

論文内容の要約 Summary of Thesis Contents

1. 主論文要旨(論文提出時のもの) Abstract of Doctoral Thesis (summarized at the time of submission)

論文名 Title of Thesis

ヨードニウム塩の一電子酸化能に基づく 新規芳香環カップリング反応の開発

やまおか のぶたか
氏名 山岡 信貴

芳香環との炭素 - 炭素結合形成反応は、生物活性を持つ天然物や医薬品、金属触媒のリガンド、機能性材料等の合成に重要である。この目的に用いられるクロスカップリング反応は芳香環をはじめとする異種分子間の炭素 - 炭素結合形成に有用な有機合成手法であるが、一般的には炭素基に反応性の高い官能基の導入を必要とし、基質の活性化のために希少な遷移金属触媒の使用が不可欠である。

一方、申請者の研究室では三価のヨウ素反応剤を用いることにより、遷移金属触媒を用いず、芳香環の官能基の導入を必要としないクロスカップリング反応を達成した。申請者らは、本反応の中間体について詳細に追跡を行い、アリールカチオンラジカル以外に新たにヨードニウム塩活性中間体が存在することを見出した。そこでヨードニウム塩中間体を介して進行する新しい芳香環との炭素 - 炭素結合形成の方法論の確立を目的とした検討を行い、以下の成果を得た。

申請者は本論文中においてまず、1) 活性中間体として有用なジアリールヨードニウム塩の汎用性の高い効率的合成法の開発を行った。続いて、2) 合成が容易なジアリールヨードニウム塩を利用した芳香族化合物とのクロスカップリング反応を検討した。さらに、ヨードニウム塩の新たな反応性を利用し、3) シリルエノールエーテルと芳香族化合物との新規カップリング反応の開発に成功した。

即ち、1) ではフルオロアルコールを溶媒として用いることで、ヨウ素反応剤と様々な芳香環が室温で速やかに縮合を起こし、ジアリールヨードニウム塩を与えることを見出し、この知見を基に酸化剤として環境に優しい過酢酸を用いることでヨードアレーンからのワンポットでのジアリールヨードニウム塩合成法の開発に成功した。2) では、本手法を用いて容易に合成可能なポリアルコキシアレーン類のヨードニウム塩が、ルイス酸で活性化されることで芳香族化合物とアリール化反応を起こすことを見出し、本反応の機構を明らかにすることにより、ヨードニウム塩の一電子酸化能およびリガンド移動能の順列を明らかとした。3) においては、ヨードニウム塩の一電子酸化機構を他のヨードニウム塩へと応用し、シリルエノールエーテルとヨウ素反応剤から効率的にヨードニウム塩を系中で発生させ、芳香族化合物とのカップリング反応へと展開した。本反応を利用し、天然物骨格として重要なイソフラボン骨格の簡便な合成に成功した。

2. 論文に関するリスト List on thesis

(1) 学位論文の基礎となった学術論文【査読あり】

The academic thesis that became a basis of your thesis 【With review】

①Toshifumi Dohi, Nobutaka Yamaoka, Yasuyuki Kita

“Fluoroalcohols: versatile solvents in hypervalent iodine chemistry and syntheses of diaryliodonium(III) salts”

Tetrahedron, Elsevier, 66, pp.5775-5785, 2010

②Toshifumi Dohi, Nobutaka Yamaoka, Itsuki Itani, Yasuyuki Kita

“One-Pot Syntheses of Diaryliodonium Salts from Aryl Iodides Using Peracetic Acid as Green Oxidant”

Australian Journal of Chemistry, CSIRO Publishing. 64, pp.529-535, 2011

③Nobutaka Yamaoka, Kohei Sumida, Itsuki Itani, Hiroko Kubo, Yusuke Ohnishi, Sho Sekiguchi, Toshifumi Dohi, Yasuyuki Kita

“Single-Electron-Transfer (SET) Induced Oxidative Biaryl Coupling by Polyalkoxybenzene-Derived Diaryliodonium(III) Salts”

Chemistry A European Journal, John Wiley & Sons, Inc. 19, pp.15004-15011, 2013

(2) 国際会議発表【査読あり】

Presentation in International Conference 【With review】

【口頭】 【Oral presentation】

特記事項なし

【ポスター】 【Poster presentation】

① Nobutaka Yamaoka, Itsuki Itani, Motoki Ito, Toshifumi Dohi, Yasuyuki Kita
“Novel Arylating Ability of Diaryliodonium Salts”

23rd International Congress of Heterocyclic Chemistry, Glasgow, UK, August 2011

②Nobutaka Yamaoka, Shota Nakamura, Kohei Sumida, Toshifumi Dohi, Yasuyuki Kita

“Novel C-C Bond Formation via SET Oxidation with Iodonium Salts”

The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan, November 2012

(3) 学会誌に公刊された総説・解説

General remarks and Commentary published on Official journal of a Scientific society

特記事項なし

(4) 国内学会発表 Presentation in Domestic Society

- ①土肥寿文、伊藤元気、小川智恵子、山岡信貴、森本功治、藤岡弘道、北 泰行
「ヘテロ芳香族ヨードニウム塩を利用するビアリール合成」
日本薬学会第 129 年会、京都、2009 年 3 月
- ②森本功治、山岡信貴、仲江朋史、土肥寿文、北 泰行
「ヨードニウム塩の新規活性化法を鍵とするヘテロ芳香族ビアリール合成」
第 59 回日本薬学会近畿支部総会・大会、大阪、2009 年 10 月
- ③森本功治、山岡信貴、伊藤元気、仲江朋史、藤岡弘道、土肥寿文、北 泰行
「芳香族ヨードニウム塩の新規イプソ置換反応」
日本薬学会第 130 年会、岡山、2010 年 3 月
- ④土肥寿文、山岡信貴、井谷 樹、森本功治、北 泰行
「ヨードニウム塩からの炭素移動に基づく含ヘテロビアリール合成法」
第 98 回有機合成シンポジウム、東京、2010 年 11 月
- ⑤土肥寿文、山岡信貴、伊藤元気、北 泰行
「ヨードニウム塩と電子豊富芳香族化合物との新規カップリング反応」
日本薬学会第 132 年会、北海道、2012 年 3 月
- ⑥山岡信貴
「New Metal-Free Aryl-Aryl Coupling Utilizing Iodonium Salts」
第 3 回大津会議、滋賀、2012 年 10 月
- ⑦山岡信貴、中村彰太、住田康平、伊藤元気、森本功治、土肥寿文、北 泰行
「ヨードニウム塩のリガンド移動を利用した新規炭素 - 炭素結合形成反応」
第 38 回反応と合成の進歩シンポジウム、東京、2012 年 11 月
- ⑧山岡信貴、中村彰太、住田康平、土肥寿文、北 泰行
「ヨードニウム塩を利用したシリルエノールと芳香族化合物との新規カップリング反
応」
日本化学会第 93 春季年会、滋賀、2013 年 3 月

(5) 特許出願 Patent Application

特記事項なし