

超原子価ハロゲン族化合物の合成とその特性を活用する有機合成反応の開発研究 Synthesis of Hypervalent Halogen Compounds and Development of Their Synthetic Organic Reactions

落合 正仁

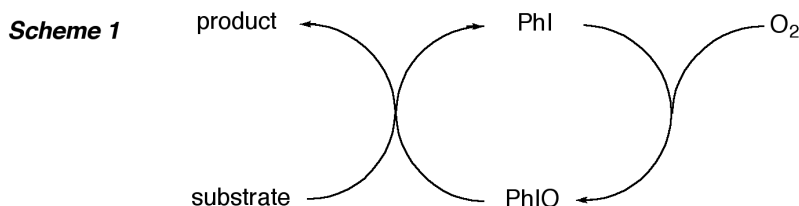
徳島大学大学院ヘルスバイオサイエンス研究部

Masahito OCHIAI

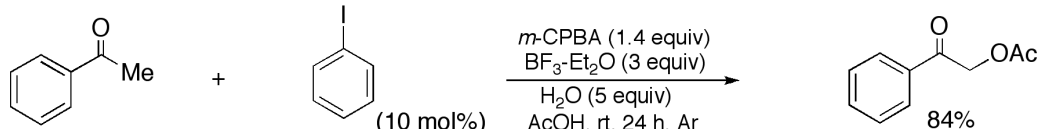
Institute of Health Biosciences, Graduate School of the University of Tokushima,

現代有機合成化学における二大酸化剤を挙げるとすれば、分子状酸素と超原子価有機ヨウ素化合物になると考えられる。多くの重金属系酸化剤 (CrO_3 , SeO_2 , OsO_4 , $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ etc.) は非常に有用であるが、毒性の問題が常に付きまとう。ペルオキシドや有機過酸は選択性の高い酸化剤であるが、進行する酸化反応の種類が制限されてしまう。超原子価ヨウ素化合物は一般に高い反応性を有し、その分子設計にも多様性があり、合成が比較的容易でもあるため、多種多様な酸化反応に適用できる極めて優れた選択的酸化剤として位置づけることができる。ヨウ素に毒性はほとんどみられない。一方、酸素は環境に調和する、原子効率の最も高い酸化剤であるが、残念ながらその反応性は低く、適用範囲にはかなりの制限が出てしまう。

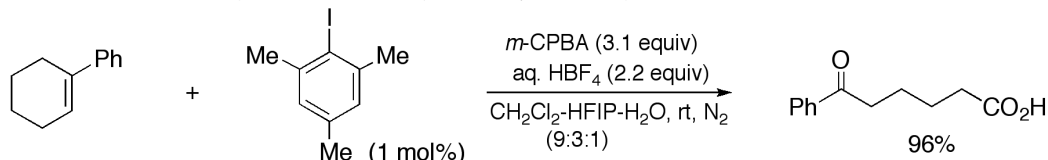
我々はこの二大酸化剤の特性を活用し、両者を組み合わせた触媒的酸化反応の開発 (Scheme 1) を念頭に置いて研究を行っているが、現段階では開発の糸口にも到達していない。ただ、その準備段階として、*m*-CPBAを末端酸化剤として用いた、ヨードベンゼンを触媒とする酸化反応の開発には成功したので紹介する。



- ヨードベンゼンを触媒とするケトンの酸化反応



- ヨードベンゼンを触媒とするオレフィンの酸化切断反応



超原子価臭素化合物の化学はほとんど未開拓の研究領域である。我々はアルキニル、アルケニル、イミノ- λ^3 -プロマンやプロモニウムイリドの合成に初めて成功し、その特異な反応性を明らかにしたので紹介する。

- イミノプロマン：オレフィンの立体特異的アジリジン化と C-H 挿入反応

