

マツカワ ユウタ

氏 名 松川 裕太

学位の種類 博士 (工学)

学位記番号 博第1142号

学位授与の日付 平成31年3月27日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 新規テトラゾリウム系メソイオン酸化体の創成  
(Synthesis and Properties of Novel Tetrazolium Mesoionic Oxidants)

論文審査委員 主査 准教授 平下 恒久  
教授 山村 初雄  
教授 中村 修一  
教授 松儀 真人  
(名城大学)

## 論文内容の要旨

本論文は、特異な $\pi$ 電子系を有する複素芳香族化合物の一種メソイオン化合物の性質解明および触媒利用のための基礎研究として、メソイオン化合物を酸化剤とした反応を主題とし、「5-ニトロソ-1,3-ジフェニルテトラゾリウム  $\text{BF}_4$  塩および 1,3-ジフェニルテトラゾリウム-5-ヒドロキシアミドによる触媒酸化反応 (第2章)」、「5-ニトロソ-1,3-ジフェニルテトラゾリウム  $\text{BF}_4$  塩の量論反応 (第3章)」、「1位および3位 Ph 基  $p$  置換 5-ニトロソ-1,3-ジフェニルテトラゾリウム  $\text{BF}_4$  塩の合成と酸化反応 (第4章)」、「1,3-ジフェニルテトラゾリウム-5-チオレート $\cdot\text{I}_2$  付加体の性質と反応 (第5章)」に取り組んだものである。本論文の各章は以下に要約される。

第1章は緒言であり、メソイオン化合物とその反応について述べている。

第2章では 1,3-ジフェニルテトラゾリウム-5-ヒドロキシアミド (1)、5-ニトロソ-1,3-ジフェニルテトラゾリウムテトラフルオロボレート (2) によるアルコールの触媒酸化を目的として、1を  $\text{HNO}_3$  酸化、 $\text{HBF}_4$  処理して 2 を合成し、2が固体状態において高活性な単量

体として存在することを X 線構造解析により明らかにしたうえで、**2** (5 mol%)、HNO<sub>3</sub> (100 mol%) 存在下で第 1 級、第 2 級ベンジルアルコール類および脂肪族アルコール類を収率 16–100% で酸化、**2** (5 mol%)、HNO<sub>3</sub> (20 mol%) 条件では同様の基質を収率 52–100% で空気酸化し、アルデヒドへの化学選択性、および第 2 級選択性をいずれも 100% で示す触媒酸化系の構築に成功した。また、**1** (5 mol%)、CuI (5 mol%)、ピピリジン (5 mol%)、*N*-メチルイミダゾール (10 mol%) 存在下で同様の基質を収率 3–99% で空気酸化し、ベンジルアルコール類において電子不足基質選択性を示す触媒酸化系の構築を達成した。

第 3 章では **2** による量論酸化反応を試み、メトキシベンゼン類、アミン、チオール、スルホキシドと **2** との反応において、基質は *p*-キノン類、縮合イミン、チオスルホン酸エステル、ジスルフィド、スルホンへ酸化されるとともに **2** のニトロソ基は基質に応じてヒドロキシアミド基やアミド基、アゾ基と様々な様式で還元されるほか、チオアニソールとの反応では付加体を与え、NaOH や H<sub>2</sub>O ではオレート基に加水分解されることを見出したことで、**2** がニトロソアレーンとニトロソカルボニル化合物両方の性質を併せ持ち、かつ高い酸化活性を有することを明らかにした。

第 4 章では **2** における 1 位あるいは 3 位フェニル基 *p* 位にフルオロ基、メトキシ基、およびトリフルオロメチル基を導入した置換体を用いたアルコールの触媒酸化反応を目的とし、各種置換体の合成法を確立したうえで、得られたいずれの置換体にもアルコールの酸化触媒活性に違いが殆どないことを明らかにし、この原因が触媒反応系中の H<sup>+</sup> の存在にあることをサイクリックボルタンメトリーによる酸化還元電位測定にて解明した。

第 5 章では 1,3-ジフェニルテトラゾリウム-5-チオレート (**3**) とヨウ素との量論反応によって 1 : 1 付加体 **4** を安定な化合物として得ることに成功し、**4** が S-I-I 直線構造を持つ共有結合性付加体であることを X 線構造解析により見出したほか、NaOH との反応では定量的に **3** を与え、アセトンなどのケトンと反応して  $\alpha$  炭素と **4** の硫黄原子が結合した  $\alpha$  置換体 **5** を高収率で与えるといった化学的性質を明らかにした。

## 論文審査結果の要旨

本研究は、メソイオン性ヒドロキシアミドとそのニトロソ体の合成と酸化反応への応用についてまとめたものであり、各章は以下のように要約される。

第1章は緒言であり、メソイオン化合物について述べている。

第2章ではメソイオン性ヒドロキシアミドならびニトロソテトラゾリウム塩によるアルコールの触媒酸化について述べている。1,3-ジフェニルテトラゾリウム-5-ヒドロキシアミド (**1**) を硝酸酸化つづくホウフッ化水素酸によるアニオン交換によって5-ニトロソ-1,3-ジフェニルテトラゾリウムテトラフルオロボレート (**2**) を合成した。X線構造解析により **2** がニトロソ化合物でありながら二量化することなく、固体状態において単量体として存在することを明らかにした。ニトロソ化合物は通常アルコールの酸化剤として作用しないが、**2** は量論的にアルコールを酸化できることを見出した。また硝酸を終末酸化剤として、触媒量の **2** によって、第1級、第2級ベンジルアルコール類および脂肪族アルコール類を酸化できること、さらに触媒量の **2** と触媒量の硝酸存在下において前述のアルコールを空気酸化できることを明らかにした。本反応はアルデヒドへの選択的酸化が可能で、第1級と第2級アルコールの競争的酸化では第2級選択性を示した。硝酸を用いない酸化条件を検討したところ、触媒量の **1**、ヨウ化銅(I)、ピピリジン、1-メチルイミダゾール存在下においてベンジルアルコール類の空気酸化が行えることを明らかにした。

第3章ではニトロソテトラゾリウム塩 **2** による種々の化合物の量論酸化反応について述べている。メトキシベンゼン類、アミン、チオール、スルホキシドと **2** との量論的酸化反応において、それぞれ *p*-キノロン類、イミン、チオスルホン酸エステル、ジスルフィド、スルホンを与えるとともに **2** のニトロソ基は基質に応じてヒドロキシアミド基やアミド基、アゾ基と様々な様式で還元されるほか、チオアニソールとの反応では付加体を与えた。

第4章ではニトロソテトラゾリウム塩 **2** の置換基効果を検討している。ニトロソテトラゾリウム **2** の1位あるいは3位フェニル基 *p*位にフルオロ基、メトキシ基、あるいはトリフルオロメチル基を導入した置換体を合成した。これら **2** の置換体も同様に酸化触媒として機能することを示すとともに、置換基の影響をサイクリックボルタンメトリーによって分析した。

第5章ではチオレート・ヨウ素付加体 **3** の合成と反応について述べている。1,3-ジフェニルテトラゾリウム-5-チオレートとヨウ素との反応によって1:1付加体 **3** が安定な化合物として得られた。X線構造解析により **3** はS-I-I直線構造を有し、またケトンとの反応によって $\alpha$ -炭素と **3** の硫黄原子が結合した置換体を高収率で与えることを明らかにした。第6章は総括である。

以上のように、本研究ではメソイオン性のニトロソ化合物の合成およびその性質を解明し、更に空気を終末酸化剤とする酸化反応のメディエーターとして機能することを見出したものであり、今後の有機合成反応への応用が期待される。これらの結果は5編の有審査論文にまとめられており、博士(工学)に十分値するものと判定した。