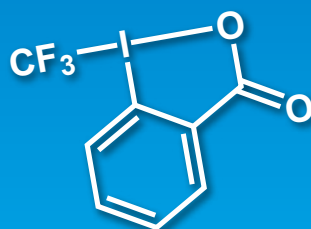
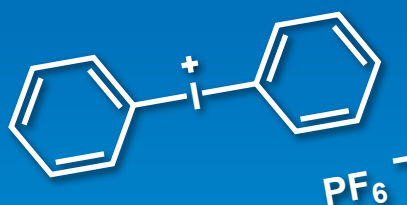
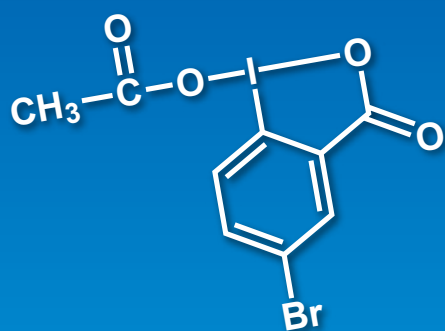


超原子価ヨウ素化合物

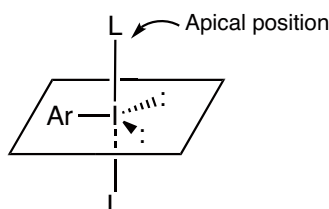
Hypervalent Iodine Compounds



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。

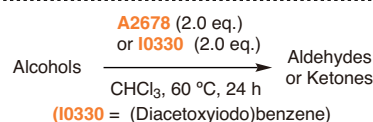
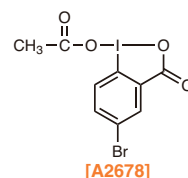
ところで、ヨウ素は原子番号53で、周期表では第5周期第VIIa族ハロゲン元素に属しています。ハロゲン元素の中で、サイズが大きく、分極しやすく、電気陰性度の小さなヨウ素は、その原子価を容易に拡張し、オクテット則を超える超原子価ヨウ素化合物を形成します。例えば、3配位置超原子価ヨウ素化合物は図のような10-*I*-3型化合物で、中心のヨウ素原子は2つの非共有電子対と1つの σ 結合で平面を形成し、そして、電気陰性度の大きな配位子がその平面に直交するアピカル位で直線的な3中心4電子結合を形成しています。このアピカル位のI-L結合は通常の結合距離より長く、例えば、(ジアセトキシヨード)ベンゼン(PhI(OAc)₂、**[I0333]**)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



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⁾。

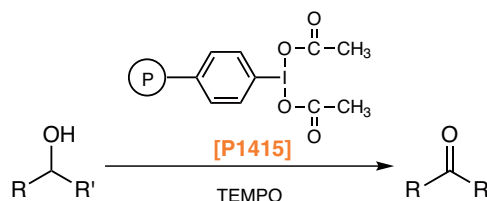
● 酸化剤

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²⁾。**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romo-2-ヨード安息香酸は、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。



Alcohols	Aldehydes or Ketones	Yield [Purity]
		A2678 : 90% [90%] I0330 : 32%
		A2678 : 74% [73%]

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³⁾。



Product	t (h)	Y (%)
benzaldehyde	4	83
acetophenone	4	94

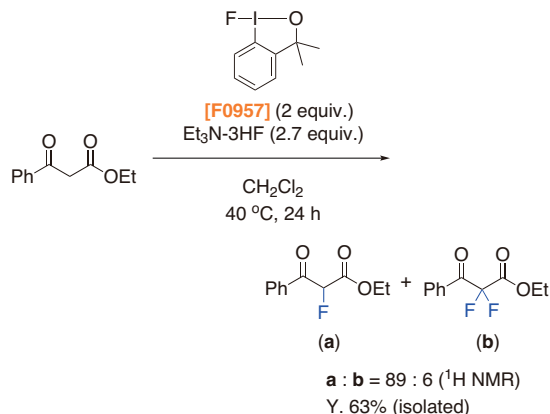
P1415はTEMPOの存在下、温和な条件で第1級アルコールをアルデヒドに、第2級アルコールをケトンに選択的に酸化できます。反応後、副生したポリ(4-ヨードスチレン)をろ過により回収し、過酢酸で再酸化することにより**P1415**を再生、再利用することが可能です。このため、**P1415**は環境調和型化学変換試剤として今後の利用が期待されています。

● フッ素化剤

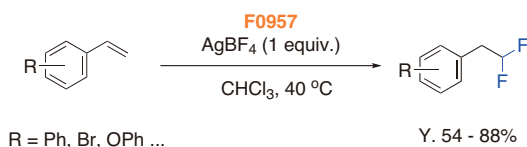
1-フルオロ-3,3-ジメチル-1,2-ベンゾヨードキソール**[F0957]**は、Stuartらによって開発されたフッ素化剤です⁴⁾。**F0957**は空気や水に対して安定で、トリエチルアミン三ふっ化水素酸塩の存在下、 β -ケトエステルの α 位を求電子的にモノフルオロ化する

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經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

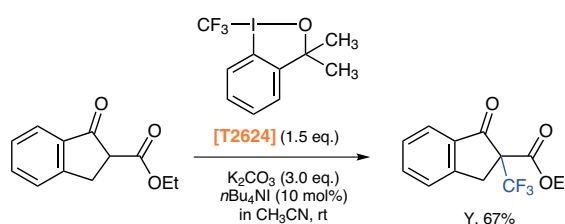


Difluorination of styrene derivatives



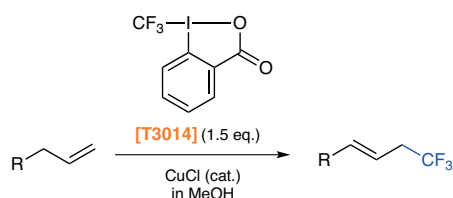
● トリフルオロメチル化剤

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⁵⁾。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⁶⁾。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。

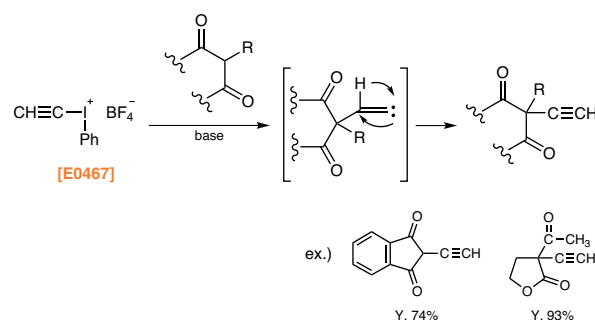
※**T3014**は爆発性低減のため、セライト（珪藻土）を含めています。



● エチニル化剤

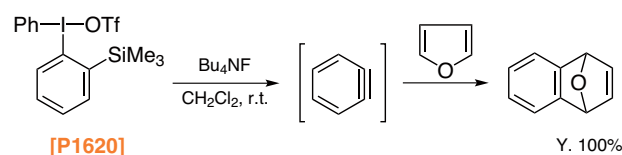
落合らはアルキニルシランとヨードソベンゼンをBF₃の存在下で反応させ、アルキニルヨードニウムテトラフルオロボラート**[E0467]**を合成し、求電子的エチニル化剤としての有用性を報告しています⁷⁾。

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-転位によりエチニル化体を生成します。この反応は室温下で進行し、高収率でエチニル化体を得ることができます。求電子的エチニル化剤としてはエチニル(トリメチル)スタナ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、これに替わるエチニ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⁸⁾。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

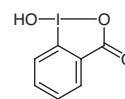
- 1) A. Varvoglis, *Synthesis* **1984**, 709; P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123; V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2523.
- 2) M. Iinuma, K. Moriyama, H. Togo, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 772.
- 3) H. Togo, S. Abe, G. Nogami, M. Yokoyama, *Bull. 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.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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, *TCl ヌール*, **1999**, number 104, 2.
- 8) 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

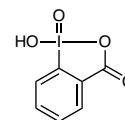
I0072 5g 25g

Iodosobenzene
CAS RN: 536-80-1

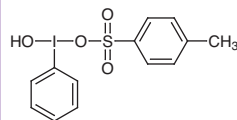
I0073 1g 10g

IBA
CAS RN: 304-91-6

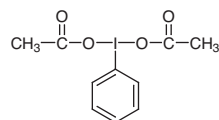
I0791 5g 25g

IBX
CAS RN: 61717-82-6

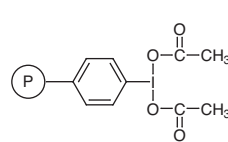
P1015 5g 25g

Koser Reagent
CAS RN: 27126-76-7

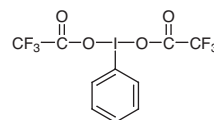
I0330 10g 25g 250g

PIDA
CAS RN: 3240-34-4

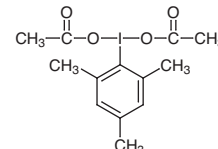
P1415 1g 5g

PSDIB
CAS RN: 36290-94-5

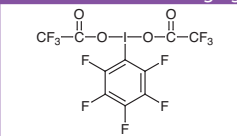
B1175 5g 25g 100g

PIFA
CAS RN: 2712-78-9

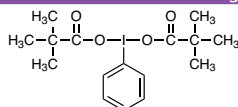
I0479 5g 25g

Iodomesitylene Diacetate
CAS RN: 33035-41-5

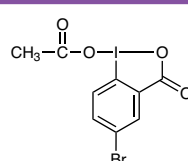
B1616 1g 5g

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

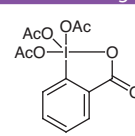
B5405 5g

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

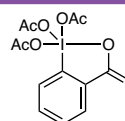
A2678 1g

ABBX
CAS RN: 1580548-81-7

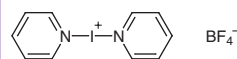
D2045 1g 5g 25g

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

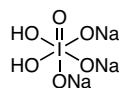
D4477 25mL 250mL

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

B2539 1g

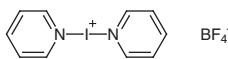
Barluenga's Reagent
CAS RN: 15656-28-7

P0077 25g

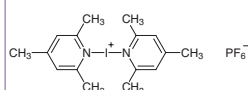
Trisodium Paraperiodate
CAS RN: 13940-38-0

ヨウ素化剤

B2539 1g

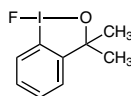
Barluenga's Reagent
CAS RN: 15656-28-7

B2359 1g 5g

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

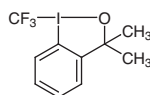
フッ素化剤

F0957 1g

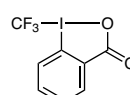
1-Fluoro-3,3-dimethyl-
1,2-benziodoxole
CAS RN: 1391728-13-4

トリフルオロメチル化剤

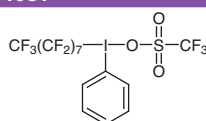
T2624 1g 5g

Togni Reagent
CAS RN: 887144-97-0

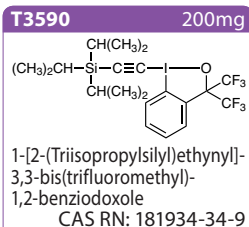
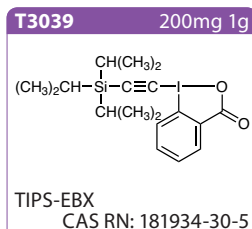
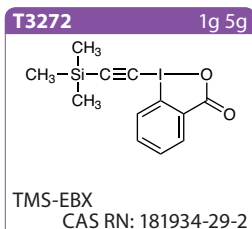
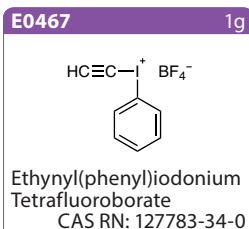
T3014 1g 5g

Togni Reagent II
CAS RN: 887144-94-7ペルフルオロ
アルキル化剤

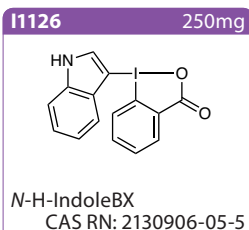
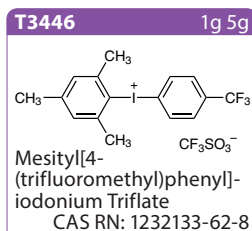
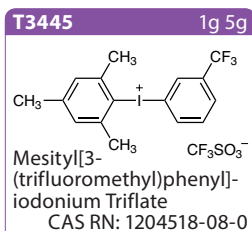
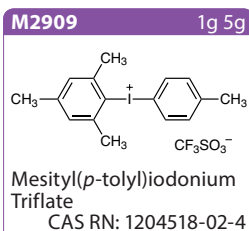
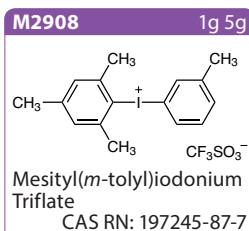
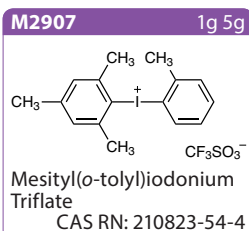
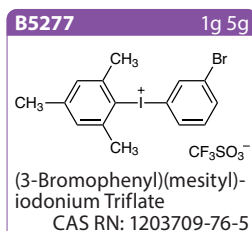
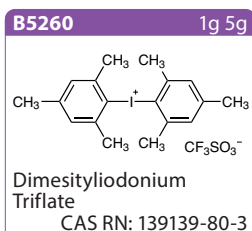
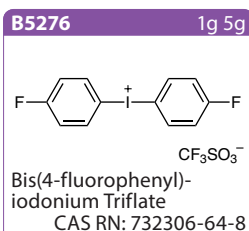
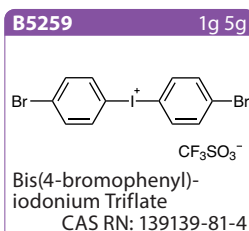
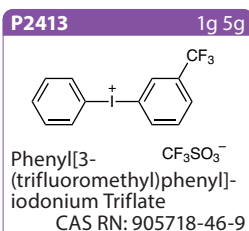
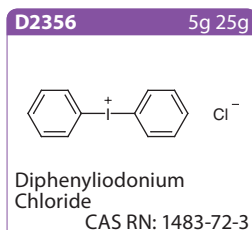
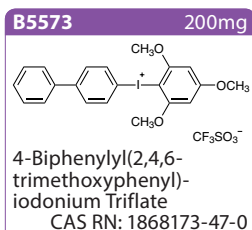
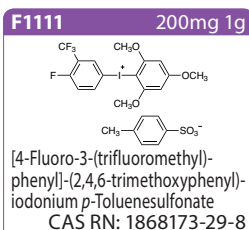
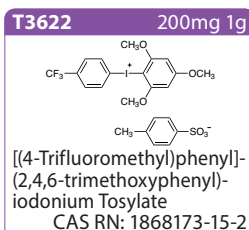
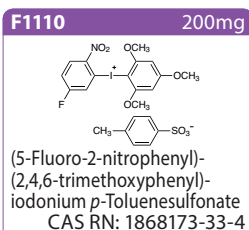
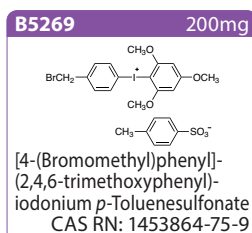
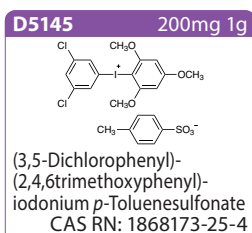
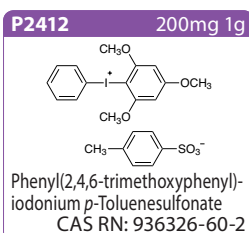
P1081 1g

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

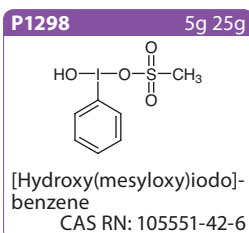
エチニル化剤



アリール化剤

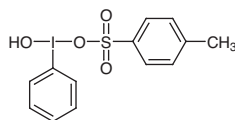


メシルオキシ化剤



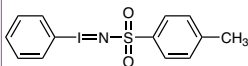
トシルオキシ化剤

P1015 5g 25g

Koser Reagent
CAS RN: 27126-76-7

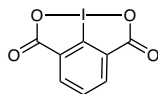
トシルイミノ化剤

T3967 1g

PhINTs
CAS RN: 55962-05-5

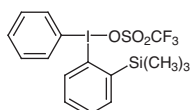
縮合剤

I0865 1g

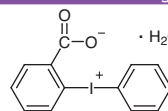
Iodosodilactone
CAS RN: 2902-68-3

アライン前駆体

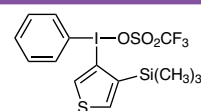
P1620 1g 5g

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

D2503 5g 25g

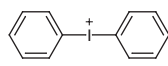
Diphenyliodonium-
2-carboxylate
Monohydrate
CAS RN: 96195-89-0

P2097 200mg

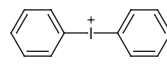
Phenyl[4-(trimethylsilyl)-
3-thienyl]iodonium
Triflate
CAS RN: 175224-35-8

光カチオン重合開始剤

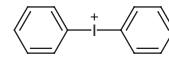
D2356 5g 25g

Diphenyliodonium
Chloride
CAS RN: 1483-72-3

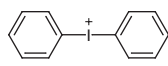
D2372 5g

Diphenyliodonium
Bromide
CAS RN: 1483-73-4

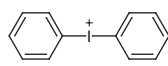
D2357 5g 25g

Diphenyliodonium
Nitrate
CAS RN: 722-56-5

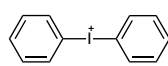
D2253 1g 5g 25g

Diphenyliodonium
Trifluoromethanesulfonate
CAS RN: 66003-76-7

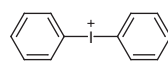
D2243 1g 5g

Diphenyliodonium
Perchlorate
CAS RN: 75007-13-5

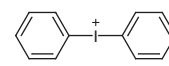
D5118 1g 5g

Diphenyliodonium
Tetrafluoroborate
CAS RN: 313-39-3

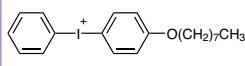
D2238 1g 5g 25g

Diphenyliodonium
Hexafluorophosphate
CAS RN: 58109-40-3

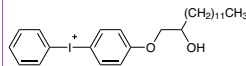
D2248 1g

Diphenyliodonium
Hexafluoroarsenate
CAS RN: 62613-15-4

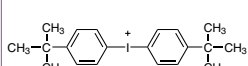
O0589 1g 5g

[4-(Octyloxy)phenyl]-
phenyliodonium
Hexafluoroantimonate
CAS RN: 61358-25-6

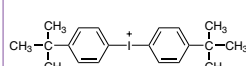
H1683 5g 25g

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

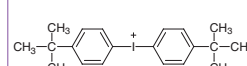
B6355 5g

Bis(4-*tert*-butylphenyl)-
iodonium Chloride
CAS RN: 5421-53-4

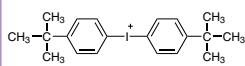
B5661 1g 5g

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

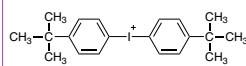
B2380 1g 5g

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

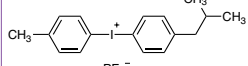
B6347 5g 25g

Bis(4-*tert*-butylphenyl)-
iodonium
Hexafluoroantimonate
CAS RN: 61358-23-4

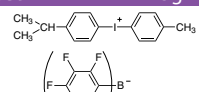
B6071 1g 5g

Bis(4-*tert*-butylphenyl)-
iodonium Nonaflate
CAS RN: 194999-85-4

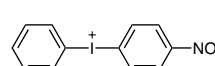
M3379 5g 25g

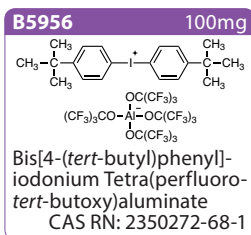
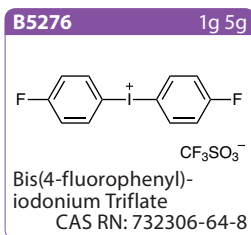
(4-Isobutylphenyl)(*p*-tolyl)-
iodonium Hexafluorophosphate
(ca. 70% in Propylene Carbonate)
CAS RN: 344562-80-7

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



東京化成工業株式会社

試薬製品について

■本社営業部 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町 16-12 T-PLUS 日本橋小伝馬町8階
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: osaka-s@TCIchemicals.com

スケールアップ、受託サービス(合成・開発・製造)について

□化成品営業部 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町 16-12 T-PLUS 日本橋小伝馬町8階
Tel: 03-5651-5171 Fax: 03-5640-8021 E-mail: finechemicals@TCIchemicals.com

弊社製品取扱店

本誌掲載の化学品は試験・研究用에만使用するものです。化学知識のある専門家以外の方のご使用はお避けください。品目や製品情報等、掲載内容の変更を予告なく行う場合があります。内容の一部または全部の無断転載・複製はご遠慮ください。