

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	天野 良治
主 論 文 題 目 :				
電気化学的手法を基盤とする高原子価ヨウ素化合物の化学				
(内容の要旨)				
<p>高原子価ヨウ素酸化剤は現在の有機合成研究において極めて有用な反応試剤である。しかしながら、これらは比較的高価な反応試剤であり、爆発性を有することも知られているため取り扱いには注意が必要である。さらに、実験室レベルでの調製においても一般に過酸等を必要とするため、この操作においても危険を伴う。</p> <p>一方、有機電極反応は反応系内に導入した電極の表面における電子の授受を活用する酸化還元的手法である。これは有害、且つ反応性の高さから取り扱いに危険が伴う酸化還元剤を必要としないため、安全でコストパフォーマンスに優れた分子変換法であると言える。さらに反応試剤由来の有害廃棄物削減にも貢献が期待できることから、環境低負荷型有機合成手法としてグリーンサステイナブルケミストリーの観点からも高い評価を得ている。</p> <p>そこで、本研究では有機電極反応を用いた高原子価ヨウ素酸化剤の調製、及びその活用を試みることにした。検討の結果、極めて安価で、安定であるため取り扱いの容易なヨードベンゼンから、優れた反応性を有する高原子価ヨウ素酸化剤を調製することに成功した。本手法は危険な反応試剤を一切用いず、緻密な反応操作を一切必要とせず、室温・開放系で行うものであるため、安全面・コストパフォーマンス・再現性において極めて優れた高原子価ヨウ素酸化剤調製法と言える。</p> <p>さらに本手法について詳細な検討を加えた結果、ヨードベンゼンの4位にニトロ基を置換した反応基質を用いると、調製された高原子価ヨウ素酸化剤が析出、沈殿するという知見を得ることが出来た。これを濾別し、水洗、乾燥させて得られたものを通常の酸化剤と同様に用いた結果、この沈殿物についても優れた酸化能が確認された。これは危険を伴う従来法と比較して、明らかに安全、且つ簡便な高原子価ヨウ素酸化剤調製法であり、極めて重要な知見であると言える。</p> <p>本手法を用いた有機合成研究についても展開し、優れた収率で種々の生物活性天然物の基本骨格であるキノリノン骨格の構築が可能であることを見出した。また本骨格構築法の検討過程において、興味深い芳香環における置換基の転位反応を見出すことができた。さらに、これを活用することでキノリノン骨格のC-8位に効率的にハロゲン、或いは酸素官能基を導入する手法についても確立することができた。</p>				