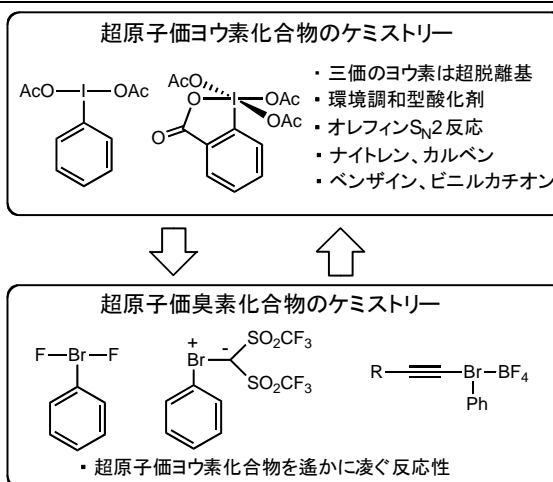


| | |
|----------|------|
| ディビジョン番号 | 6 |
| ディビジョン名 | 有機化学 |

| | |
|-----|---------------|
| 大項目 | 9. 有機典型元素化学 |
| 中項目 | 9-6. 17 族元素化学 |
| 小項目 | 9-6-3. Br, I |

概要（200字以内）

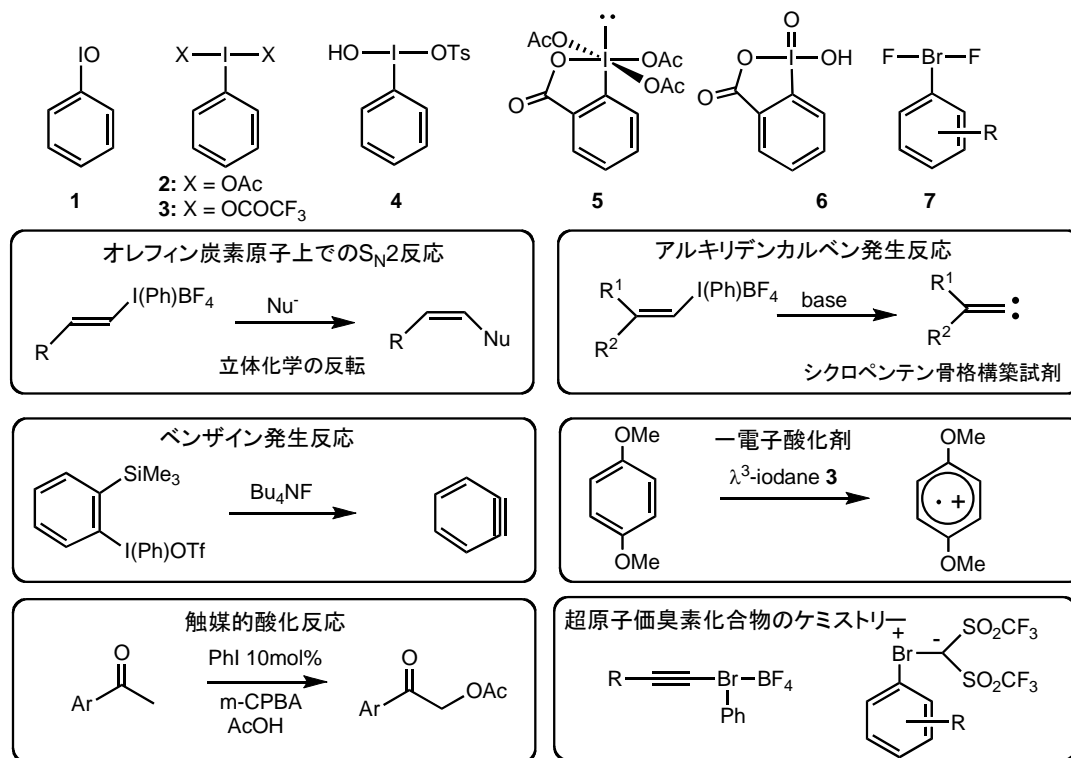
三価や五価の超原子価ヨウ素化合物のケミストリーには百年以上の歴史があるが、現在も新現象・新反応が続々と発見されつつある。環境に調和する選択的酸化剤として、ナイトレン、カルベン、ベンザイン、ビニルカチオン等反応活性種の前駆体として活用されている。一方、超原子価臭素化合物のケミストリーは最近展開され始め、その反応性は超原子価ヨウ素反応剤を遙かに凌ぐことが分かりつつある。今後は、両者が互いに影響しつつ発展し、超原子価ハロゲンについての理解が深まるであろう。



現状と最前線

ヨウ素：ヨウ素は生体に必須の微量元素であり、人の生命活動の維持に深く関わっている。わが国は世界を代表するヨウ素生産国であるため、ヨウ素の有効活用法を開拓することが産業界から強く求められているが、以下に示す先導的研究の多くが日本人研究者によるものである。ヨウ素は毒性をほとんど示さないため、三価や五価の超原子価有機ヨウ素化合物1-6が環境に調和する酸化剤として多用されている。特に、活性メチレン基、2重結合や3重結合、アルコール性およびフェノール性水酸基、硫黄やアミノ化合物などの酸化に有効である。超脱離基と呼ばれる三価のヨウ素置換基の極めて高い脱離能のため、ビニルヨードンを用いると従来は不可能であると考えられていたビニル位 S_N2 反応が進行するようになる。緩和な条件下で進行する α 脱離によるアルキリデンカルベン発生反応（シクロペンテン骨格の構築）や優れたベンザイン発生試剤として機能するオルトシリルヨードンの β 脱離反応では、この三価ヨウ素置換基の高い脱離能が反応の推進力となっている。同じ理由でイミノヨードンはナイトレン前駆体として、ヨードニウムイリドはカルベンの発生剤として活用されている。三価の超原子価有機ヨウ素3は一電子酸化剤としても機能する。つい最近、ヨードベンゼンを触媒とするケトンの α 位酸化反応やフェノール類の酸化的環化反応が開発された。超原子価ヨウ素にクラウンエーテルが配位した超分子錯体も合成されている。また、ヨウ素が中心元素となる超原子価結合の安定性が調べられ、トランス影響が重要な因子となることが分かりつつある。

臭素：超原子価臭素化合物のケミストリーが最近展開され始め、その反応性は超原子価ヨウ素反応剤を遙かに凌ぐことが分かりつつある。ブロマン7を用いてアルキニルブロマンやブロモニウムイリドが初めて合成された。アルキニルブロマンは極めて優れた Michael 受容体として機能する。



1) Varvoglis, A. *The Organic Chemistry of Polycordinated Iodine*; VCH: New York, 1992. 2) Koser, G. F. In *The Chemistry of Functional Groups*, Supplement D; Patai S., Rappoport. Z., Eds.; Wiley: New York, 1983; Chapter 18. 3) Wirth, T., Ed. *Hypervalent Iodine Chemistry*; Topics in Current Chemistry; Springer: Berlin, 2003; Vol. 224. 4) Ochiai, M. *Chem. Record* **2007**, 7, 12. 5) Ochiai, M. In *Chemistry of Hypervalent Compounds*; Akiba, K., Ed.; Wiley-VCH: New York, 1999; p 359.

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) ヨードベンゼン触媒による酸化反応では、量論的酸化剤として m-CPBA や Oxone が使用されているが、より安価な過酸化水素等を末端酸化剤とする実用性の高い触媒的酸化反応の開発
- 2) 三価の超原子価有機ヨウ素化合物を活用する効率良い不斉酸化反応の開発
- 3) 一価のブロモアレーンを三価の超原子価臭素化合物に酸化する反応の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 酸素によるヨードアレーンの超原子価ヨウ素化合物への酸化反応の開発
- 2) 安定な、市販品として利用可能な三価の超原子価臭素酸化剤の開発

キーワード

ヨウ素、臭素、超原子価、触媒的酸化反応、求核的置換反応

(執筆：落合正仁)