

## 電子求引性基を導入した[8]パラシクロファジインの合成とその歪み促進型アジド-アルキン環化付加反応

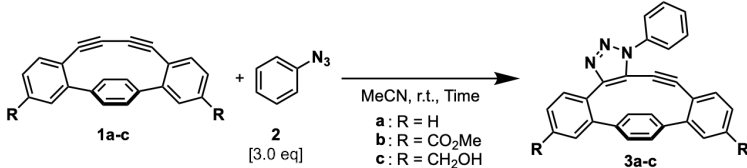
(早大先進理工) ○鹿島 拓巳・鎌田 祐輝・鹿又 宣弘

Synthesis of [8]paracyclophadiynes Incorporating Electron-Withdrawing Groups and Their Strain-Promoted Azide-Alkyne Cycloaddition Reactions (*Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*) ○Takumi Kashima, Yuki Kamata, Nobuhiro Kanomata

We have previously reported that the strain-promoted azide-alkyne cycloaddition (SPAAC) between highly strained [8]paracyclophadiyne **1a** and phenyl azide (**2**) proceeds in high yield under catalyst-free conditions at room temperature (Table 1, entry 1). In this study, we synthesized a novel [8]paracyclophadiyne derivative **1b** bearing a methoxycarbonyl group to decrease the electron density of the dialkynyl group, aiming to enhance its reactivity. The cycloaddition under the same conditions afforded the cycloadduct **3b** in high yield. However, the reaction required 72 hours to complete (entry 2). Subsequently, we synthesized **1c**, incorporating an electron-donating hydroxymethyl group. Under similar conditions, the reaction was complete in 16 hours, yielding **3c** also in good yield (entry 3). These results suggest that introducing an electron-withdrawing group at the para position of the benzene ring in the alkyne decreases reactivity, whereas introducing an electron-donating group enhances it. **Keywords** : Strain-promoted azide-alkyne cycloaddition; Catalyst-free reaction; Cyclophadiyne; Electron-withdrawing groups

我々はこれまでに、高度に歪んだジアルキニル基を有する [8]パラシクロファジイン **1a** とフェニルアジド (**2**) の歪み促進型アジド-アルキン環化付加反応が、室温・無触媒条件下において高収率で進行することを報告している (Table 1, entry 1)<sup>1)</sup>。本研究では、ジアルキニル基の電子密度を下げることで反応性の向上を期待し、メトキシカルボニル基を導入した新規[8]パラシクロファジイン **1b** を合成した。室温・無触媒条件下で **2** との環化付加反応を行った結果、高収率で環化付加体 **3b** を与えたが、反応に 72 時間を要した (entry 2)。そこで電子供与性基であるヒドロキシメチル基を導入した **1c** を合成して同様の条件で反応を行ったところ、16 時間で反応が完結し、高収率で **3c** を与えた (entry 3)。これらの結果から、本反応には置換基の効果が大きく影響し、アルキンに対するベンゼン環の *p* 位に電子求引性基を導入すると反応性が低下する一方、電子供与基を導入すると反応性が向上する可能性が示唆された。

**Table 1.** Cycloadditions of [8]Paracyclophadiynes and phenyl azide



Entry	<b>1</b>	R	Time [h]	Yield [%]
1	<b>1a</b>	H	36	98
2	<b>1b</b>	CO <sub>2</sub> Me	72	89
3	<b>1c</b>	CH <sub>2</sub> OH	16	85

1) 吉川初, 鎌田祐輝, 鹿又宣弘, 日本化学会第 104 春季年会, 2024, E1141-1am-05.