

超原子価ヨウ素部位への分子内電荷移動を鍵とした芳香族化合物の位置選択的 C-H 官能基化

(阪大院工) 藤江 昌樹・○水船 恭平・西本 能弘・安田 誠

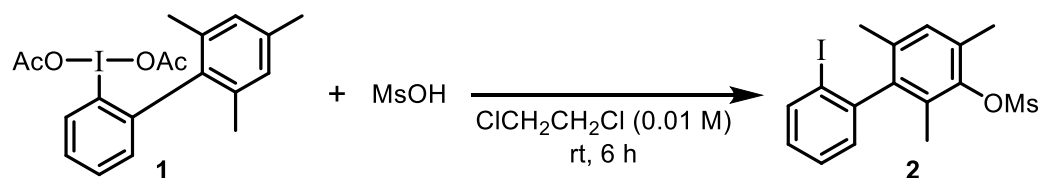
Regioselective C–H functionalization of arenes possessing hypervalent iodine moieties via intramolecular charge transfer (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Masaki Fujie, OKyohei Mizufune, Yoshihiro Nishimoto, Makoto Yasuda

The C–H functionalization of arenes is one of the most important reactions in organic synthesis. Particularly, hypervalent iodines have attracted much attention in this field because they are alternative to expensive transition metals. In this study, we discovered the regioselective C–H functionalization of arenes possessing hypervalent iodine moieties. This reaction would proceed via single electron transfer from the electron-rich aryl moieties to the intramolecular hypervalent iodine moieties. Various C–H functionalizations such as mesiloxylation, chlorination, and bromination were succeeded.

Keywords : C–H functionalization; Hypervalent iodine; Charge transfer; Oxidation

芳香族化合物は医薬品、農薬、電子材料など多岐にわたって利用されている。しかし、C–H 官能基化による高度に修飾された芳香族化合物の合成は未だ困難な課題である。超原子価ヨウ素を用いた芳香族化合物の C–H 官能基化は芳香環から超原子価ヨウ素への一電子移動を経由する反応が報告されており¹⁾、さらに高い位置選択性を示す。しかし、このような反応は芳香環上にメトキシ基のような強い電子供与基を有する必要があるとあり、反応基質に制限があった。

本研究では超原子価ヨウ素部位を有するビアリール化合物 **1** にメタンスルホン酸を反応させると位置選択的にメシロキシ化が進行することを見出した。また、メシロキシ化だけでなく、Me₃SiCl や Me₃SiBr を用いることでクロロ化、ブロモ化も達成した。本反応ではアリール部位から三価のヨウ素原子への分子内電荷移動により生成するラジカルカチオン種が鍵となる中間体であることを ESR スペクトルにより観察した。本発表では各種検討による基質展開などの結果およびその考察について述べる。



- 1) Y. Kita, H. Tohma, K. Hatanaka, T. Takada, S. Fujita, S. Mitoh, H. Sakurai, S. Oka *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3684.