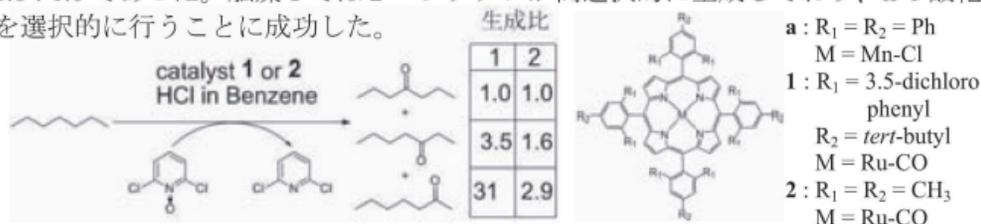


30amA-626

高度に立体的に遮蔽された金属ポルフィリンの合成と選択的アルカン酸化
○稲垣 秀樹¹, 加藤 信樹¹, 梅澤 直樹¹, 樋口 恒彦¹(¹名市大院薬)

[目的] シトクロム P450 による直鎖アルカンの酸化は、末端やその隣の炭素で位置選択的に進行し、 ω 酸化、 $\omega-1$ 酸化と呼ばれている。本来は反応性の乏しい末端メチル基よりも反応の高い内側のメチレン基が優先的に酸化されるため、 ω 酸化は困難であり、人工触媒の報告は 1 例のみである¹。Suslick らは嵩高い Mn ポルフィリン(**a**)を用いて ω 酸化に成功しているが¹、その触媒の合成は過酷な条件を用いながら低収率であった(1%)。そこで我々は嵩高い金属ポルフィリンの簡便な合成法を開発すること、当研究室が開発した強靱な酸化反応系である Ru ポルフィリン-芳香族ヘテロ環 *N*-オキシド系を用いた ω 酸化の検討、これら 2 点を目的とした。

[結果] 触媒合成に鈴木-宮浦カップリングを用いることでこれまでで最も嵩高いポルフィリン(**1**)を **a** の場合より高い収率で得た(14%)。 ω 酸化反応の検討では基質に *n*-ヘプタン、酸化剤に 2,6-ジクロロピリジン *N*-オキシドを用いた。2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンが GC で生成物として確認され、その生成比は 31 : 3.5 : 1.0 であった。一方、立体障害が小さい触媒 **2** を用いた場合には生成比は 2.9 : 1.6 : 1.0 であった。触媒 **1** では 2-ヘプタノンが高選択的に生成しており、 $\omega-1$ 酸化を選択的に行うことに成功した。



[文献] 1) S. Suslick *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *106*, 7281-7286.