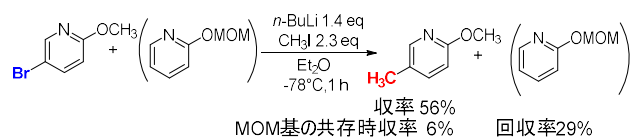


Preliminary Research for Immobilization of Ir Complexes

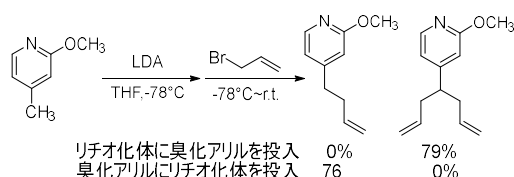
MOM 基を有する化合物の存在下では、メチル化生成物の収率が 56% から 6% に低下した。*n*-BuLi の MOM 基への配位が原因と思われる。実際の合成では、ヒドロキシ基を MOM 基ではなく、メチル基

で保護した臭素化体をメチル化するべきであると判断される。



アルキル鎖導入の予備検討

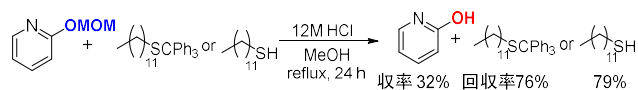
アルキル鎖の導入反応では、二重にアルキル化されることを抑止するためにリチオ化体を臭化アリルに加えるべきであることが判明した。



保護基の脱保護除去条件下における共存性の確認

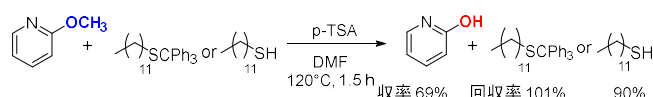
(1) MOM 基の脱保護条件^[4]

脱保護の収率は低いものの、チオール系官能基の共存性を確認した。



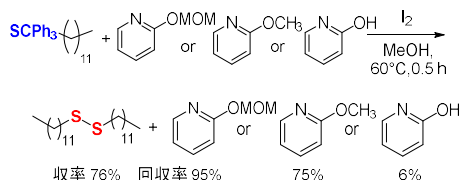
(2) メチル基の脱保護条件^[5]

チオール系官能基の共存性を確認した。



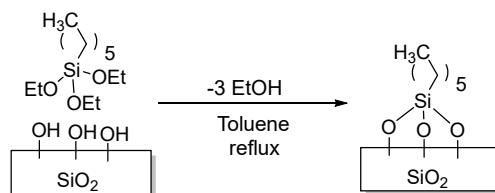
(3) トリチル基の脱保護条件^[6]

ヒドロキシ基のみ共存性が低いことが確認されたので、実際の合成では、トリチル基を先に脱保護してから、ヒドロキシ基の脱保護を実施する順序が妥当であると判断される。



シリカの前処理条件の検討

大気下で加熱処理するよりも塩酸中加熱処理がシリカへの固定化量を大きくするのに効果的と思われる (表 1)。



シリカの処理条件	固定化量 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
80°C, 2 days	0.47
120°C, 3 h	0.36
560°C, 5 h	1.2
HCl(5 M) 8 h 還流 110°C 乾燥 12 h	1.6

表 1 シリカ表面への固定化

4. 結論

臭素化体のメチル化反応における共存性の確認実験より、MOM 基ではなく、メチル基でヒドロキシ基を保護した臭素化体をメチル化するべきであると判断される。アルキル鎖の導入では、臭化アリルにリチオ化体を加える操作が好ましい。ヒドロキシ基の脱保護は、トリチル基の脱保護の後に行う経路が好ましいと予想される。

塩酸中加熱処理がシリカへの固定化量を大きくするのに効果的と思われる

5. 参考文献

- [1] Kawahara, R. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12790.
- [2] Jin, S. *et al.* 特許出願公開番号 CN 111655704 A **2020**.
- [3] Nour, W. *et al. ACS Catal.* **2021**, 11, 3251.
- [4] Mingxing, Q. *et al. J. Med. Chem.* **2014**, 57, 1, 171.
- [5] Kumar, G. S. *et al. RSC Adv.* **2015**, 64.
- [6] Jan, L. *et al. J. Org. Chem.* **1998**, 63, 602.
- [7] Sharma, R. K. *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 53, 332.