

アミドの水素結合を利用した位置選択的反応場の開発

(神奈川大院理) ○矢部 丈登・木原 伸浩

Development of Regioselective Catalyst Using Hydrogen Bonding between Amides (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○Joto Yabe, Nobuhiro Kihara

One of the most important features of enzyme is high regioselectivity. If an artificial catalyst has a substrate recognition site that fixes the substrate at the specific position around the catalytic functional group, high regioselectivity is expected as is observed for the enzyme. A novel acylation catalyst **1** that has both amide group as the substrate recognition site, and the imidazole group as the catalyst functionality on the rigid xanthene platform was synthesized. The acylation of ω -hydroxyalkanamide **2** was carried out using this catalyst. Because of the low solubility of ω -hydroxyalkanamide, the reaction was carried out in DMF. ω -Hydroxyalkanamide with three methylene chain was acylated selectively although the selectivity was low because DMF strongly inhibited hydrogen bonding. To increase the selectivity, ketone-catalyzed epoxidation was carried out in less polar solvent. Alternative catalyst **3** bearing the ketone group instead of imidazole was synthesized. Regioselective epoxidation of allyl alcohol **4** bearing the amide group is in progress.

Keywords : regioselective reaction; ketone-catalyzed epoxidation; imidazole-catalyzed acylation; amide; hydrogen-bonding

酵素は、基質認識部位によって基質を反応場内で空間的に固定し、触媒性官能基が反応場内の特定の位置にある反応性官能基のみに作用することで、高い位置選択性を実現している。人工的な触媒でも、酵素と同様に基質認識部位と触媒性官能基を併せ持つ反応場を設計して用いれば酵素のような高い位置選択性が実現できると期待される。反応場として **1** を用いた ω -ヒドロキシアミド **2** のメチレン鎖長選択的アシル化を検討した。しかし、**2** の有機溶媒に対する溶解性が低く、水素結合を強く阻害する高極性溶媒中でしか反応を行うことができないため、選択性は低かった。低極性溶媒中で反応を行うためには、反応性官能基も触媒性官能基も非極性官能基であるような反応を用いればよいと考えられる。そこで反応性官能基をオレフィンとし、ケトンに触媒とするエポキシ化反応に注目した。反応場として **3** のようなケトアミドを合成した。アミドを持つアリルアルコール **4** の芳香環上での置換位置選択的エポキシ化を検討している。

