

銅触媒による有機ヨードニウム塩を用いたジオールのモノアリール化 Copper-Catalyzed Monoarylation of Diols with Diaryliodonium Salts

濱口 典久、栗山 正巳、尾野村 治 (長崎大院医歯薬)

ジオールのアリール化体は生理活性物質に含まれる重要構造であり、アリール基上の置換基によってはアリール基が保護基となり得るため、ジオールに対する選択的モノアリール化の確立は有機合成化学における重要課題の1つである。これまでに、フェニルビスマス試薬を用いた反応系が報告されているが、反応効率や基質一般性に課題を残している。

今回、我々はアリール化剤として低毒性かつ反応性に優れた有機ヨードニウム塩を選択した。この超原子価ヨウ素と銅塩から形成される銅錯体 A を鍵中間体とすることで、高効率かつ高選択的なモノアリール化を可能とした。三価銅錯体 A は高い求電子性を有し、アリール化を触媒するだけでなく、ジオールの認識および活性化に寄与している。

Table 1

entry	Ar ²	product	yield (%)	entry	Ar ²	product	yield (%)	entry	Ar ²	product	yield (%)
1	Ar ¹		93	4	Ar ¹		92	7	Tep ^a		61
2	Ar ¹		75	5	Ar ¹		99	8	Mes ^b		70
3	Ar ¹		83	6	Ar ¹		94	9	Ar ¹		83

^a Tep: 2,4,6-triethylphenyl. ^b Mes: 2,4,6-trimethylphenyl.

最適条件下、有機ヨードニウム塩およびジオール類の検討を行った (Table 1)。立体配置の異なる環状 1,2-ジオールや鎖状 1,3-ジオールといった多様な基質に対して優れた収率を与えた。アリール基上の置換基から電子的もしくは立体的影響を受ける場合においても反応性が減ずることはなかった。さらに、芳香族性複素環の導入および複素環式ジオールの適用にも成功した。本発表では、条件最適化、基質一般性、選択性等の詳細について報告する²。

<参考文献>

- 1) Phipps, R. J.; Grimster, N. P.; Gaunt, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8172-8174.
- 2) Kuriyama, M.; Hamaguchi, N.; Onomura, O. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1591-1594.

発表者紹介

氏名 濱口 典久 (はまぐち のりひさ)
 所属 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科
 学年 修士課程 2年
 研究室 医薬品合成化学研究室 (尾野村研)

