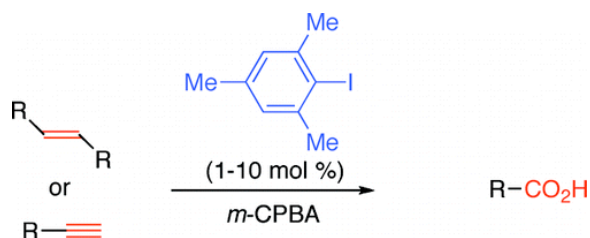


最先端有機元素化学③: 最新論文からのトピックス

Iodomesitylene-Catalyzed Oxidative Cleavage of Carbon–Carbon Double and Triple Bonds Using *m*-Chloroperbenzoic Acid as a Terminal Oxidant

Miyamoto, K.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Ochiai, M.

J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 1382-1383.



Transition metal-catalyzed oxidative cleavage of carbon–carbon multiple bonds has emerged as a powerful tool in organic synthesis. High-valent oxometals, mostly of Ru, Os, Mn, Mo, W, and Re, were used catalytically as reactive oxygen transfer agents to the multiple bonds. Reported here for the first time are the organocatalytic versions of the oxidative cleavage reactions. Our method involves use of iodomesitylene as an effective organocatalyst, which generates an active aryl(hydroxy)- λ^3 -iodane **5** in situ, and *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) as a terminal oxidant under metal-free conditions. Cyclic and acyclic olefins as well as aliphatic and aromatic alkynes were smoothly cleaved to carboxylic acids under the organocatalytic conditions.

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ・アルケンやアルキンのC-C結合を切断してカルボン酸にできる
- ・触媒はヨードメシチレンで酸化剤がmCPBA

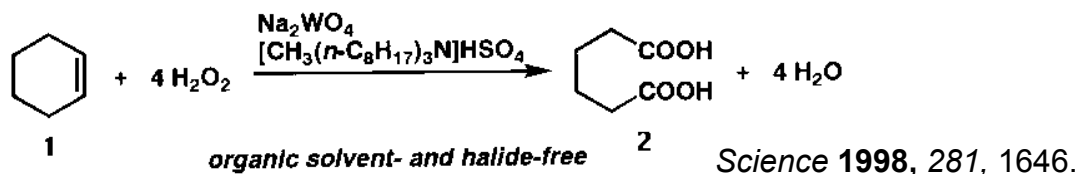
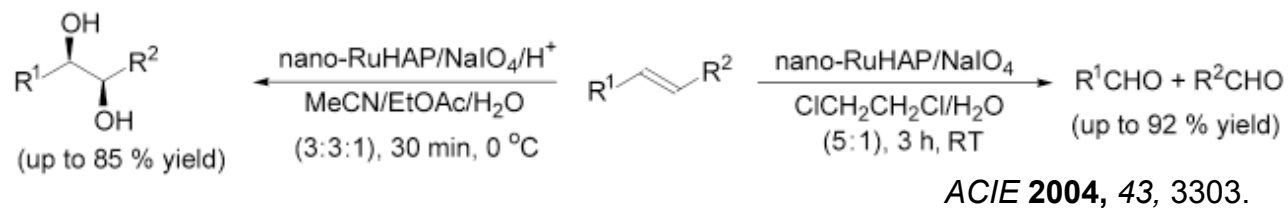
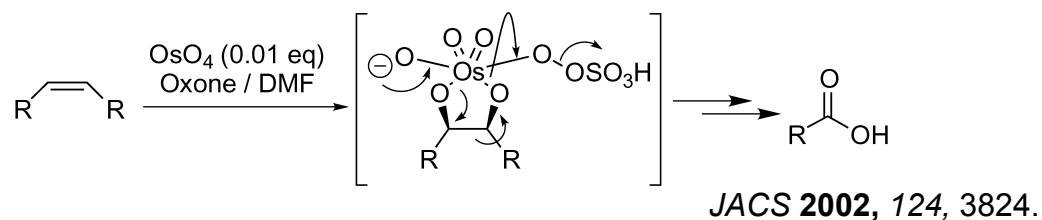
TOCから読み取れること

- ・遷移金属、特に高原子価金属オキソ錯体での酸化的C-C結合切断反応が多く報告されている
- ・酸化切断の有機触媒版が新たに開発された
- ・鍵はmCPBAにより系内で発生させる λ^3 -iodaneの利用

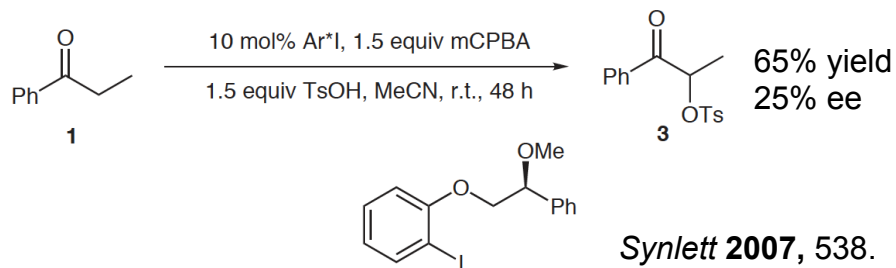
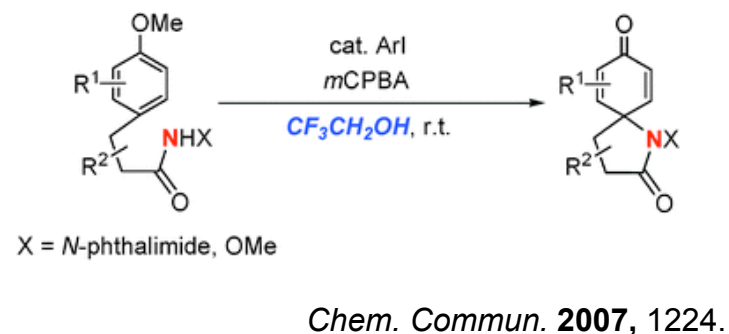
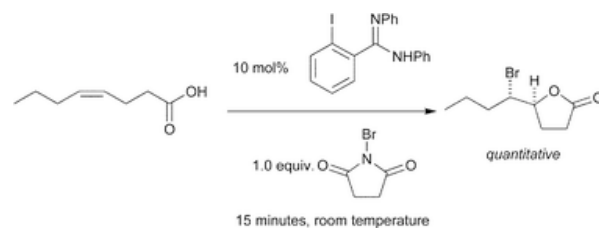
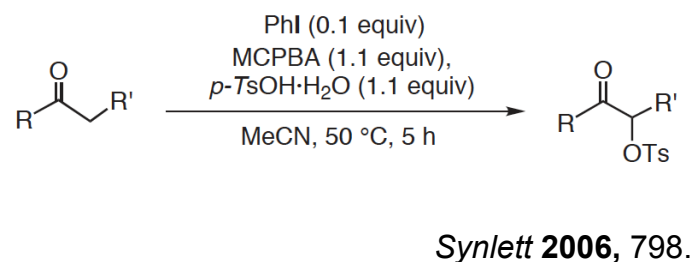
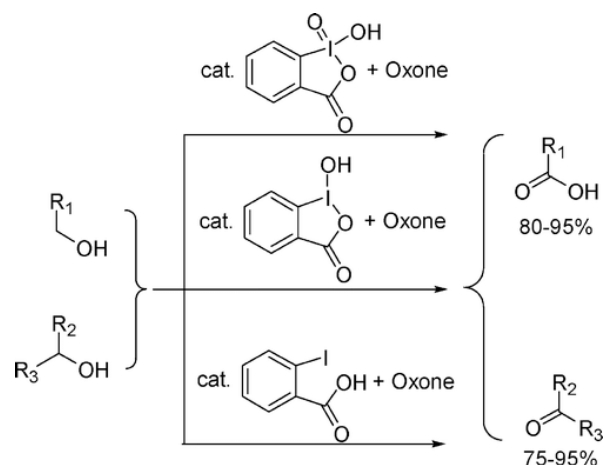
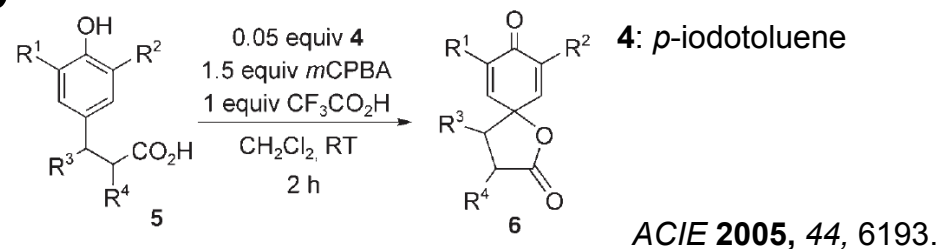
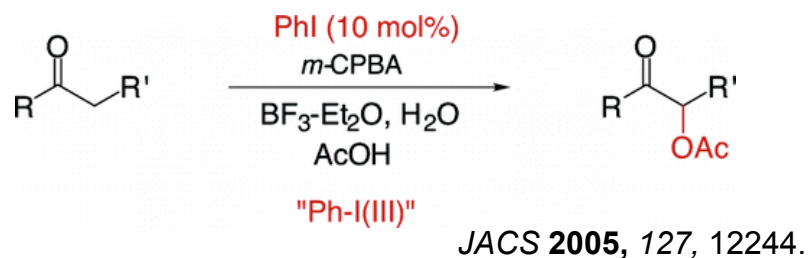


落合正仁
徳島大学教授

Oxidative Cleavage of C-C Multiple Bonds

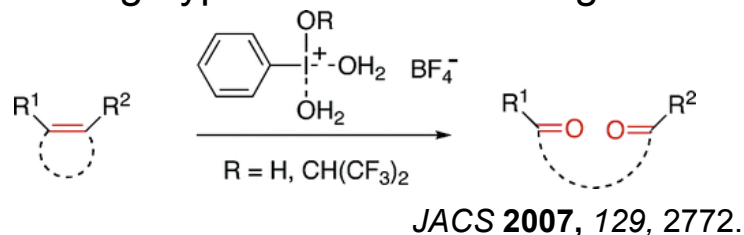


Iodobenzene-Catalyzed Oxidation Reaction

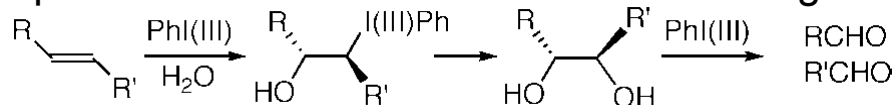


This Work 1: Optimization of Condition

Directly related stoichiometric oxidation using hypervalent iodine reagent



possible mechanism for oxidative cleavage



Tableより、

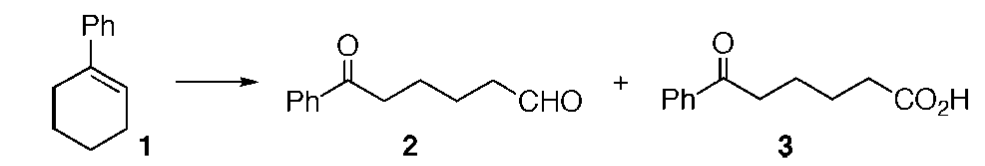
-
- =
- =
-
-
-

添加剤等について

-
-
-

Assumption: Can PhI be oxidized in situ?

Table 1. Iodoarene-Catalyzed Oxidative Cleavage of Olefin **1**^a



entry	Arl	(equiv)	m-CPBA (equiv)	time (h)	yield (%) ^b	
					2	3
1	—		2.2	2.5	—	—
2	PhI	(2.2)	2.2	2	72	5
3	PhI	(0.3)	2.2	2.5	57	29
4	PhI	(0.1)	2.2	2.5	36	36
5	PhI	(0.1)	3.1	5	—	91 (88)
6	PhI	(0.05)	3.1	7	—	93 (85)
7	PhI	(0.01)	3.1	24	—	86 (75) ^c
8	4-MeOC ₆ H ₄ I	(0.01)	3.1	24	—	18 (23) ^c
9	4-MeC ₆ H ₄ I	(0.01)	3.1	24	—	91 (85) ^c
10	4-ClC ₆ H ₄ I	(0.01)	3.1	30	—	83 (81) ^c
11	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ I	(0.01)	3.1	22	—	94 (83) ^c
12	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ I	(0.01)	3.1	14	—	96 (88) ^c
13	2,3,4,5,6-Me ₅ C ₆ I	(0.01)	3.1	48	—	35 (36) ^c
14	2,4,6- <i>t</i> Bu ₃ C ₆ H ₂ I	(0.01)	3.1	24	—	93 (89) ^c

^a Conditions: **1**/Arl/*m*-CPBA/48% aq HBF₄ (2.2 equiv)/CH₂Cl₂—HFIP—H₂O 9:3:1/room temperature/N₂. ^b ¹H NMR yields. Parentheses are isolated yields after methylation with TMSCHN₂. ^c Yields of **4**: 5–6% (entries 7–10, 13, and 14), 3% (entry 11), and <1% (entry 12).

This Work 2: Substrate Scope of Oxidation

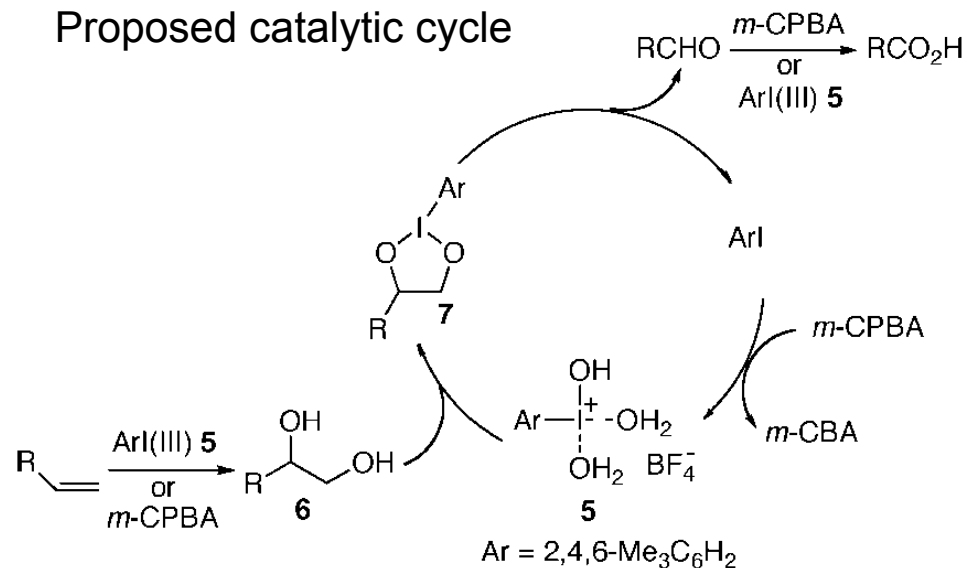
entry	olefin		method ^a	equiv ^b	time h	yield (%) ^c
1		R = H	A	4.1	168	40 (40)
2		Me	A	3.1	9	67 (59)
3		R = H	A ^d	4.1	42	49
4		Me	A	3.1	49	84(79)
5		<i>n</i> -Bu	A	3.1	19	70(66)
6		<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	A	3.1	14	76(73)
7		<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	A	3.1	14	86(85)
8		<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	A	3.1	25	79(61)
9		R = H	A	2.2	12	88 (60)
10		SO ₂ Ph	A	2.2	36	89 (93)
11			A ^d	4.1	48	(48)
12 ^e			B	4.1	10	77 (65)
13			A	4.1	48	19
			B	4.1	10	84 (67) ^f
14			B	4.1	10	75 (74) ^f
15			B	4.1	12	87 (71) ^f

16 ^g			B	4.1	13	82 (70) ^f
17			B	3.1	10	90 (57)
18			A	2.2	21	87 (69) ^f
19			B	4.1	10	57 (42)
20		R = OH	B	4.1	10	78 (67)
21		OAc	B	4.1	10	73 (67) ^h
22		NHCOCF ₃	B	4.1	10	78 (68)
23		NHTs	B	4.1	10	98 (95)
24		R = H	B	4.1	10	93 (81) ^f
25		CH ₂ OH	B	4.1	10	72 (60)
26		CH ₂ Cl	B	4.1	10	91 (82)
27		CO ₂ Me	B	4.1	10	84 (88)
28		Ar = Ph	B	4.1	10	66 (62) ^f
29		<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	B	4.1	10	58 (58) ^f
30			B	4.1	10	68 (43) ^f

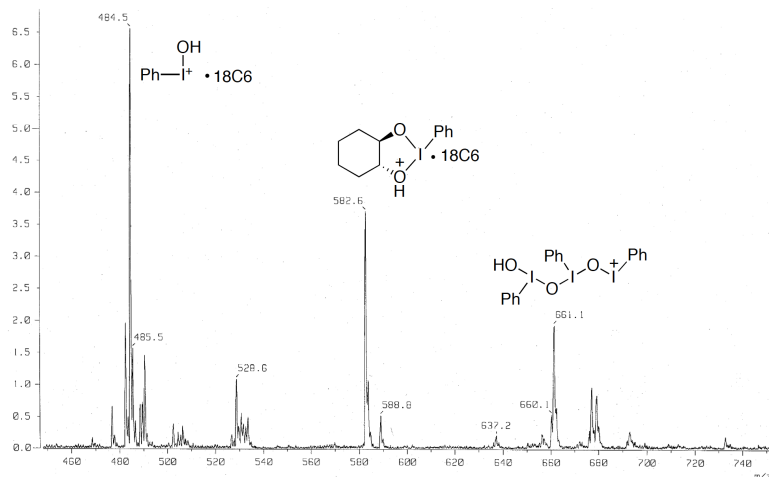
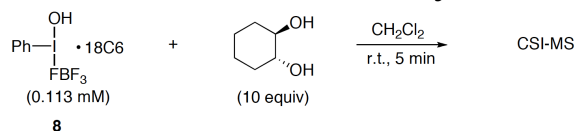
^a Method A: iodomesitylene (1 mol %)/*m*-CPBA/48% aq HBF₄ (2.2 equiv)/CH₂Cl₂-HFIP-H₂O 9:3:1/room temperature/N₂. Method B: iodomesitylene (10 mol %)/*m*-CPBA/48% aq HBF₄ (2.2 equiv)/MeCN-H₂O 9:1/50 °C/N₂. ^b *m*-CPBA. ^c ¹H NMR yields. Parentheses are isolated yields of diketones or methyl esters obtained after methylation with TMSCHN₂. For structures of products, see Scheme S2. ^d Iodomesitylene (10 mol %). ^e *E*:*Z* = 3:7. ^f GC yields. ^g *E*:*Z* = 72:28. ^h Methyl 11-hydroxyundecanoate was obtained.

This Work 3: Proposed Catalytic Cycle

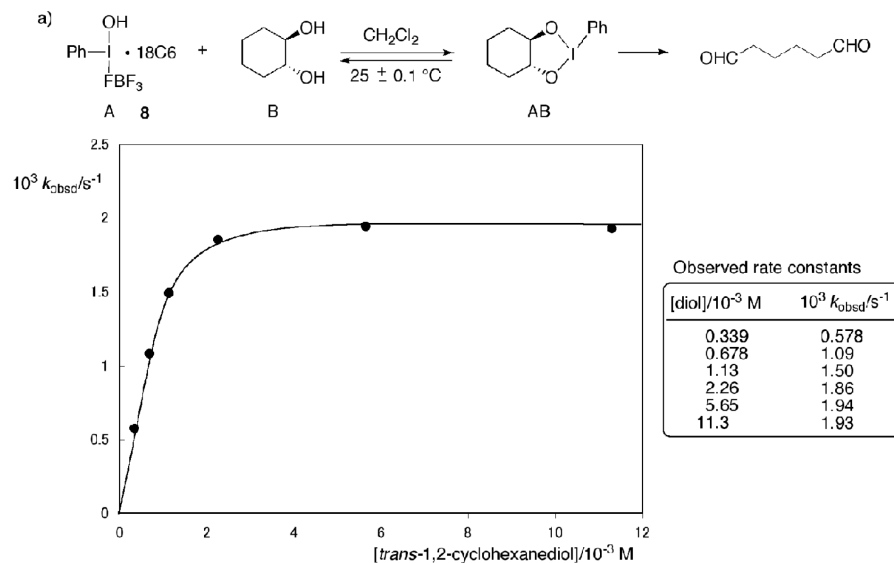
Proposed catalytic cycle



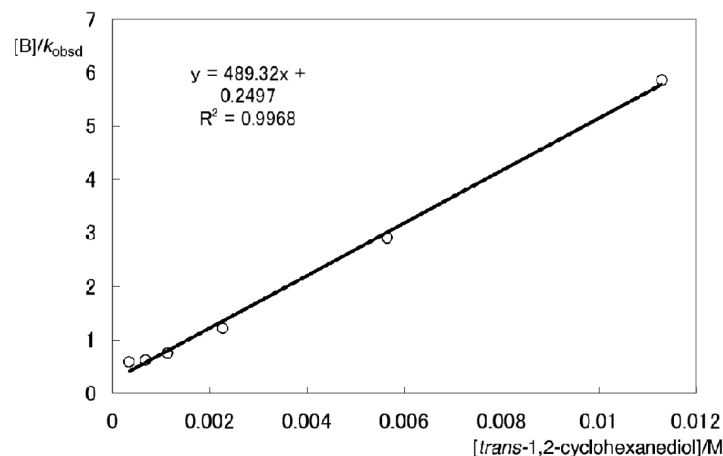
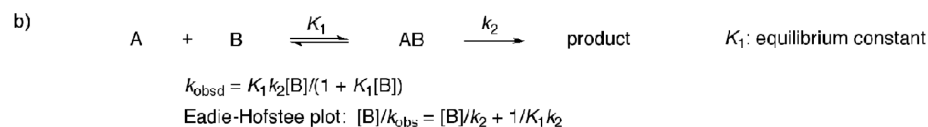
Detection of intermediate by CSI-MS



Kinetics to show the pre-equilibrium



special case of Michaelis-Menten



$K_1 = 1.96 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$
 $k_2 = 2.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Proposal for Next Approach?

次週の宿題 (古くて見られない参考文献は山下研webに置いてます)

Ona Illa, Muhammad Arshad, Abel Ros, Eoghan M. McGarrigle and Varinder K. Aggarwal
“Practical and Highly Selective Sulfur Ylide Mediated Asymmetric Epoxidations and Aziridinations Using an Inexpensive, Readily Available Chiral Sulfide. Applications to the Synthesis of Quinine and Quinidine”
J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132, 1828.

レポート課題について

s-またはp-ブロック元素の化合物に関する過去5年以内の論文を読み、
以下の点に関してA4用紙数枚程度にWORDファイルでまとめてPDFとし、
WORDおよびPDFの両方を8/15までに山下へメールで提出 makoto@oec.chem.chuo-u.ac.jp
各項目は後ろに行けば行くほど重要

- ・論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？
要点を整理してまとめる。TOCの絵の貼り付け+論文内容の一言説明でもOK
- ・この論文において得られた結果は何か？
- ・この論文において何がこれまでの報告と違うのか？
- ・それはどのような工夫によって得られたものか？
- ・得られた結果を説明するための実験は他に考えられるか？
- ・自分ならこの論文に何を足してさらに次のアプローチを考えるか？
またそのアプローチに対して必要な他の事実を他の論文から探して
実現可能性に関して論ぜよ

ただし他の人と論文が重なってはいけない。

読むべき論文を決定した時点で山下へメールして重複の有無を確認すること。
早く確認すればするほど論文を読む時間は増えるし、重複の可能性も少ない。
ラボの同級生・先輩・後輩・教員とのディスカッションはもちろんOKですが
最終的に自分の力で書ききることが最も自分の身になります。

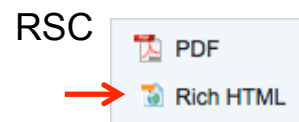
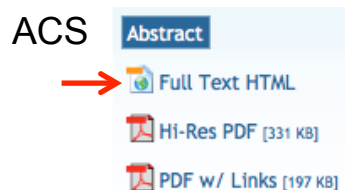
成績評価はレポート内容の論理性・妥当性を絶対評価でつけます
(=全員Aも全員Eもありうる)

現代化学における情報戦①: webを最大限活用せよ

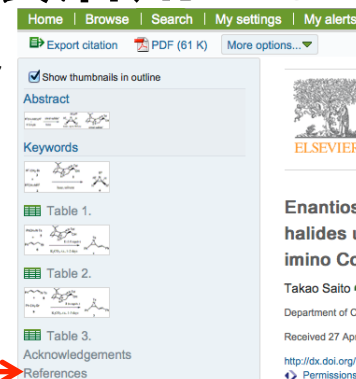
参考文献の探し方

1. 元の論文のURLがわかっている場合

その論文の引用文献にリンクが張ってある場合が多い



Elsevier



各参考文献へのリンクが羅列されているところで
Ctrlキーやappleキーを押しながらリンクをクリックしていくと、タブが連続して開く

2. 元の論文のURLがわからない場合

2-1. Article LocatorやOrganic Chemistry reference resolverを使う (参考: 山下研website)



このあたりに参考文献書式をコピー&ペーストして
searchボタンをクリック(J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 7004.)

それぞれオリジナルのwebsiteをbookmarkしても良い
<http://alocator.web.fc2.com/>
<http://chemsearch.kovskiy.net/>



有機元素化学研究室へようこそ！
Welcome to OrganoElement Chemistry Lab!

化学ポータルサイトChem-Stationにも紹介記事あり

<http://www.chem-station.com/blog/2011/02/-chemistry-reference-resolver.html>
<http://www.chem-station.com/blog/2011/02/post-243.html>
<http://www.chem-station.com/blog/2011/02/-firefox.html>

2-2. DOI (digital object identifier)を使う

現在発行されている全ての論文にはdoiという
固有の文字列が与えられている

(書式: 雑誌を表す数字/論文番号, 例: 10.1021/ja9100276)

<http://www.doi.org/>へアクセスし、論文に記載されているdoiを入力
自動的に該当する論文のウェブページへ移動できる

なお、ページ番号が決定する前後でdoiは不変(=ASAP時点で登録も可能)

The DOI System

This is the web site of the International DOI Foundation (IDF), which provides information and use of persistent interoperable identifiers for use on digital networks. The IDF is the governance and management body for the federation of Registrars. For information on the DOI system as a whole, consult the [Handbook](#), [FAQs](#) and [other resources](#).

Resolve a DOI Name

Type or paste a DOI name (e.g., 10.1000/182) into the text box below.

現代化学における情報戦②: 参考文献デジタルライブラリ

参考文献を紙で整理するのはもう古い？



化学ポータルサイトChem-Station紹介記事

<http://www.chem-station.com/blog/2011/11/-readcube.html>

<http://www.chem-station.com/blog/2010/04/post-155.html>

<http://www.chem-station.com/blog/2009/03/-evernotepdf.html>



Evernote



Mendeley



Papers



EndNote

紙でプリントアウトする利点もまだまだある

- ・パソコンやタブレットが無くても読める
- ・一部切り抜いて実験ノートに貼り付け可能
- ・ペンで書き込みすることが可能

新着論文チェックはRSSで！



RSS

XML

化学ポータルサイトChem-Station紹介記事

http://www.chem-station.com/yukitopics/topic_lifehack_1.htm

<http://www.chem-station.com/blog/2009/11/rss.html>

<http://www.chem-station.com/blog/2009/01/-angewandte-chemierss.html>

Chem-Stationより

「ものすごくかいつまんで言うなら、RSSとは「ニュースやブログなどの"最新見出しだけ"を記述したコード」のことです。別の見方をすれば「更新状況に応じて最新の状態に保たれる、リアルタイム性のあるブックマーク」でもあります。」

RSSリーダーと呼ばれるソフトやウェブサイトを活用すると、自分が気になるブログやウェブサイトの更新状況がチェックできる
→ジャーナルの新着論文チェックに最適！いろいろなものが出回っているので「RSSリーダー」で検索すべし



他にも「有機化学美術館」など、普段からチェックすべきウェブサイトを自分で見つけて化学を最大限楽しむべし！



Chem-Station代表
山口潤一郎 准教授
(名古屋大学伊丹研究室)
専門は新規合成反応開発を
基盤とした天然物合成など