



Title	Development of Novel Synthetic Methods Utilizing Mono- or Trivalent Iodine Reagent
Author(s)	奥村, 壮太
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52124
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (奥村 壮太)

論文題名

Development of Novel Synthetic Methods Utilizing Mono- or Trivalent Iodine Reagent
(一価あるいは三価のヨウ素反応剤を活用する新規合成反応の開発)

論文内容の要旨

本論文は一価あるいは三価のヨウ素反応剤を活用した新規合成反応開発を目的としたものであり、緒言、本章4章、および総括から構成されている。得られた知見を以下に要約する。

緒言では本研究の目的と意義ならびにその背景について述べた。まずヨウ素原子の一般的な特徴と反応性について言及した。次に一価のヨウ素反応剤である次亜ヨウ素酸 $tert$ -ブチルの性質、反応性およびこれを用いた合成反応について概略した。また、三価の超原子価ヨウ素試薬についての性質、反応性を取り上げた。最後にこれらの反応剤を活用する4つ新規合成反応についての作業仮説について述べた。

第一章では、アルドキシムに次亜ヨウ素酸 $tert$ -ブチルを作用させることで、ニトリルオキシドの新規発生法を見出した。本反応は室温という温和な条件で進行し、種々のアルドキシムや親双極子剤に適用可能であり、様々なイソオキサゾリンおよびイソオキサゾールの合成に有用な手段であることを示した。

第二章では、次亜ヨウ素酸 $tert$ -ブチルを用いる不飽和アミン類による常圧二酸化炭素固定を伴う環状カルバマートの合成法を開発した。本手法は、塩基や酸、あるいは金属反応剤を必要とせず、幅広い不飽和アミンへの常圧二酸化炭素固定であることを示した。本手法はアリルアミンやホモアリルアミン、またプロパルギルアミンに適用可能であり、様々な環状カルバマートが合成できた。

第三章では、次亜ヨウ素酸 $tert$ -ブチルを活用することにより(複素)芳香族アミン類の酸化的二量化反応による(複素)芳香族アゾ化合物の合成法を見出した。本手法は様々な芳香族アミン類の組み合わせによる非対称アゾ化合物の高選択的合成にも応用できることを明らかにした。特に、従来法では合成困難な、電子不足な芳香環同士のアゾ化合物を合成できる点は本手法の特筆すべき点である。また反応機構についても詳細に検討し、種々の分光学的測定により、反応活性種が N,N -ジヨードアニリンであることを明らかにし、 N,N -ジヨードアミノ基が極性転換することにより本反応が進行していることを考察した。

第四章では、三価の超原子価ヨウ素反応剤であるヨードベンゼンジアセタートを活用する o -フェニレンジアミンと電子不足アルキンからの酸化的[4+2]環化反応によるキノキサリンの合成法を開発した。本手法で合成可能な電子不足なキノキサリンは電子受容性材料や光化学材料等に応用が期待される化合物である。本手法を除けばこれを簡便に合成できる手法は未だ開発されていないことから、本手法の優位性が伺える。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究により有機合成における一価および三価のヨウ素反応剤の新規な活用法を提供できたことについて述べた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (奥 村 壮 太)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	平尾 俊一
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	井上 豪
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	安藤 陽一
	副 査	教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は一価あるいは三価のヨウ素反応剤を活用した新規合成反応開発を目的としたものであり、得られた知見を以下に要約する。

(1) アルドキシムに次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルを作用させることで、ニトリルオキシドの新規発生法を見出している。本反応が室温という温和な条件で進行し、種々のアルドキシムや親双極子剤に適用可能であり、様々なイソオキサゾリンおよびイソオキサゾールの合成に有用な手段であることを示している。

(2) 次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルを活用することで、塩基や酸、あるいは金属反応剤を必要とせず、不飽和アミン類への常圧二酸化炭素固定を達成している。本手法はアリルアミンやホモアリルアミン、またプロパルギルアミンに適用可能であり、様々な環状カルバマートが合成できることを示している。合成したヨードメチル基を有する環状カルバマートから抗菌薬中間体を、従来法に比べ短工程で合成できることを明らかにしている。

(3) 次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルを活用することにより(複素)芳香族アミン類の酸化的二量化反応による(複素)芳香族アゾ化合物の合成法を見出している。本手法が様々な芳香族アミン類の組み合わせによる非対称アゾ化合物の高選択的合成にも応用できることを明らかにしている。従来法では合成困難な、電子不足な芳香環アミン類からのアゾ化合物の合成を達成している。種々の分光学的測定により、反応活性種が *N,N*-ジヨードアニリンであることを明らかにしている。*N,N*-ジヨードアミノ基が極性転換することにより本反応が進行していると結論づけている。

(4) 三価の超原子価ヨウ素反応剤を活用することにより *o*-フェニレンジアミンと電子不足アルキンから、酸化的[4+2]環化反応が生起され、電子不足なキノキサリンが合成できることを見出している。合成したエステル置換キノキサリンをイミド縮環型キノキサリンへの誘導に成功しており、発光材料へ展開できる可能性を示している。

以上のように、本論文では一価あるいは三価のヨウ素反応剤を活用した新規合成反応の開発に成功している。本研究では、日本が誇る資源の一つであるヨウ素を含んだ環境調和型試薬を活用することにより、温和な条件下、単純な原料から高付加価値な化合物の合成を提供できたと言え、合成化学的な観点から高く評価できる。本研究で得られた知見は、ヨウ素反応剤を活用する有機合成の発展に大きく貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。