

基質を触媒中心に集積した Cu(I)錯体の選択的 CuAAC 変換及び自己触媒作用

(広島大院先進理工¹⁾) ○澁江 拓哉¹・久保 和幸¹・久米 晶子¹・水田 勉¹

Selective and Autocatalytic CuAAC Transformation of Cu(I) Complex Surrounded by Multiple Reactive Points(¹*Hiroshima University*) ○Takuya SHIBUE,¹ Kazuyuki KUBO,¹ Shoko KUME,¹ Tsutomu MIZUTA¹

CuAAC is widely applied as it readily proceeds even under biochemical condition. However, the feasible reactivity also makes it difficult to control selective conversion when a substrate has multiple reaction point. We assumed that strong correlation between reactivity and structural growth around Cu(I) reaction center leads to unique selectivity of CuAAC. Here we report the conversion of four equivalent ethynyl groups assembled around a Cu(I) coordination. It turned out that the four ethynyl groups were converted in selective order with autocatalytic effect. The selectivity will be discussed on the coordination behavior of substrates.

Keywords : CuAAC Reaction; Autocatalysis; Asymmetric Transformation; Phenanthroline; Ligand Exchange

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するため広く利用されている。しかし複数の反応点で選択的に CuAAC 反応を進行させる場合、アルキン部位の保護¹やキラルな配位子の導入²など追加の要素が必要とされている。我々は、基質の特異的な金属への配位構造と、触媒反応の進行による構造成長の相関が活性金属テンプレート合成³、自己触媒作用⁴など高度な触媒制御を可能にすることに着目し、CuAAC 反応への応用を試みた。

2つのエチニル基を導入したフェナントロリン配位子を Cu(I)中心に噛み合わせ 4つの等価なエチニル基を活性中心に集積した場で 4-methylbenzylazide(**Az**)との CuAAC 反応の進行を追跡した。その結果、CuAAC 反応は4つのエチニル基でランダムに進行するのではなく、配位構造を反映した選択性を示すことを見出した(図 a)。また、溶媒の種類および **Az** の量に依存して反応の加速・減速が変わることが分かった。速度論解析より、CuAAC 反応が進行するに伴い自己触媒作用が発現して反応の加速を引き起こすことが分かった(図 b)。

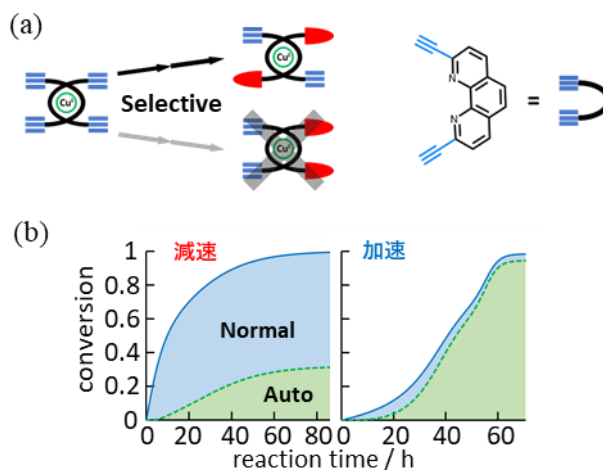


図 (a)選択的 CuAAC 変換経路および配位子の構造
(b)自己触媒作用による CuAAC 反応の加速
(左:Acetone-d₆, **Az**;1.0eq.,右:DMSO-d₆, **Az**;2.5eq.)

1) Allan *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 5461-5468 2) He *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 16302-16310 3) Vincent Aucagne *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11950-11963 4) Surgey N. Semenov *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 10221-10232