

機関番号：16101
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21790017
 研究課題名（和文） 三価の超原子価ヨウ素反応剤を触媒的に用いる新規合成反応の開発
 研究課題名（英文） Catalytic use of hypervalent- λ^3 -iodane in organic synthesis
 研究代表者 宮本 和範（MIYAMOTO KAZUNORI）
 徳島大学・大学院ヘルスバイオサイエンス研究部・助教
 研究者番号：40403696

研究成果の概要（和文）：三価の超原子価ヨウ素化合物は、毒性や爆発性を示さず環境調和型の反応剤として最近多用されている。しかし、この反応試剤を活用する際の制限もあり、反応終了後に一価のヨウ素化合物が常に化学量論量副生することが避けられない。最近研究者の所属する研究室では世界に先駆けて、適切な末端酸化剤の存在下、三価の超原子価ヨウ素反応剤を触媒的に用いる反応を見出すことに成功している。本研究では研究者は、この方法論の有用性を一層向上させるべく、種々の触媒反応の探索を行い、有用な新規触媒反応「三価の超原子価ヨウ素反応剤を触媒とするオレフィン切断反応、および Hofmann 転位反応」を開発することに成功した。

研究成果の概要（英文）：Hypervalent organoiodanes are one of the most valuable classes of oxidants for use in oxidative transformations of various kinds of functionalities in modern organic synthesis. Recently, we have developed the first oxidative α -acetoxylation of ketones using hypervalent aryl- λ^3 -iodane as an organocatalyst. In this study, we found two type of efficient catalytic oxidative transformations: “oxidative cleavage of olefins” and “Hofmann rearrangement”.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野： 化学系薬学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：触媒的、ヨウ素、オレフィン酸化的切断反応、Hofmann 転位

1. 研究開始当初の背景
 三価や五価の超原子価ヨウ素化合物は特異な酸化剤として、有機合成化学において多用

されている。ところが不思議なことに、触媒量の超原子価ヨウ素化合物を活用する触媒的酸化反応は、数年前まで全く検討されてい

なかった。三価の超原子価ヨウ素化合物を用いる酸化反応では、一価のヨウ素化合物が常に化学量論量副生するが、これは通常廃棄されてしまう。もし適切な末端酸化剤によって反応系中で生成する一価のヨウ素を三価に再酸化することができれば、使用する三価のヨウ素反応剤は触媒量で十分であるため、合成反応としての価値は飛躍的に向上する。

2. 研究の目的

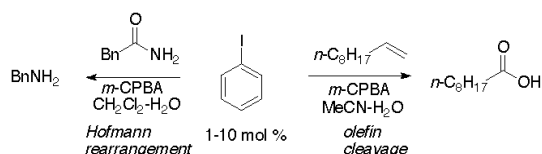
学術的新規性のみならず合成化学的に高い価値が期待される、超原子価ヨウ素反応剤を触媒量用いる有機合成反応の開発を志向し、幅広く当量反応の触媒化を検討する。

3. 研究の方法

我々の従来確立した触媒化条件(m-CPBAを酸化剤とし、室温、酸触媒存在下に行う)を基盤とし、量論反応の最適化を行う。

4. 研究成果

オレフィンの酸化的切断反応および Hofmann 転位反応の触媒化条件を確立することに成功した(下図)。特に前者の成果は化学系雑誌の最高峰である J. Am. Chem. Soc. 誌に受理され、高い評価を得た。(SYNFACT, 2009, 4, 445)



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. 齊藤基道, 宮本和範, 落合正仁

Hypervalent phenyl- λ^3 -iodane-mediated para-selective aromatic fluorination of 3-phenylpropyl ethers
Chem. Commun. 3410-3412 (2011). 査読有

2. 大久保琢爾, 宮本和範, 落合正仁

Weakly nucleophilic conjugate bases of superacids as powerful nucleophiles in vinylic bimolecular nucleophilic substitutions of simple β -alkylvinyl(aryl)- λ^3 -bromanes
J. Am. Chem. Soc. 133, 3342-3344 (2011). 査読有

3. 落合正仁, 宮本和範, 林 聡子, 中西和郎

Hypervalent N-Sulfonylimino- λ^3 -bromane: Active Nitrenoid Species at Ambient Temperature under Metal-free

Conditions

Chem. Commun. 46, 511-521 (2010). 査読有

4. 宮本和範, 落合正仁. 有機触媒による酸化的炭素-炭素二重結合切断反応

J. Syn. Org. Chem. Jpn. 68, 228-237 (2010). 査読有

5. 落合正仁, 宮本和範. Final formation of cyclic-vinyl cations: formation of cyclopentenyl cations.

Kagaku 65, 72-73 (2010). 査読有

6. 落合正仁, 吉村祥, 宮本和範, 林 聡子, 中西 和郎. Hypervalent λ^3 -Bromane Strategy for Baeyer-Villiger Oxidation: Selective Transformation of Primary Aliphatic and Aromatic Aldehydes to Formates, Which is Missing in the Classical Baeyer-Villiger Oxidation.

J. Am. Chem. Soc. 132, 9236-9239 (2010). 査読有

7. 宮本和範, 大久保琢爾, 廣部雅也, 國嶋崇隆, 落合正仁,

Effects of stereochemistry and β -substituents on the rates of vinylic $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction of hypervalent vinyl(phenyl)- λ^3 -iodanes with tetrabutylammonium halides.

Tetrahedron 66, 5819-5826 (2010). 査読有

8. 落合正仁, 内藤将夫, 宮本和範, 林 聡子, 中西 和郎

Imination of Sulfides and Sulfoxides with Sulfonylimino- λ^3 -Bromane under Mild, Metal-Free Conditions.

Chem. Eur. J. 16, 8713-8718 (2010). 査読有

9. 落合正仁, 岡田拓也, 多田教浩, 吉村祥, 宮本和範.

Difluoro- λ^3 -bromane-Induced Hofmann Rearrangement of Sulfonamides: Synthesis of Sulfamoyl Fluorides.

J. Am. Chem. Soc. 131, 8392-8393 (2009). 査読有

10. 落合正仁, 吉村祥, 宮本和範. Oxidation of Benzyl Alcohols with Difluoro(aryl)- λ^3 -bromane: Formation of Benzyl Fluoromethyl Ethers via Oxidative Rearrangement.

Tetrahedron Lett. 50, 4792-4795 (2009). 査読有

11. 宮本和範, 城始勇, 落合正仁. Facile

Generation of a Strained Cyclic Vinyl Cation by Thermal Solvolysis of Cyclopent-1-enyl- λ^3 -bromanes. Angew. Chem. Int. Ed. 48, 8931-8934 (2009). 査読有

〔学会発表〕(計 34 件)

1. 山下 泰生
活性反応種フェニルカチオンの新しい発生法
日本薬学会第 131 年会 2011 年 3 月 31 日静岡
2. 山根 真一
イミノブロマン(III)によるエーテル C-H 挿入反応
日本薬学会第 131 年会 2011 年 3 月 31 日静岡
3. モハメド マブブル ホク
Aziridination of Olefins with Sulfonamides and Diacetoxybromane(III)
日本薬学会第 131 年会 2011 年 3 月 31 日静岡
4. 高田 真也
イミノブロマン(III)によるアルデヒドのアミド化反応
日本薬学会第 131 年会 2011 年 3 月 31 日静岡
5. 岩崎 進
ビストリフリルカルベンとオレフィンの反応
日本薬学会第 131 年会 2011 年 3 月 31 日静岡
6. 齊藤 基道
超原子価イミノブロマンと芳香族化合物との反応
日本薬学会第 131 年会 2011 年 3 月 31 日静岡
7. 宮本 和範
超原子価シクロペンテニルブロマンの熱分解によるシクロペンテニルカチオンの生成
2010 臭素化学懇話会 2010 年 11 月 26 日山口
8. 齊藤 基道
高活性ヨードシルベンゼンによる芳香族化合物のパラ位選択的 direct フッ素化反応
第 13 回ヨウ素学会シンポジウム
2010 年 11 月 9 日千葉
9. 山根 真一
イミノブロマン(III)を用いたアミノ基のエーテル α 位 C-H 挿入反応
第 49 回日本薬学会中国四国支部大会
2010 年 11 月 6 日鳥取
10. モハメド マブブル ホク
Hypervalent Diacetoxybromane(III)-Mediated Aziridination of Olefins

with Amides
第 49 回日本薬学会中国四国支部大会
2010 年 11 月 6 日鳥取

11. 高田真也
超原子価イミノブロマンを活用するアルデヒドの直接アミド化反応
第 49 回日本薬学会中国四国支部大会
2010 年 11 月 6 日鳥取
12. 岩崎 進
プロモニウムイリドのオレフィン中での熱分解反応
第 49 回日本薬学会中国四国支部大会
2010 年 11 月 6 日鳥取
13. 宮本 和範
Facile Room Temperature Generation of a Strained Cyclopent-1-enyl Cation by Thermal Solvolysis of Cyclopent-1-enyl- λ^3 -bromanes
第 3 回ヨウ素国際シンポジウム
2010 年 6 月 5 日ボルドー
14. 大久保 琢爾
Vinyllic S_N2 Reaction of 2-Alkylvinyl- λ^3 -bromanes
第 3 回ヨウ素国際シンポジウム
2010 年 6 月 5 日ボルドー
15. 河野 由布子
イリドカルベノイドの脂肪族及び芳香族 C-H 挿入反応
日本薬学会第 130 年会
2010 年 3 月 29 日岡山
16. 山下 泰生
オルトトリメチルシリルフェニルカチオン
日本薬学会第 130 年会
2010 年 3 月 29 日岡山
17. 山根 真一
イミノブロマンを活用するエーテル α 位の直接アミノ化反応
日本薬学会第 130 年会
2010 年 3 月 29 日岡山
18. 長谷川 雄一
イミノブロマンによる芳香族化合物の C-H アミノ化反応
日本薬学会第 130 年会
2010 年 3 月 29 日岡山
19. 土井 龍輔
プロモニウムイリドを用いた一重項ビス(トリフリル)カルベンの熱的発生反応
日本薬学会第 130 年会

2010年3月29日岡山

20. 大久保 琢爾
低求核性アニオンによるビニルブロマンの
ビニル位 S_N2 反応
日本薬学会第 130 年会
2010年3月29日岡山

21. 宮本 和範
最後のビニルカチオン-シクロペンテニル
カチオン-の生成
第 6 回有機元素化学セミナー
2010年2月19日京都

22. 吉村 祥
Baeyer-Villiger 酸化の新戦略：脂肪族一級
アルデヒドの反応
第 36 回有機典型元素化学討論会
2009年12月11日鳥取

23. 宮本 和範
高反応性ヨードシルベンゼンモノマーを活
用する有機合成反応の開発
理学流動機構シンポジウム
2009年12月4日東京

24. 宮本 和範
高反応性ナイトレノイドイミノブロマンの
脂肪族 C-H アミノ基挿入反応
第 35 回反応と合成の進歩シンポジウム
2009年11月16日金沢

25. 宮本 和範
ヒドロキシヨーダン・クラウンエーテル錯体
の合成とその特性を活用した合成反応の開
発研究
第 48 回日本薬学会中国四国支部学術大会
2009年11月8日徳島

26. 河野 由布子
プロモニウムイリドを用いた熱的カルベン
C-H 挿入反応
第 48 回日本薬学会中国四国支部学術大会
2009年11月7日徳島

27. 酒井 祐太
有機触媒ヨードベンゼンを活用する Hofmann
転位反応
第 48 回日本薬学会中国四国支部学術大会
2009年11月7日徳島

28. 大久保 琢爾
超強酸の共役塩基によるオレフィン二分子
求核置換反応
第 48 回日本薬学会中国四国支部学術大会
2009年11月7日徳島

29. 酒井 祐太
ヨードベンゼンを触媒として使用する一級
アミドの Hofmann 転位反応
第 12 回ヨウ素学会シンポジウム
2009年10月29日千葉

30. 宮本 和範
有機触媒ヨードメシチレンを活用する炭素
-炭素二重結合の酸化的切断反応
第 2 回有機触媒シンポジウム
2009年9月25日京都

31. 内藤 将夫
イミノ-λ³-ブロマンを用いたスルフィド及
びスルホキシドへのトランスイミノ化反応
第 25 回若手研究者のための化学道場
2009年9月7日松山

32. 大久保 琢爾
超強酸の共役塩基を用いたビニル位 S_N2 反応
第 25 回若手研究者のための化学道場
2009年9月7日松山

33. 河野 由布子
プロモニウムイリドによる C-H 挿入反応
第 25 回若手研究者のための化学道場
2009年9月7日松山

6. 研究組織
(1) 研究代表者 宮本 和範
(MIYAMOTO KAZUNORI)
徳島大学・大学院ヘルスバイオサイエンス
研究部・助教
研究者番号：40403696