

三価の超原子価ヨウ素化合物とクラウンエーテルとの錯体の合成とその反応

宮本和範

Synthesis and Reaction of Hypervalent λ^3 -Iodane–Crown Ether Complexes

Kazunori MIYAMOTO

Department of Pharmaceutical Organic Chemistry, Institute of Health Biosciences, Graduate School of the University of Tokushima, 1-78 Shomachi, Tokushima 770-8505, Japan

(Received May 26, 2010)

In this review, we show that intermolecular hypervalent I(III) \cdots O interactions play an essential role in the complexation of organo- λ^3 -iodanes with crown ethers. In addition to the well-known driving force for the complexation of crown ethers, ion-dipole interaction, and hydrogen bonding interaction, our result provides a new class of interaction in supramolecular chemistry of crown ethers. Both solid state structure analysis and solution chemistry indicate that diaryl-, 1-alkenyl(phenyl)-, 1-alkynyl(phenyl)-, and hydroxy(phenyl)- λ^3 -iodanes form stable complexes with 18-crown-6 through hypervalent I(III) \cdots O interactions. The complexation not only increases the stability of these hypervalent λ^3 -iodanes but also holds its high reactivity toward nucleophiles. The complex of hydroxy(phenyl)- λ^3 -iodanes with 18-crown-6 serve as versatile oxidizing agents, especially in water.

Key words—hypervalent λ^3 -iodane; crown ether; complexation; hypervalent I \cdots O interaction; stabilization

1. はじめに

三価や五価の超原子価ヨウ素化合物はヨウ素に毒性がほとんどなく、環境に優しい反応試剤として幅広く使用されている。また、超原子価ヨウ素化合物に特有の反応も数多く開発されており、現代の有機合成化学において重要な反応群を構成している。わが国は大量のヨウ素を海外に輸出する生産大国（世界第2位）であることから、数多くの日本人研究者が超原子価ヨウ素のケミストリーを開拓し、その発展に大きく寄与している。しかし、残念なことに重要な超原子価ヨウ素化合物の中には高い反応性と関連して、安定性に乏しく取扱いが難しいものも少なからず存在する。このことは、それらの合成化学への幅広い応用を妨げる原因となっている。ところが意外なことに、これらの化合物を安定化する試みはほとんど存在しなかった。最近われわれは、クラウンエーテルと三価の超原子価ヨウ素化合物との間に

超原子価結合を介した錯体形成が起こることを利用すると、本来の反応特性を損なうことなく、多岐にわたる超原子価ヨウ素反応剤を効果的に安定化できることを見い出した。本総説では筆者らが明らかにしたクラウンエーテルと三価のヨウ素化合物との錯体の特性や反応性を中心に紹介する。

2. 新しいホスト-ゲスト間相互作用-I(III) \cdots O 超原子価結合-を推進力とする錯体形成¹⁾

環状ポリエーテルは金属カチオンや中性及びイオン性低分子化合物と選択的に錯体を形成する興味深い特徴を有している。その錯体形成の際には大別して2種類の相互作用：イオン-双極子相互作用と水素結合が推進力となることが広く認識されている。金属イオンはクラウンエーテルの酸素原子の孤立電子対がカチオンの正電荷に引きつけられる、イオン-双極子間静電相互作用によって錯体を形成する[Fig. 1(A)].²⁾ 空孔内でカチオンと錯体を形成することにより、クラウンエーテルは種々の金属塩を無極性有機溶媒に溶解することができる。一方、酸性水素を有する多くの有機分子は水素結合を介してクラウンエーテルと錯体を形成する。³⁾ 例えばアルキルアンモニウム、⁴⁾ スルホニウム、⁵⁾ ホスホニウムイ

徳島大学大学院ヘルスバイオサイエンス研究部薬品製造化学分野（〒770-8505 徳島市庄町一丁目 78-1）

e-mail: kmiya@ph.tokushima-u.ac.jp

本総説は、平成21年度日本薬学会中国四国支部奨励賞の受賞を記念して記述したものである。

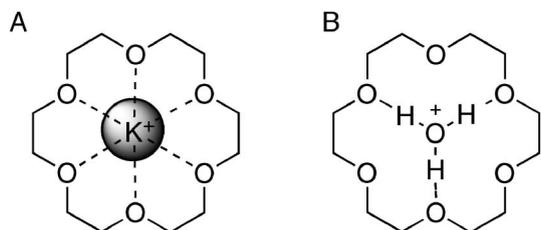


Fig. 1. A, Ion-dipole Interaction ($K^+ \cdot 18C6$ Complex) and B, Hydrogen Bonding Interaction ($H_3O^+ \cdot 18C6$)

オン⁶⁾やヒドロニウムイオンは、酸性水素とクラウンエーテル酸素との間に直線的な $X-H \cdots O$ ($X=C, N, O$) 水素結合を交互に形成することを推進力として、効果的に錯体形成することができる。一例としてヒドロニウムイオンと 18-クラウン-6 (18C6) との錯体の構造を Fig. 1 (B) に示す。また、MeCN, MeNO₂, Me₂SO₂ や DMSO のような分極した C-H 結合を持つ中性の低分子と 18C6 との間にも、同様の C-H \cdots O 間水素結合を駆動力とする錯体が形成される。³⁾

また、単体ヨウ素や臭素は 18C6 と錯体を形成することが知られている。^{7,8)} しかし、ハロゲンはこれらの錯体中でクラウンエーテルの単一の酸素原子とのみ弱く相互作用している。この錯体形成は、上述の例のように環状ポリエーテルの特徴である多点配位により 18C6 空孔内にゲストを取り込む錯体形成とは本質的に異なる。シクロヘキサン中 25°C における 18C6 とヨウ素との会合定数は $4.93 M^{-1}$ であり THF との会合定数 ($2.54 M^{-1}$) とほとんど変わらない。また、ヨードベンゼンのような一価の有機ヨウ素化合物は通常 C-I 結合の分極が小さいため、クラウンエーテルと錯体を形成することはできない。⁹⁾

三価の超原子価ヨウ素化合物 (λ^3 -ヨードン) は T 字型構造をとっており、孤立電子対を加えると擬三方両錘構造と表現される (Fig. 2)。¹⁰⁾ ところが実際には固体状態では大部分の λ^3 -ヨードンは分子内あるいは分子間の二次的な相互作用によって四あるいは五配位状態で存在することが知られている。これらは三価のヨウ素とヨウ素上の 1 つの配位子 L¹ との結合 I-L¹ の反結合性軌道に 4 番目の配位子 L⁴ ないし 4 番目と 5 番目の配位子 L⁴, L⁵ が電子対を供与することにより、新たに超原子価結合が形成された結果であると解釈されている。^{11,12)} この λ^3 -

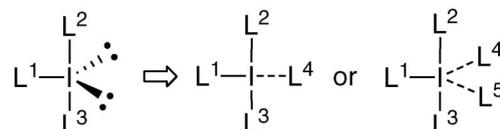


Fig. 2. Tetra- and Penta-coordination of λ^3 -Iodanes

ヨードンの固体構造に関する知見を背景として、最近筆者の研究室では λ^3 -ヨードンにクラウンエーテルを作用させると、エーテル酸素が配位子 L³, L⁴ 若しくは L³, L⁴ 及び L⁵ として機能し、安定な錯体が形成されることを明らかにした。¹³⁾ 例えば、ジフェニル- λ^3 -ヨードン Ph₂IBF₄ **1** と 18C6 との 2 : 1 混合物をジクロロメタン-ジエチルエーテル混合溶媒に溶かし、4°C で徐々に溶媒を揮発させると、1 分子の水を取り込んだ 1 : 1 錯体 **2a** が高収率で得られる (Fig. 3)。溶媒をジクロロメタン-ヘキサンに変え、18C6 に対し **1** を 2 当量用いると組成が変化し 2 : 1 錯体 [(**1**)₂·18C6] **2b** が生成する。これらは λ^3 -ヨードンと 18C6 との錯体の最初の合成例である。興味深いことに錯体 **2a**, **b** は三価のヨウ素原子にクラウンエーテルの 3 つの連続した酸素が配位した五配位平面構造をとる。錯体 **2a** の構造を Fig. 4 に示す。この錯体を形成する主要な推進力は、2 つの I-C 反結合性軌道にクラウンエーテルの酸素の孤立電子対が電子を供与する超原子価結合の形成であり、全く新しいタイプの錯体である。コールドスプレーイオン化 (CSI)-MS スペクトル測定や ¹H NMR 測定実験により、溶液中においても Ph₂IBF₄ **1** と 18C6 との間に 1 : 1 錯体が形成されていることも明らかにしている。

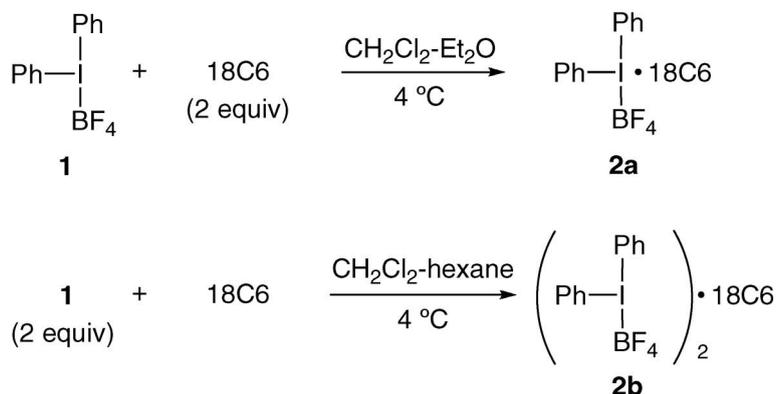
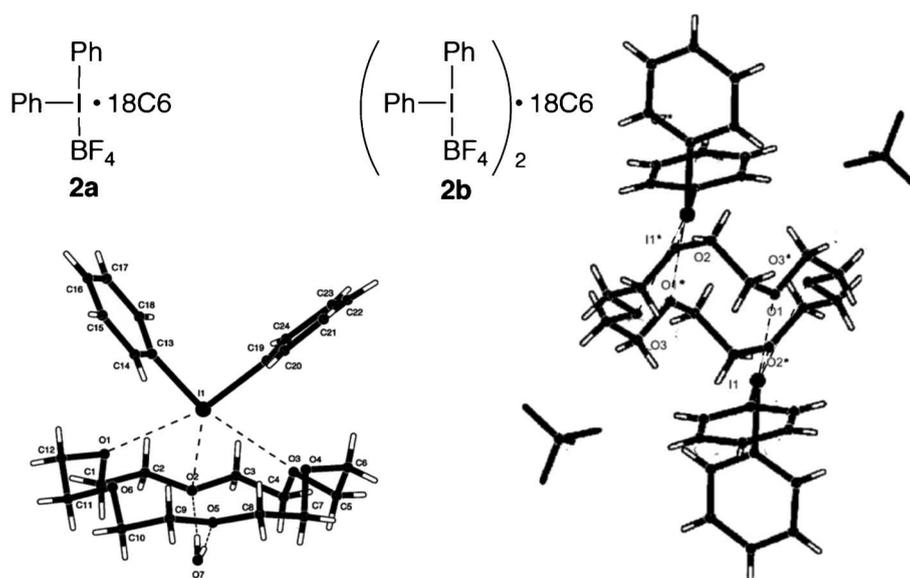
3. アルキニル及びアルケニル- λ^3 -ヨードンと 18C6 との錯体形成

フェニル- λ^3 -ヨードニル基 [-I(Ph)X] は強力な電子求引性基である。配位子 X が BF₄ の場合の Hammett の置換基定数 σ_p の値は 1.37 であり、ニトロ基 (0.78) やスルホニル基 (0.68) を大きく上回る。¹⁴⁾ この高い電子求引性のために、エチニル-

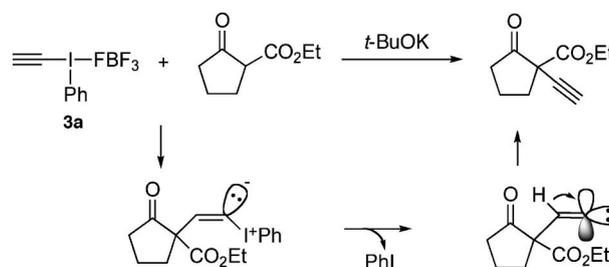


宮本和範

徳島大学大学院薬科学教育部・助教。博士 (薬学)。2002 年徳島大学薬学部卒業、2004 年徳島大学大学院薬学研究科博士前期課程修了、2005 年同博士後期課程中退、同年徳島大学大学院薬科学教育部助手、2007 年役職名変更により現職。専門：有機合成化学。

Fig. 3. Synthesis of 1 : 1 and 2 : 1 Diphenyl- λ^3 -iodane \cdot 18C6 Complexes **2a**, **2b**Fig. 4. X-ray Crystal Structure of $\text{Ph}_2\text{IBF}_4 \cdot 18\text{C6} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ Complex **2a** and $(\text{Ph}_2\text{IBF}_4)_2 \cdot 18\text{C6}$ **2b**

λ^3 -ヨードン $[\text{HCCI}(\text{Ph})\text{X}]$ **3** は種々のソフトな求核試剤に対する優れた Michael 受容体として機能する。例えば、当研究室で開発されたエチニル- λ^3 -ヨードン **3a** ($\text{X}=\text{BF}_4$) は、1,3-ジカルボニル化合物やニトロアルカンのアルカリ金属エノラートを直接エチニル化できる重要な反応剤であるため、東京化成から市販されている。¹⁵⁾ Figure 5 に示すように、本反応は連続的 Michael 付加-還元的脱離-アルキリデンカルベン転位機構を経て進行する。¹⁶⁾ エチニル- λ^3 -ヨードン **3a** を合成反応に使用する際の問題は、この試薬が熱に対してやや不安定であることにあり、**3a** を空气中室温で放置すると徐々に着色を伴う分解が進行してしまう。優れたエチニル化剤である本反応剤の合成化学的な有用性は、これによって損なわれている。Michael 受容体としての優れ

Fig. 5. Direct Ethynylation of β -keto Ester with Ethynyl- λ^3 -iodane **3a**

た反応性を維持しつつ、エチニルヨードン **3a** を安定化することは長年の懸案であった。**3a** のヘテロ原子配位子 BF_4 の求核性は、非常に小さいことが知られている。そのため BF_4 のフッ素原子の三価のヨウ素原子への配位は弱くなり、ヨウ素原子上の

正電荷はかなり局在化した状態にある。¹⁷⁾ このことは **3a** のエチニル化剤としての反応性を高めると同時に、安定性を低下させる原因となる。そこで、より求核性の高い配位子、例えばハロゲン化 BF_4 の代わりに導入すると安定性が向上することが期待できるが、残念なことにエチニル- λ^3 -ヨードン **3a** にハロゲン化物イオンを作用させると β 位炭素上への Michael 付加が起こり、望むエチニル (ハロ)- λ^3 -ヨードンは全く得られない。¹⁸⁾ 18C6 のエーテル酸素は求核性に乏しく、 λ^3 -ヨードン **3a** への Michael 付加は起こらないが、一方でポリエーテル酸素の多点配位により三価のヨウ素原子の優れた配位子として機能し、エチニルヨードンを効果的に安定化できると期待された。¹⁹⁾

エチニル- λ^3 -ヨードン **3a** にジクロロメタン-ジエチルエーテル中 -20°C で 18C6 を作用させると高収率で 1:1 錯体 **4** が得られた。18C6 との錯体形成はヨードン **3a** の有機溶媒に対する溶解性を大きく変化させる。ヨードン **3a** は極性の比較的低いクロロホルム、ジクロロメタンにほとんど溶けないが、錯体 **4** はこれらの溶媒に非常によく溶ける。さらに、興味深いことに 18C6 はヨードン **3a** の安定性を劇的に向上させる。錯体 **4** は 1 ヶ月間室温で放置しても分解しないほど安定になる。X 線結晶解析の結果、1:1 錯体 **4** の錯体形成様式はジフェニルヨードン・18C6 1:1 錯体 **2a** と相同性が高いことがわかった (Fig. 6)。すなわち、3つの連続した酸素原子 O2-O4 が正電荷を帯びたヨウ素原子に配位し、錯体 **4** は五配位平面構造をとっている。I \cdots O2 及び I \cdots O4 間の距離は van der Waals 距離 (3.50 Å) よりも短く、C2-I1 \cdots O2 及び C3-I1 \cdots O4 は直線構造に近い。したがって、これらの配位は I \cdots O 間の超原子価結合形成が主要な推進力となっていると考えられる。また、ヘテロ原子配位子 BF_4 の 1 つのフッ素は **3a** の酸性度の高い末端アセチレン水素 H1 と水素結合を形成している。²⁰⁾ これらの相互作用によってヨウ素原子上の正電荷は分散し、安定性が大きく向上したと考えられる。溶液中においてもエチニルヨードン **3a** は 18C6 と安定な 1:1 錯体を形成する。ジクロロメタン中で測定した錯体 **4** の CSI-MS スペクトルでは、1:1 錯体のイオン [**4**- BF_4] $^+$ が主イオンピークとして観測された。これは、 ^1H NMR スペクトルを用いた Job プロットによる解析

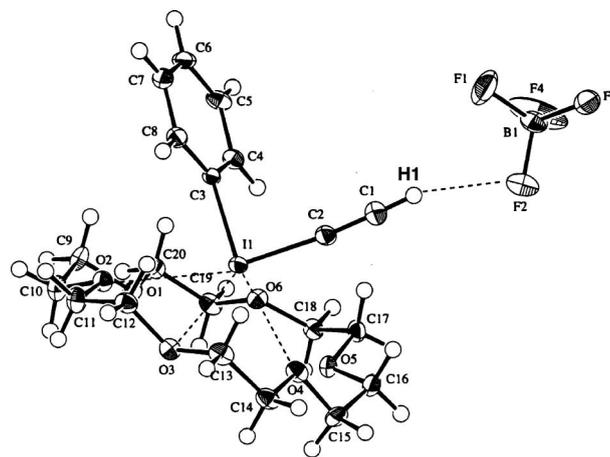
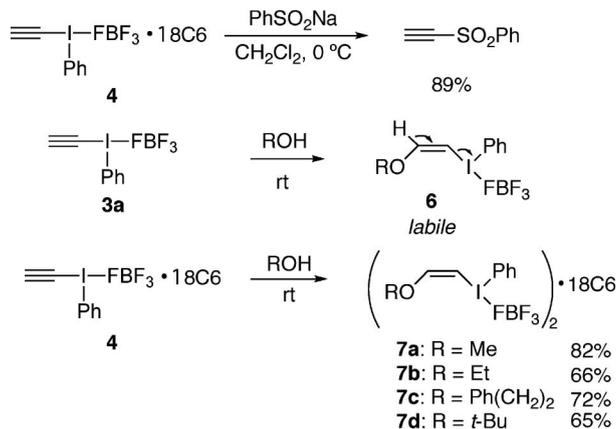
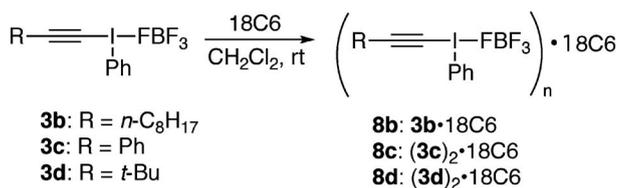


Fig. 6. ORTEP Drawing of Ethynyl- λ^3 -iodane·18C6 1:1 Complex **4**

結果からも支持される。この観測結果を基に、 ^1H NMR 滴定実験により会合定数を測定することに成功した ($K_a=1.92 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, CDCl_3 , 23°C)。

1:1 錯体 **4** は求核試剤に対する高い反応性を維持しており、有用なエチニル化試剤として使用できる。例えばベンゼンスルフィン酸ナトリウムとの反応は 0°C で速やかに進行し、高収率でエチニルスルホンを与える (Fig. 7)。²¹⁾ また、錯体 **4** に種々のアルコールを作用させると *anti* 型 Michael 付加が進行し、(Z)-(β -アルコキシビニル)- λ^3 -ヨードン **6** を 18C6 との 2:1 錯体 **7** としてよい収率で得ることができる。18C6 がない場合、これらの (Z)-ビニルヨードン **6** は立体電子的に好都合な λ^3 -ヨードニル基 [$-\text{I}(\text{Ph})\text{BF}_4$] の *anti*- β 脱離が起こり易いためと思われるが、非常に不安定である。²²⁾ 対照的に、錯体 **7** は λ^3 -ヨードニル基の脱離能が抑えられ、²³⁾ 室温でも分解しないほど安定になっている。(Z)-ビニル- λ^3 -ヨードン **6** はハロゲン化物イオン等のソフトな求核試剤との間でビニル位 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応が進行するため、重要な求電子的ビニル基供与体である。^{24,25)}

エチニルヨードン **3a** の水素を置換した 1-アルキニル- λ^3 -ヨードン **3b-d** も 18C6 と安定な錯体を形成する (Fig. 8)。²⁶⁾ フェニルエチニル- λ^3 -ヨードン **3c** は -30°C でも徐々に分解するほど熱的に不安定であるが、18C6 との 2:1 錯体 **8c** は室温で 10 日以上放置しても全く分解しないことは、特筆に値する。1:1 錯体 **8b** や 2:1 錯体 **8d** はさらに安定で、室温で 1 ヶ月放置しても分解はみられない。2:1 錯体 **8b** 及び **8c** の固体構造中の配位様式は錯体 **2** 及び **4**

Fig. 7. Reaction of Ethynyl- λ^3 -iodane·18C6 Complex 4Fig. 8. Preparation of 1-Alkynyl- λ^3 -iodane·18C6 Complexes 8

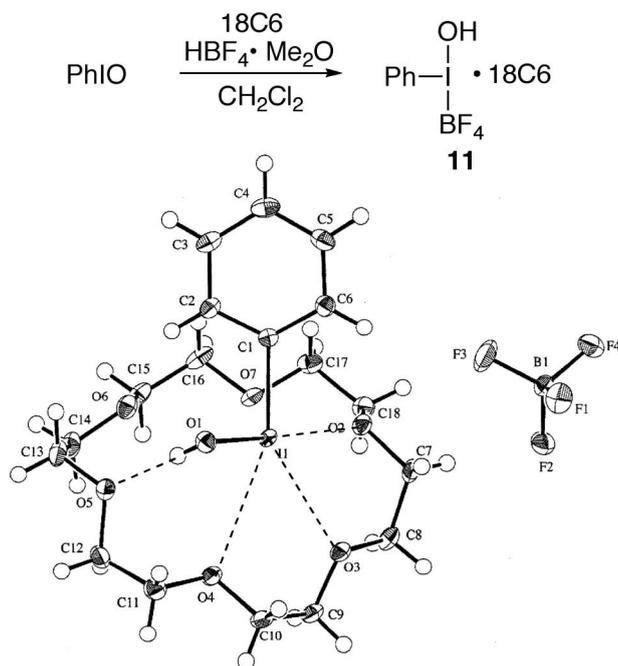
によく類似している。すなわち、18C6の連続した3つの酸素原子が三価のヨウ素中心に配位し、五配位平面構造をとっている。2つの直線的なC-I \cdots O相互作用がみられることから、この場合も配位の推進力は超原子価結合形成と考えられる。CSI-MSスペクトル測定や ^1H NMRスペクトルによるJobプロット解析結果から、錯体**8b**及び**8d**はジクロロメタン溶液中で18C6と1:1錯体を形成していることがわかった。アルキニル- λ^3 -ヨウダン**3b**, **3d**と18C6との錯体形成の会合定数(**3b**: $K_a = 2.40 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$; **3d**: $K_a = 1.38 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$)はジフェニル- λ^3 -ヨウダン**1** ($K_a = 1.02 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$)と比較すると1オーダーほど大きい。アルキニル基がフェニル基よりも効果的な電子求引性基であるため、²⁷⁾ヨウ素原子上の正電荷がより大きくなるのが原因と考えられる。

4. 高活性ヨードシルベンゼン単量体・18C6錯体

酸化剤として多用されるヨードシルベンゼン(PhIO)**9**は分子間のI \cdots O超原子価結合を介したポリマー構造をとっているため、通常の有機溶媒にはほとんど溶けない。²⁸⁾そのため**9**を用いる酸化反応の多くは、Brønsted酸やLewis酸を酸素に配位させることにより脱ポリマー化し、単量体に変換する

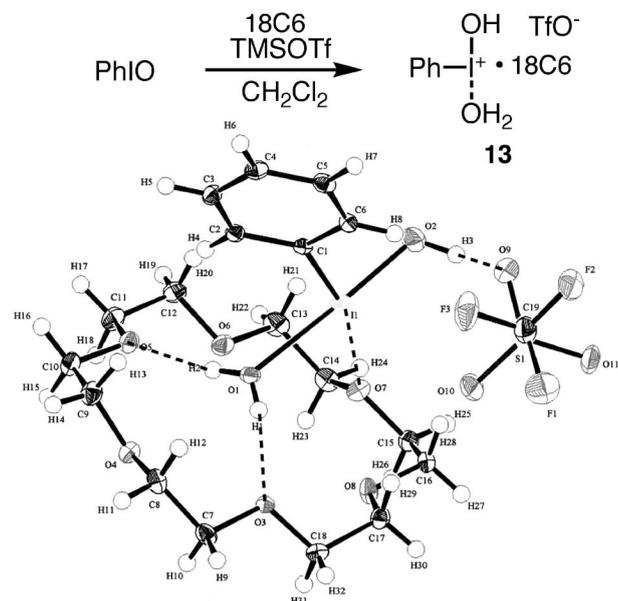
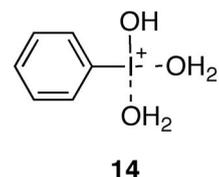
活性化を必要とする。例えば HBF_4 を活性化に用いると、活性種としてプロトン化されたヨードシルベンゼン単量体: PhI^+OH が発生すると考えられている。²⁹⁾ところが、この活性種は熱的に不安定であるため単離は極めて困難で、詳細な構造は全く不明であった。実際に、**9**にジクロロメタン中で $\text{HBF}_4\text{-Me}_2\text{O}$ を -50°C で作用させて単量体 $\text{PhI}(\text{OH})\text{BF}_4$ **10**を合成し、室温まで昇温するとわずか数分で黒色タールに分解してしまう。ところが、われわれの18C6との錯体形成による安定化の方法論は、これまで手の出せなかった**10**の単離にも極めて有効であることがわかった。³⁰⁾すなわち、**9**に1当量の18C6存在下、 $\text{HBF}_4\text{-Me}_2\text{O}$ を作用させると**10**と18C6との1:1錯体**11**が黄色結晶として定量的に得られた。この錯体の安定性は大幅に向上しており、室温で10日間放置しても分解はみられない。溶液中でも錯体**11**はかなり安定で、重ジクロロメタン中室温での半減期は6時間、重アセトニトリル中では25時間である。また水中では、半減期は5日間とさらに長くなる。アセトニトリル中 -20°C で測定したCSI-MSスペクトルでは分子イオンピーク $[\text{PhIOH}\cdot 18\text{C6}]^+$ が基準ピークとして観測されており、単量体**10**由来のイオンはほとんどみられない。メタノール中でも同様の傾向を示した。18C6の配位によって各種溶媒中の**10**の安定性は向上したと考えられる。興味深いことにX線結晶解析の結果、錯体**11**は18C6の1つの酸素がI-OH結合の反対側から直線的に強く配位し(I1 \cdots O2)、さらに2つの酸素O3, O4が弱く配位した、歪んだ三方両錘構造をとることがわかった(Fig. 9)。これらの相互作用の推進力は超原子価結合の形成と考えられる。また、ヨウ素原子上に直接結合した水酸基のプロトンは、その高い酸性のために18C6の1つの酸素原子O5と強く水素結合を形成している。³¹⁾この結果はIRスペクトルで特徴的な 2471 cm^{-1} の吸収が観測されることとよく一致する。これらの相互作用の相乗効果によって単量体**10**の安定性は向上したと考えられる。

Koser試薬 $\text{PhI}(\text{OH})\text{OTs}$ を水に溶かしたり、ヨードシルベンゼン**9**をpH 2.3以下の水中に加えるとイオン化が起り、一分子の水が配位したヒドロキシ(アクア)- λ^3 -ヨウダン $\text{PhI}^+\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ **12**に解離すると推定されている。³¹⁾これまで、水分子を

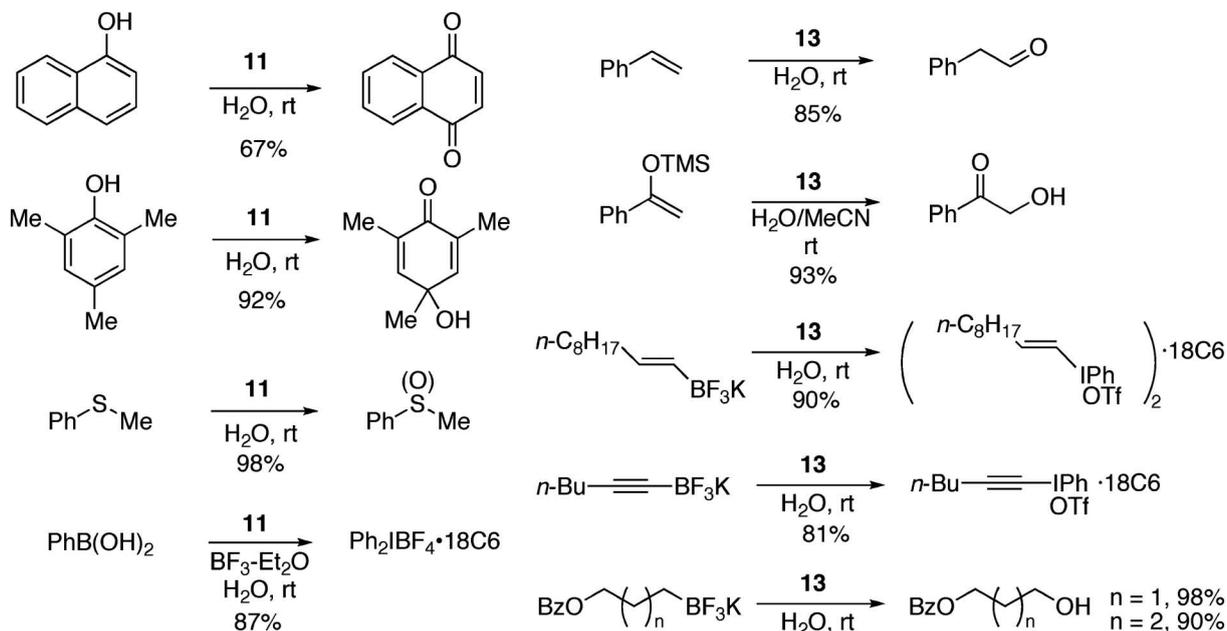
Fig. 9. ORTEP Drawing of PhI(OH)BF₄·18C6 **11**

配位子として持つ三価の超原子価ヨウ素化合物は、単離された例が全くなく、そうした観点からこのアクア-λ³-ヨードン **12** はユニークな構造的特徴を有している。非常に興味深いことに、18C6 を用いるとこれを捕捉した錯体を単離できることがわかった。³²⁾ (ジアセトキシ) ヨードベンゼンにジクロロメタン中-50°C で TMSOTf を作用させるとアクア-λ³-ヨードン **12** と 18C6 との 1:1 錯体 **13** が高収率で得られる。**13** の固体構造においては水分子がヒドロキシヨードンのアピカル方向から直線的に配位し、T 字構造となりさらに I-C 結合の反対方向から 18C6 の酸素が配位した四配位平面構造をとっている (Fig. 10)。またヨウ素に結合した水と水酸基は 18C6、対アニオンとそれぞれ水素結合を形成している。錯体 **13** は固体状態や溶液中で高い安定性を示すが、これらの相互作用の集積によって安定性が向上したものと考えられる。1:1 錯体 **13** の構造に基づいて水中におけるヨードシルベンゼン単量体の構造を考えると、アクア-λ³-ヨードン **12** に 1 分子の水がさらに配位した四配位平面構造 **14** が合理的な構造と考えることができる (Fig. 11)。

ヒドロキシ-λ³-ヨードン錯体 **11** やアクア-λ³-ヨードン錯体 **13** は水によく溶け、広範囲の基質に対する優れた酸化剤として機能することも明らかとなった (Fig. 12)。^{30,32)} これらの錯体は水中で安定な化

Fig. 10. ORTEP Drawing of PhI(OH)(OH₂)OTf·18C6 **13**Fig. 11. Monomeric Species **14** of PhIO in Aqueous Acidic Solution

合物であるが、同時に高い反応性を保っていることは、特筆に値する。すなわち、1-ナフトールや 2,4,6-トリメチルフェノールに **11** を水中で作用させると、ナフトキノンや *p*-キノールを良好な収率で与えた。チオアニソールとの反応ではスルホキシドが選択的に得られ、スルホンとは全く生成しない。スチレンの酸化では転位が進行し、フェニルアセトアルデヒドが高収率で得られる。シリルエノールエーテルとの反応には、アセトニトリルを共溶媒として用いると選択性よく α-ヒドロキシケトンが得られた。一方、フェニルボロン酸との反応では、BF₃·Et₂O 存在下、配位子交換反応がスムーズに進行し、ジフェニル-λ³-ヨードン・18C6 錯体が収率よく得られた。アルケニルボラートやアルキニルボラートとの反応では、対応する λ³-ヨードン・18C6 錯体が高収率で生成した。これに対し、アルキルボラートを用いると配位子交換の結果、アルキル-λ³-ヨードンが生成すると考えられるが、これを単離す

Fig. 12. Reaction of Hydroxy- λ^3 -iodane Complexes **11** and **13**

ることはいできない。水を求核試剤とする S_N2 反応が極めて容易に進行し、結果としてアルコールが高収率で生成する。これら一連の反応の大部分は基質が水に溶けない不均一反応であるが、有機溶媒中とほとんど遜色のない高い収率で進行する。これは、ヨードシルベンゼンモノマー錯体 **11**, **13** の高い反応性を反映した結果であると考えている。

5. おわりに

以上のようにわれわれは、クラウンエーテルと三価の超原子価ヨウ素化合物との新しい超原子価結合に基づく錯体形成を利用すると、熱的に不安定な種々の λ^3 -ヨウダンを反応性をほとんど損なうことなく安定化できることを見出した。またこの方法論は、溶液中でしかその存在が確認されておらず、構造が推定の域を出ない中間体を直接取り出すのに非常に有効であることを示すことができた。これは、これまで不安定であるため単離が難しいとされてきた、他の不安定 λ^3 -ヨウダンにも適用できる可能性がある。それらの錯体の合成及び単離は今後の大きな検討課題である。また、クラウンエーテルとの相互作用を積極的に立体選択性の制御に活用するケミストリーも展開したい。例えば、光学活性なクラウンエーテルを用いて、アキラルな超原子価ヨウ素化合物にエナンチオ選択性を付与できれば大変面白い。これも今後の研究指針の1つである。

謝辞 本研究は、徳島大学大学院ヘルスバイオサイエンス研究部薬品製造化学教室で行われたものであり、終始御懇篤なる御指導を賜りました落合正仁教授に深く感謝いたします。また、共同研究者の学生諸氏、X線結晶構造解析を行って頂いた株式会社リガク城 始勇博士、CSI-MS測定においてお世話になった徳島文理大学香川薬学部山口健太郎教授、清 悦久助教に感謝いたします。なお、本研究の一部は財団法人日本科学協会（笹川科学研究助成）による助成によりなされたものであり、感謝いたします。

REFERENCES

- Ochiai M., *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 2771–2781 (2006).
- Steed J. W., Atwood J. L., “Supramolecular Chemistry,” Wiley, Chichester, 2000.
- Cram D. J., Trueblood K. N., *Top. Curr. Chem.*, **98**, 43–106 (1981).
- Kyba E. P., Helgeson R. C., Madan K., Gokel G. W., Tarnowski T. L., Moore S. S., Cram D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2564–2571 (1977).
- Allwood B. L., Crosby J., Pears D. A., Stoddart J. F., Williams D. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **23**, 977–979 (1984).
- Allwood B. L., Colquhoun H. M., Crosby J., Pears D. A., Stoddart J. F., Williams D. J.,

- Angew. Chem. Int. Ed.*, **23**, 824–825 (1984).
- 7) Hopkins H. P., Jahagirdar D. V., *J. Phys. Chem.*, **82**, 1254–1257 (1978).
- 8) Pannell K. H., Mayr A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 132–133 (1979).
- 9) Chu Q., Wang Z., Huang Q., Yan C., Zhu S., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11069–11070 (2001).
- 10) Ochiai, M., *Top. Curr. Chem.*, **224**, 5–68 (2003).
- 11) Alcock N. W., “Bonding and Structure: Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry,” Ellis Horwood, Chichester, 1990.
- 12) Alcock N. W., Countryman R. M., Esperas S., Sawyer J. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 854–860 (1979).
- 13) Ochiai M., Suefuji T., Miyamoto K., Tada N., Goto S., Shiro M., Sakamoto S., Yamaguchi K., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 769–773 (2003).
- 14) Mironova A. A., Maletina I. I., Iksanova S. V., Orda V. V., Yagupolskii L. M., *Zh. Org. Khim.*, **25**, 306–311 (1989).
- 15) Ochiai M., Ito T., Takaoka Y., Masaki Y., Kunishima M., Tani S., Nagao Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 118–119 (1990).
- 16) Ochiai M., “Chemistry of Hypervalent Compounds, Organic synthesis using hypervalent organoiodanes,” ed. by Akiba K.-Y., Wiley-VCH, New York, 1998, pp. 359–387.
- 17) Ochiai M., Kitagawa Y., Takayama N., Takaoka Y., Shiro M., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9233–9234 (1999).
- 18) Ochiai M., Uemura K., Masaki Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2528–2529 (1993).
- 19) Ochiai M., Miyamoto K., Suefuji T., Sakamoto S., Yamaguchi K., Shiro M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2191–2194 (2003).
- 20) Stang P. J., Arif A. M., Crittall C. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **29**, 287–288 (1990).
- 21) Ochiai M., Kunishima M., Tani S., Nagao Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3135–3142 (1991).
- 22) Ochiai M., Oshima K., Masaki Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 869–870 (1991).
- 23) Ochiai M., Suefuji T., Miyamoto K., Shiro M., *Org. Lett.*, **14**, 2893–2896 (2005).
- 24) Miyamoto K., Okubo T., Hirobe M., Kunishima M., Ochiai M. *Tetrahedron*, **66**, 5819–5826 (2010).
- 25) Ochiai M., Oshima K., Masaki Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7059–7061 (1991).
- 26) Ochiai M., Miyamoto K., Suefuji T., Shiro M., Sakamoto S., Yamaguchi K., *Tetrahedron*, **59**, 10153–10158 (2003).
- 27) Hansch C., Leo A., Taft R. W., *Chem. Rev.*, **91**, 165–195 (1991).
- 28) Carmalt C. J., Crossley J. G., Knight J. G., Lightfoot P., Martin A., Muldowney M. P., Norman N. C., Orpen A. G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2367–2368 (1994).
- 29) Zhdankin V. V., Tykwinski R., Caple R., Berglund B., Koz’min A. S., Zefirov N. S., *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3703–3704 (1988).
- 30) Ochiai M., Miyamoto K., Shiro M., Ozawa T., Yamaguchi K., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13006–13007 (2003).
- 31) Richter H. W., Cherry B. R., Zook T. D., Koser G. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9614–9623 (1997).
- 32) Ochiai M., Miyamoto K., Yokota Y., Shitro M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 75–78 (2005).