

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	高活性酸素架橋型ヨウ素触媒の設計と環境調和型酸化反応の開発				
研究テーマ (欧文) AZ	Design of Highly Active Oxo-Bridged Iodine Catalyst and Development of Environmentally Friendly Oxidation Reactions				
研究氏 代 表 名 者	カカナ CC	姓) ドヒ	名) トシフミ	研究期間 B	2010 ~ 2012 年
	漢字 CB	土肥	寿文	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	Dohi	Toshifumi	研究機関名	立命館大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	立命館大学薬学部・助教				
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>ヨウ素は資源として日本に豊富な元素である。本研究者が2005年に信頼性あるヨウ素酸化触媒プロセスを発表したことを契機に、今ではヨウ素は環境にやさしい21世紀発の新しい触媒として広く認知されるようになった。本研究では、独自に開発した架橋型超原子価ヨウ素反応剤を触媒として活用し、触媒の分子設計の観点から原子効率やコストなどの改良を行い、ヨウ素酸化プロセスの抱える諸課題の包括的な解決を目指した。その結果、超原子価結合の活性制御における新しい戦略としてヨウ素の集積効果を明らかとし、炭素骨格の設計による空間の制御と合わせ、高活性な新規反応剤・触媒や世界で初めてキラル超原子価ヨウ素化合物による高選択的不斉反応の開発を大きく進展させた。</p> <p>すなわち、有機ヨウ素を用いる触媒サイクルにおいて単純なヨードベンゼンを触媒とした際には触媒の失活が問題であったが、本研究者の開発したヨウ素集積型触媒はその特異な架橋構造により活性種を維持する効果があり、他のヨウ素化合物に比べ活性の高い有用な触媒となった。このヨウ素触媒を本研究者の見出した条件下、過酢酸などの環境にやさしい酸化剤などで効果的に発生させることで、いくつかの環境調和型酸化触媒プロセスの開発に成功した。さらにこれらの触媒が軸性キラリティーを有していることを活かし、触媒の精密設計によりフェノール類の不斉酸化を実現させた。本触媒によるフェノール類の酸化は、合成化学的だけでなく生合成機構としても極めて重要な反応で、得られるキノンおよびキノール類、シクロヘキサジエノン類は生物活性天然物の母核や有用な前駆体として利用できる。</p>					
キーワード FA	ヨウ素	有機触媒	超原子価種	環境調和	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）										
雑誌	論文標題 ^{GB}	New synthesis of spirocycles by utilizing in situ forming hypervalent iodine								
	著者名 ^{GA}	T. Dohi, Y. Kita et al.	雑誌名 ^{GC}	Organic & Biomolecular Chemistry						
	ページ ^{GF}	6899～6902	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	9 (20)	
雑誌	論文標題 ^{GB}	Metal-free C-H cross-coupling toward oxygenated naphthalene-benzene biaryls								
	著者名 ^{GA}	T. Dohi, Y. Kita et al.	雑誌名 ^{GC}	Organic Letters						
	ページ ^{GF}	6899～6902	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	9 (20)	
雑誌	論文標題 ^{GB}	Asymmetric dearomatizing spirolactonization of naphthols by iodine catalyst								
	著者名 ^{GA}	T. Dohi, Y. Kita et al.	雑誌名 ^{GC}	Submitted for publication						
	ページ ^{GF}		発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}		
図書	著者名 ^{HA}	北 泰行, 土肥 寿文（横山正孝 監修）								
	書名 ^{HC}	ヨウ素の化学と最新応用技術								
	出版者 ^{HB}	シーエムシー	発行年 ^{HD}	2	0	1	1	総ページ ^{HE}	105-115	
図書	著者名 ^{HA}	北 泰行, 土肥 寿文（西原 寛, 岩澤 伸治, 林 克郎, 辻 勇人 監修）								
	書名 ^{HC}	CSJ Current Review 未来を抱く元素戦略—持続可能な社会を実現する化学								
	出版者 ^{HB}	化学同人	発行年 ^{HD}	2	0	1	2	総ページ ^{HE}	印刷中	

欧文概要^{EZ}

Iodine element is an abundant resource in Japan. Since our report of reliable catalytic oxidation process in 2005, iodine has been widely accepted as a new and environmentally friendly catalyst found in 21st century. Aiming at acquiring comprehensive solution for the problems of the original iodine oxidation process, we have utilized in this research our developed bridge-type hypervalent iodine reagent as catalyst and improved the atom efficiency and cost of the reactions by means of further molecular design of the catalyst. As a result, we have clarified effect of iodine accumulation as a new strategy for controlling the reactivity of the hypervalent iodine bonding, and the development of the new catalyst for highly efficient reactions as well as first asymmetric transformation using chiral hypervalent iodine compound has been considerably advanced in combination with space control based on design of the catalyst carbon backbone.

For instance, our multiple-iodine catalyst has a dramatic effect for keeping the active species during the reactions owing to the specific bridged structure, and has become a useful catalyst showing higher reactivity compared to other iodine compounds, while simple iodobenzene caused deactivation of the catalyst during the hypervalent iodine catalytic cycle. Based on our developed reaction conditions, we have succeeded in developing several environmentally friendly catalytic oxidation processes using a green oxidant, *i.e.*, peracetic acid, by effectively generating the iodine catalyst *in situ*. Utilizing the axial chirality of the catalyst, we have realized asymmetric oxidation of phenols with refinement of the catalyst structure. The phenolic oxidations using this iodine catalyst are the very important reactions not only in the synthetic chemistry but also in the biosynthetic pathway, and accordingly the obtained quinones, quinols, and cyclohexadienones have found useful applications as core structures and precursors of some biologically active natural products.