

第 64 回有機金属化学討論会 に参加して

遠 藤 直 輝

Naoki ENDO

物質化学専攻修士課程 2 年

1. はじめに

2017 年 9 月 7 日から 9 日にかけて東北大学川内キャンパスで開催された「第 64 回有機金属化学討論会」に参加し、「キャビタンド型二核金錯体の分子空隙が示す触媒効果の検証」という題目でポスター発表を行った。

2. 研究内容

2.1 研究背景

酵素触媒は特異的に基質を認識してホストゲスト錯体を形成し、錯体全体の活性化を通して所望の化学変換を行う。ホストの持つ疎水性空間はゲスト分子の出入口が設定されたキャビタンドとなっているため、基質と生成物の往来が滑らかに行われる。また、ニトロゲナーゼ複合体のように疎水性ポケットにいくつもの複核金属錯体を配置して分子情報の連携を行い、不活性分子の活性化を行う酵素も存在する。これらに着想を得て有機合成化学者は、凹面に向かって官能基を配置するようなキャビタンド分子を設計合成してきた。しかしながら、デザインした通りに凹面に反応性置換基を配置することは大変難しい。また、合成したキャビタンド分子を遷移金属に対する支持配位子として活用することも容易ではない。これらの課題に答える有機合成を達成できれば、従来にはない反応性を有する分子触媒の開発につながると期待される。この背景のもと、当研究室では底部のレゾルシンアレンと壁部のキノキサリンとから構成されるキャビタンドを鍵骨格とした分子触媒の創成に取り組んできた。その過程で、キャビタンドの内部空間が反応効率を改善すること、また、キャビタンドをホスフィン支持配位子として用

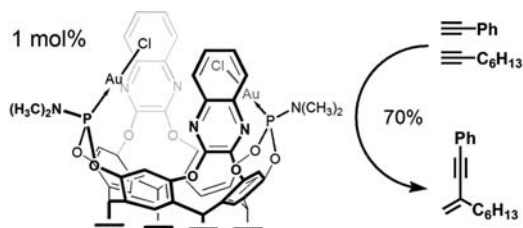
いることで触媒反応場を内部空間に提供できることを見出し報告してきた。これらの知見を発展させてキャビタンド触媒としての分子化学を切り拓くためには、従来にはない反応性を有する新しい金属キャビタンド触媒の創出と、それを用いた素反応の開発が求められる。

2.2 結果及び考察

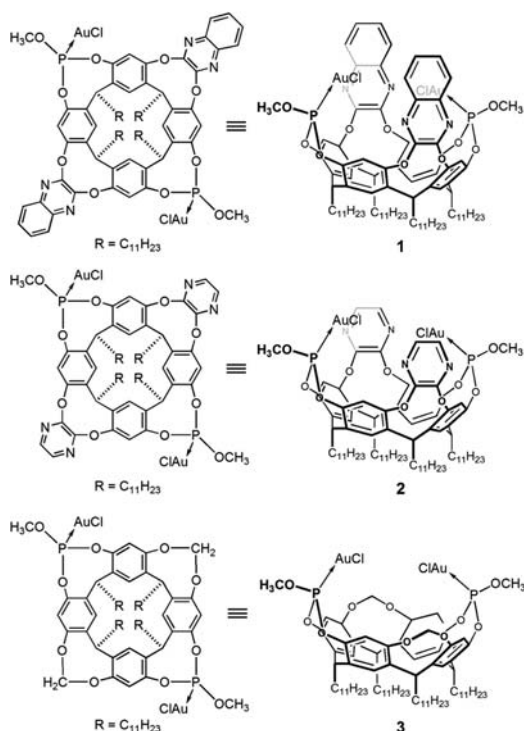
当研究室では最近、二核ホスフィン構造を持つキャビタンドを支持配位子とした二核金錯体を新規合成し、この二核金錯体が末端アルキン同士の二量化反応を触媒し、head-to-tail 型の共役エニンを与えることを見出した (Scheme 1)。本反応について種々検討の結果、この触媒反応の発現には、鍵骨格であるキャビタンドの構造が必要不可欠であることが示唆されたが、この触媒活性が一体何に由来するのかは不明なままであった。

そこで今回我々は、この触媒活性が分子空隙の大きさによってどのような影響を受けるのかどうかを調べるために、Scheme 2 に示す対照となる 3 種類のモデル化合物を調製してその性能を比較検討した。このモデル化合物とはキノキサリンの壁を持つキャビタンド **1** と、このベンゼン環部分を取り払ったピラジン壁の付いたキャビタンド **2**、そして壁を取り払いメチレン鎖 CH_2 だけで繋いだキャビタンド **3** である。この 3 種類の金触媒が先の二量化反応においてどういった触媒性能の違いを示すのかについて検討した。

触媒活性に関する検討結果を Table 1 に示す。これらの反応ではエチニルベンゼンと 1-オクテンを



Scheme 1 The introverted bis-Au catalyzed-dimerization of terminal alkynes



Scheme 2 Introverted bis-Au phosphite cavitand **1** and corresponding models **2** and **3**

出発原料として用いることで、これらのアルキンが交差二量化した化合物 **4** と 1-オクチンのホモ二量体 **5** が得られる。また、**4** が優先的に生成する。まず、キノキサリン壁キャビタンド **1** を用いたところ、交差二量体 **4** とホモ二量体 **5** がそれぞれ 58%、19% で得られた。これに対し、ピラジン壁キャビタンドを使用した場合、収率は著しく低下し、**4** と **5** がそれぞれ 6%、1% となった。さらに、驚くべきことに壁を取り払ったメチレン鎖で繋いだキャビタンドでは、反応の進行は確認できず、触媒として作用しなかった。

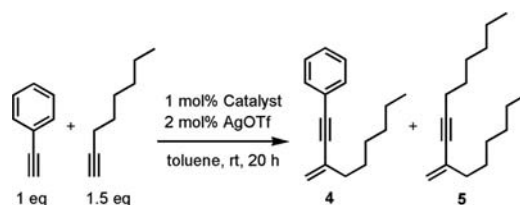


Table 1 Comparison between **1**, **2**, and **3** in the dimerization reactions.

Entry	Catalyst	Yield [%] of 4	Yield [%] of 5
1	1	58	19
2	2	6	1
3	3	0	0

2.3 まとめ

本研究より、親となるキノキサリンキャビタンドの二核金錯体が圧倒的に高い反応性を示すことが見出された。このことから、キャビタンド型二核金錯体によってもたらされる末端アルキンの二量化反応において、その触媒活性の発現と増強には分子空隙の増大が必須であり、特にキノキサリン部位のベンゼン環に相当する部分が、決定的な役割を果たしていることが分かった。

3. おわりに

本学会ではポスター発表を通して、大変有意義な討論を行うことができた。発表では様々な方々から意義深い質問を多数受けたことで、自身の研究について、これまでとは違った切り口で見ることができ、より考察を深める機会となったのと同時に、今後の研究につながる多くの知見を得ることができた。