

## 新規脱コバルト法による環状アルキン合成

(東医歯大生材研) ○坂田 優希・鍋倉 涼斗・細谷 孝充

Synthesis of Cycloalkynes by Novel Decomplexation Method of Cycloalkyne–Cobalt Complexes

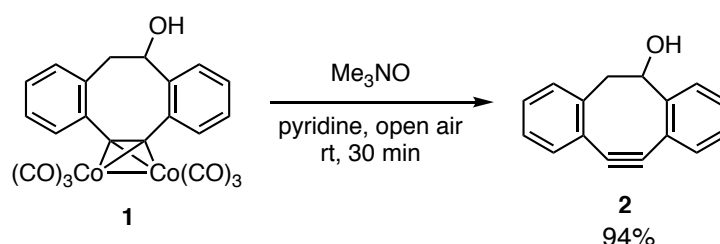
(IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.) ○Yuki Sakata, Ryoto Nabekura, Takamitsu Hosoya

Cobalt complexation is a widely-used protection method of alkynes. In general, decomplexation of alkyne–cobalt complex is achieved by treatment with oxidants. However, it is known that preparing strained cycloalkynes by decomplexation of cycloalkyne–cobalt complexes is difficult to be achieved particularly for dibenzocyclooctyne derivatives. Herein, we report a novel deprotection method of cycloalkyne–cobalt complexes that was also applicable to the synthesis of dibenzocyclooctyne derivatives.

**Keywords :** Alkyne–cobalt complex; Decomplexation; Cycloalkyne; Azide; Click reaction

環状アルキンを利用するクリック反応は、無触媒で速やかに進行することから、生体分子の化学修飾法として有用である。しかし、蛍光色素などの機能部位を有する環状アルキンの合成は容易ではない。当研究室では以前、銅塩の配位を利用した環状アルキンの保護法を開発し<sup>1,2</sup>、機能性環状アルキンの簡便合成に成功した<sup>3</sup>。本研究では、クリック反応の利便性をさらに向上させるべく、環状アルキンの保護法の開発に取り組んだ。

アルキンの保護法として、コバルトによる錯形成が古くから知られており、酸化剤を作用させることで、容易にアルキンへと戻すことができる。しかし、環状アルキン–コバルト錯体の脱コバルト化は容易ではなく、とくに、ジベンゾ縮環型シクロオクチンでは報告がなかった。そこで、コバルト錯体 **1** の脱コバルト化条件を精査したところ、ピリジン溶媒中、空気雰囲気下、トリメチルアミン *N*-オキシド ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ) を作用させることで、速やかに脱コバルト化が進行し、ジベンゾシクロオクチノール **2** を効率的に与えることを見出した。さらに、本手法を応用することで、環状アルキン類の簡便合成に成功した。



(1) S. Yoshida, Y. Hatakeyama, K. Johmoto, H. Uekusa, T. Hosoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13590.

(2) N. Makio, Y. Sakata, T. Kuribara, K. Adachi, Y. Hatakeyama, T. Meguro, K. Igawa, K. Tomooka, T. Hosoya, S. Yoshida, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 11449. (3) S. Yoshida, T. Kuribara, H. Ito, T. Meguro,

Y. Nishiyama, F. Karaki, Y. Hatakeyama, Y. Koike, I. Kii, T. Hosoya, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3556.