

周辺にエチニル基を集積した Cu(I) 錯体の選択的 CuAAC 変換

(広島大院先進理工¹⁾) ○澁江 拓哉¹・Shang Rong¹・久保 和幸¹・久米 晶子¹・水田勉¹
 Selective CuAAC Transformation of Cu(I) Complex Surrounded by Multiple Reactive Points
 (¹Hiroshima Univ.) ○Takuya SHIBUE,¹ Rong SHANG,¹ Kazuyuki KUBO,¹ Shoko KUME,¹
 Tsutomu MIZUTA¹

Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloadditions (CuAAC) have enabled active template synthesis by linking coordination and catalytic activity, while selective conversion among multiple reaction points is still a challenge due to its intricate multinuclear intermediate formation. We aimed to develop a regulated CuAAC system by confining a Cu center in a rigid coordination surrounded by four equivalent ethynyl moieties. By monitoring CuAAC of this complex, we found that CuAAC proceeds in a regulated stepwise manner, which was analyzed as self-accelerated second-order reactions for Cu. Moreover, the competition of internal and external ethynyl moieties resulted in an unprecedented regulations of CuAAC, that proceeded with a sequence of two autocatalyses.

Keywords : CuAAC Reaction; Asymmetry Transformation; Autocatalysis; Selectivity

Cu(I)を触媒としたアジドアルキン環化付加(CuAAC)は高い官能基選択性、温和な条件下で進行し、活性テンプレートによる超分子合成を可能にしてきた。一方で中間体として Cu(I)の複核構造形成などが関わり、反応を精密かつ積極的に制御するには未知の部分が多いため、複数の反応点での選択的な CuAAC には、保護・脱保護¹やキラル中心の導入²などを要する。我々は Cu(I)に対し強固な配位を取る[Cu(phen)₂]⁺錯体の周辺に4つの等価なエチニル基を集積することで、Cu(I)の配位構造と CuAAC の進行を強く相関させ、①錯体内部の4つのアルキンの変換に対する選択性②錯体内部のアルキンと外部のアルキンの逐次的な自触媒反応について見出した。

[Cu(diethynylphen)₂]⁺と 4-methylbenzylazide(Az)との反応を ¹H NMR で追跡したところ、4つのアルキンの反応はランダムではなく、異性体のうち1つだけを選択的に經由して進行することが分かった。また、[Cu(diethynylphen)₂]⁺と外部アルキンである 4-ethynyltoluene を競争させ Az との反応を行ったところ、錯体分子内の反応の完結後に外部分子の反応が自触媒的に起こるという興味深い結果が得られた(図)。これらの反応性を速度論解析およびトリアゾール形成が誘起する配位構造の変化から考察した。

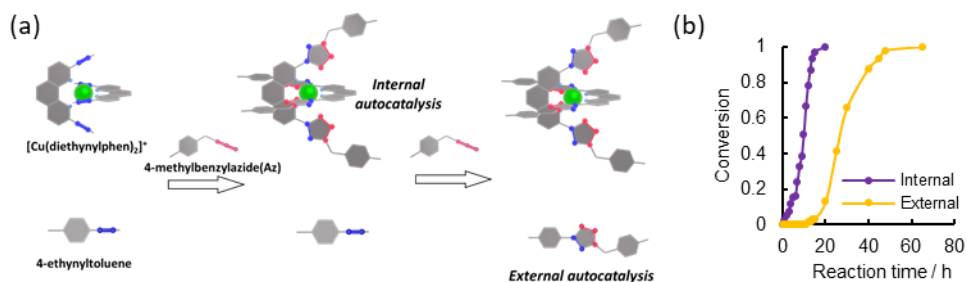


図 (a) [Cu(diethynylphen)₂]⁺と 4-ethynyltoluene の競争的 CuAAC 進行 (b) Ethynyl 基の 1,2,3-triazole への変換に見られる逐次的自触媒効果(acetone-d₆)

1) Allan et al., *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 5461-5468. 2) He et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 16302-16310.