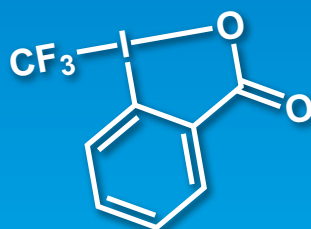
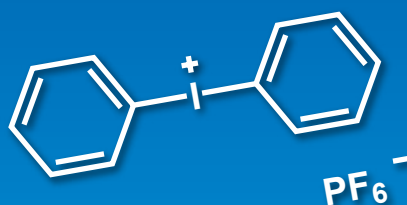
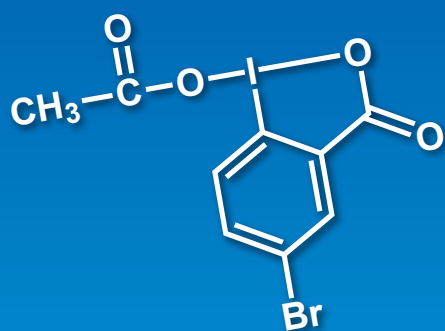


超原子価ヨウ素化合物

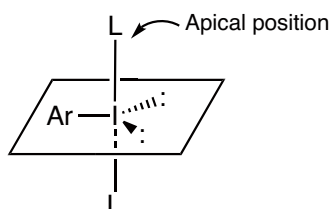
Hypervalent Iodine Compounds



超原子価ヨウ素化合物

日本は天然資源に恵まれず多くの原材料を輸入していますが、ヨウ素に関しては世界最大級の資源国です。しかしながら、その現状は付加価値の低い単体ヨウ素として生産、輸出し、そして、X線造影剤、写真用フィルム感光剤などの高付加価値ヨウ素製品に形を変え輸入されています。貴重なヨウ素資源が国内で有効に利用されていないこととなります。従って、ヨウ素の有効利用法や、用途開発、高付加価値有機ヨウ素化合物の開発などが非常に重要です。

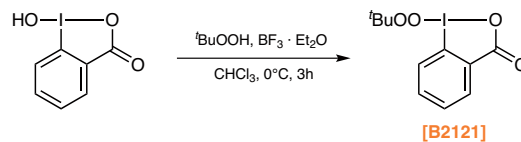
ところで、ヨウ素は原子番号53で、周期表では第5周期第VIIa族ハロゲン元素に属しています。ハロゲン元素の中で、サイズが大きく、分極しやすく、電気陰性度の小さなヨウ素は、その原子価を容易に拡張し、オクテット則を超える超原子価ヨウ素化合物を形成します。例えば、3配位置超原子価ヨウ素化合物は図のような10-I-3型化合物で、中心のヨウ素原子は2つの非共有電子対と1つのσ結合で平面を形成し、そして、電気陰性度の大きな配位子がその平面に直交するアピカル位で直線的な3中心4電子結合を形成しています。このアピカル位のI-L結合は通常の結合距離より長く、例えば、(ジアセトキシイオード)ベンゼン (PhI(OAc)₂, [I0333]) のI-O結合の距離は1とOの共有結合半径の和である1.99 Åより長く、2.15~2.16 Åとされています。



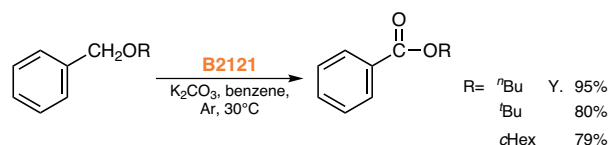
超原子価ヨウ素化合物の安定性、反応性は、アピカル位の超原子価結合の性質に大きく支配されています。アピカル位の超原子価結合は開裂しやすく、開裂に伴って不安定な10個の価電を持つ3価の超原子価ヨウ素原子が、より安定なオクテット構造の1価のヨウ素原子へと還元されます。このため、大きな脱離能と酸化能を示し、有用な反応試剤として有機合成に用いられています¹⁾。

● 酸化剤

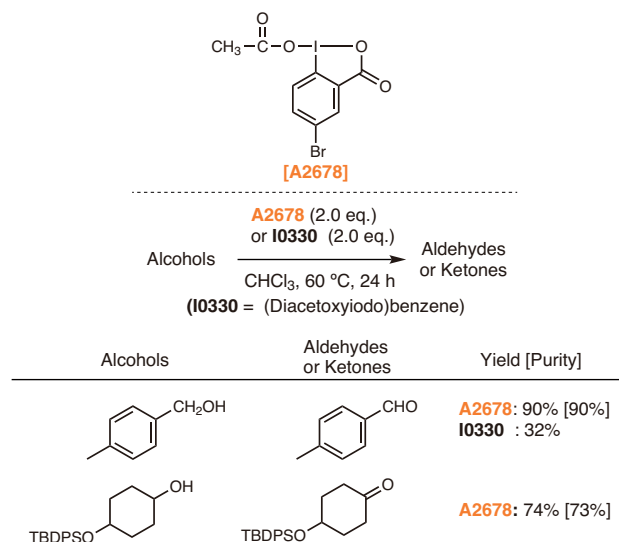
落合らはルイス酸の存在下、1-ヒドロキシ-1,2-ベンゾイオードキソール-3-オンに *tert*-ブチルヒドロペルオキシドを作用させ、超原子価ヨウ素上で配位子交換を行わせることにより、1-(*tert*-ブチルペルオキシ)-1,2-ベンゾイオードキソール-3-オン[B2121]を得ています。B2121は酸化作用を有する *tert*-ブチルペルオキシ基と3価のヨウ素を分子内に合わせ持つ特異的な構造の化合物です。落合らはB2121の酸化剤としての有用性を詳細に検討しています²⁾。



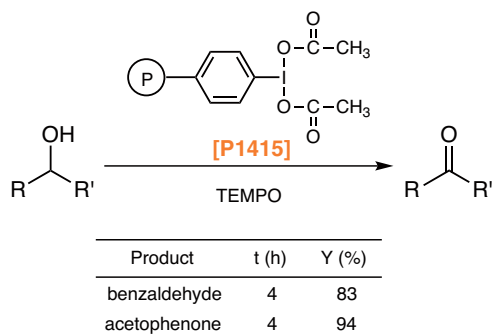
例えば、B2121はベンジリエーテルのベンジル位のメチレンを選択的に酸化し、安息香酸エステルを生成します。この反応は官能基選択性が高く、分子内にメトキシメチル基、シリル基、アセチル基、テトラヒドロピラニル基などが存在してもベンジル位を優先して酸化し、対応するエステルを与えます。一般的にベンジル基は水酸基の保護基として多用されています。一方、エステルは容易に加水分解されアルコールを生成します。従って、B2121はベンジル基の有用な酸化的脱保護剤であるといえます。アリル基もアルコールの保護基として利用されていますが、B2121はアリルエーテルからもアクリル酸エステルを選択的に得ることができます。この他にB2121はスルフィド、アミン、アミドの酸化にも応用され、多方面での利用が期待されます。



ABBX[A2678]は、東郷らにより開発された活性の高い3価ヨウ素化合物です³⁾。A2678を用いる一級および二級アルコールの酸化反応では、対応するアルデヒドやケトンが高収率で得られます。さらに、副生する5-ブロモ-2-イオード安息香酸は、抽出後水層を酸性にすることにより容易に回収できます。



最も代表的な3価の超原子価ヨウ素化合物の一つである(ジアセトキシヨード)ベンゼン [I0330] をポリマーに担持する試みも行われています。例えば、東郷らはポリスチレンにジアセトキシヨード基を担持させたポリ[4-(ジアセトキシヨード)スチレン] [P1415] を合成し、種々の酸化的官能基変換反応に利用しています⁴⁾。

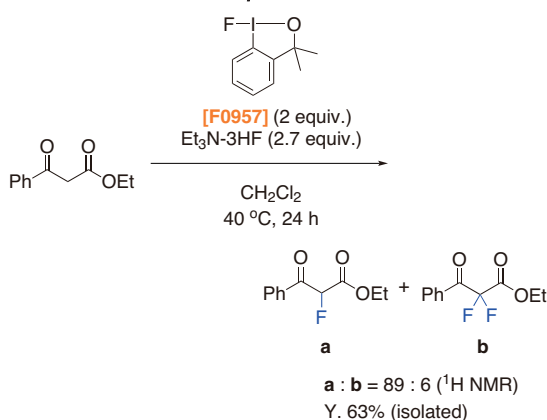


P1415はTEMPOの存在下、温和な条件で第1級アルコールをアルデヒドに、第2級アルコールをケトンに選択的に酸化できます。反応後、副生したポリ(4-ヨードスチレン)をろ過により回収し、過酢酸で再酸化することにより**P1415**を再生、再利用することが可能です。このため、**P1415**は環境調和型化学変換試剤として今後の利用が期待されています。

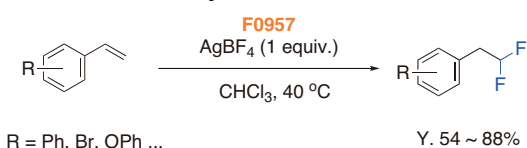
● フッ素化剤

1-フルオロ-3,3-ジメチル-1,2-ベンゾヨードキソール [F0957] は、Stuartらによって開発されたフッ素化剤です⁵⁾。**F0957**は空気や水に対して安定で、トリエチルアミン三ぶっ化水素酸塩の存在下、β-ケトエステルのα位を求電子的にモノフルオロ化することが報告されています。また、**F0957**の当量を増やし、60°Cで反応させるとジフルオロ化が進行します。一方Szabóらは、**F0957**を用いたスチレン誘導体のジフルオロ化を報告しています。この反応では、フェノニウムイオン中間体を経由してフッ素が導入されることが、重水素化実験により確認されています。

Monofluorination of β-ketoesters

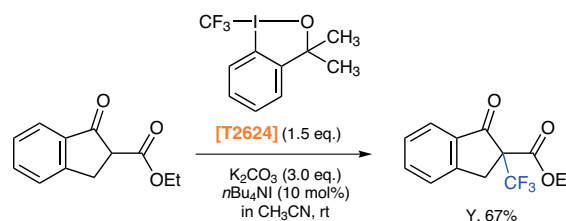


Difluorination of styrene derivatives



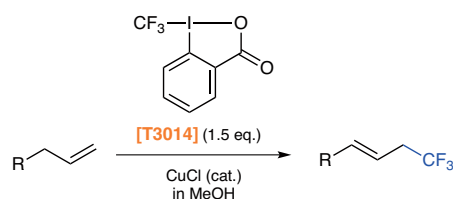
● トリフルオロメチル化剤

Togniらが開発したTogni試薬 [T2624] は、温和な条件下、β-ケトエステル、α-ニトロエステルのα-炭素にトリフルオロメチル基を導入することができます⁷⁾。また、チオール、一級ホスフィン、二級ホスフィンなどのヘテロ原子へもトリフルオロメチル基を導入することができ、応用範囲の広いトリフルオロメチル化剤です。



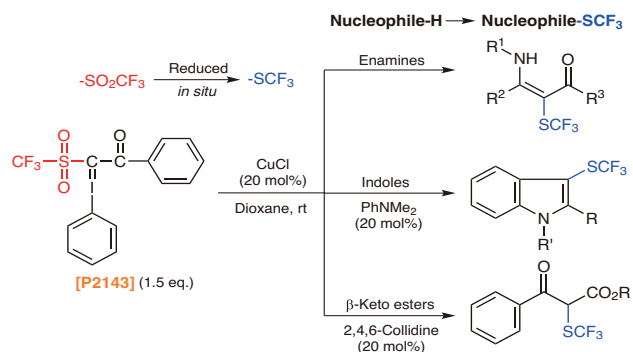
さらに、Togni試薬II [T3014] もTogniらによって開発された求電子的トリフルオロメチル化試薬で、前述のTogni試薬と同様に、種々の基質にトリフルオロメチル基を導入することができます⁸⁾。特に**T3014**をオレフィン類との反応に用いた場合には、アリル位にトリフルオロメチル基が導入された化合物を与えることが報告されています。

※**T3014**は爆発性低減のため、セライト(珪藻土)を含めています。



● トリフルオロメチルチオ化剤

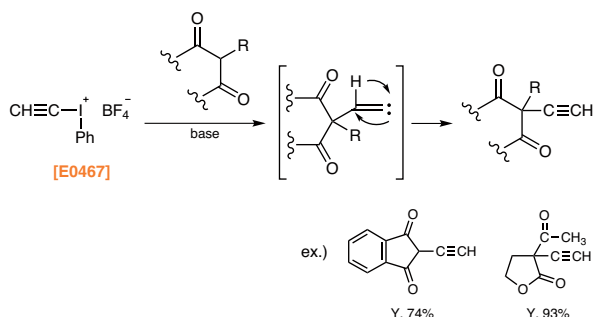
柴田らは、柴田試薬II [P2143] を求電子的トリフルオロメチルチオ化試薬として用いる新規合成法を報告しています⁹⁾。**P2143**は求電的に働き、種々の求核試薬との反応によりトリフルオロメチルチオ基が導入されます。本反応は、アミン存在下で銅(I)触媒によるカルベンが仲介する系内還元反応により、トリフルオロメタンスルホニル基からトリフルオロメチルチオ(CF₃S-)活性種が発生することで進行すると推定されています。この反応で得られるトリフルオロメチルチオ化合物は医薬・農業分野で注目されています。



● エチル化剤

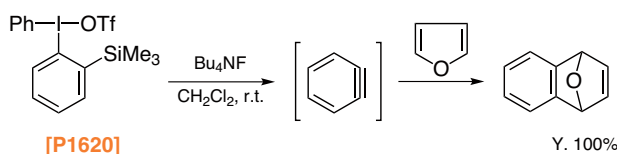
落合らはアルキニルシランとヨードソベンゼンをBF₃の存在下で反応させ、アルキニルヨードニウムテトラフルオロボラート[E0467]を合成し、求電子のエチル化剤としての有用性を報告しています¹⁰⁾。

E0467はエノラートと反応し、反応中間体としてアルキリデンカルベンを生じ、次いでα位水素の1,2-転位によりエチル化体を生成します。この反応は室温下で進行し、高収率でエチル化体を得ることができます。求電子のエチル化剤としてはエチニル(トリメチル)スタンタンと四酢酸鉛から反応系内で調製する三酢酸エチニル鉛が利用されています。しかしながら、重金属を使用することや反応条件を厳密に制御する必要があるため、これに替わるエチル化剤が求められています。E0467を用いる方法は毒性の高い重金属を使用しないことや、温和な条件下で反応が進行することから多方面で注目されています。



● アライン前駆体

北村らはTMS-フェニルヨードニウム化合物[P1620]を用いる温和なベンザイン発生法を報告しています¹¹⁾。それによれば、P1620をTBAFで処理することにより、効率的にベンザインを発生させることができます。P1620はベンザインを生成させるために高温条件や強塩基処理を必要としない優れたベンザイン前駆体です。

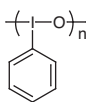


文 献

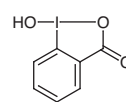
- 1) A. Varvoglis, *Synthesis* **1984**, 709; P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1123; V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2523.
- 2) M. Ochiai, T. Ito, H. Takahashi, A. Nakanishi, M. Toyonari, T. Sueda, S. Goto, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7716; M. Ochiai, A. Nakanishi, T. Ito, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4253; M. Ochiai, D. Kajishima, T. Sueda, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5541; T. Sueda, S. Fukuda, M. Ochiai, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2387; M. Ochiai, T. Sueda, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3557.
- 3) M. Iinuma, K. Moriyama, H. Togo, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 772.
- 4) H. Togo, S. Abe, G. Nogami, M. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 2351; 東郷秀雄, 櫻谷憲司, *化学と工業* **2002**, 55, 1018; H. Togo, K. Sakuratani, *Synlett* **2002**, 1966; 東京化成工業(株), 特開2003-113131.
- 5) G. C. Geary, E. G. Hope, K. Singh, A. M. Stuart, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9263; N. O. Ilchenko, B. O. A. Tasch, K. J. Szabó, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12897.
- 7) P. Eisenberger, S. Gischig, A. Togni, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2579; I. Kieltsch, P. Eisenberger, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 754; P. Eisenberger, I. Kieltsch, N. Armanino, A. Togni, *Chem. Commun.* **2008**, 1575.
- 8) P. Eisenberger, S. Gischig, A. Togni, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2579; X. Wang, Y. Ye, S. Zhang, J. Feng, Y. Xu, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16410.
- 9) Y.-D. Yang, A. Azuma, E. Tokunaga, M. Yamasaki, M. Shiro, N. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8782.
- 10) M. Ochiai, T. Ito, Y. Takaoka, Y. Masaki, M. Kunishima, S. Tani, Y. Nagao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 118; 落合正仁, TCI メール, **1999**, number 104, 2.
- 11) T. Kitamura, M. Yamane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 983; T. Kitamura, M. Yamane, K. Inoue, M. Todaka, N. Fukatsu, Z. Meng, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11674; T. Kitamura, M. Todaka, Y. Fujiwara, *Org. Synth.* **2002**, 78, 104.

酸化剤

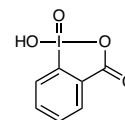
I0072 5g 25g

Iodosobenzene
CAS RN: 536-80-1

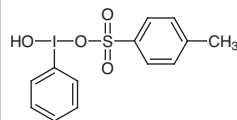
I0073 1g 10g

IBA
CAS RN: 304-91-6

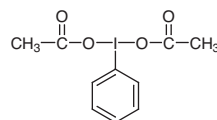
I0791 5g 25g

IBX
CAS RN: 61717-82-6

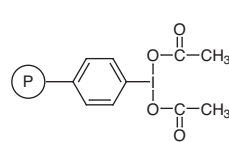
P1015 5g 25g

Koser Reagent
CAS RN: 27126-76-7

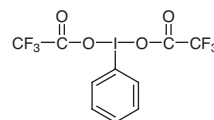
I0330 10g 25g 250g

PIDA
CAS RN: 3240-34-4

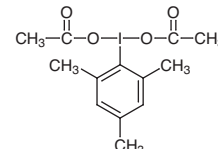
P1415 1g 5g

PSDIB
CAS RN: 36290-94-5

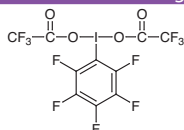
B1175 5g 25g 100g

PIFA
CAS RN: 2712-78-9

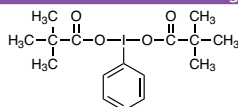
I0479 5g 25g

Iodomesitylene Diacetate
CAS RN: 33035-41-5

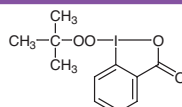
B1616 1g 5g

[Bis(trifluoroacetoxy)iodo]pentafluorobenzene
CAS RN: 14353-88-9

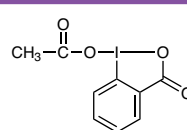
B5405 5g

[Bis(tert-butylcarboxyloxy)iodo]benzene
CAS RN: 57357-20-7

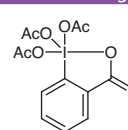
B2121 1g

1-(tert-Butylperoxy)-1,2-benziodoxol-3(1H)-one
CAS RN: 142260-70-6

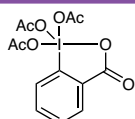
A2678 1g

ABBX
CAS RN: 1580548-81-7

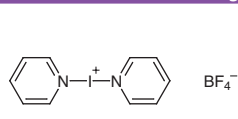
D2045 1g 5g 25g

Dess-Martin Periodinane
CAS RN: 87413-09-0

D4477 25mL 250mL

Dess-Martin Periodinane
(8-12% in Dichloromethane)
CAS RN: 87413-09-0

B2539 1g

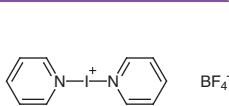
Barluenga's Reagent
CAS RN: 15656-28-7

P0077 25g

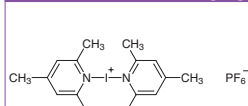
Trisodium Paraperiodate
CAS RN: 13940-38-0

ヨウ素化剤

B2539 1g

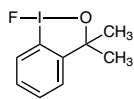
Barluenga's Reagent
CAS RN: 15656-28-7

B2359 1g 5g

Bis(2,4,6-trimethylpyridine)iodonium Hexafluorophosphate
CAS RN: 113119-46-3

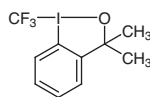
フッ素化剤

F0957 1g

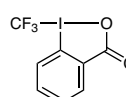
1-Fluoro-3,3-dimethyl-1,2-benziodoxole
CAS RN: 1391728-13-4

トリフルオロメチル化剤

T2624 1g 5g

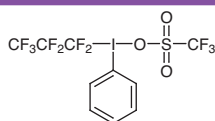
Togni Reagent
CAS RN: 887144-97-0

T3014 1g 5g

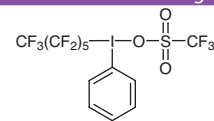
Togni Reagent II
CAS RN: 887144-94-7

ペルフルオロアルキル化剤

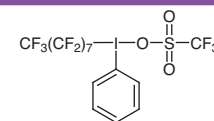
P1082 1g

(Perfluoropropyl)phenyliodonium Trifluoromethanesulfonate
CAS RN: 77758-79-3

P1080 1g 5g

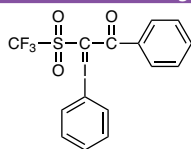
(Perfluorohexyl)phenyliodonium Trifluoromethanesulfonate
CAS RN: 77758-84-0

P1081 1g

(Perfluoro-n-octyl)phenyliodonium Trifluoromethanesulfonate
CAS RN: 77758-89-5

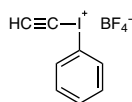
トリフルオロ
メチルチオ化剤

P2143 1g 5g

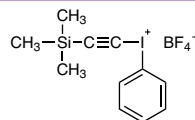
Shibata Reagent II
CAS RN: 1443036-49-4

エチニル化剤

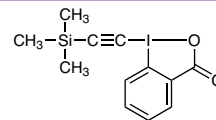
E0467 1g

Ethynyl(phenyl)iodonium
Tetrafluoroborate
CAS RN: 127783-34-0

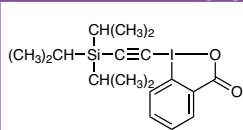
P1239 1g

Trimethylsilylethynyl(phenyl)-
iodonium Tetrafluoroborate
CAS RN: 127783-36-2

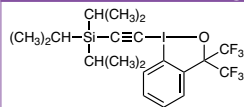
T3272 1g 5g

TMS-EBX
CAS RN: 181934-29-2

T3039 200mg 1g

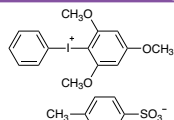
TIPS-EBX
CAS RN: 181934-30-5

T3590 200mg

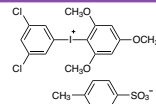
1-[2-(Triisopropylsilyl)ethynyl]-
3,3-bis(trifluoromethyl)-
1,2-benziodoxole
CAS RN: 181934-34-9

アリール化剤

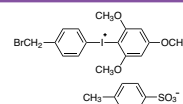
P2412 200mg 1g

Phenyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)-
iodonium p-Toluenesulfonate
CAS RN: 936326-60-2

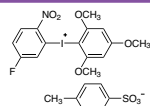
D5145 200mg 1g

(3,5-Dichlorophenyl)-
(2,4,6-trimethoxyphenyl)-
iodonium p-Toluenesulfonate
CAS RN: 1868173-25-4

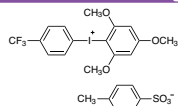
B5269 200mg

[4-(Bromomethyl)phenyl]-
(2,4,6-trimethoxyphenyl)-
iodonium p-Toluenesulfonate
CAS RN: 1453864-75-9

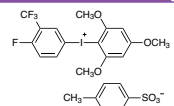
F1110 200mg

(5-Fluoro-2-nitrophenyl)-
(2,4,6-trimethoxyphenyl)-
iodonium p-Toluenesulfonate
CAS RN: 1868173-33-4

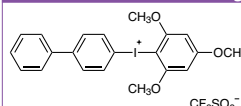
T3622 200mg 1g

[(4-Trifluoromethyl)phenyl]-
(2,4,6-trimethoxyphenyl)-
iodonium Tosylate
CAS RN: 1868173-15-2

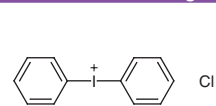
F1111 200mg 1g

[4-Fluoro-3-(trifluoromethyl)-
phenyl]-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-
iodonium p-Toluenesulfonate
CAS RN: 1868173-29-8

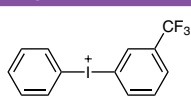
B5573 200mg

4-Biphenyl(2,4,6-
trimethoxyphenyl)-
iodonium Triflate
CAS RN: 1868173-47-0

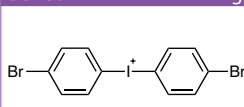
D2356 5g 25g

Diphenyliodonium
Chloride
CAS RN: 1483-72-3

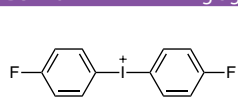
P2413 1g

Phenyl[3-
(trifluoromethyl)phenyl]-
iodonium Triflate
CAS RN: 905718-46-9

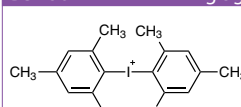
B5259 1g

Bis(4-bromophenyl)-
iodonium Triflate
CAS RN: 139139-81-4

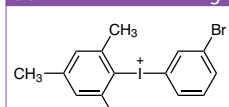
B5276 1g 5g

Bis(4-fluorophenyl)-
iodonium Triflate
CAS RN: 732306-64-8

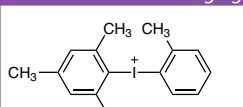
B5260 1g 5g

Dimesityliodonium
Triflate
CAS RN: 139139-80-3

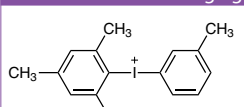
B5277 1g 5g

(3-Bromophenyl)(mesityl)-
iodonium Triflate
CAS RN: 1203709-76-5

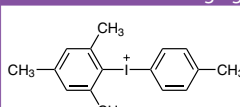
M2907 1g 5g

Mesityl(o-tolyl)iodonium
Triflate
CAS RN: 210823-54-4

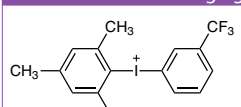
M2908 1g 5g

Mesityl(m-tolyl)iodonium
Triflate
CAS RN: 197245-87-7

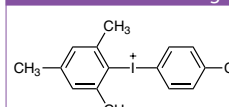
M2909 1g 5g

Mesityl(p-tolyl)iodonium
Triflate
CAS RN: 1204518-02-4

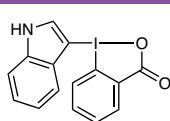
T3445 1g 5g

Mesityl[3-
(trifluoromethyl)phenyl]-
iodonium Triflate
CAS RN: 1204518-08-0

T3446 1g 5g

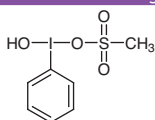
Mesityl[4-
(trifluoromethyl)phenyl]-
iodonium Triflate
CAS RN: 1232133-62-8

I1126 250mg

N-H-IndoleBX
CAS RN: 2130906-05-5

メシルオキシ化剤

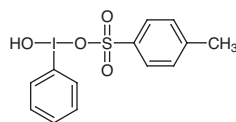
P1298 5g 25g



[Hydroxy(mesyloxy)iodo]-
benzene
CAS RN: 105551-42-6

トシルオキシ化剤

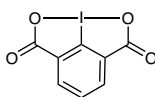
P1015 5g 25g



Koser Reagent
CAS RN: 27126-76-7

縮合剤

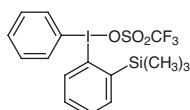
I0865 1g



Iodosodilactone
CAS RN: 2902-68-3

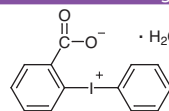
アライン前駆体

P1620 1g 5g



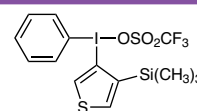
Phenyl[2-(trimethylsilyl)-
phenyl]iodonium Triflate
CAS RN: 164594-13-2

D2503 5g 25g



Diphenyliodonium-
2-carboxylate
Monohydrate
CAS RN: 96195-89-0

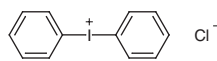
P2097 200mg



Phenyl[4-(trimethylsilyl)-
3-thienyl]iodonium
Triflate
CAS RN: 175224-35-8

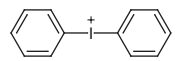
光カチオン重合開始剤

D2356 5g 25g



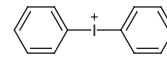
Diphenyliodonium
Chloride
CAS RN: 1483-72-3

D2372 5g



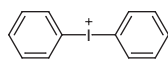
Diphenyliodonium
Bromide
CAS RN: 1483-73-4

D2357 5g 25g



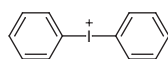
Diphenyliodonium
Nitrate
CAS RN: 722-56-5

D2253 1g 5g 25g



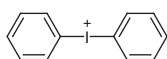
Diphenyliodonium
Trifluoromethanesulfonate
CAS RN: 66003-76-7

D2243 1g 5g



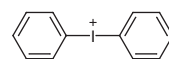
Diphenyliodonium
Perchlorate
CAS RN: 75007-13-5

D2238 1g 5g 25g



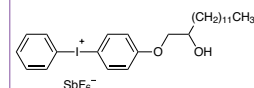
Diphenyliodonium
Hexafluorophosphate
CAS RN: 58109-40-3

D2248 1g



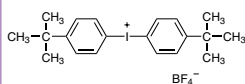
Diphenyliodonium
Hexafluoroarsenate
CAS RN: 62613-15-4

H1683 5g



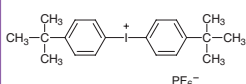
[4-[(2-Hydroxytetradecyl)-
oxy]phenyl]phenyliodonium
Hexafluoroantimonate
CAS RN: 139301-16-9

B5661 1g 5g



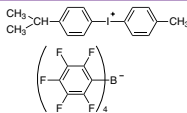
Bis(4-*tert*-butylphenyl)-
iodonium Tetrafluoroborate
CAS RN: 62051-09-6

B2380 1g 5g



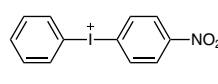
Bis(4-*tert*-butylphenyl)-
iodonium Hexafluorophosphate
CAS RN: 61358-25-6

I0591 5g 25g



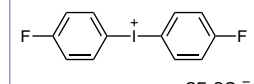
p-Cumenyl(*p*-tolyl)iodonium
Tetrakis(pentafluorophenyl)-
borate
CAS RN: 178233-72-2

N1066 1g 5g



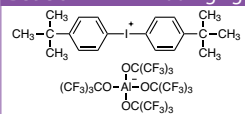
(4-Nitrophenyl)(phenyl)-
iodonium Triflate
CAS RN: 905718-45-8

B5276 1g 5g



Bis(4-fluorophenyl)-
iodonium Triflate
CAS RN: 732306-64-8

B5956 100mg 1g



Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-
iodonium Tetra(perfluoro-
tert-butoxy)aluminate
CAS RN: 2350272-68-1

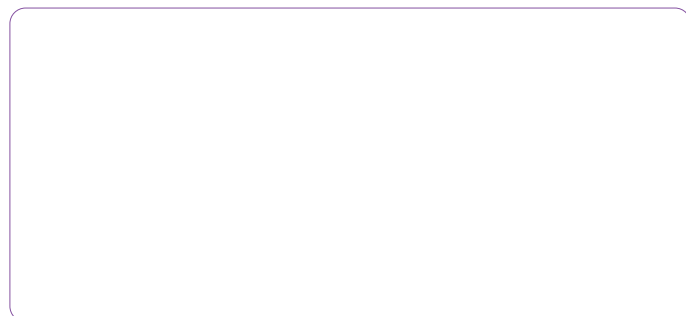


東京化成工業株式会社

■本社営業部 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町 4-10-1
Tel: 03-3668-0489 Fax: 03-3668-0520
E-mail: Sales-JP@TCIchemicals.com

■大阪営業部 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜 1-1-21 第2中井ビル1階
Tel: 06-6228-1155 Fax: 06-6228-1158
E-mail: osala-s@TCIchemicals.com

□化成品部 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町 4-10-1
Tel: 03-5651-5171 Fax: 03-5640-8021
E-mail: finechemicals@TCIchemicals.com



本パンフレットに掲載の製品について、やむを得ず品目の削除や掲載内容の変更を予告なく行う場合があります。
本パンフレットの内容の一部または全部を無断で転載あるいは複製することをご遠慮ください。