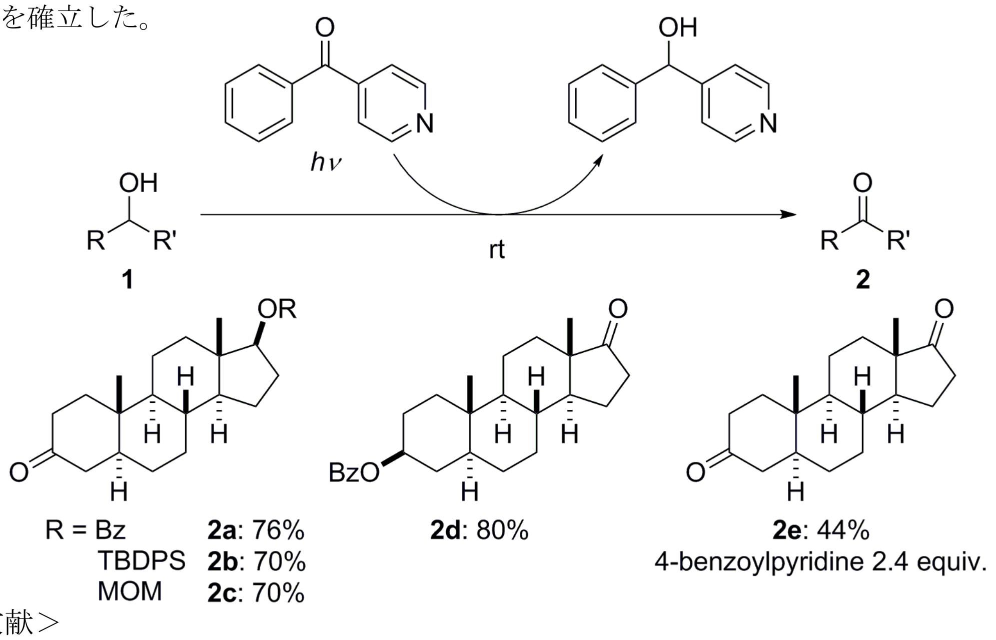
光励起ケトンを酸化剤とする２級アルコールの新規酸化法
Oxidation of secondary alcohols using a photo-exited ketone as an oxidant

髙尾　豪[1]、埣　圭介[1]、村藤俊宏[2]、上條　真[1]（山口大院理工[1]、山口大院医[2]）

アルコールの酸化は有機合成化学において、官能基を変換しつつ分子の酸化度を調整するための基本的な反応の一つであり、これまで多くの手法が報告されてきた。しかし、光エネルギーを利用したアルコールの酸化報告例は少ない。そこで、我々は、ベンゾフェノンを出発物としたベンゾピナコールの光化学的合成[1)]に着目し、その鍵工程を利用したアルコールの光酸化法を新たに確立した。芳香族ケトンを検討した結果、光励起した 4−ベンゾイルピリジンが酸化剤として有効に働くことを見出し、また、室温、大気下の温和な条件のもと、水銀ランプを照射するのみで、２級アルコールの酸化に成功した[2)]。ベンゾイル基(Bz)、シリル基(TBDPS)、メトキシメチル基(MOM)のような保護基を損なうことなく化学選択的にアルコールの酸化が進行し、ステロイド誘導体**(2a-2d)**が得られた。ケトンの当量を調整することでジオールを一挙に酸化し、ジケトン**(2e)**を得ることにも成功した。トシルオキシ基、ブロモ基、スルホニル基、アミド基、エトキシカルボニル基、カルボキシル基のような極性官能基を有するシクロヘキサノール誘導体ならびに鎖状アルコールにおいても酸化反応が進行した。また、ベンジルアルコールの酸化にも適応でき、同一条件下、様々な芳香族ケトンを合成することができる。これらの多様な極性官能基存在下においても光照射するのみの穏やかな反応条件で反応が進行し、かつ金属試薬を全く必要としない２級アルコールの新しい光酸化法を確立した。



＜参考文献＞

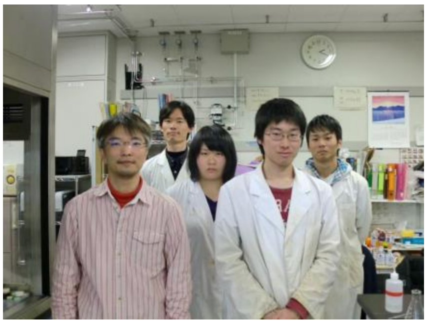
1) (a) Ciamician, G.; Silber, P. *Ber*. **1900**, *33*, 2911. (b) Bachmann,W. E. *Org. Synth. Coll. Vol.* **1948**, *2*, 71.

2) Kamijo, S; Tao, K; Takao, G; Tonoda, H.; Murafuji, T. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3326

発表者紹介

氏名　　高尾　豪（たかお　ごう）

所属　　山口大学大学院理工学研究科
　　　　環境共生系専攻

学年　　博士前期課程２年

研究室　有機合成化学研究室