

イリジウム触媒を用いたチェーンウォーキングと C-H 活性化による遠隔位官能基化

(早大先進理工) ○内田 佳奈子・西原 和樹・King Hung Nigel Tang・伊藤 守・柴田 高範

Ir-Catalyzed Remote Functionalization by the Combination of Chain-Walking and C-H Activation (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Kanao Uchida, Kazuki Nishihara, King Hung Nigel Tang, Mamoru Ito, Takanori Shibata

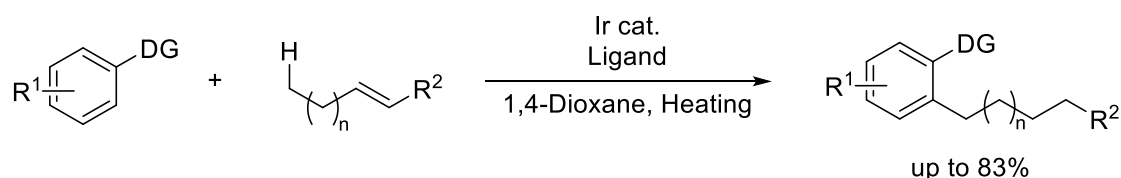
Transition metal-catalyzed isomerization of C-C double bond is widely used in organic synthesis. In particular, chain-walking, which is a continuous isomerization of alkenes, is useful synthetic transformation, because it can selectively generate a new C-C bond at the inactive position.

We here demonstrate the chain-walking initiated by C-H activation.^{1,2)} We achieved the remote functionalization via deconjugative chain-walking using metal hydride species prepared by iridium-catalyzed C-H activation. The reaction of aromatic compounds possessing a directing group with the alkene proceeded in 1,4-dioxane using an iridium catalyst to give the desired products in which the inactive sp^3 C-H was alkylated via chain-walking.

Keywords : Chain-Walking; Remote Functionalization; Iridium Catalyst; C-H Activation

遷移金属触媒による炭素-炭素二重結合の異性化は、有機合成において広く用いられている。中でも、アルケンの連続的異性化であるチェーンウォーキングは、一般には不活性な部位で炭素-炭素結合を選択的に形成することが出来るため有用な合成変換である。

本研究では、C-H 活性化を起点とするチェーンウォーキングについて報告する^{1,2)}。すなわち、イリジウム触媒を用いた C-H 活性化により生じた金属ヒドリド種を用い、脱共役を伴ったチェーンウォーキングを利用して、遠隔位の官能基化を達成した。配向基を有する芳香族化合物とアルケンを用いたイリジウム触媒および配位子存在下、1,4-dioxane 中で反応させたところ、チェーンウォーキングを経て、不活性な sp^3 C-H が反応した生成物を得た。



1) Y. Ebe, M. Onoda, T. Nishimura, H. Yorimitsu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 5607.

2) A. J. Borah, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 6062.