

エチニル近傍の窒素の配向効果による CuAAC 反応の制御

(広島大理¹・広島大院先進理工²) ○堀内 栄希¹・水田 勉²・久保 和幸²・Shang Rong²・久米 晶子²

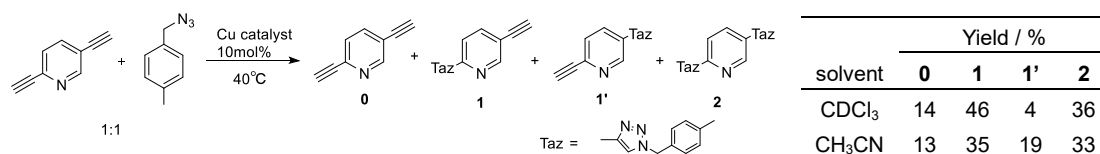
Control of CuAAC reaction by orientational effect of nitrogen near ethynyl (¹*School of Science, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Haruki Horiuchi,¹ Tsutomu Mizuta,² Kazuyuki Kubo,² Shang Rong,² Shoko Kume²

Azide-Alkyne cycloaddition (CuAAC) is a widely applied click reaction. Its facile reactivity, together with undefined active Cu(I) intermediate makes it difficult to select a specific reaction point when multiple ethynyl groups exist.¹ We have reported that a coordinatively encapsulated Cu(I) with multiple ethynyl groups proceeds the CuAAC reaction in specific order.² To elucidate the directional and structural factor by Cu(I) coordination, competitive CuAAC reaction in simplified 2,5-diethynylpyridine with 1 equivalent 4-azidemethyltoluene with [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ and base was monitored. In CDCl₃, conversion of 2-ethynyl group was favored than 5-position, in contrast to rather random conversion in CH₃CN. It is considered that pre-coordination of the pyridyl group leads to selective activation of the 2-ethynyl group, which is less effective in the coordinative CH₃CN.

Keywords : CuAAC reaction; selectivity; sequential transformation; directed activation; autocatalysis

アジドアルキン環化付加(CuAAC)反応は生体内、高分子など様々な場で実用的に用いられているクリック反応である。一方その容易な反応性と、活性 Cu(I)の構造が不明確なことは、複数のエチニル基を選択的に反応させることを困難にしている¹。当研究室では Cu(I)の周囲に配位によって複数のエチニル基の配置を決めると、特異な順序で CuAAC 反応を進行できることを見出した²。本発表では配位による CuAAC への配向効果をより明確にするため、構造的に単純化した 2,5-diethynylpyridine における CuAAC 反応の選択的進行について報告する。

2,5-diethynylpyridine および 4-azidemethyltoluene を 1:1 で混合し、[Cu(CH₃CN)₄]PF₆ および塩基を加えて 40℃で反応させた。CDCl₃ 中では **1** が選択的に生じたのに対し、CH₃CN 中では **1'**の生成比が増加した。したがって、ピリジル基の配位は、2 位のエチニル基を選択的に活性化するが、配位性の CH₃CN 中ではその効果が弱まっているといえる。現在、2 段階の CuAAC 反応の進行について時間追跡で検討を行っている。



1) Fokin *et al.*, *Science*, **2013**, 340, 457-459

2) 澁江拓哉, 日本化学会第 103 春期年会, 1vn-07