 2) a) N. Endo, M. Kanaura, M. P. Schramm, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2514-2521; b) M. Kanaura, N. Endo, M. P. Schramm, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4970-4975.
- 3) Y. Matsumoto, Y. Taguchi, N. Yoshida, S. Tokai, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Supramol. Chem.* **2021**, *Published online*.