

28H-pm08

隣接置換基を利用する分子内 C-H 結合酸化反応の開発

○粕谷 智史¹, 上條 真¹, 井上 将行¹(¹東大院薬)

【目的】直接的な C-H 結合酸化反応は高度に酸化された天然物を最低限の官能基変換で合成するための最も有効な方法の一つである。そこで、位置・立体選択性と反応性を制御可能な隣接置換基を用いた分子内 C-H 結合酸化反応の開発を計画した。

【方法】ジオキシラン発生源であるトリフルオロケトン部位を含む置換基を酸化反応のツールとして設計した。ケトン-基質間のリンカーの長さや配置により反応点が規定され、特定の C-H 結合のみが酸化できると予想した。

【結果】置換基をエーテル結合で分子内に組み込んだ **1** を調製し、酸化反応の検討を行った。基質 **1** に Oxone を作用させると、反応系中で酸化活性種であるジオキシラン **2** が発生する。これが分子内に存在する複数の C-H 結合のうち、3 位の第三級 C-H 結合と選択的に反応し、アルコール **3** を与えた。本法は位置・立体選択的に 3 位のアキシャル C-H 結合をヒドロキシル基に直接変換することができる有用な反応である。

