

銅触媒下で行う 5-スチバノトリアゾールのクロスカップリング反応

山田瑞希

愛知学院大学大学院 薬学研究科 医療薬学専攻 薬化学研究室

【概要】

2018年9月3—5日、長崎県長崎市、長崎ブリックホールで開催された「第48回複素環化学討論会」に参加し、以下の研究内容をポスター発表した。

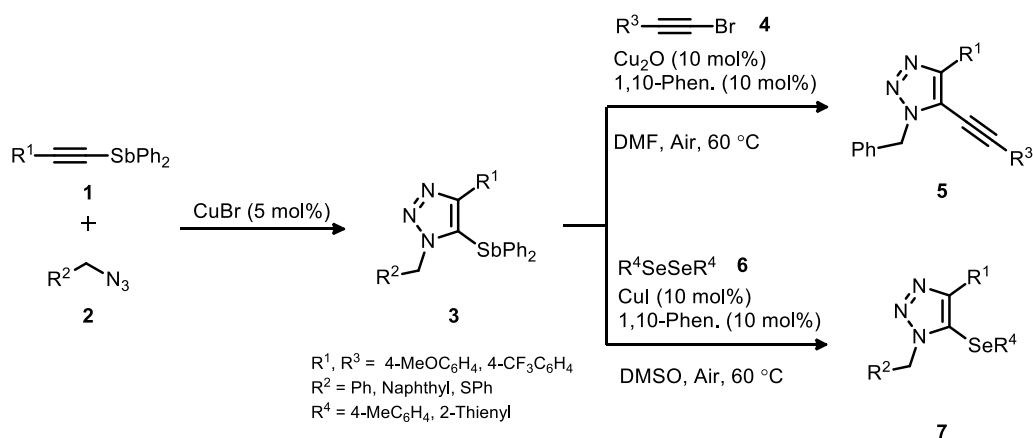
【目的】

近年、1,4,5-三置換-1,2,3-トリアゾール誘導体に様々な生理活性が見出され、創薬を指向した合成研究が盛んに行われている。我々の研究室ではこれまでに銅触媒下でアンチモン(Sb)を含むアセチレン **1**(エチニルスチバン)とアジド化合物 **2**との反応を行うことで、効率よく位置選択的に5位にSbを持つトリアゾール誘導体 **3**が得られることを新たに見出した。さらに、得られた5-スチバノトリアゾールのSb側鎖を起点とした化学修飾により、5位にケトンやアルコールをはじめとした様々な官能基を導入できることも一部報告している。そこで、今回、5-スチバノトリアゾールの化学反応性の解明の一環として、銅触媒下で5-スチバノトリアゾールとプロモアセチレンおよびジセレニドとのクロスカップリング反応を検討した。

【方法と結果】

<5-アルキニルトリアゾール>

まず、5-スチバノトリアゾール(**3**: R¹, R² = Ph)



と各種アセチレンを基質に用いて反応条件の探索を行った。その結果、空気雰囲気下、DMF 溶液中、酸化銅(I)を触媒に用いて **3** とプロモアセチレン **4** を 60°C で加熱すると、81%の収率で目的とする5-アルキニルトリアゾール **5** が得られた。得られた最適条件下、各種の5-スチバノトリアゾール **3** やプロモアセチレン **4** を用いて基質一般性を確認したところ、それぞれ対応する **5** を得ることが出来た。さらに、反応機構についても考察を加えた。

<5-セラニルトリアゾール>

次に、空気雰囲気下、DMSO 溶液中、60°C で各種の銅触媒存在下、5-スチバノトリアゾール(**3**: R¹, R² = Ph)とジ-*p*-トリルジセレニド(**6**: R⁴ = 4-MeC₆H₄)との反応を行った。その結果、ヨウ化銅(I)を用いた場合に87%と最も高収率で5-セラニルトリアゾール **7** を得ることができた。本反応は一般性も高く、各種の5-スチバノトリアゾール、ジセレニド類を用いたいずれの場合も良好な収率で対応する **7** を与えた。さらに、最適条件下で各種コントロール実験を行い、反応機構についても考察した。

【考察】

これまでに見出だした反応と同様、効率よく5-スチバノトリアゾールの5位での化学修飾が進行

し、計 35 種のトリアゾール誘導体を合成することができ、Sb 側鎖の有用性を一部明らかにすることができた。

【感想】

質問を受けることで、発表を聞いてくださった人々が本研究のどこに着目しているかを知ることができました。また、同じ研究分野の方とお話をさせていただくことで、最新の研究事情についての情報も得られ、大変充実した学会となりました。

最後になりましたが、このような機会を与えていただいた愛知学院大学薬学会に感謝いたします。

