イリジウム触媒を用いたグリカール C-H 結合の直鎖選択的アルキル化反応

(阪公大院理)○多田羅 元暉、田中 克昌、西村 貴洋

Iridium-Catalyzed Linear Selective Addition of C–H Bond of Glycals to Terminal Alkenes (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) OMotoki Tatara, Katsumasa Tanaka, Takahiro Nishimura

C-glycoside compounds, which have a glycosidic linkage structure with the oxygen replaced by carbon, are generally resistant to hydrolysis from acids and enzymes. C-glycoside compounds are applied as medicines like diabetes drugs, and there has been much interest in the development of efficient synthesis of C-glycoside compounds. One of the methods of anomeric C–H bond functionalization is the direct transformation of the C–H to a C–C bond of glycals. Although arylation and alkenylation by using transition-metal catalysts have been reported, linear-selective alkylation by use of alkenes as coupling partner has been underdeveloped. Here we report that a hydroxoiridium(I) catalyst coordinated with diphosphine ligand can catalyze the direct C–H alkylation of glycals, which have an amide group, with terminal alkenes. The reaction proceeded with high linear selectivity to give the corresponding adducts in high yields.

Keywords: Iridium; C-H Activation; Alkylation; Glycal

酸素が炭素に置き換わったグリコシド結合構造を持つ C-グリコシド化合物は、一般に酸や酵素による加水分解を受けにくい。C-グリコシド化合物は糖尿病治療薬などの医薬品として応用されており、C-グリコシド化合物の効率的な合成法の開発が注目されている。アノマー位 C-H 結合の官能基化法の一つとして、グリカールの C-H 結合を C-C 結合に直接変換する方法があげられる。遷移金属触媒を用いたグリカールのアリール化やアルケニル化は報告されているが、アルケンをカップリングパートナーとして用いた直鎖選択的アルキル化は未開発であった。本講演では、ジホスフィン配位子をもつヒドロキソイリジウム(I)触媒を用いた、アミド基を有するグリカールの末端アルケンによる直鎖選択的 C-H アルキル化について述べる。

$$\begin{array}{c} \text{OBn O} \\ \text{BnO} \\ \text{N} \\ \text{H} \\ \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{c} [\text{Ir}(\text{OH})(\text{cod})]_2 \ (10 \text{ mol}\% \text{ Ir}) \\ \frac{\text{dippbz} \ (10 \text{ mol}\%)}{\text{tert-AmOH, } 100 \ ^{\circ}\text{C, } 20 \ \text{h}} \\ \text{in the dark} \end{array} \begin{array}{c} \text{OBn O} \\ \text{BnO} \\ \text{NHAr}^F \\ \text{R} \\ \text{up to } 91\% \end{array}$$