

東海大学大学院令和2年度博士論文

再利用可能なイオン液体担持
有機テルル化合物の合成と応用

指導 小口 真一 准教授
大場 真 教授

東海大学大学院総合理工学研究科
総合理工学専攻

三保谷 綾

目次

略号

第1章	序論	1
1-1	有機テルル化合物について	2
1-2	イオン液体の機能化	7
1-3	研究目的	9
1-4	参考文献	10
第2章	イオン液体担持ジアリールテルリドの合成	15
2-1	イオン液体担持ジアリールテルリドの合成設計	16
2-2	実験結果	17
2-2-1	<i>p</i> -トリル基を有するイオン液体担持ジアリール テルリドの合成	17
2-2-2	Ph基を有するイオン液体担持ジアリール テルリドの合成	28
2-2-3	Tip基を有するイオン液体担持ジアリール テルリドの合成	31
2-3	小括	33
2-4	参考文献	34
第3章	イオン液体担持ジアリールテルリドを用いるチオールの酸化反応	36
3-1	背景と目的	37
3-2	実験結果	38
3-2-1	酸化反応の条件最適化	38
3-2-2	酸化反応のメカニズム	41
3-2-3	基質一般性の検討	42
3-2-4	再利用の検討	43
3-3	小括	44
3-4	参考文献	45

第4章	イオン液体担持ジアリールテルリドを用いる亜リン酸エステルの酸化反応	47
4-1	背景と目的	48
4-2	実験結果	49
4-2-1	酸化反応の条件最適化	49
4-2-2	酸化反応のメカニズム	52
4-2-3	基質一般性の検討	53
4-2-4	再利用の検討	54
4-3	小括	55
4-4	参考文献	56
第5章	総括	58
実験の部	63
謝辞	118

略号

分析装置

NMR (nuclear magnetic resonance) 核磁気共鳴装置

HRMS (high resolution mass spectrometry) 質量分析装置

Ac acetyl

An 4-methoxyphenyl

Ar aryl

Bu butyl

[bmim] 1-butyl-3-methylimidazolium

DMSO dimethyl sulfoxide

DMF *N,N*-dimethylformamide

Et ethyl

eq equivalent

HP hematoporphyrin

IL ionic liquid

i iso

IBX 2-iodoxybenzoic acid

Me methyl

Mes 2,4,6-trimethyl phenyl

n normal

MB methylene blue

Ph phenyl

Phen phenanthroline

Pr propyl

tert tertiary

Ts *p*-toluenesulfonyl

Tf trifluoromethanesulfonyl

R alkyl

RB rose bengal

THF tetrahydrofuran

Tip 2,4,6-triisopropyl phenyl

TMS tetramethylsilane

Tol methyl phenyl

TPP tetraphenylporphyrin

第 1 章

序論

1-1 有機テルル化合物について

有機テルル化合物は有用な酸化剤であることから、近年研究が進められている^[1]。代表的な構造にはジアリールテルリド (a)、ジアリールテルロキシド (b)、ジアリールテルロン (c)、テルリン酸誘導体 (d)などがあげられる (Figure 1-1)。

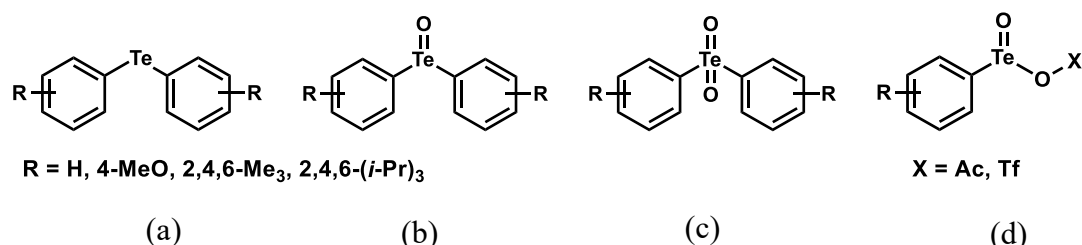
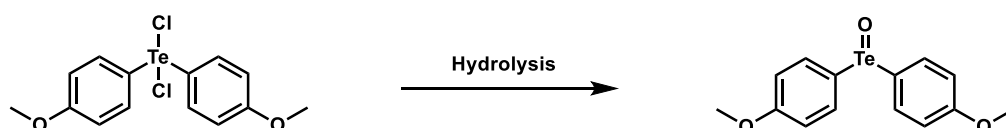


Figure 1-1. 代表的な有機テルル化合物の構造

中でも、ジアリールテルロキシド (b)、ジアリールテルロン (c)はチオール、ホスフィン、チオケトンなどを酸化することから、これまでに反応研究が行われてきた。

1979年に Barton らは An 基を有するジアリールテルロキシドがチオール、チオアミド、チオカルボネートなどを酸化することを報告した^[2]。ジアリールテルロキシドの合成には、ジアリールテルリウムジクロリドを塩基で加水分解して行っていた (Scheme 1-1)。ジアリールテルロキシドはクロロホルム溶液中、室温で攪拌するだけで基質を酸化した。

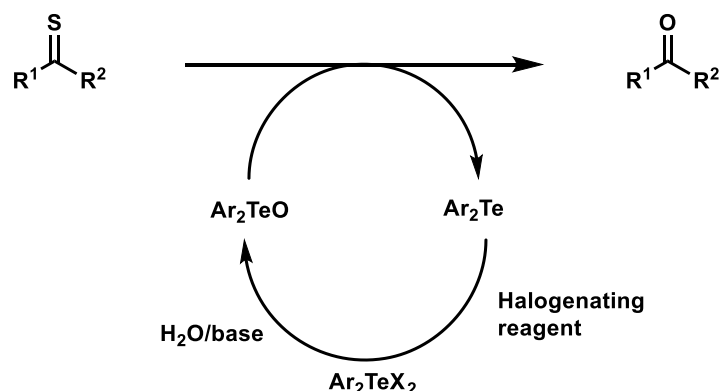


Scheme 1-1. 加水分解によるジアリールテルロキシドの合成^[2]

しかしながら、この方法はジアリールテルロキシドの当量を 0.55 以上必要とし、触媒量ではなかった。

1980年に Ley らがジアリールテルロキシドの量を触媒量に抑えた反応系を開発した (Scheme 1-2)^[3]。この反応は、有機溶媒と水溶液の二層系でチオケトンの酸化反応を行う方法である。反応条件は 1.5%のジアリールテルリドと基質を含むクロロホルム溶液に、ハロゲン化剤と炭酸カリウムの水溶液を加え攪拌することで行った。この反応の利点はジアリールテルロキシドの生成と酸化反応を同一系内で行う点である。反応系内にハロゲン化剤と塩基の水溶液が存在する

ことでテルロキシドを持続的に生成できることから、触媒量での反応を可能にした。



Scheme 1-2. Ley らの触媒反応^[3]

しかしながら、この方法は有機溶媒と水溶液の二層系であることから、反応時間が長く効率の悪い反応であった。

1986年に、Hu らはジアリールテルリドをポリマーに担持し、それを酸化反応に応用した (Figure 1-2)^[4]。Hu らはポリマーに担持することで、酸化反応後の精製処理の簡易化とジアリールテルリドの再利用が可能になることを期待した。ポリマー担持ジアリールテルロキシドの合成はポリマーに担持したテルリドを臭素化し、水酸化ナトリウムで加水分解することで得る方法であった。このポリマー担持ジアリールテルロキシドはチオール、ホスフィン、カテコール、チオケトン、チオアミドなどをそれぞれ酸化することが報告された。また、上記テルロキシドの再利用の実験では、酸化活性が大きく減少することなく 10 回再利用できたと報告されているが、再利用の詳細は明らかでなかった。

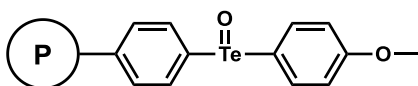


Figure 1-2. ポリマー担持ジアリールテルロキシドの構造^[4]

Hu らの反応系では、ポリマー担持ジアリールテルロキシドの分子量が測定できないことから最適な試薬の量を決定できない点や、再利用の詳細が明らかでない点で課題があった。

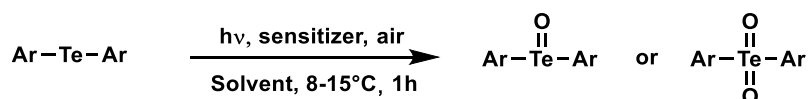
特に、これまでのジアリールテルロキシドの合成方法では、ジアリールテルリドのハロゲン化と加水分解を必要とした。このことから、ジアリールテルロキシドの精製は必要であり、触媒量でのジアリールテルロキシドを用いた酸化反応

は効率が悪かった。そのため、容易なジアリールテルロキシドの合成方法の開発が求められた。

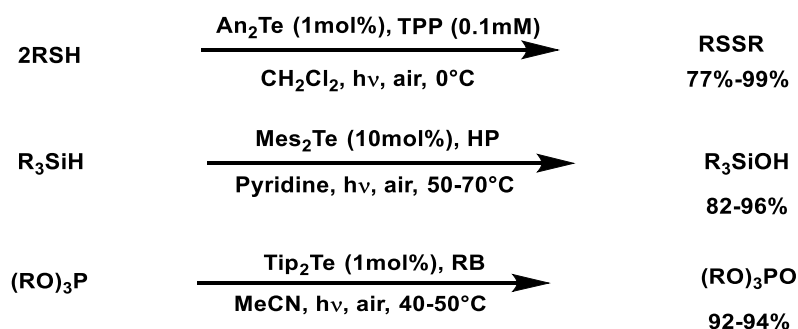
2002年に Thomas らが、ジアリールテルリドをメタクロロ過安息香酸で酸化し、ジアリールテルロキシドを合成することを報告した^[5]。しかしながら、この方法はメタクロロ過安息香酸が爆発の危険性があることから、穏和な反応ではなかった。

そこで、2010年に大場らは光増感反応下で、ジアリールテルロキシドを合成する反応を報告した (Scheme 1-3)^[6]。さらに、大場らは光増感反応下で、ジアリールテルロキシドを触媒量用いた酸化反応を報告した^[7]。この反応は、①ジアリールテルロキシド(またはジアリールテルロン)の生成と、②ジアリールテルロキシド(またはジアリールテルロン)が有機化合物を酸化する反応を、同一系内で同時に行うことを可能にした (Scheme 1-4)^[7]。この反応系の最大の利点は、光増感反応下でテルル化合物を触媒として用いることから、空気中の酸素を末端酸素源として利用できる点である^[6]。この特徴は、同族の硫黄、セレン化合物には見られないテルル化合物特有の性質である。

光増感反応および反応の詳細を以下に述べる。



Scheme 1-3. 光増感反応下によるジアリールテルロキシドの合成^[6]



Scheme 1-4. 光増感反応による酸化反応^[7]

光増感反応は、光で励起した色素のエネルギーが空気中の酸素に移動し反応することで進行する。以下にメカニズムの詳細を説明する^[8]。

酸素分子は基底状態の三重項状態 ($^3\Sigma_g^-$) と2種の励起一重項状態 ($^1\Delta_g$ 、 $^1\Sigma_g^+$) の3つのエネルギー状態を有する (Figure 1-3)。

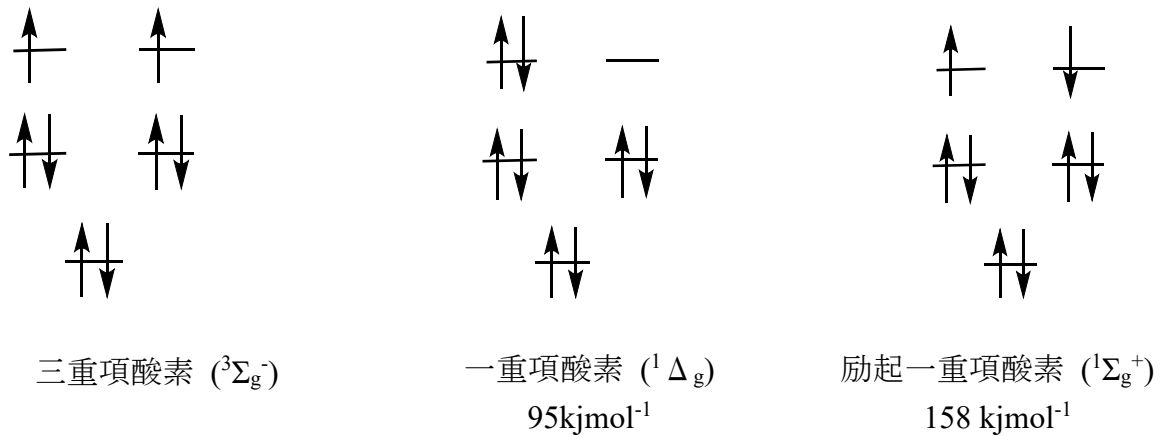
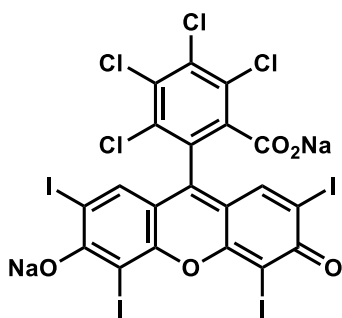


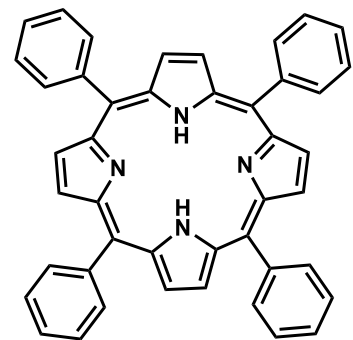
Figure 1-3. 酸素分子のエネルギー状態

高いエネルギー準位を有する($^1\Sigma_g^+$)の寿命は短く、不安定であることから、一重項酸素は $^1\Delta_g$ の状態であると予測される。次に、一重項酸素($^1\Delta_g$)の生成方法から酸化反応までを以下に述べる。

- ① ローズベンガル (RB) やテトラフェニルポルフィリン (TPP) のような光増感剤に光を照射する。光のエネルギーを吸収した光増感剤は三重項の励起状態に移行する (Figure 1-4)。
- ② 光増感剤の励起した三重項エネルギーが三重項酸素に移動して一重項酸素を生成する。(Figure 1-5)^[8]。
- ③ 一重項酸素 $^1O_2(^1\Delta_g)$ が有機化合物を酸化する。



ローズベンガル (RB)



テトラフェニルポルフィリン (TPP)

Figure 1-4. 光増感剤の構造

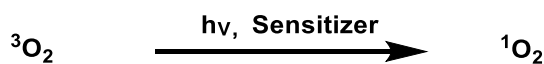


Figure 1-5. 一重項酸素の生成

大場らの反応 (Scheme 1-4) は、上述した反応を利用して触媒サイクル下での酸化反応を可能にした。以下に触媒サイクルについて説明する (Figure 1-6)^[7]。

- ① 光増感剤に光を照射する。光のエネルギーを吸収した光増感剤は励起状態に移行する。光増感剤の励起した三重項エネルギーが三重項酸素に移動して一重項酸素を生成する。
- ② 一重項酸素がジアリールテルリドをジアリールテルロキシドまたはテルロンへ酸化する。
- ③ ジアリールテルロキシドまたはテルロンがチオール、シラン、亜リン酸エステルをそれぞれ酸化する。
- ④ 反応後、還元されたテルリドが再び一重項酸素によって酸化される。
- ⑤ ①から繰り返す

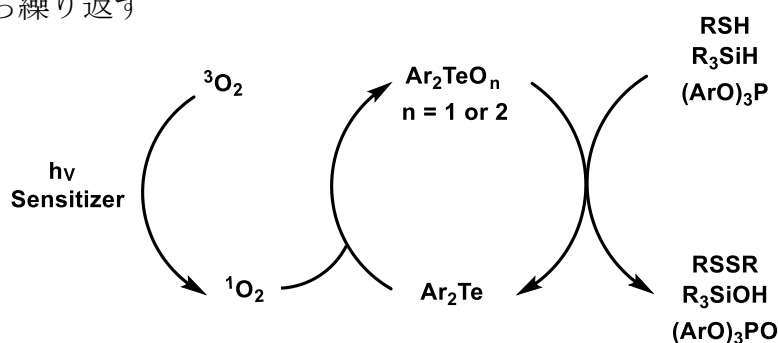


Figure 1-6. 光増感酸化反応による触媒サイクル^[7]

しかしながら、この反応は反応後、ジアリールテルリドと生成物を分離する作業が必要であることや、ジアリールテルリドの再利用が不可能な点で課題があった。特に、テルルはレアメタルであり、入手困難であることから再利用を可能にすることは重要であった。

そこで、著者はイオン液体を機能化させ、反応に応用することで上記の課題を改善できると考えた。次節で詳細を示す。

1-2 イオン液体の機能化

イオン液体はカチオンとアニオンから構成される常温下で液体の塩化合物である。中でも、融点が 100°C 以下の塩化合物のことをイオン液体と提唱されている^[9]。代表的なイオン液体の構造を以下に示す。カチオンとして、左からイミダゾリウムイオン^[10]、ピリジニウムイオン^[11]、テトラアルキルアンモニウムイオン^[12]、ホスホニウムイオン^[13]があり (Figure 1-7)、アニオンにはハロゲン化物やフッ素系化合物が多く用いられている (Figure 1-8)。



Figure 1-7. 代表的なカチオンの構造



Figure 1-8. 代表的なアニオンの構造

イオン液体には不揮発性、高極性、不燃性、熱伝導性、電気伝導性、熱安定性などの特徴がある。

有機化学反応の分野ではイオン液体は溶媒および試薬として応用されている^[14]。イオン液体の極性は、溶媒の極性を計測するとき利用される溶媒パラメーター E_T (30) で明らかとなっている。 $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ の E_T (30) の数値は 54.3 であった^[15]。この数値はメタノールの E_T (30) の数値に近い (55.4)^[16]。上記のような E_T (30) の数値はアルカンおよび無極性溶媒に不溶である^[17]。このことから、イオン液体は低極性有機溶媒と 2 層に分離する (Figure 1-9)。

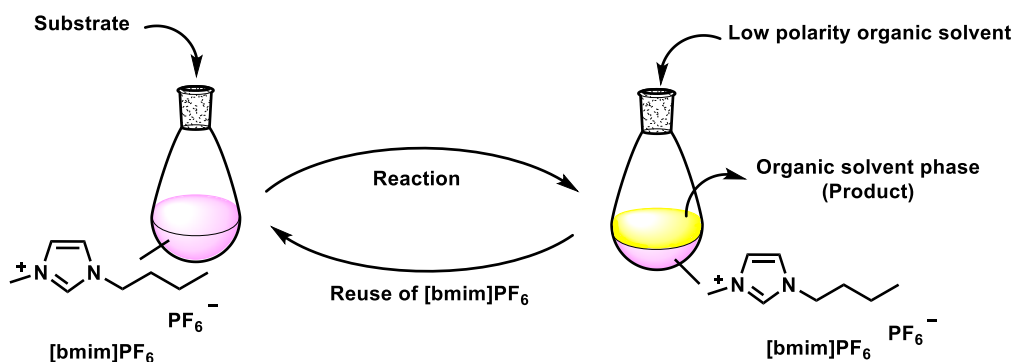


Figure 1-9. イオン液体の再利用

これを利用し、反応後に生成物が溶解している低極性有機溶媒層を取り出すことで、目的物を溶媒から容易に単離できる。その後、残留したイオン液体を再び反応に利用することで溶媒の再利用が可能となる^[18]。

さらに、イオン液体に機能性を有する試薬を担持させることで機能性のイオン液体を合成することが可能である^[19]。上記のようなイオン液体はイオン液体担持試薬とよばれている。これはイオン液体のカチオン部位またはアニオン部位に機能性分子を担持する方法である (Figure 1-10)。

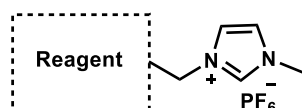


Figure 1-10. イオン液体担持試薬の構造の例

これを利用した反応の最大の利点は、試薬を再利用することが可能になる点である。つまり、イオン液体担持試薬はイオン液体層に存在しているため、抽出後、残留したイオン液体層を再び利用することによって再利用が可能となる (Figure 1-11)。

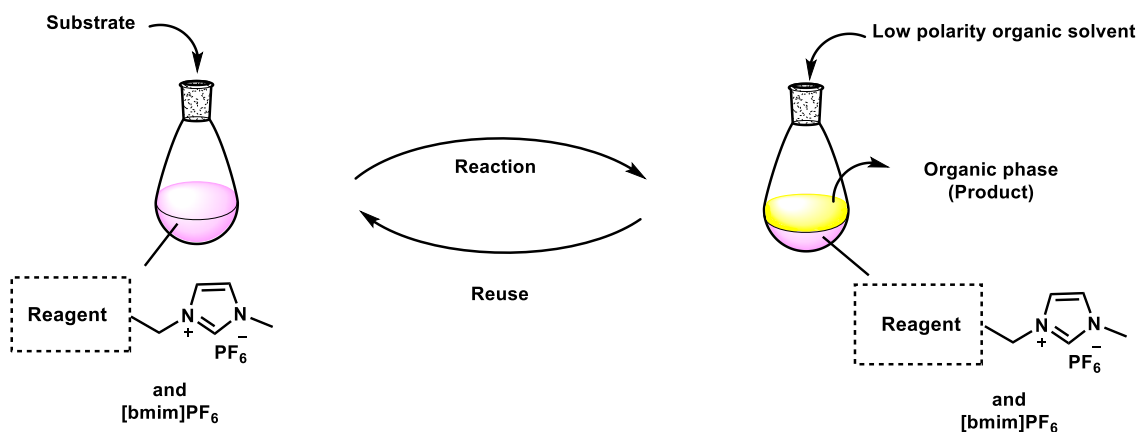


Figure 1-11. イオン液体担持試薬の反応

当研究室では、これまでにイオン液体担持試薬を合成し、それを反応に応用する研究を行ってきた^[20]。例えば、イオン液体にアルコールの酸化剤である IBX を担持し、それを酸化反応に応用する研究を報告した^[21]。イオン液体担持 IBX をアルコールの酸化反応に応用したことで、反応後の精製処理の簡易化と酸化剤の再利用に成功した。

上記の経験から、著者はイオン液体にジアリールテルリドを担持し、酸化反応に応用することにした (Figure 1-12)。

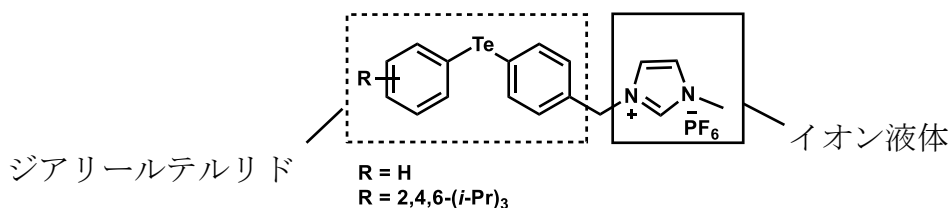


Figure 1-12. イオン液体担持ジアリールテルリドの構造

イオン液体担持ジアリールテルリドを反応に利用することで後処理の簡易化、およびジアリールテルリドの再利用を可能にすることを旨とした (Figure 1-13)。

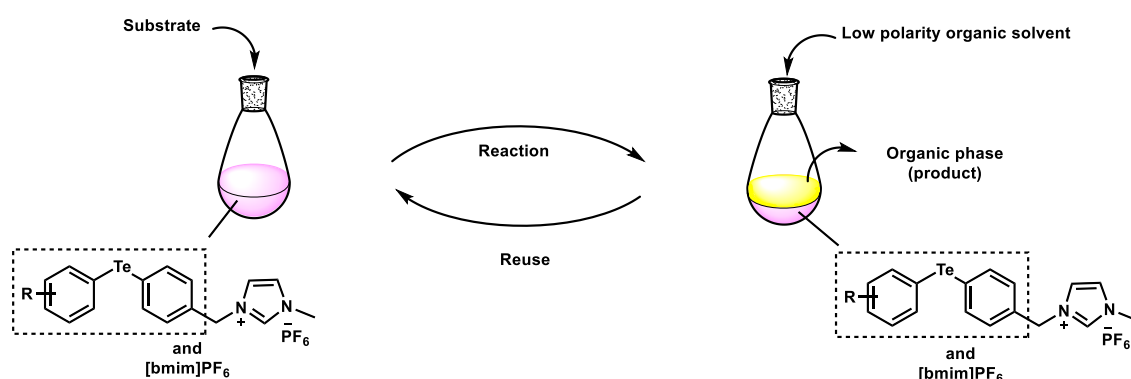


Figure 1-13. イオン液体担持ジアリールテルリドの再利用

1-3 研究目的

有機テルル化合物は、有用な酸化剤として知られている。中でもジアリールテルリドを酸化して得られるジアリールテルロキシドまたはテルロンは、チオールやホスフィン、チオケトン、チオエステルなどを酸化することが明らかとなっている。先行研究により、大場らは光増感酸化反応中、ジアリールテルリドを酸化することで生成するジアリールテルロキシド、またはジアリールテルロンがチオールや亜リン酸エステル、シランを酸化することを報告した^[7]。しかしながら、この反応ではジアリールテルリドと生成物の精製作業が必要であることや、ジアリールテルリドの再利用が不可能であるなどの課題があった。

そこで、本研究でははじめに、イオン液体にジアリールテルリドを担持したイオン液体担持ジアリールテルリドの合成設計を行った (Figure 1-14)。そして、下記テルリドを酸化反応に応用することで、反応生成物の後処理の簡易化、テルリドの再利用を旨とした。

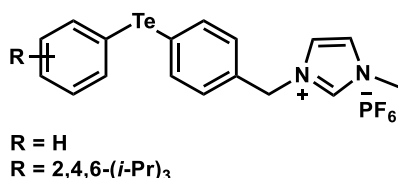


Figure 1-14. イオン液体担持ジアリールテルリドの構造

今後の章の進め方として、イオン液体担持ジアリールテルリドの合成方法を第2章で述べる。次に、合成したイオン液体担持ジアリールテルリドを用いて有機化合物の酸化反応およびテルリドの再利用の研究について第3章、第4章で述べる。

1-4 参考文献

[1] (a) T. Fukumoto, T. Matsuki, N. X. Hu, Y. Aso, T. Otsubo, and F. Ogura, Benzenetellurinic mixed anhydrides as mild oxidizing agents. *Chem. Lett.*, **1990**, *12*, 2269-2272.

(b) W. F. Brill, A site isolated tellurium oxidation catalyst having no soluble analog. *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 1149-1150.

(c) D. H. R. Barton, J. Finet, and M. Thomas, Organotellurinic acid anhydrides as selective oxidants in organic synthesis. *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 2319-2324.

[2] D. H. R. Barton, S. V. Ley, and C. A. Meerholz, Bis(*p*-methoxyphenyl) telluroxide: a new, mild oxidising agent. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, *17*, 755-756.

[3] S. V. Ley, C. A. Meerholz, and D. H. R. Barton, Catalytic oxidation of thiocarbonyl compounds involving the use of 1,2-dibrometetrachloroethane as a brominating reagent for diaryl Te^{II} species. *Tetrahedron. Lett.*, **1980**, *21*, 1785-1788.

[4] N. X. Hu, Y. Aso, T. Otsubo, and F. Ogura, Polymer-supported diaryl selenoxide and telluroxide as mild and selective oxidizing agents. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 879-884.

[5] M. K. Thomas, B. Krumm, P. Mayer, and P. R. Oliver, *Z. Naturforsch. B57*, **2002**, 145-150.

[6] M. Oba, Y. Okada, M. Endo, K. Tanaka, K. Nishiyama, S. Shimada, and W. Ando, Formation of diaryl telluroxides and tellurones by photosensitized oxygenation of diaryl tellurides. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10680-10686.

[7] (a) M. Oba, Y. Okada, K. Nishiyama, and W. Ando, Aerobic photooxidation of phosphite esters using diorganotelluride catalysts. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1879-1881.

(b) M. Oba, K. Tanaka, K. Nishiyama, and W. Ando, Aerobic oxidation of thiols to disulfides catalyzed by diaryl Tellurides under photosensitized Conditions. *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 4173-4177.

(c) Y. Okada, M. Oba, A. Arai, K. Tanaka, K. Nishiyama, and W. Ando, Diorganotelluride-catalyzed oxidation of silanes to silanols under atmospheric oxygen. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 383-385.

[8] M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *233-234*, 351-371.

[9] J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents. *Green chem.*, **2002**, *4*, 73-80.

[10] (a) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem.*, **2001**, *3*, 156-164.

(b) I. Ling, Y. Alias, A. N. Sobolev, L. T. Byrne, and C. L. Raston, Selective binding of imidazolium cations in building multi-component layers. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 6973-6982.

[11] (a) C. Yin, K. Zhong, W. Li, X. Yang, R. Sun, C. Zhang, X. Zheng, M. Yuan, R. Li, Y. Lan, H. Fu, and H. Chen, C₆-Selective direct arylation of 2-phenylpyridine *via* an activated *N*-methylpyridinium salt: a combined experimental and theoretical study. *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, *360*, 3990-3998.

(b) H. Xue, J. M. Shreeve, Ionic liquids with fluorine-containing cations. *Eur. J.*

Inorg. Chem., **2005**, *13*, 2573-2580.

[12] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Chem. Lett.*, **2000**, *8*, 922-923.

[13] H. Cao, L. McNamess, and H. Alper, Palladium-catalyzed thiocarbonylation of iodoarenes with thiols in phosphonium salt ionic liquids. *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 3530-3534.

[14] (a) R. B. Gujar, P. K. Verma, S. A. Ansari, and P. K. Mohapatra, Complexation of 2-thenyltrifluoroacetone (HTTA) with trivalent f-cations in an ionic liquid: solvent extraction and spectroscopy studies. *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 13675-13680.

(b) L. V. F. Oliveira, F. F. Camilo, Facile synthesis of silver-polypyrrole nanocomposites: Use of ionic liquid as solvent and template. *Synthetic Metals*. **2019**, *247*, 219-227.

(c) A. A. Manesh, F. H. Eshbala, S. Hemmati, and H. Veisi, Application of 1,4-bis(3-methylimidazolium-1-yl) butane ditribromide [bMImB] · (Br₃)₂ ionic liquid reagent for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 70265-70270.

(d) B. C. Ranu, S. Banerjee, Ionic liquid as reagent. A green procedure for the regioselective conversion of epoxides to vicinal-halohydrins using [AcMIm]X under catalyst- and solvent-free conditions. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4517-4519.

[15] J.C. del Valle, F. García Blanco, and J. Catalán, Empirical parameters for solvent acidity, basicity, dipolarity, and polarizability of the ionic liquids [BMIM][BF₄] and [BMIM][PF₆]. *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 4683-4692.

[16] J.P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, C. Laurence, A. Planchat, C. Reichardt, and K. Sraïdi, Solvent polarity scales: determination of new E_T (30) values for 84 organic solvents. *J. Phys. Org. Chem.*, **2014**, *27*, 512-518.

[17] A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, and S. Carda-Broch, Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1559, 2-16.

[18] (a) L.C. Branco, C. A. M. Afonso, Catalytic asymmetric dihydroxylation of olefins using a recoverable and reusable OsO₄²⁻ in ionic liquid [bmim][PF₆]. *Chem. Commun.*, **2002**, 24, 3036-3037.

(b) I. A. Ansari, R. Gree, TEMPO-Catalyzed aerobic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones in ionic liquid [bmim][PF₆]. *Org. Lett.*, **2002**, 4, 1507-1509.

(c) J. Zhang, A. Ragauskas, Study of thioglycosylation in ionic liquids. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2006**, 2, No.12.

[19] (a) M. K. Muthyala, S. Choudhary, and A. Kumar, Synthesis of ionic liquid-supported sulfonyl azide and its application in diazotransfer reaction. *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 8787-8791.

(b) A. A. Hullio, G. M. Mastoi, Preparation of ionic liquid-based vilsmier reagent from novel multi-purpose dimethyl formamide-like ionic liquid and its application. *Chin. J. Chem.*, **2012**, 30, 1647-1657.

(c) M. K. Muthyala, S. Choudhary, K. Pandey, G. M. Shelke, M. Jha, and A. Kumar, Synthesis of ionic-liquid-supported diaryliodonium salts. *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 11, 2365-2370.

(d) P. D. Pham, S. Legoupy, Organotin reagents supported on ionic liquid: highly efficient catalytic free radical reduction of alkyl halides. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 3780-3782.

(e) N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, and J. Guillemin, An ionic liquid-supported ruthenium carbene complex: a robust and recyclable catalyst for ring-closing olefin metathesis in ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9248-9249.

(f) S. Anjaiah, S. Chandrasekhar, and R. Grée, Synthesis and preliminary use of novel acrylic ester-derived task-specific ionic liquids. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 569-571.

(g) W. Qian, E. Jin, W. Bao, and Y. Zhang, Clean and highly selective oxidation of alcohols in an ionic liquid by using an ion-supported hypervalent iodine (III) reagent. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 952-955.

[20] (a) S. Koguchi, An ionic-liquid-supported 18-crown-6 ether: recyclable catalyst for acetylation and fluorination in an ionic liquid. *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **2013**, *38*, 35-36.

(b) S. Koguchi, Y. Shibuya, Y. Igarashi, and H. Takemura, Ionic-liquid-supported 1,3-dimethylimidazolidin-2-one: application as a reusable halogenation reagent. *Synlett*, **2019**, *30*, 943-946.

(c) S. Koguchi, K. Nakamura, Ascorbic acid based ionic liquids: recyclable and efficient catalytic systems for the Huisgen cycloaddition. *Synlett*, **2013**, *24*, 2305-2309.

(d) S. Koguchi, K. Izawa, Ionic liquid-phase synthesis of 1,5-disubstituted 1,2,3-triazoles. *ACS Comb. Sci.*, **2014**, *16*, 381-385.

[21] S. Koguchi, A. Mihoya, and M. Mimura, Alcohol oxidation via recyclable hydrophobic ionic liquid-supported IBX. *Tetrahedron*, **2016**, *72*, 7633-7637.

第 2 章

イオン液体担持ジアリールテルリドの合成

本章の一部は以下の論文を基に構成されている

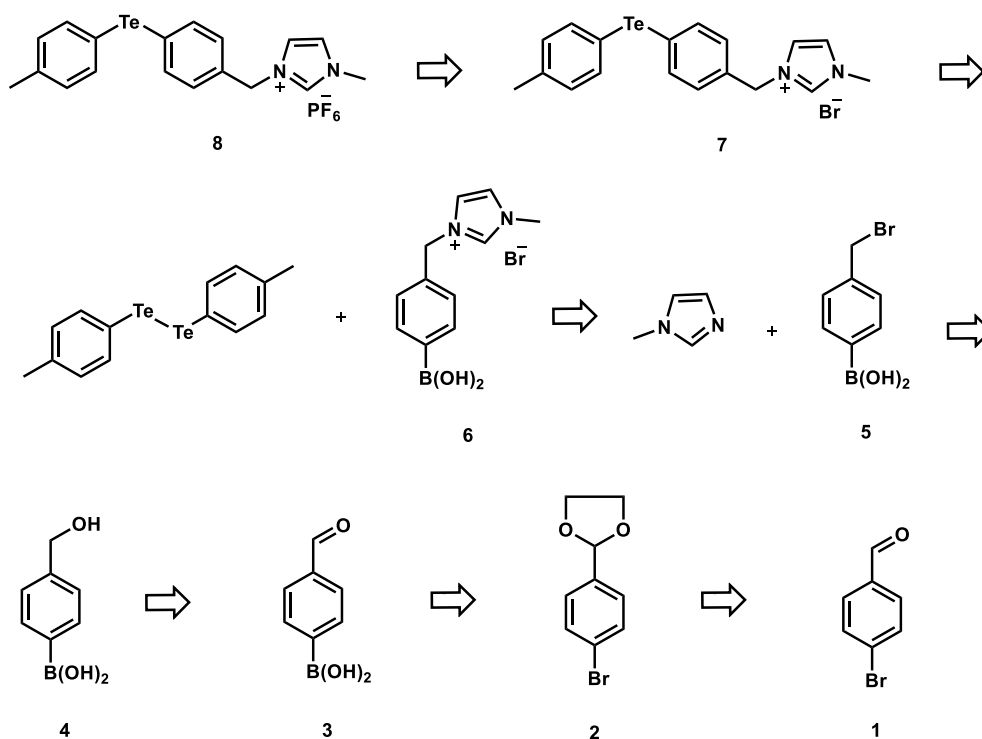
A. Mihoya, S. Koguchi, Y. Shibuya, M. Mimura, and M. Oba, Oxidation of thiol using ionic liquid-supported organotelluride as a recyclable catalyst. *Catalysts*, **2020**, *10*, 398.

A. Mihoya, Y. Shibuya, A. Ito, A. Toyoda, M. Oba, S. Koguchi, Aerobic oxidation of phosphite esters to phosphate esters by using an ionic-liquid-supported organotelluride reusable catalyst. *Synlett*, **2020**, *31*, 2043-2045.

2-1 イオン液体担持ジアリールテルリドの合成設計

本章では、イオン液体担持ジアリールテルリドの合成を行った結果を述べる。

はじめに、NMR による反応の追跡を容易にする目的で、*p*-トリル基に置換した化合物 (8) の合成方法の検討を行った。イオン液体担持ジアリールテルリド (8) の逆合成解析を行い、4-ブロモベンズアルデヒド (1) を出発原料とする7段階に展開する戦略を立てた (Scheme 2-1)。4-ブロモベンズアルデヒド (1) のアルデヒド基のアセタール化 (2) を行い、ボロン酸の生成と脱保護 (3) を行う。そして、アルコールへ還元し (4)、臭素化を行った (5) 後、メチルイミダゾールと反応させることでイミダゾリウム骨格を導入する (6)。次に、ボロン酸 (6) とジアリールジテルリドのカップリング反応を行い、イオン液体担持ジアリールテルリド (7) を合成する。最後に、アニオン交換することにより、目的とするイオン液体担持ジアリールテルリド (8) を得る。



Scheme 2-1. イオン液体担持ジアリールテルリドの合成戦略

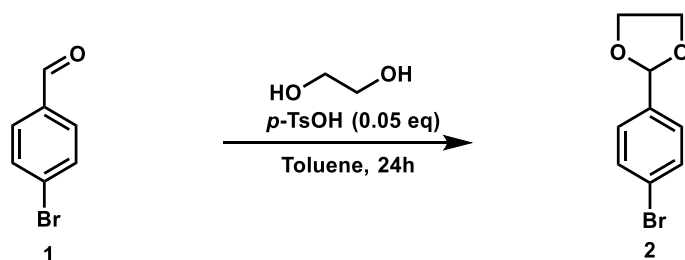
2-2 実験結果

2-2-1 *p*-トリル基を有するイオン液体担持ジアリールテルリド (8) の合成

はじめに、アルデヒド基の保護を行った (Table 2-1)。

Wang らの反応を参考に、アルデヒド (1) のトルエン溶液にエチレングリコール、無水 *p*-トルエンスルホン酸を加え 24 時間還流することでアセタール保護体 (2) を得た^[1]。エチレングリコールを 11eq 加えた反応では収率が低かった。これは、一部、可逆反応が起こり生成物から基質に戻ってしまった可能性がある。そこで、エチレングリコールを 15eq 過剰に加えて反応したところ、不可逆的に反応が進み、生成物(2)が定量的に得られた。

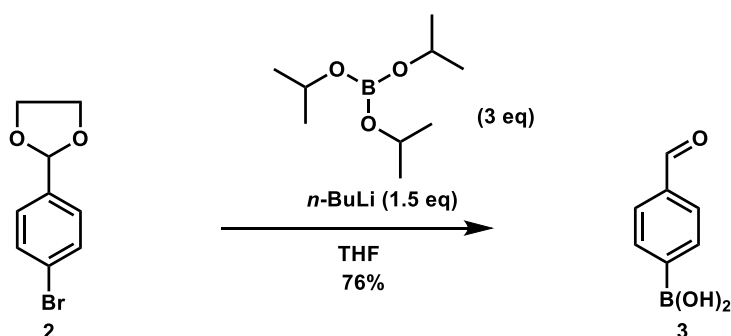
Table 2-1. アルデヒド (1) のアセタール保護



Entry	Ethylene glycol	Yield
1	11eq	73%
2	15eq	quant.

次に、ボロン酸 (3) の生成と同時にアセタールの脱保護を行った (Scheme 2-2)。

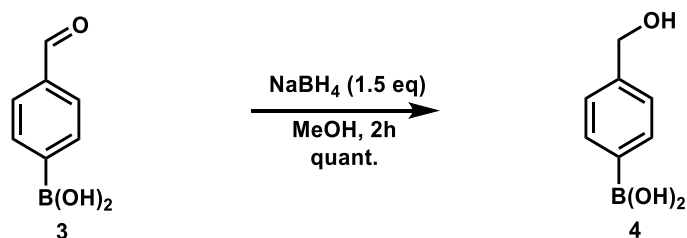
ボロン酸の生成には Klein らの方法に従って行った^[2]。アセタール保護体 (2) の THF 溶液に -78°C で、*n*-BuLi 1.5eq を加え、1 時間攪拌した。その後、ほう酸トリイソプロピルを 3eq 加えた後、室温に戻し 19 時間反応を行った。反応後、塩酸処理することでアセタール基を脱保護し、アルデヒド基を有するボロン酸 (3) を 76% の収率で得た。



Scheme 2-2. ボロン酸の生成とアセタールの脱保護

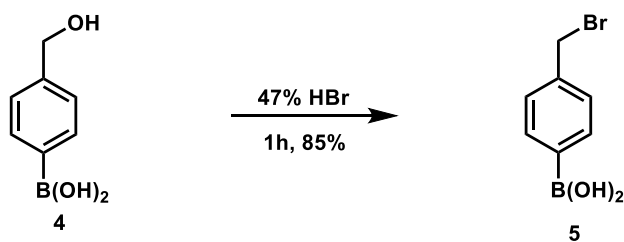
つづいて、アルデヒド (3) の還元と臭素化を行った。

アルデヒドの還元方法はこれまでに報告されている^[3]。アルデヒド (3) のメタノール溶液に、0°Cで水素化ホウ素ナトリウムを加え、2時間反応を行うことで、目的のアルコール (4) を定量的に得た (Scheme 2-3)。



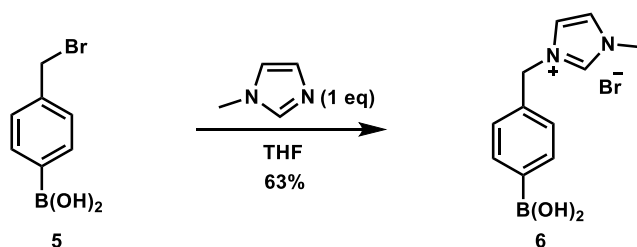
Scheme 2-3. アルデヒド (3) の還元

臭素化は、Johns らの方法に従った (Scheme 2-4)^[4]。アルコール (4) に 47%の臭化水素溶液を加えて 85°Cで 1 時間反応を行ったところ、85%の収率で目的物 (5) を得た。



Scheme 2-4. アルコール (4) の臭素化

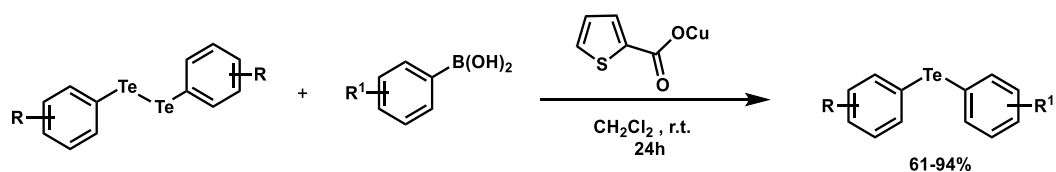
さらに、臭素化物 (5) からイミダゾリウム塩 (6) の合成を行った (Scheme 2-5)。イミダゾリウム塩 (6) の合成には Dong らの方法を参考にし、THF 中、メチルイミダゾールを当量加え還流することでイミダゾリウム骨格を導入したボロン酸 (6) を 63% で得た^[5]。



Scheme 2-5. イミダゾリウム塩 (6) の合成

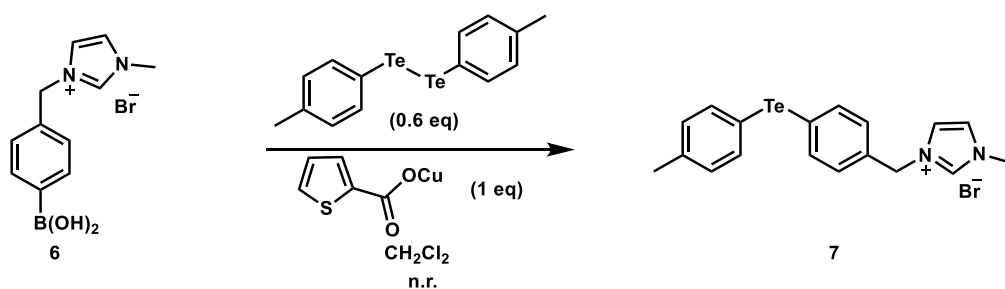
つづいて、イオン液体担持ジアリールテルリド (7) の合成を行った。

ジアリールジテルリドとボロン酸のカップリング反応は以前、当研究室で開発された^[6]。小口らはジクロロメタン中、チオフェンカルボン酸銅を用いてジアリールジテルリドとボロン酸のカップリング体を高収率で得ることを報告した (Scheme 2-6)。



Scheme 2-6. 小口らのカップリング反応^[6]

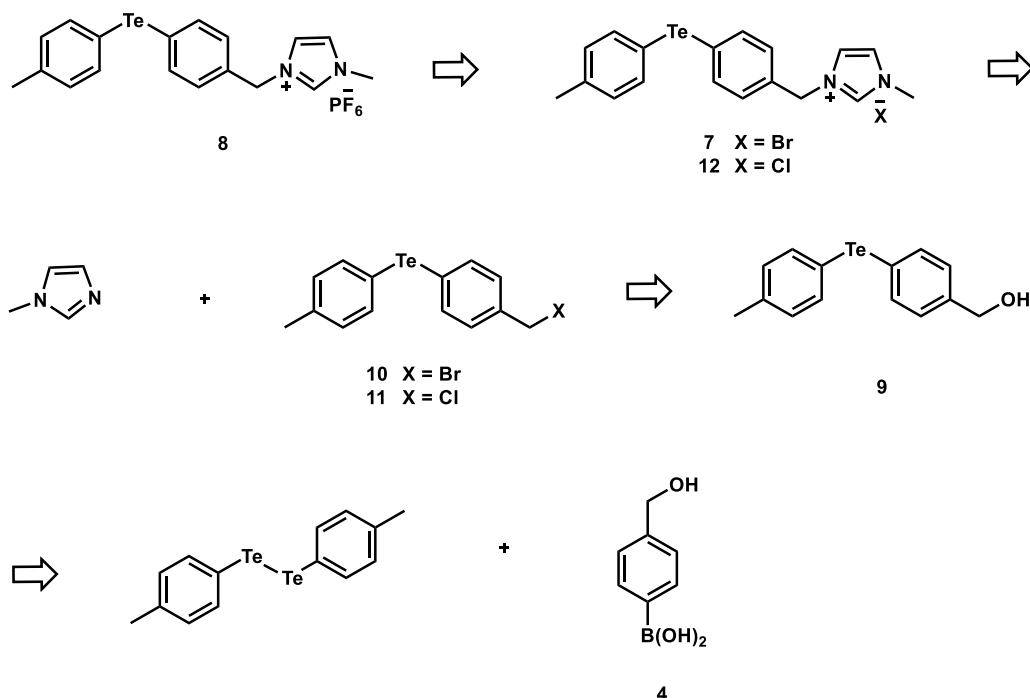
そこで、著者は上記の反応を、本反応に応用できるのではないかと考えた。小口らの方法に従い、イオン液体担持ボロン酸 (6) とジアリールジテルリド、チオフェンカルボン酸銅を用いてカップリング反応を行った。しかしながら、この反応では基質の変化が見られず目的物 (7) は得られなかった (Scheme 2-7)。その原因として、イオン液体担持ボロン酸 (6) は溶媒への溶解度が低いことから反応が進行しなかったと考えられる。



Scheme 2-7. チオフェンカルボン酸銅を用いたイオン液体担持ジアリールテルリド (7) の合成

そこで、イオン液体担持ジアリールテルリドの合成戦略を一部変更することにした (Scheme 2-8)。イオン液体骨格を有するボロン酸 (6) とジアリールジテルリドのカップリング反応は前例がない。そのため、イオン液体骨格を持たないボロン酸を基質としたカップリング反応を行うことでテルリド (9) を合成できると考えた。合成戦略の詳細を下記に述べる。

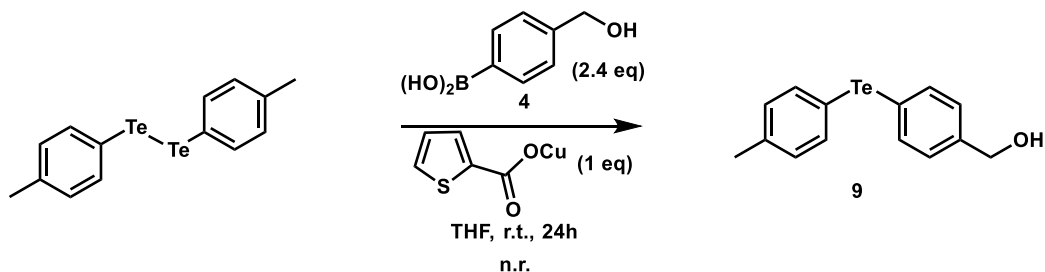
水酸基を有するボロン酸 (4) とジアリールジテルリドとのカップリング反応によってジアリールテルリド (9) を合成、ハロゲン化 (10,11) を経由してイミダゾリウム骨格を導入する方法である。



Scheme 2-8. 一部変更したイオン液体担持ジアリールテルリドの合成経路

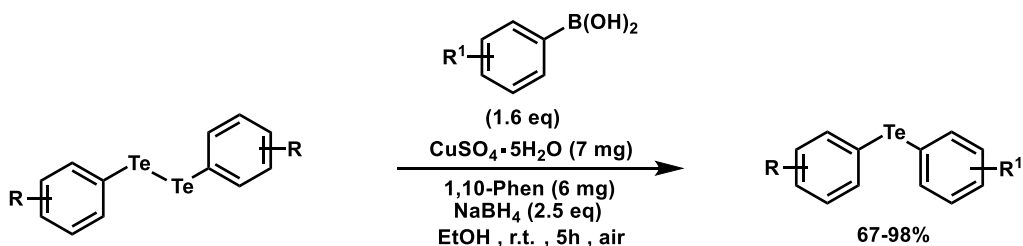
Scheme 2-8 に示すように、ボロン酸 (4) から目的とするジアリールテルリド (9) の合成を検討した。

はじめに、イオン液体骨格を有するボロン酸 (6) のカップリング反応と同様に小口らの方法に従って、カップリング反応を行った (Scheme 2-9)。しかしながら、反応の進行が見られず未反応の基質を回収した。この結果から水酸基を有するボロン酸 (4) が基質として適応しないことがわかった。



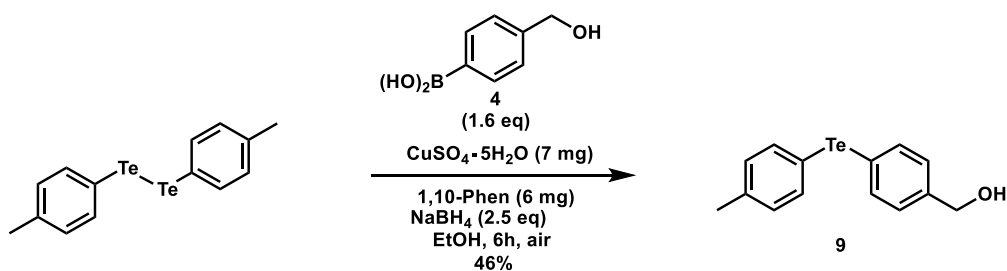
Scheme 2-9. チオフェンカルボン酸銅を用いたテルリド (9) の合成

次に、異なるカップリング反応を行った。Kumer らはジアリールジテルリドと水素化ホウ素ナトリウムのエタノール溶液に、ボロン酸、硫酸銅 5 水和物と 1,10-フェナントロリンを加えて、空气中 5 時間反応する方法を報告した (Scheme 2-10)^[7]。



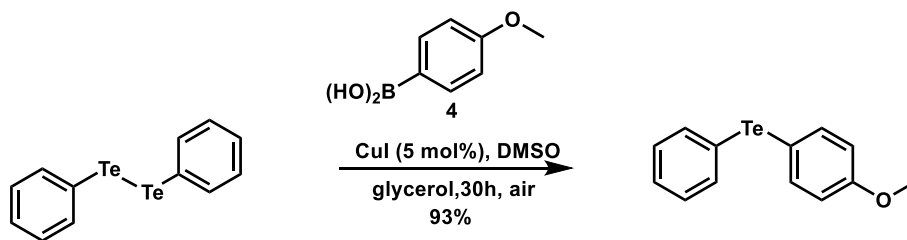
Scheme 2-10. Kumer のカップリング反応^[7]

この方法に沿って化合物 (9) の合成を行った。窒素雰囲気下、エタノールにジアリールジテルリドと水素化ホウ素ナトリウムを加えて 10 分間室温で攪拌し、硫酸銅 5 水和物、1,10-フェナントロリン、ボロン酸 (4) を加えて空气中 5 時間室温で攪拌した後、35°C で 1 時間反応を行った (Scheme 2-11)。その結果、目的物 (9) を 46% で得た。なお、目的物質以外は未反応の基質であり、ボロン酸が溶媒に溶けていないことが低収率の原因であると考えた。



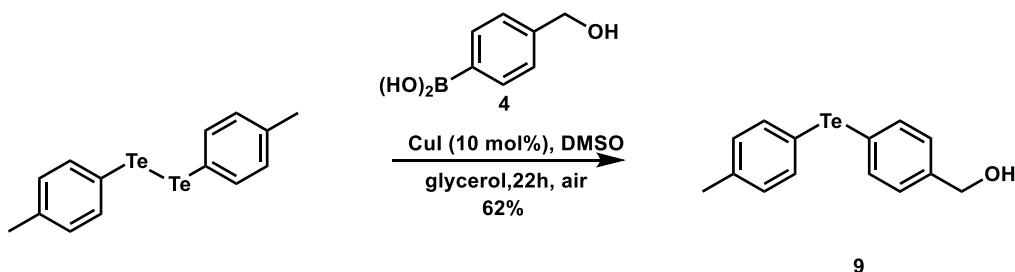
Scheme 2-11. 硫酸銅・5水和物を用いたテルリド (9) の合成

そこで、ボロン酸の溶解度を高める目的で、極性溶媒を利用したカップリング反応の検討を行った。Ricordi らは DMSO とグリセロール、ヨウ化銅、ジアリールジテルリド、ボロン酸の混合溶液を 110°C で 30 時間反応させることでカップリング体を得ることを報告した (Scheme 2-12)^[8]。



Scheme 2-12. Ricordi のカップリング反応^[8]

この方法を参考に、DMSO、グリセロール、ジアリールジテルリドとボロン酸 (4)、ヨウ化銅の混合溶液を空气中 22 時間攪拌した。その結果、カップリング体であるテルリド (9) を 62% で得た。上述した反応より収率が向上したのはボロン酸の溶解度が向上したことが原因と考えられる (Scheme 2-13)。



Scheme 2-13. グリセロールを用いたテルリド (9) の合成方法

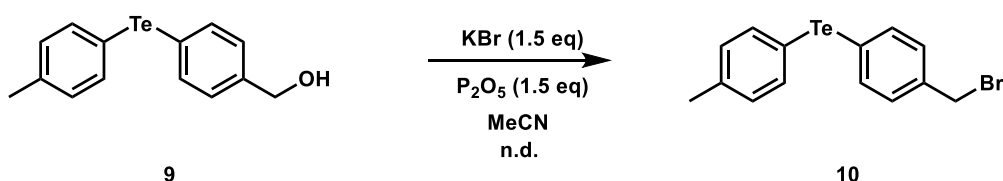
次に、水酸基を有するテルリド (9) のハロゲン化を行った。

水酸基のハロゲン化に関する研究例は多く報告されている。例えば、ハロゲン化剤とトリフェニルホスフィンを利用した反応などがあげられる。しかしな

がら、上記の反応では副生成物により、精製作業に苦勞すると推測した。そのため、容易に生成物を単離できる下記のハロゲン化反応を利用して検討を行った。

1、水酸基の臭素化 khazdooz らの方法^[9]

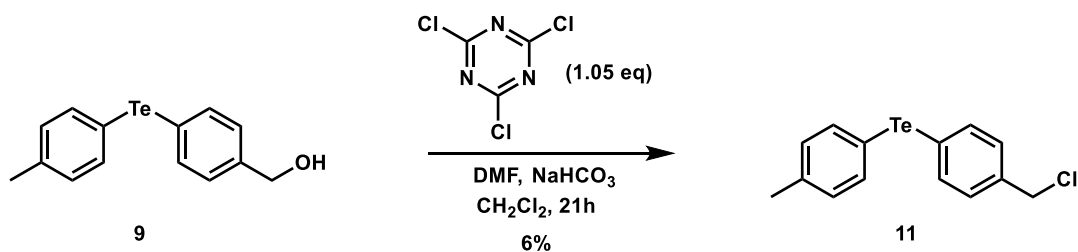
アセトニトリル中、テルリド (9) に臭化カリウム、5 酸化 2 リンを加え一晩反応を行ったところ、ハロゲン化した化合物は見られず副生成物のみであった (Scheme 2-14)。副生成物の分析は、NMR のシグナルが複雑であったことから困難であった。



Scheme 2-14.テルリド (9) の臭素化

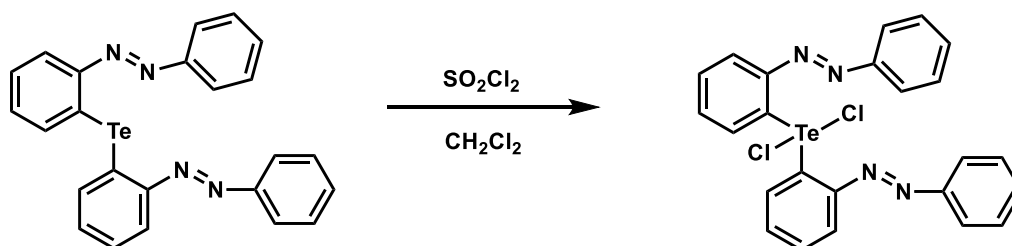
2、水酸基の塩素化 Luca らの方法^[10]

DMF 中、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン白色になるまで室温で攪拌した後、ジクロロメタンを加えて 3 時間攪拌した。その後、炭酸水素ナトリウムと化合物 (9) を加えて一晩反応を行った。その結果、未反応の基質と副生成物が存在し、目的化合物 (11) は 6%と低収率であった (Scheme 2-15)。副生成物は NMR に複雑なシグナルを与えたため、解析は困難であった。



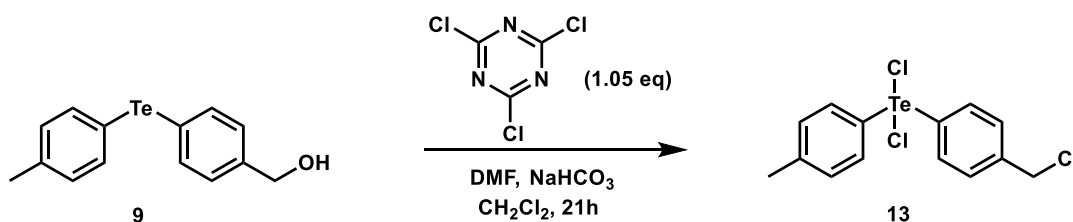
Scheme 2-15.テルリド (9) の塩素化

そこで、ハロゲン化の収率を向上させるために、テルリドとハロゲン化剤との反応について調査した。Srivastava らは塩化スルフリルのようなハロゲン化剤とテルリドが反応すると、テルル原子上に塩素原子が付加することを明らかにした^[11]。反応条件は、ジクロロメタン溶液中、塩化スルフリルを加えて 20 分間攪拌することで塩素化物を得ていた (Scheme 2-16)。



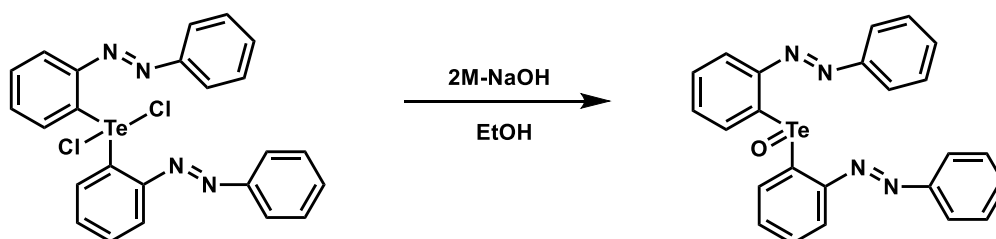
Scheme 2-16. Srivastava によるテルリドの塩素化^[11]

このことから、本反応においてもテルル原子上に塩素原子が付加した化合物 (13) が生成されたのではないかと考えた (Scheme 2-17)。



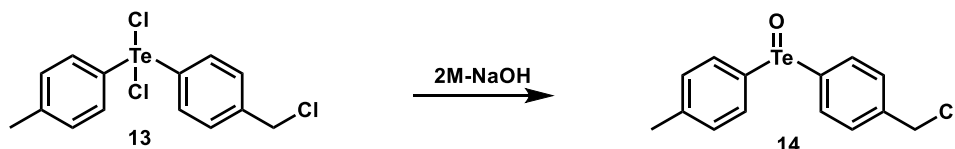
Scheme 2-17. 予想した反応

さらに、Srivastava らはテルル原子上の 2 つの塩素原子は、2M の水酸化ナトリウム水溶液によって加水分解することでテルロキシドを生成することを報告した (Scheme 2-18)^[11]。



Scheme 2-18. 加水分解によるテルロキシドの合成^[11]

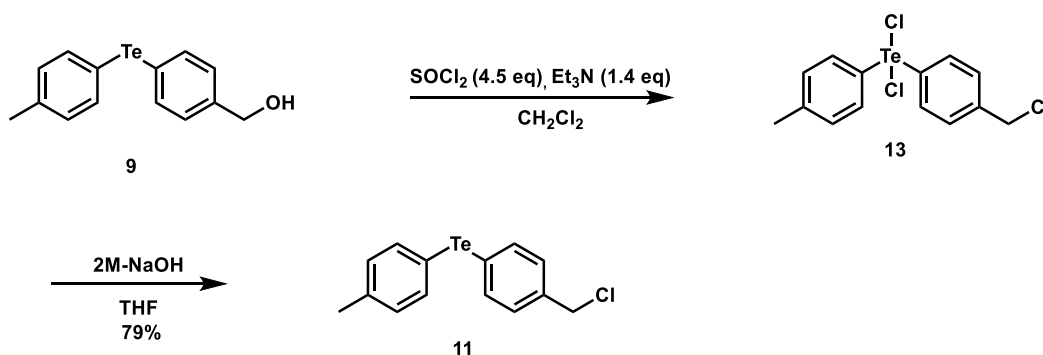
上記の反応を利用して、本反応ではテルル原子上に塩素原子が付加した化合物を水酸化ナトリウム水溶液によってテルロキシド (14) にする方法を考えた (Scheme 2-19)。



Scheme 2-19. 予想する反応

塩素化剤には塩化スルフリルではなく、水酸基の塩素化として報告例の多い塩化チオニルを選択した。

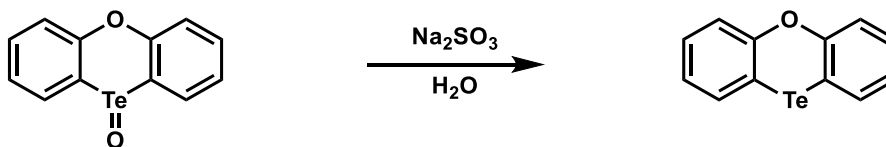
ジクロロメタン中、水酸基を有するテルリド (9) にトリエチルアミンと塩化チオニルを加え反応を行った。その後、2Mの水酸化ナトリウム水溶液で加水分解を行い、塩素化物と思われる化合物を得た。この化合物を TLC と $^1\text{H NMR}$ によって同定を行ったところ、予想したテルロキシドではなく、塩素化したテルリド (11) が収率 79% で得られた (Scheme 2-20)。



Scheme 2-20. 水酸基を有するテルリド (9) の塩素化

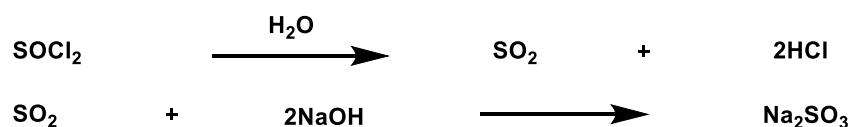
テルリドが得られたのは、水酸化ナトリウムの加水分解時に、亜硫酸ナトリウムを生成したことが原因であると推測した。下記に詳細を記載する。

Toma らは、亜硫酸ナトリウムがテルロキシドをテルリドに変換することを報告した (Scheme 2-21)^[12]。



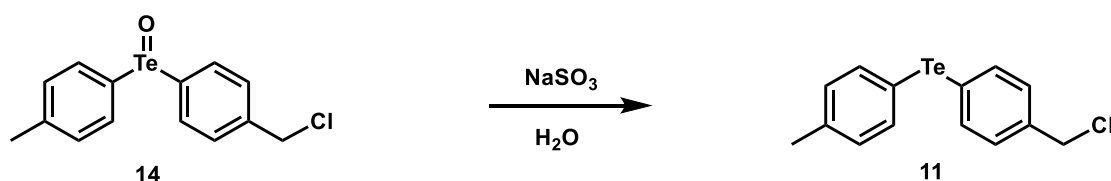
Scheme 2-21. 亜硫酸ナトリウムによるテルリドの生成^[12]

本反応で亜硫酸ナトリウムを生成したのは、残留した未反応の塩化チオニルが加水分解し、水酸化ナトリウムと反応したことに起因したと推測される (Scheme 2-22)。



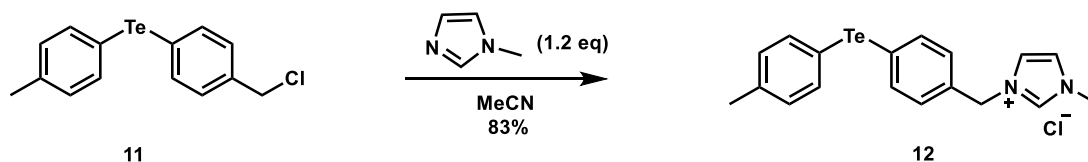
Scheme 2-22. 亜硫酸ナトリウムの生成^[12]

生成した亜硫酸ナトリウムがつづいて、化合物 (14) をテルリド (11) まで変換したと推論した (Scheme 2-23)。



Scheme 2-23. 推論したテルリドの生成

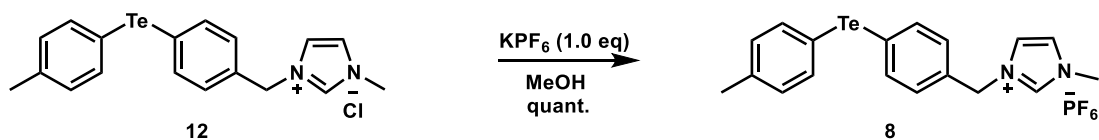
次に、塩素化した化合物 (11) を、メチルイミダゾールとの反応によってイミダゾリウム骨格を導入した (12)。この時の反応には Chardon らの方法に従い、アセトニトリル中で行った^[13]。これは、沸点が 82°C と高温であることから反応が完全に進行すると考えた。その結果、83% でイミダゾリウム塩 (12) を合成した (Scheme 2-24)。



Scheme 2-24. イミダゾリウム塩 (12) の合成

最後に、アニオンに PF₆ を有するイミダゾリウム塩の合成 (8) を行った。

最終工程のアニオン交換では Selvarajoo らのヘキサフルオロリン酸カリウムを利用する方法に従って行った^[14]。その結果、メタノールを溶媒として使用することで最終目的化合物 (8) を定量的に得ることに成功した (Scheme 2-25)。



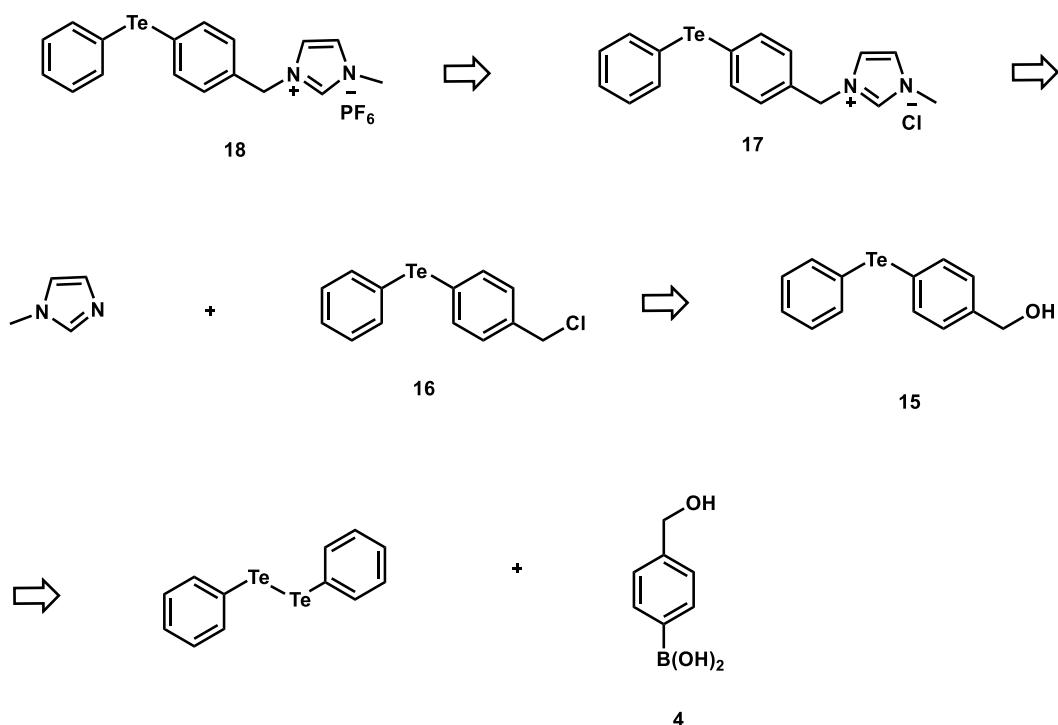
Scheme 2-25. イオン液体担持ジアリールテルリド (8) の合成

以上のように、著者は一部合成経路を変更しながら *p*-トリル基を置換したイオン液体担持ジアリールテルリドの合成に成功した。なお、合成経路の反応経過に関しては NMR で検証した。

次に、先行研究で酸化反応の活性を示した 2 種のアリール基 (Ph, Tip) を置換基としたイオン液体担持ジアリールテルリドの合成を上記合成経路に従って行った。

2-2-2 Ph 基を有するイオン液体担持ジアリールテルリド (18) の合成

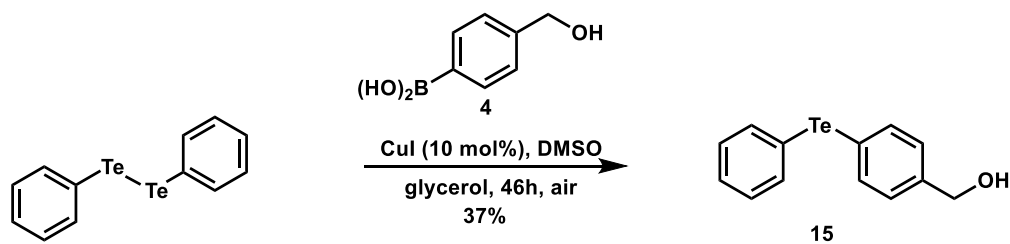
イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の合成には、Ph 基のジアリールジテルリドとボロン酸 (4) のカップリング反応を経て行った (Scheme 2-26)^[15]。



Scheme 2-26. イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の合成経路^[15]

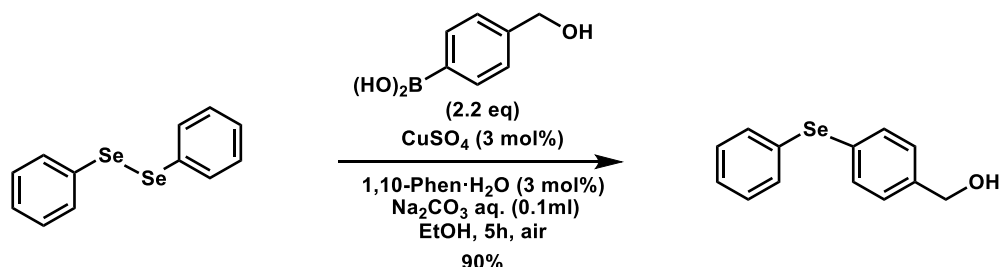
はじめに、カップリング反応によってテルリド (15) の合成を行った。

ボロン酸 (4) とジアリールジテルリドのカップリング反応では、*p*-トリル基合成時と同様、DMSO、グリセロール、ジアリールジテルリドとボロン酸 (4)、ヨウ化銅の混合溶液中で反応を行った (Scheme 2-27)。しかしながら、予想と反して収率が 37%と低下した。これはジアリールジテルリドの溶解度が低下したことが原因と考えられる。



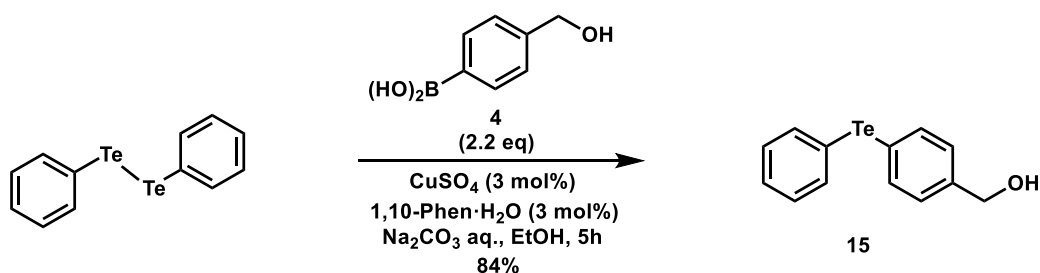
Scheme 2-27. グリセロールを用いたテルリド (15) の合成

そこで、異なるカップリング反応の検討を行った。Zheng らはエタノール、ボロン酸、ジアリールジセレンド、硫酸銅、1,10-フェナントロリン水和物の混合溶液に炭酸ナトリウム水溶液を加え、5 時間反応を行うことでセレン化合物のカップリング体を得る方法を報告した (Scheme 2-28)^[16]。



Scheme 2-28. Zheng のカップリング反応^[16]

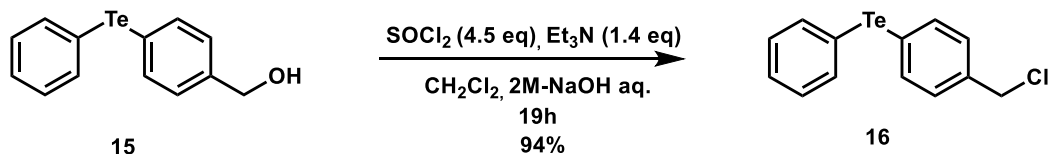
この方法に従い、エタノール、ボロン酸 (4)、ジアリールジテルリド、硫酸銅、1,10-フェナントロリン水和物の混合溶液に炭酸ナトリウム水溶液を加え、5 時間反応を行った。その結果、化合物 (15) を 84% の収率で得た (Scheme 2-29)^[15]。



Scheme 2-29. カップリング体 (15) の合成^[15]

つづいて、塩素化を行った (Scheme 2-30)^[15]。

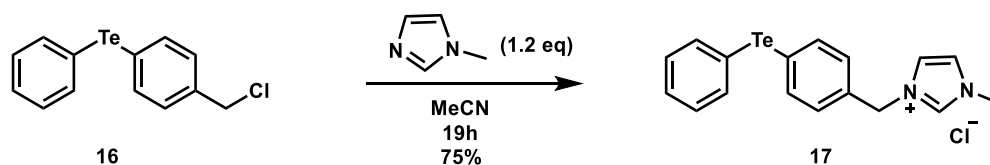
ジクロロメタン中、塩化チオニルを加え 2M の水酸化ナトリウムによって加水分解した後、塩素化物 (16) を 94% の収率で得た^[15]。



Scheme 2-30. 塩素化物 (16) の合成^[15]

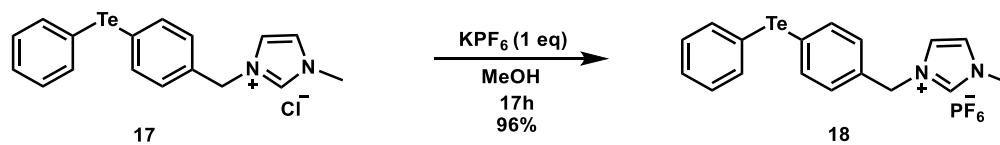
次に、塩素化物 (16) とメチルイミダゾールの反応を行った (Scheme 2-31)^[15]。

この化合物の同定を NMR だけでなく MS 法でも行ったところ、テルロキシドは確認されず、テルリド由来のイオンピークのみが観察された。このことから、得られた反応物はテルリド (17) であると断定した。



Scheme 2-31. イミダゾリウム塩 (16) の合成^[15]

最後にメタノール中、ヘキサフルオロリン酸カリウムと反応させることでアニオン交換を行った (Scheme 2-32)^[15]。その結果、最終目的物質である (18) を高収率で合成することに成功した。

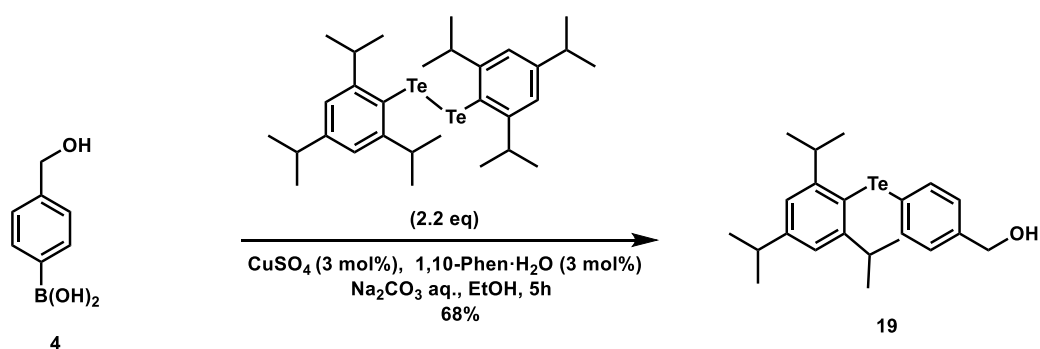


Scheme 2-32. イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の合成^[15]

2-2-3 Tip 基を有するイオン液体担持ジアリールテルリド (22) の合成

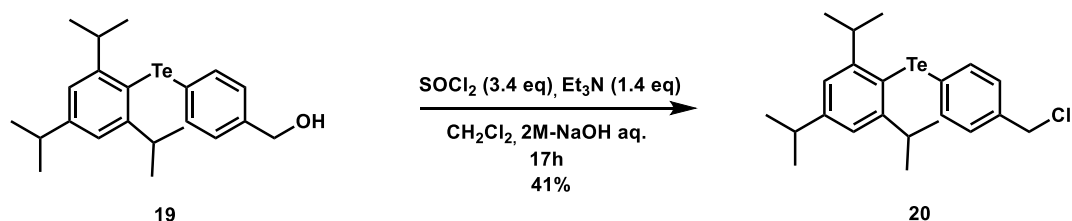
最後に、Tip 基を有するイオン液体担持ジアリールテルリドの合成を検討した。合成方法は 2-2-2 で報告したイオン液体担持ジアリールテルリド (18) の合成経路に従った。

まず、カップリング反応によってテルリド (19) の合成を行った (Scheme 2-33)^[17]。ボロン酸 (4) とジアリールジテルリド、硫酸銅、1,10-フェナントロリン水和物のエタノール溶液に、炭酸ナトリウム水溶液を加えて 5 時間反応を行った。その結果、68%の収率でカップリング体であるテルリド (19) を得た。



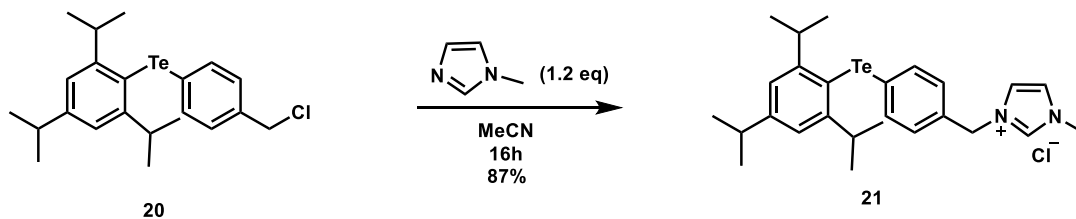
Scheme 2-33. テルリド (19) の合成^[17]

次に、塩化チオニルを加え、つづいて水酸化ナトリウムで加水分解することで塩素化物 (20) を 41%の収率で得た (Scheme 2-34)^[17]。塩素化物の収率が低いのは、加水分解時に副生成物を生じたことが原因であった。この時の副生成物は TLC と ¹H NMR 解析からテルロキシドであると推測した。塩素化の反応は 2-2-1 でテルリド生成までの反応の詳細を提案した。本反応では置換基が嵩高いことから、亜硫酸ナトリウムによるテルリドへの変換が妨げられ、テルロキシドとテルリドの二種が生成したと推論した。



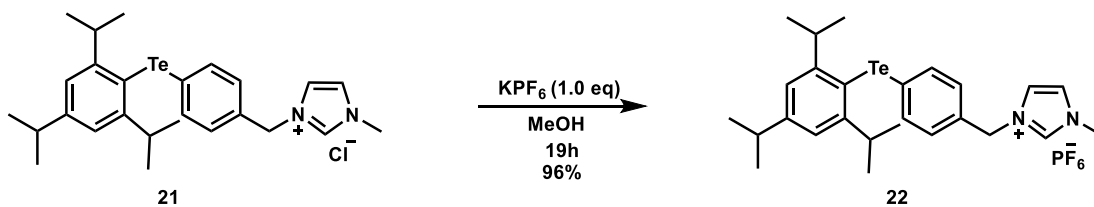
Scheme 2-34. 塩素化物 (20) の合成^[17]

そして、塩素化物 (20) とメチルイミダゾールとの反応により、イミダゾリウム塩 (21) を 87%の収率で得た (Scheme 2-35)^[17]。



Scheme 2-35. イミダゾリウム塩 (21) の合成^[17]

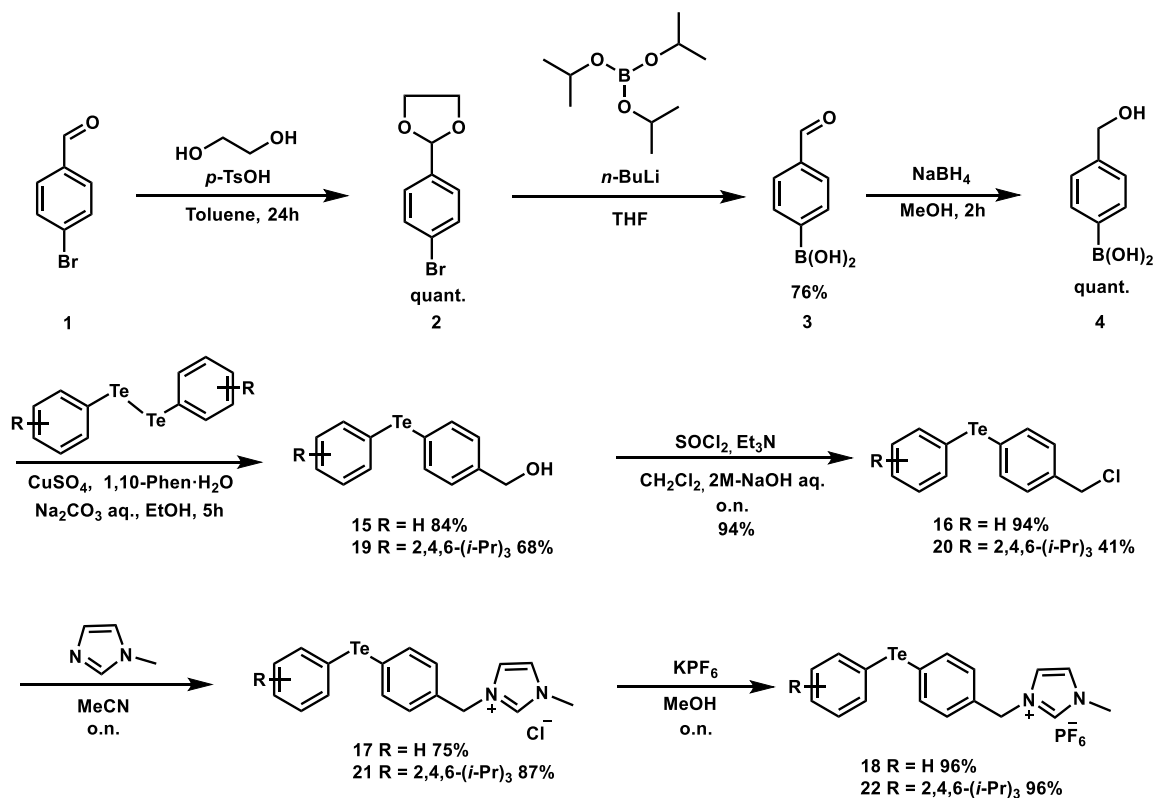
最後に、アニオン交換を行い、最終目的物質であるイオン液体担持ジアリールテルリド (22) を高収率で合成することに成功した (Scheme 2-36)^[17]。



Scheme 2-36. イオン液体担持ジアリールテルリド (22) の合成^[17]

2-3 小括

本章では、先行研究により酸化活性を有する Ph 基と Tip 基のイオン液体担持ジアリールテルリドを合成することを目指した。その結果、4-ブロモベンズアルデヒド (1) を出発原料とし、7 段階でイオン液体担持ジアリールテルリドを合成することに成功した (Scheme 2-37)^{[15][17]}。



Scheme 2-37. イオン液体担持ジアリールテルリドの合成^{[15][17]}

第3章からは、本章で合成したイオン液体担持ジアリールテルリドを用いて、酸化反応および再利用の応用研究について述べる。

2-4 参考文献

- [1] B. Wang, P. Li, F. Yu, Z. Lou, S. Yang, P. Song, X. Sun, Z. Qu, and K. Han, A reversible fluorescence probe based on Se-BODIPY for the redox cycle between HClO oxidative stress and H₂S repair in living cells. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1014-1016.
- [2] J. H. Klein, D. Schmidt, U. E. Steiner, and C. Lambert, Complete monitoring of coherent and incoherent spin flip domains in the recombination of charge-separated states of donor-iridium complex-acceptor triads. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 11011-11021.
- [3] S. Mothana, J. Grassot, and D. G. Hall, Multistep phase-switch synthesis by using liquid-liquid partitioning of boronic acids: productive tags with an expanded repertoire of compatible reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 2883-2887.
- [4] B. A. Johns, J. B. Shotwell, Preparation of benzofuranyl aminoalkyl boronic acid derivatives therapeutic compounds. *PCT Int. Appl.*, **2011**, 2011103063.
- [5] K. Dong, Z. Zhang, The effect of additive on preparation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose in *N,N*-dimethylacetamide. *Huaxue Yu Shengwu Gongcheng*, **2011**, 28, 43-48.
- [6] S. Koguchi, Y. Shibuya, Y. Igarashi, H. Takemura, C–Te Cross-coupling of diaryl ditellurides with arylboronic acids by using copper(I) thiophene-2-carboxylate under mild conditions. *Synlett*, **2019**, 30, 99-103.
- [7] A. Kumar, S. Kumer, A convenient and efficient copper-catalyzed synthesis of unsymmetrical and symmetrical diaryl chalcogenides from aryl boronic acids in ethanol at room temperature. *Tetrahedron*, **2014**, 70, 1763-1772.
- [8] V. G. Ricordi, C. S. Freitas, G. Perin, E. J. Lenardão, R. G. Jacob, L. Savegnago, and D. Alves, Glycerol as a recyclable solvent for copper-catalyzed cross-coupling reactions of diaryl diselenides with aryl boronic acids. *Green Chem.*, **2012**, 14, 1030-1034.
- [9] L. Khazdooz, A. Zarei, H. Aghaei, G. Azizi, M. M. Gheisari, An efficient and selective method for the iodination and bromination of alcohols under mild conditions. *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 168-171.

- [10] L. D. Luca, G. Giacomelli, and A. Porcheddu, An efficient route to alkyl chlorides from alcohols using the complex TCT/DMF. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 553-555.
- [11] K. Srivastava, P. Shah, H. B. Singh, and R. J. Butcher, Isolation and structural characterization of some aryltellurium halides and their hydrolyzed products stabilized by an intramolecular Te...N interaction. *Organometallics*. **2011**, *30*, 534–546.
- [12] A. M. Toma, A. Nicoară, A. Silvestru. T. Ruffer, H. Lang, and M. Mehring, Bis(2-phenoxyphenyl)dichalcogenides and their chemical reactivity. *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *810*, 33-39.
- [13] E. Chardon, G. Dahm, G. Guichard, and S. Bellemin-Lapponnaz, Derivatization of preformed platinum N-heterocyclic carbene complexes with amino acid and peptide ligands and cytotoxic activities toward human cancer cells. *Organometallics*. **2012**, *31*, 7618-7621.
- [14] P. D. Selvarajoo, R. A. Haque, U. F.M. Haziz, S. W. Avicor, Dinuclear silver(I)-N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, characterization and larvicidal activity of bis-imidazolium dinuclear silver (I)-N-heterocyclic carbene complexes. *J. Inorg. Biochem.*, **2017**, *175*, 232-238.
- [15] A. Mihoya, S. Koguchi, Y. Shibuya, M. Mimura, and M. Oba, Oxidation of thiol using ionic liquid-supported organotelluride as a recyclable catalyst. *Catalysts*, **2020**, *10*, 398.
- [16] B. Zheng, Y. Gong, and H. Xu, Copper-catalyzed C–Se coupling of diphenyl diselenide with arylboronic acids at room temperature. *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 5342-5347.
- [17] A. Mihoya, Y. Shibuya, A. Ito, A. Toyoda, M. Oba, and S. Koguchi, Aerobic oxidation of phosphite esters to phosphate esters by using an ionic-liquid-supported organotelluride reusable catalyst. *Synlett*, **2020**, *31*, 2043-2045.

第3章

イオン液体担持ジアリールテルリドを用いる チオールの酸化反応

本章は以下の論文を基に構成されている

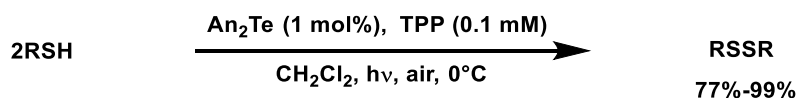
A. Mihoya, S. Koguchi, Y. Shibuya, M. Mimura, and M. Oba, Oxidation of thiol using ionic liquid-supported organotelluride as a recyclable catalyst. *Catalysts*, **2020**, *10*, 398.

3-1 背景と目的

本章では、前章で合成したイオン液体担持ジアリールテルリドを利用したチオールの酸化反応の検討結果を報告する。

近年、チオールの酸化反応は、酸化することで得られるジスルフィドが生体内の反応に大きく関与していること^[1]や抗酸化作用^[2]を有することから、重要視されている。従来の反応には酸化剤として過酸化剤^[3]や重金属^[4]が用いられてきたが、爆発の危険性があることや環境負荷への懸念があった。

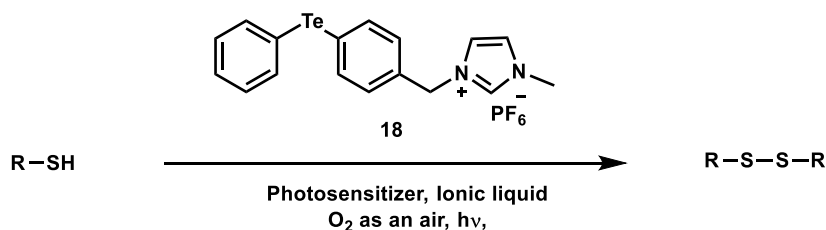
先行研究により、大場らは上記の課題を改善するような反応を報告した^[5]。これは 500W ハロゲンランプで光照射下、ジクロロメタン中、光増感剤 (TPP) および触媒量のジアリールテルリドを用いてチオールを酸化する方法である (Scheme 3-1)^[5]。



Scheme 3-1. 大場らによるチオールの酸化反応^[5]

この方法は、過酸化剤や重金属を利用せず穏和な条件でチオールの酸化を可能にしたが、後処理に酸化剤と生成物との分離作業が必要であることや、ジアリールテルリドの再利用ができない点で課題があった。

そこで、著者はイオン液体担持ジアリールテルリドを反応に利用することで、上記の課題を改善することを目指した。大場らの研究結果より、チオールの酸化反応に高い酸化活性を示した Ph 基を置換したテルリド (18) を使用して、酸化反応の検討を進めた。



Scheme 3-2. イオン液体担持ジアリールテルリドを用いたチオールの酸化反応^[6]

本章 3-2 から、反応条件の最適化、基質一般性の検討およびイオン液体担持ジアリールテルリドの再利用について順に記載する。

3-2 実験結果

3-2-1 酸化反応の条件最適化

はじめに、チオフェノールを基質として利用し、500W ハロゲンランプの光源下、反応条件の検討を行った。光増感剤にはローズベンガル (吸収極大波長: 545~551nm) またはメチレンブルー (吸収極大波長: 661~665nm) を使用した。具体的な反応条件を下記に記載する。イオン液体担持ジアリールテルリド (18)、光増感剤としてローズベンガルを含む[bmim]PF₆ 溶液に、500W ハロゲンランプで3時間光照射した。反応後はジエチルエーテルを用いてジフェニルジスルフィドを抽出した。その結果を Table 3-1 に示す。この表は一部 Catalyst の論文から引用した^[6]。

Table 3-1. 反応条件の最適化

Entry	Catalyst	Tellurium catalyst	Photosensitizer	Yield (%) ^a
1	1mol%	18	RB	74 ^b
2	20mol%	18	RB	quant.
3	20mol%	18	MB	56 ^b
4	20mol%	18	RB	23 ^c
5	20mol%	PhTePh	RB	84
6	None	None	RB	47

Condition: thiol (1 mmol), tellurium catalyst (0.2 mmol), rose bengal (0.05 mmol), solvent (10 mL), irradiated with a 500-W halogen lamp under aerobic conditions, 3 h.

^a Isolated yield. ^b NMR yield. ^c under a nitrogen atmosphere.

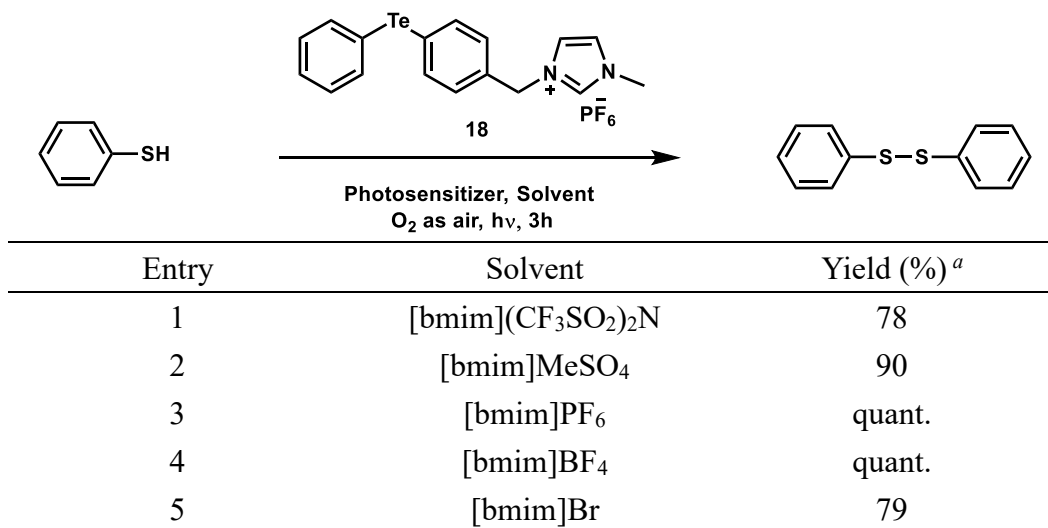
光増感剤にローズベンガル (RB) を使用し、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) を 1mol% 加えて反応を行った条件では、74%の収率であった (Entry 1, Table 3-1)。大場らの先行研究では、1mol%の触媒量でジフェニルジスルフィドを定量的に得ていたが、本反応では収率が低下した。収率が低下した原因は、イオン液体の粘性に起因し、有機溶媒よりも反応速度が下がったと考えている。そこで、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) を 20mol% に増やして反応を

行ったところ、ジフェニルジスルフィドは定量的に得られた (Entry 2, Table 3-1)^[6]。一方、光増感剤をメチレンブルー (MB) に変更した条件では 56%と低収率であった (Entry 3, Table 3-1)。ローズベンガルとメチレンブルーの反応性の違いは、光の吸収量の差が影響していると考えられる。ローズベンガルの吸収極大波長は 545~551nm であり、この波長が最も 500W ハロゲンランプからの光を効率よく吸収し、メチレンブルーよりも一重項酸素を多く生成したと推論する。次に、Entry 2 の条件を窒素雰囲気下で行った。その結果、反応生成物は低収率であったことから、一重項酸素が反応の進行に関与していることを示した (Entry 4, Table 3-1)^[6]。上記の結果から、Entry 2 の組み合わせが反応条件として最適であることが分かった。さらに、触媒にジアリールテルリドを利用した条件ではジフェニルジスルフィドの収率が 84%と、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の反応と比較して低下した (Entry 5, Table 3-1)^[6]。イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の反応性がジアリールテルリドよりも高い理由は、溶解度の違いであると推論する。イオン液体担持ジアリールテルリド (18) は、ジアリールテルリドよりも溶媒への溶解度が高いことから反応性が向上したと考えられる。

本反応系では、先行研究よりも触媒量を多くする必要があるが、生成物の後処理の簡易化および触媒の再利用につながる点で画期的な実験結果である。

最後に、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の触媒活性を確認するため、酸化剤を添加しない条件で 3 時間反応を行った (Entry 6, Table 3-1)^[6]。その結果、ジフェニルジスルフィドの収率が 47%と減少した。このことから、触媒を添加しない条件での反応完結はおよそ 6 時間であると推測する。イオン液体担持ジアリールテルリド (18) を利用した反応では 3 時間と、反応時間を短縮したことから、上記テルリド (18) の触媒としての効果が示された。

次に、イオン液体 5 種を用いて溶媒の検討を行った結果を Table 3-2 に示す^[6]。

Table 3-2. 有機テルル触媒を用いた溶媒検討^[6]

Condition: thiol (1 mmol), tellurium catalyst (0.2 mmol), rose bengal (0.05 mmol), solvent (10 mL), irradiated with a 500-W halogen lamp under aerobic conditions, 3 h.

^a Isolated yield.

溶媒として[bmim]PF₆および[bmim]BF₄を利用した条件は、定量的に目的物が得られたが (Entry 3,4, Table 3-2)^[6]、[bmim](CF₃SO₂)₂N、[bmim]Brを利用した条件では収率が低下した (Entry 1,5, Table 3-2)^[6]。[bmim](CF₃SO₂)₂Nの条件ではNMRによって反応の完結が確認されたが、ジエチルエーテルによる抽出時に問題があった (Entry 1, Table 3-2)^[6]。収率の低下の原因として、[bmim](CF₃SO₂)₂Nがジエチルエーテルに溶解することから、イオン液体と生成物を分離するための精製作業 (カラムクロマトグラフィー) を行ったことが要因と考えられる。精製時に、生成物が一部シリカゲルに吸着したことが収率の低下につながった (Entry 1, Table 3-2)^[6]。一方、[bmim]Brでは、未反応の基質がNMRで確認されたことから、反応性の低下が低収率の原因であった (Entry 5, Table 3-2)^[6]。最も良い収率が得られた条件は、Entry 3,4であった (Table 3-2)^[6]。しかしながら、[bmim]BF₄を用いる反応は、[bmim]BF₄が潮解性を有することから再利用時に不安定であると推定される。

このことから、反応条件を[bmim]PF₆とイオン液体担持ジアリールテルリド (18) の組み合わせに決定した (Entry 3, Table 3-2)^[6]。

3-2-2 酸化反応のメカニズム

ジアリールテルリドを酸化剤としたチオール酸化反応のメカニズムは大場らの論文で提案されている^[5]。そのメカニズムはジアリールテルロキシドと二つのチオールが反応することで進行する。

一重項酸素がイオン液体担持ジアリールテルリド (18) を酸化することにより、テルロキシド、またはテルロンを生成し、チオールが求核反応することにより付加物 A を与える。この付加物 A に異なるチオールが反応することでジスルフィドを生成すると考えた (Figure 3-1)^[6]。

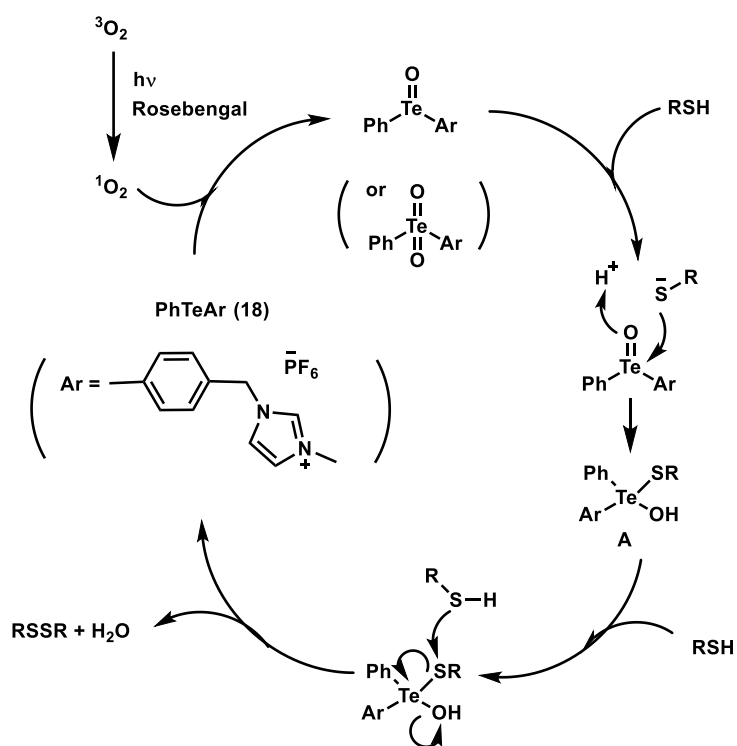


Figure 3-1. 推定したチオールの酸化反応の反応機構^[6]

3-2-3 基質一般性の検討

次に、3-2-1 で決定した反応条件下で、チオール酸化反応の基質一般性の検討を行った (Table 3-3)^[6]。ここでの基質はアルキル基やアリール基、水酸基、エステル基、電子吸引性基を有するチオールを選択し、反応性について調査した。

Table 3-3. チオールの基質一般性の検討^[6]

R-SH	$\xrightarrow[\text{O}_2 \text{ as an air, hv, 3h}]{\text{IL-supported catalyst 18}}$ Rose bengal, [bmim]PF ₆	R-S-S-R
Entry	RSH	Yield (%) ^a
1	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SH	quant.
2	Cyclohexane thiol	94
3	Me ₃ CSH	73
4	HOCH ₂ CH ₂ SH	98
5	MeOCOCH ₂ CH ₂ SH	quant.
6	PhCH ₂ SH	91
7	PhSH	quant.
8	4-NO ₂ C ₆ H ₄ SH	quant.
9	4-ClC ₆ H ₄ SH	71
10	4-pyridine thiol	quant.

Condition: thiol (0.5 mmol), 18 (0.1 mmol), rose bengal (0.025 mmol), [bmim]PF₆ (5 mL), irradiated with a 500-W halogen lamp under aerobic conditions, 3 h. ^a Isolated yield.

アルキル基を有するチオールの酸化反応には1-ドデカンチオール、シクロヘキサンチオール、2-メチル-2-プロパンチオールを基質として行った。1-ドデカンチオール (Entry 1, Table 3-3)^[6]、シクロヘキサンチオール (Entry 2, Table 3-3)^[6] の酸化反応では高収率で反応生成物を得た。一方、2-メチル-2-プロパンチオールの酸化反応では反応生成物の収率が73%と減少した (Entry 3, Table 3-3)^[6]。収率低下の原因として、2-メチル-2-プロパンチオールは嵩高いため、立体障害が生じたと考えられる。

水酸基、エステル基を有するチオールの酸化反応では2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロピオン酸メチルを基質として行った。その結果、いずれも高収率で反応生成物を得た (Entry 4, 5, Table 3-3)^[6]。

アリール基を有するチオールの基質には一般的であるフェニルメタンチオー

ル、チオフェノールを選択して酸化反応を行った。その結果、二種のチオールにおいても高収率で反応生成物が得られた (Entry 6,7, Table 3-3)^[6]。

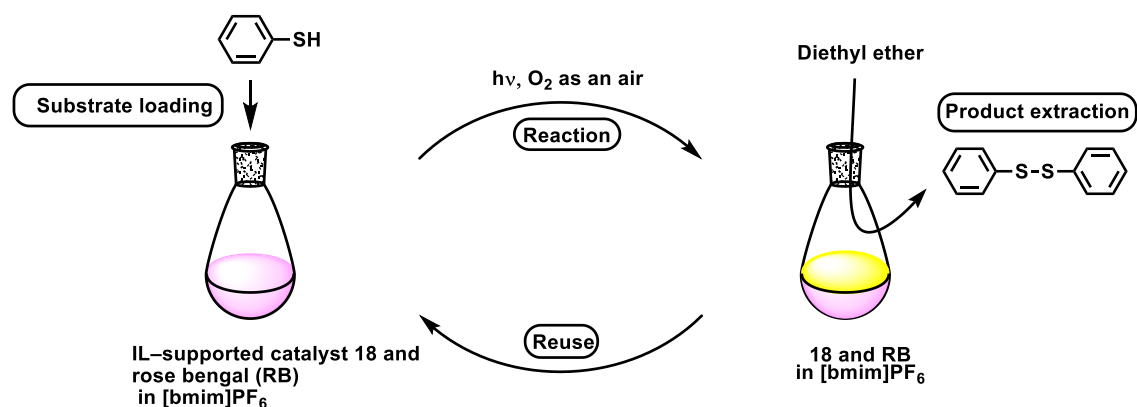
電子吸引性基を有するチオールの酸化反応では4-ニトロチオフェノールと4-クロロチオフェノールを基質として使用した。その結果、4-ニトロチオフェノールの酸化反応では定量的に反応生成物を得た (Entry 8, Table 3-3)^[6]。一方、4-クロロチオフェノールの酸化反応では71%と収率が減少した (Entry 9, Table 3-3)^[6]。反応性が異なる理由として、ニトロ基、フェニル基では反応が進行していることから、ハロゲン基による影響が考えられる。

ピリジン環を有するチオールの酸化反応には4-ピリジンチオールを選択して行った。その結果、定量的に酸化反応が進行した (Entry 10, Table 3-3)^[6]。

以上の結果から、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) はアルキル基やアリール基、電子供与性基、電子吸引性基などの幅広い基質に適用可能であることがわかった。

3-2-4 再利用の検討

最後に、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の再利用の検討を行った。反応条件は[bmim]PF₆中、イオン液体担持ジアリールテルリド (18)、ローズベンガル、チオフェノールを加え 500W ハロゲンランプで3時間光照射した。その後、ジエチルエーテルで抽出し、ジフェニルジスルフィドを単離した。そして、残留したイオン液体担持ジアリールテルリド (18) 及びローズベンガル、溶媒である[bmim]PF₆に基質を加えて繰り返し反応を行った。その結果、酸化活性が低下することなく、5回再利用することに成功した (Figure 3-2)^[6]。



Run	1 (fresh)	2	3	4	5
Yield (%) ^a	quant.	quant.	98	97	97

^a Isolated yield

Figure 3-2. イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の再利用^[6]

3-3 小括

従来のチオールの酸化反応は、酸化剤に過酸化物や重金属触媒を利用し、短時間でジスルフィドを得ていた^{[3][4]}。しかし、上記の酸化剤では、過酸化物による爆発の危険性や重金属の利用から環境負荷への懸念があった。大場らは光増感反応下、ジアリールテルリドを用いて上記の課題を解決した^[5]。しかしながら、この方法は後処理に精製作業が必要であることや、ジアリールテルリドの再利用が不可能であることから、さらなる改善が必要であった。

本章では、上記の課題を解決するために、イオン液体骨格を有するイオン液体担持ジアリールテルリド (18) をチオールの酸化反応に応用した。

3-2 からイオン液体担持ジアリールテルリド (18) を用いたチオールの酸化反応および再利用の検討について報告した^[6]。反応条件は 500W ハロゲンランプ照射下、[bmim]PF₆ を溶媒とし、ローズベンガル、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) を用いてチオールの酸化反応の検討を行った。その結果、上記テルリド (18) は、10 種のチオールに対して酸化活性を有することが明らかとなった。そして、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の再利用の検討では、酸化活性を保持したまま 5 回の再利用に成功した。

本研究の結果は、従来のチオールの酸化反応と比較しても、短時間かつ高収率でジスルフィドを得たことから反応系として有用であった。さらに、酸化剤に有機テルル化合物を利用したことで、爆発の危険なく穏和な条件で酸化することを可能にした。加えて、光増感条件下、有機テルル化合物を触媒として酸化反応を行うことで、空気中の酸素を末端酸素源として利用することを可能にした。この特徴は高周期元素であるテルル化合物の特性であり、同族の硫黄、セレン化合物には見られない優れた点である。そして、イオン液体中、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) を酸化反応に利用したことで生成物の後処理の簡易化と酸化剤の再利用が可能になったことから革新的な研究成果である。また、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の触媒活性の検討では、触媒を添加しない反応条件と比較した。触媒を添加しない反応条件では、3 時間でジスルフィドを 47% の収率で得たことから、反応の完結はおよそ 6 時間と予測する。イオン液体担持ジアリールテルリド (18) を利用した反応条件では、3 時間で反応が完結し、反応時間を短縮できたことから触媒としての効果を確認することができた。

本論文のイオン液体担持ジアリールテルリド (18) を用いたチオールの酸化反応は、上記テルリド (18) が酸化剤として高い活性を保持し、かつ 5 回再利用できたことから、グリーンサステイナブルケミストリーの観点で意義があるといえる。

3-4 参考文献

[1] (a) A. Krause, S. Neitz, H. Mägert, A. Schulz, W. Forssmann, P. Schulz-Knappe, and K. Adermann, LEAP-1, a novel highly disulfide-bonded human peptide, exhibits antimicrobial activity. *FEBS Lett.*, **2000**, *480*, 147-150.

(b) W. Lin, S. Liu, L. Hu, and S. Zhang, Characterization and bioactivity of hepcidin-2 in zebrafish: dependence of antibacterial activity upon disulfide bridges. *Peptides*, **2014**, *57*, 36-42.

[2] (a) B. Das, D. Sinha, Diallyl disulfide suppresses the canonical Wnt signaling pathway and reverses the fibronectin-induced epithelial mesenchymal transition of A549 lung cancer cells. *Food Funct.*, **2019**, *10*, 191-202.

(b) Z. Fernández-Bedmar, S. Demyda-Peyrás, T. Merinas-Amo, M.D. Río-Celestino, Nutraceutical potential of two allium species and their distinctive organosulfur compounds: a multi-assay evaluation. *Foods*, **2019**, *8*, 222.

[3] (a) H. Veisi, T. Tamoradi, and B. Karmakar, An efficient clean methodology for the C–S coupling to aryl thioethers and S–S homocoupling to aromatic disulfides catalyzed over a Ce(IV)-leucine complex immobilized on mesoporous MCM-41. *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 10343-10351.

(b) S. Molaei, M. Ghadermazi, Synthesis and characterization of indium and thallium immobilized on isonicotinamide-functionalized mesoporous MCM-41: two novel and highly active heterogeneous catalysts for selective oxidation of sulfides and thiols to their corresponding sulfoxides and disulfides. *Appl. Organomet. Chem.*, **2019**, *33*, e4972.

(c) S. J. Balkrishna, S. Kumar, G. K. Azad, B. S. Bhakuni, P. Panini, N. Ahalawat, R. S. Tomar, M. R. Detty, and S. Kumar, An ebselen like catalyst with enhanced GPx activity via a selenol intermediate. *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, *12*, 1215-1219.

[4] (a) A. Cornélis, N. Depaya, A. Gerstmas, and P. Laszlo, *Tetrahedron lett.*, **1983**, *24*, 3103-3106.

(b) M. Aizpurua, C. Palomo, *Tetrahedron lett.*, **1983**, *24*, 4367-4370.

(c) H. Firouzabadi, N. Iranpoor, F. Kiaeezadeh, and J. Toofan, *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 719-725.

(d) S. Sharma, N. Barooah, and J. B. Baruah, Tris(3,5-dimethylpyrazole)copper(II) nitrate: as an oxidation catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2005**, *229*, 171-176.

(e) H. Huang, J. Ash, and J. Y. Kang, Base-controlled Fe(Pc)-catalyzed aerobic oxidation of thiols for the synthesis of S–S and S–P(O) bonds. *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, 4236-4242.

(f) A. Corma, T. Ródenas, and M. J. Sabater, Aerobic oxidation of thiols to disulfides by heterogeneous gold catalysts. *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 398-404.

[5] M. Oba, K. Tanaka, K. Nishiyama, and W. Ando, Aerobic oxidation of thiols to disulfides catalyzed by diaryl tellurides under photosensitized conditions. *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 4173-4177.

[6] A. Mihoya, S. Koguchi, Y. Shibuya, M. Mimura, and M. Oba, Oxidation of thiol using ionic liquid-supported organotelluride as a recyclable catalyst. *Catalysts*, **2020**, *10*, 398.

第 4 章

イオン液体担持ジアリールテルリドを用いる

亜リン酸エステルの酸化反応

本章は以下の論文を基に構成されている

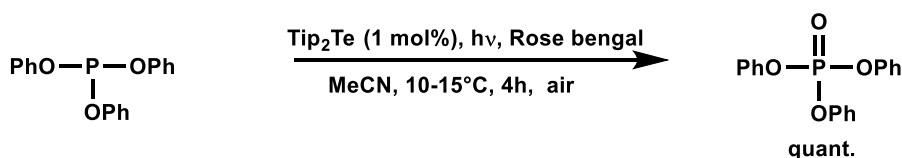
A. Mihoya, Y. Shibuya, A. Ito, A. Toyoda, M. Oba, S. Koguchi, Aerobic oxidation of phosphite esters to phosphate esters by using an ionic-liquid-supported organotelluride reusable catalyst. *Synlett*, **2020**, *31*, 2043-2045.

4-1 背景と目的

本章では第 2 章で合成したイオン液体担持ジアリールテルリドを利用した亜リン酸エステルの酸化反応について報告する。

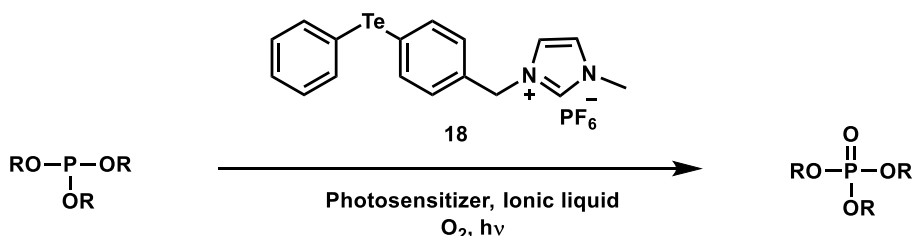
亜リン酸エステルを酸化することで得られるリン酸エステルは、生理活性を有すること^[1]や難燃剤^[2]などに利用されていることから重要な有機化合物として知られている。そのため、リン酸エステルの合成研究が進められてきた。これまでに、触媒存在下、空気中の酸素によってリン酸エステルを合成する方法^[3]や、過酸化剤または重金属触媒を酸化剤とした方法が報告された^[4]。しかしながら、これらの方法は過酸化剤の利用による爆発の危険性があることや重金属の利用による環境負荷の観点で課題があった。

先行研究により、大場らは上記の課題を改善するような反応を報告した (Scheme 4-1)^[5]。この反応は 500W ハロゲンランプで光照射下、アセトニトリル中、光増感剤 (RB) および触媒量のジアリールテルリドを用いて亜リン酸エステルを酸化する方法である。しかしながら、この方法は後処理に精製作業が必要であることや、ジアリールテルリドの再利用が不可能であることから改善が必要であった。



Scheme 4-1. 大場らによる亜リン酸エステルの酸化反応^[5]

そこで、著者は第 3 章で報告したチオール酸化反応の応用研究と同様、亜リン酸エステルの酸化反応においても、イオン液体担持ジアリールテルリドを利用することで、上記の課題が改善することを期待した (Scheme 4-2)。



Scheme 4-2. イオン液体担持ジアリールテルリドを用いる亜リン酸エステルの酸化反応

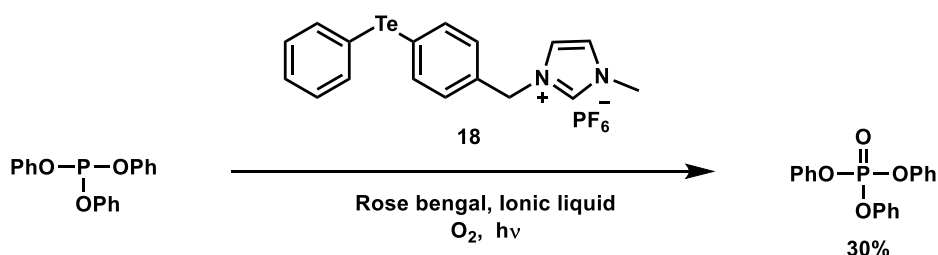
本章 4-2 から、実験結果を順に記載する。

4-2 実験結果

4-2-1 酸化反応の条件最適化

はじめに、第2章で合成したイオン液体担持ジアリールテルリド (18) を用いて亜リン酸エステルの酸化反応の検討を行った。光源には 500W ハロゲンランプ、光増感剤にはローズベンガル (吸収極大波長:545~551nm) を利用した。具体的な反応条件を下記に述べる。

空气中、イオン液体担持ジアリールテルリド (18)、光増感剤であるローズベンガルを含む[bmim]PF₆溶液に亜リン酸トリフェニルを加え 15°Cで 2.5 時間光照射して反応を行った (Scheme 4-3)^[6]。



Scheme 4-3. イオン液体担持ジアリールテルリド (18) を用いた酸化反応^[6]

その結果、リン酸トリフェニルは 30%と低収率であった。そこで、著者はイオン液体担持ジアリールテルリド (18) の置換基を変更することにした。大場らは先行研究で、Tip 基のジアリールテルリドが亜リン酸エステルの酸化反応に活性があることを示した。このことから、本反応においても反応活性があることを期待して Tip 基を置換基としたイオン液体担持ジアリールテルリド (22) を亜リン酸エステルの酸化反応に応用することにした。

はじめに、500W ハロゲンランプと白色 LED の二種の光源を利用して亜リン酸エステルの酸化反応の検討を行った。具体的な反応条件を下記に述べる (Table 4-1)^[6]。

空气中、イオン液体担持ジアリールテルリド (22)、光増感剤であるローズベンガルを含む[bmim]PF₆溶液に亜リン酸トリフェニルを加え 15°Cで 2.5 時間光照射して反応を行った。反応後はジエチルエーテルによって抽出し、リン酸トリフェニルを得た。その結果、500W ハロゲンランプを利用した反応では 54%と低収率であった (Entry 1, Table 4-1)^[6]。対して、白色の 60WLED を照射した反応では 99%と高収率であった (Entry 2, Table 4-1)^[6]。このときの反応性の違いは、光源の強さが影響していると考えている。ハロゲンランプよりも LED の

光源が強いことから、LED 下では反応が進行したと推測する。

次に、一重項酸素の効果を確認するため、Entry 2 の条件を窒素雰囲気下と遮光条件でそれぞれ行った。窒素雰囲気下の条件ではリン酸トリフェニルは 17% と低収率であった (Entry 3, Table 4-1)^[6]。さらに、遮光条件においても同様に低収率であった (Entry 4, Table 4-1)^[6]。以上の結果から、一重項酸素を生成し難い条件では反応が進行しないことから、一重項酸素が効果を示していることがわかった。一方、触媒を添加せず反応を行った結果では、リン酸トリフェニルは低収率であった。この結果で、イオン液体担持ジアリールテルリド (22) の活性が認められた (Entry 5, Table 4-1)^[6]。

Table 4-1. 光源の条件検討^[6]

$\begin{array}{c} \text{PhO}-\text{P}-\text{OPh} \\ \\ \text{OPh} \end{array}$		$\xrightarrow[\text{[bmim]PF}_6, 15^\circ\text{C}, 2.5 \text{ h}]{\text{Catalyst, Rose bengal, } h\nu, \text{O}_2}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{PhO}-\text{P}-\text{OPh} \\ \\ \text{OPh} \end{array}$	
Entry	Catalyst	Light	Yield (%) ^a		
1	22	Halogen lamp	54		
2	22	LED	99		
3	22	LED	17 ^b		
4	22	none	17		
5	none	LED	28		

Condition: triphenyl phosphite (0.25 mmol), catalyst (0.05 mmol), rose bengal (0.0125 mmol), [bmim]PF₆ (5 ml), under aerobic conditions, 15 °C, 2.5h.

^a Isolated yield. ^b under a nitrogen atmosphere.

次に、光増感剤の検討を行った (Table 4-3)^[6]。光増感剤にはメチレンブルー (以下 MB)、エオシン Y、テトラフェニルポルフィリン (以下 TPP)、ローズベンガル (以下 RB) の 4 種で比較を行った。これらの光増感剤の一般的な吸収極大波長を下記に記載する (Table 4-2)。

Table 4-2. 光増感剤の吸収極大波長

光増感剤	吸収極大波長
MB	661~665nm
エオシン Y	515~519nm
TPP	415~418nm
RB	545~551nm

本反応は光源の条件検討で高収率であった Entry 2 の条件で行った (Table 4-1)^[6]。その結果、MB を利用した条件では中程度の収率であった (Entry 1, Table 4-3)^[6]。対して、エオシン Y と TPP を用いた条件は低収率であった (Entry 2,3, Table 4-3)^[6]。特に、TPP はイオン液体に不溶であることから、著しく収率が減少した (Entry 3, Table 4-3)^[6]。RB を光増感剤に利用した条件では高収率でリン酸トリフェニルを得た (Entry 4, Table 4-3)^[6]。

Table 4-3. 光増感剤の条件検討^[6]

Entry	Sensitizer ^a	Yield (%) ^b
1	MB	76
2	EosinY	44
3	TPP	12
4	RB	99

Condition: triphenyl phosphite (0.25 mmol), tellurium catalyst 22 (0.05 mmol), sensitizer (0.0125 mmol), [bmim]PF₆ (5 ml), under aerobic conditions, 15 °C 2.5h.

^a RB, MB, and TPP denote rose bengal, methylene blue, and tetraphenylporphyrin.

^b Isolated yield.

光増感剤によって反応性が異なる原因として、一重項酸素の生成量の違いが影響していると考えられる。LED からの光を吸収する量は光増感剤によって異なる。光増感剤の光を吸収する量が多いほど、一重項酸素を連続的に生成し反応効率が上がる。実験結果から、他の光増感剤の吸収極大波長領域と比較して RB の吸収極大波長領域である 545~551nm が一重項酸素を最も効率的に生成したと推論する。

4-2-2 酸化反応のメカニズム

ジアリールテルリドを用いた亜リン酸エステルの酸化反応のメカニズムは、大場らが提案した^[5]。メカニズムの検討はハメット則で行われた。ハメット則の結果より、テルロキシドの酸素原子が亜リン酸エステルに求核反応し、攻撃を受けたリン原子が負電荷を帯びた遷移状態を形成することを明らかにした。反応の詳細は、テルロキシドの負に電荷した酸素が、亜リン酸エステルのリン原子を攻撃し、負に電荷したリン原子の双生イオン中間体を経てリン酸エステルを生じるメカニズムである。

本反応のメカニズムでは大場らの反応を参考に中間体 A を形成して酸化反応が進行したと推論する (Figure 4-1)^[6]。メカニズムの詳細を以下に述べる。

まず、一重項酸素がイオン液体担持ジアリールテルリド (22) を酸化して、テルロキシド(またはテルロン)を生成する。このテルロキシドの負に電荷した酸素が亜リン酸エステルのリン原子を攻撃し、中間体 A を生じる。つづいて、中間体 A はすみやかに対応するリン酸エステルに変換され、上記テルリド (22) を再生する。

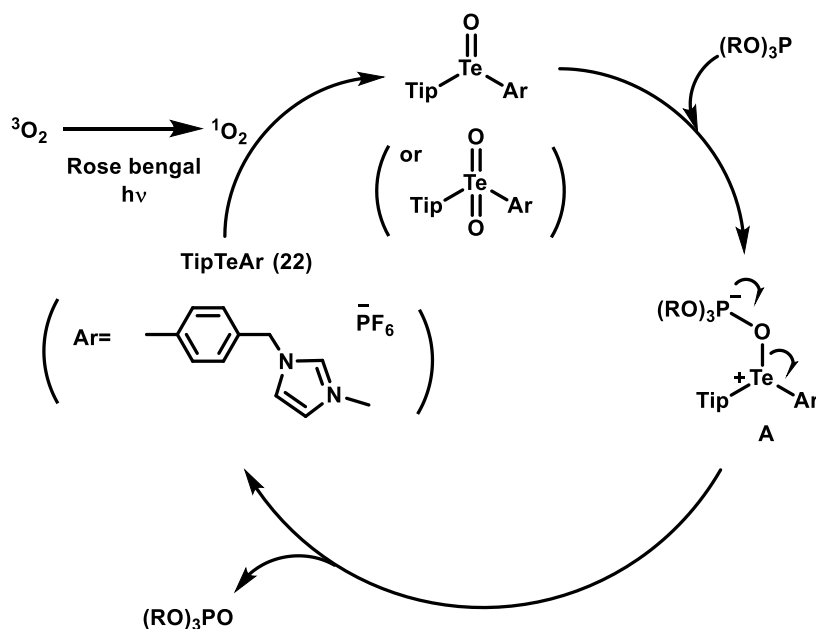


Figure 4-1. 推定した亜リン酸エステル酸化のメカニズム^[6]

次に、イオン液体担持ジアリールテルリド (22) の基質一般性について調査した。

4-2-3 基質一般性の検討

基質一般性の検討には Table 4-1、Entry 2 の条件下で行った (Table 4-4)^[6]。基質には電子供与性基、電子吸引性基、アルキル基を有する亜リン酸エステルを選択して反応性の違いを検討した。その結果、それぞれ対応するリン酸エステルを高収率で得た。亜リン酸トリフェニルの酸化では 2.5 時間で反応が進行した (Entry 1, Table 4-4)^[6]。次に、メチル基、メトキシ基のような電子供与性基の亜リン酸エステルの酸化では 2.5 時間でリン酸エステルまで変換した (Entry 2,3,4, Table 4-4)^[6]。ハロゲン基を有する電子吸引性基の亜リン酸エステルの酸化では 2 時間 (Entry 5,6, Table 4-4)^[6]、亜リン酸イソプロピルの酸化では 1 時間で反応が進行した (Entry 7, Table 4-4)^[6]。

Table 4-4. 基質一般性の検討^[6]

$\begin{array}{c} \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$		$\xrightarrow[\text{Rose bengal, [bmim]PF}_6, 15^\circ\text{C}]{\text{IL-supported catalyst 22, hv, O}_2}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	
Entry	R	Time (h)	Yield (%) ^a		
1	Ph	2.5	99		
2	4-Tol	2.5	99		
3	2-Tol	2.5	95		
4	4-MeOC ₆ H ₄	2.5	85		
5	4-ClC ₆ H ₄	2	97		
6	4-FC ₆ H ₄	2	quant.		
7	<i>i</i> -Pr	1	93		

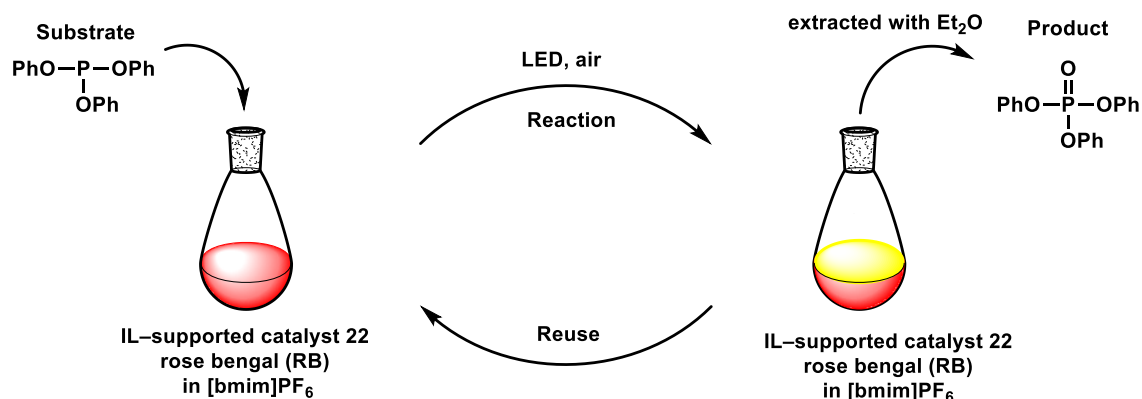
Condition: phosphite (0.25 mmol), tellurium catalyst 22 (0.05 mmol), rose bengal (0.0125 mmol), [bmim]PF₆ (5 ml), under aerobic conditions, 15 °C. ^a Isolated yield

以上の結果から、電子吸引性基を有する基質とアルキル基の方が、電子供与性を有する基質よりも反応性が高いことがわかった。反応性の違いについては、リン原子の電子密度の違いが影響していると考えられる。電子吸引性基の亜リン酸エステルではリン原子の電子密度が低いいため、テルロキシド上の酸素原子による攻撃が速く進行したと推論する。また、アルキル基の亜リン酸エステルの方が、芳香族よりも反応性が高いことが分かった。

本実験で、イオン液体担持ジアリールテルリド (22) が幅広い基質に適応可能であることを示した。

4-2-4 再利用の検討

最後に、イオン液体担持ジアリールテルリド (22) の再利用の検討を行った (Figure 4-2)^[6]。反応条件は Table 4-1 の Entry 2 に従った。亜リン酸トリフェニルの酸化反応が完了した後、ジエチルエーテルで抽出することによりリン酸トリフェニルを単離した。そして、残留したイオン液体層 ([bmim]PF₆、イオン液体担持ジアリールテルリド 22、RB) に再び基質を加える工程を繰り返し行った。その結果、イオン液体担持ジアリールテルリド (22) の反応活性が減少することなく、5回再利用することに成功した。



Run	1 (fresh)	2	3	4	5
Yield (%) ^a	99	quant.	quant.	quant.	quant.

Condition: phosphite (0.25 mmol), tellurium catalyst 22 (0.05 mmol), rose bengal (0.0125 mmol), [bmim]PF₆ (5 ml), under aerobic conditions, 15 °C. ^a Isolated yield .

Figure 4-2. イオン液体担持ジアリールテルリド (22) の再利用^[6]

4-3 小括

従来の亜リン酸エステルの酸化反応は、酸化剤に過酸化物や重金属触媒利用して行われてきた^{[3][4]}。しかしながら、上記の酸化剤では過酸化物による爆発の危険性があること、重金属触媒の利用による環境負荷への懸念があった。大場らは光増感反応下、ジアリールテルリドを用いて上記の問題を解決した^[5]。しかしながら、この方法は後処理に精製作業が必要であることや、ジアリールテルリドの再利用が不可能であることから、さらなる改善が必要であった。

本章では上記の課題を解決するために、2章で合成したイオン液体担持ジアリールテルリド (22) を用いて亜リン酸エステルの酸化反応を行った。反応条件は白色 LED ランプ照射下、[bmim]PF₆を溶媒とし、ローズベンガル、イオン液体担持ジアリールテルリド (22) を用いて亜リン酸エステルの酸化反応の検討を行った。その結果、上記テルリド (22) は7種の亜リン酸エステルに対して高い酸化活性を有することが明らかとなった。そして、イオン液体担持ジアリールテルリド (22) の再利用の検討では、酸化活性を保持したまま5回再利用することに成功した。

本研究の反応系は、穏和な条件かつ多様な亜リン酸エステルを酸化したことから、従来の亜リン酸エステルの酸化反応と比較しても劣っていない。それだけでなく、酸化剤に有機テルル化合物を利用したことで、爆発の危険なく酸化することを可能にした。加えて、光増感条件下、有機テルル化合物を触媒として酸化反応を行うことで、空気中の酸素を末端酸素源として利用することを可能にした。さらに、イオン液体中、イオン液体に有機テルル化合物を担持した触媒 (22) を利用したことで、生成物の後処理の簡易化と酸化剤の再利用を可能にした。この研究結果は、チオール¹の酸化反応に引き続き、革新的な反応といえる。また、イオン液体を溶媒とした亜リン酸エステルの酸化反応の研究例はこれまでに報告されていないことから、本研究はイオン液体を利用した新規な反応系である。

本研究のイオン液体を溶媒としたイオン液体担持ジアリールテルリド (22) を用いた亜リン酸エステルの酸化反応は、上記テルリド (22) が酸化剤として高活性であり、5回再利用できたことから、グリーンサステイナブルケミストリーとして意義があるといえる。

4-4 参考文献

[1] C. McGuigan, A. Perry, C. J. Yarnold, P. W. Sutton, D. Lowe, W. Miller, S. G. Rahim, and M. J. Slater, Synthesis and evaluation of some masked phosphate esters of the anti-herpesvirus drug 882C (netivudine) as potential antiviral agents. *Antivir. Chem. Chemother.*, **1998**, *9*, 233-243.

[2] X. Qian, L. Song, S. Jiang, G. Tang, W. Xing, B. Wang, Y. Hu, and R. K. K. Yuen, Novel flame retardants containing 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide and unsaturated bonds: synthesis, characterization, and application in the flame retardancy of epoxy acrylates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52*, 7307-7315.

[3] (a) W. Levason, R. Patel, and G. Reid, Catalytic air oxidation of tertiary arylphosphines in the presence of tin(IV) iodide. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *688*, 280-282.

(b) P. Mastrorilli, F. Muscio, C. F. Nobile, and G.P. Suranna, Aerobic oxidation of trivalent phosphorus and arsenic compounds in the presence of 3-methylbutanal and metal catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1999**, *148*, 17-21.

(c) N. Sofikiti, M. Stratakis, An indirect method for the oxidation of aryl phosphites to phosphates and aryl selenoxides to selenones. *ARKIVOC*, **2003**, *vi*, 30-35.

[4] (a) L. A. Woźniak, W. J. Stec, Oxidation in organophosphorus chemistry: potassium peroxymonosulphate. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 2637-2640.

(b) M. T. Reetz, H. Guo, J. Ma, R. Goddard, and R. J. Mynott, Helical triskelion monophosphites as ligands in asymmetric catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4136-4142.

(c) T. L. Gianetti, R. E. Rodríguez-Lugo, J. R. Harmer, M. Trincado, M. Vogt, G. Santiso-Quinones, and H. Grützmacher, Zero-valent amino-olefin cobalt complexes as catalysts for oxygen atom transfer reactions from nitrous oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 15323-15328.

[5] M. Oba, Y. Okada, K. Nishiyama, and W. Ando, Aerobic Photooxidation of phosphite esters using diorganotelluride catalysts. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1879-1881.

[6] A. Mihoya, Y. Shibuya, A. Ito, A. Toyoda, M. Oba, and S. Koguchi, Aerobic oxidation of phosphite esters to phosphate esters by using an ionic-liquid-supported organotelluride reusable catalyst. *Synlett*, **2020**, *31*, 2043-2045.

第 5 章

総括

本章は以下の論文を基に構成されている

A. Mihoya, S. Koguchi, Y. Shibuya, M. Mimura, and M. Oba, Oxidation of thiol using ionic liquid-supported organotelluride as a recyclable catalyst. *Catalysts*, **2020**, *10*, 398.

A. Mihoya, Y. Shibuya, A. Ito, A. Toyoda, M. Oba, S. Koguchi, Aerobic oxidation of phosphite esters to phosphate esters by using an ionic-liquid-supported organotelluride reusable catalyst. *Synlett*, **2020**, *31*, 2043-2045.

ジアリールテルリドを酸化することで得られるジアリールテルロキシド、ジアリールテルロンは有用な酸化剤として知られている。特に、光増感反応下でのジアリールテルロキシドまたはテルロンを用いた酸化反応では、触媒量で有機化合物を酸化し、触媒サイクルを可能にした。この反応系の利点は、光増感反応下、有機テルル化合物を触媒としていることから、空気中の酸素を末端酸素源として利用できる点である。

しかしながら、上記の反応は以下の課題があった。

- ① テルルがレアメタルであることから、入手しづらく高価
- ② 反応後に、ジアリールテルリドと生成物を分離する精製作業が必要
- ③ ジアリールテルリドの再利用が不可能

そこで、本論文では下図 (Figure 5-1) のようなイオン液体にジアリールテルリドを担持した試薬を合成し、光増感反応下での酸化反応に応用することにした。

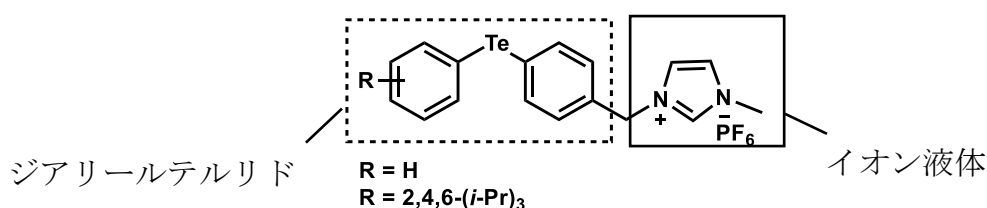


Figure 5-1. イオン液体担持ジアリールテルリド

イオン液体担持ジアリールテルリドが分子内にイオン液体とジアリールテルリドの二つの機能を有することから、反応後の精製処理の簡易化とジアリールテルリドの再利用を可能にすることを目指した。

第1章では、本論文の研究背景から目的について述べた。

第2章では、*p*-トリル基をはじめ、Ph基とTip基のイオン液体担持ジアリールテルリドの合成検討について報告した。4-ブロモベンズアルデヒド (1) を出発原料として、7段階で3種のイオン液体担持ジアリールテルリドを合成することに成功した。

第3章では、第2章で合成したイオン液体担持ジアリールテルリド (18) をチオールの酸化反応に応用した研究結果について報告した。先行研究により、チオールの酸化反応に高活性であったPh基を置換基として反応の検討を行った。反応条件は、チオール、光増感剤としてローズベンガル、イオン液体担持ジアリールテルリド (18)、[bmim]PF₆の混合溶液を室温で攪拌しながら、500W ハロゲンランプで3時間照射した。その結果、10種のチオールを酸化し、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) に酸化剤としての活性があることが示した。さらに、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の再利用の検討では酸化活性が減少

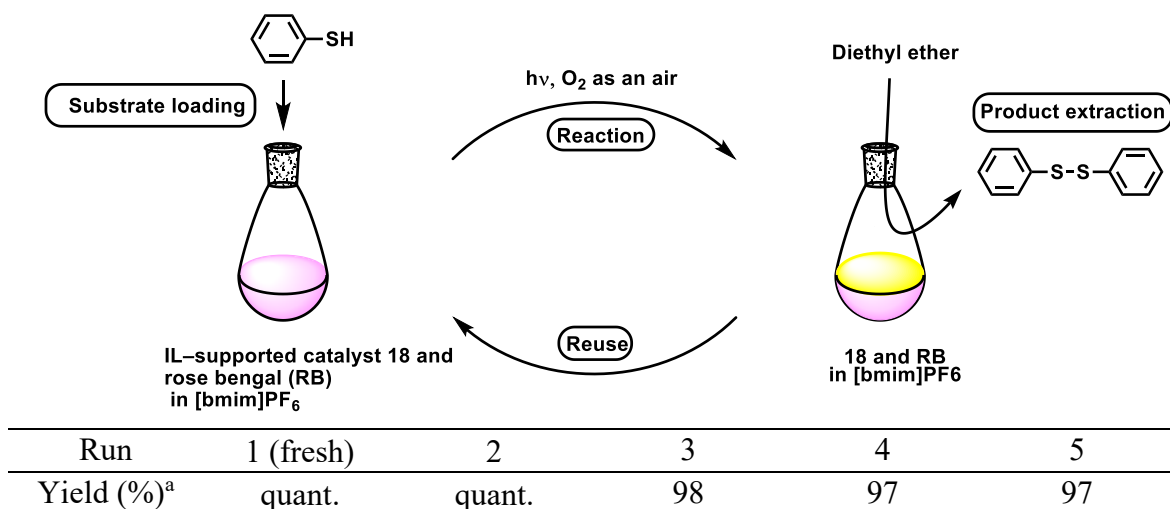
することなく、5回再利用することに成功した。

第4章では、第2章で合成したイオン液体担持ジアリールテルリド (18) を用いた亜リン酸エステルの酸化反応について報告した。その結果、亜リン酸エステルの酸化反応では反応生成物は低収率であった。そこで、先行研究により、亜リン酸エステルの酸化反応に活性を有した Tip 基を置換基としたイオン液体担持ジアリールテルリド (22) を酸化反応に応用した。反応条件は、亜リン酸エステル、光増感剤としてローズベンガル、イオン液体担持ジアリールテルリド (22)、[bmim]PF₆ の混合溶液を 60W 白色 LED 照射下、15°C で 1 時間から 2.5 時間攪拌した。その結果、7 種の亜リン酸エステルを高収率で酸化し、イオン液体担持ジアリールテルリド (22) の活性を示した。さらに、上記テルリド (22) の再利用の検討では酸化活性が減少することなく、5回再利用することに成功した。

酸化反応の応用結果を以下にまとめた (Table 5-1, Figure 5-2, 5-3)。

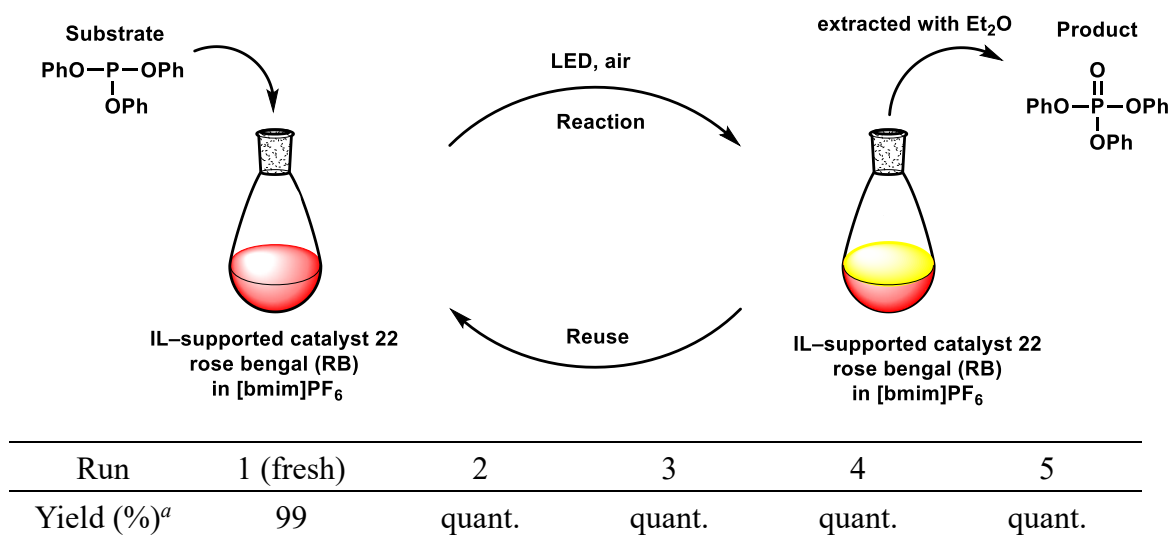
Table 5-1. 酸化反応の結果

IL-Telluride (Ar)	Substrate	Time (h)	Yield (%)
Ph	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SH	3	quant.
	Cyclohexane thiol	3	94
	Me ₃ CSH	3	73
	HOCH ₂ CH ₂ SH	3	98
	MeOCOCH ₂ CH ₂ SH	3	quant.
	PhCH ₂ SH	3	91
	PhSH	3	quant.
	4-NO ₂ C ₆ H ₄ SH	3	quant.
	4-ClC ₆ H ₄ SH	3	71
	4-pyridine thiol	3	quant.
	Tip	(PhO) ₃ P	2.5
(4-MeC ₆ H ₄ O) ₃ P		2.5	99
(2-MeC ₆ H ₄ O) ₃ P		2.5	quant.
(4-MeOC ₆ H ₄ O) ₃ P		2.5	85
(4-ClC ₆ H ₄ O) ₃ P		2	97
(4-FC ₆ H ₄ O) ₃ P		2	quant.
(<i>i</i> -PrO) ₃ P		1	93



^a Isolated yield.

Figure 5-2. イオン液体担持ジアリールテルリド (18) の再利用



^a Isolated yield.

Figure 5-3. イオン液体担持ジアリールテルリド (22) の再利用

本論文の反応系は、従来のチオール、亜リン酸エステルの酸化反応と比較しても穏和な条件かつ短時間で基質を酸化したことから有用であった。さらに、従来の酸化剤では爆発の危険が伴うことや重金属の利用と酸化剤の再利用が不可能な点で課題があった。対して、本研究の酸化剤は安全な試薬であること、生成物の後処理の簡易化および酸化剤の再利用を可能にしたことから革新的な試薬である。

また、有機テルル化合物の反応は置換基効果、溶媒効果の影響を受けやすいが、本研究ではそれらの影響なく、イオン液体担持ジアリールテルリドの合成に成

功した。さらに、酸化反応において、高い酸化活性を保持しながら再利用できたことから、グリーンサステイナブルケミストリーの観点でも有意義である。このことから、環境負荷の少ない優れた酸化剤としての実用化が期待される。

本論文の今後の展望は、イオン液体担持ジアリールテルリドを多種の酸化反応に応用することである。本論文では、イオン液体担持ジアリールテルリドがチオール、亜リン酸エステルの酸化反応に適応可能であることを示した。このことから、今後は、アルコールの酸化や環化反応などの多種の酸化反応に応用し、適応範囲の拡大を目指す。

また、本論文のイオン液体担持ジアリールテルリドの合成とそれを反応に応用した経験を生かして、今後は、多種のイオン液体担持試薬を合成することを考えている。酸化剤や還元剤、ハロゲン化剤などの反応活性を有する試薬をイオン液体に担持し、それを反応に応用することが可能になれば、工業、医薬分野などの幅広い分野への展開が期待される。

実験の部

使用した分析機器装置について

・ NMR

^1H NMR (500 MHz)、 ^{13}C NMR (125 MHz)、 ^{19}F NMR (470 MHz)、 ^{31}P NMR (202 MHz)、 ^{125}Te NMR (158 MHz) の分析には Bruker Advance DRX 500 装置を使用した。

重溶媒には関東化学工業株式会社のクロロホルム、*N,N*-ジメチルスルホキシド (DMSO) を使用した。

なお、内部標準として ^1H NMR では TMS (0 ppm)、DMSO (2.56 ppm)、 ^{13}C NMR では CHCl_3 (77 ppm)、DMSO (39 ppm)、 ^{19}F NMR では Hexafluorobenzene (-161 ppm)、 ^{31}P NMR では 85 wt% D_3PO_4 in D_2O (0 ppm)、 ^{125}Te NMR では PhTeTePh (422 ppm) を使用した。

・ 質量分析

質量分析には JEOL AccuTOF LC-plus JMS-T100LP spectrometer 装置を使用した。

なお、内部標準にはカフェイン (195.0877)を使用した。

・ 薄層クロマトグラフィー

薄層クロマトグラフィー (TLC) には Merck のアルミニウムシート (silica gel 60 F254)を使用した。

・ カラムクロマトグラフィー

カラムクロマトグラフィーには関東化学工業株式会社の silica gel 60 を使用した。

2-2 に関する実験

2-(4-bromophenyl)-1,3-dioxolane (2) の合成

4-ブロモベンズアルデヒド (3.50g, 18.9mmol)、エチレングリコール (17.6g, 283mmol)、無水 *p*-トルエンスルホン酸 (0.163g, 0.945mmol) のトルエン (70ml) 溶液をディーンスターク装置で 24 時間還流した。TLC で反応の完結を確認した後、炭酸水素ナトリウム水溶液 (10ml) でクエンチした。そして、エバポレーターによって濃縮し、酢酸エチルで抽出した。有機層を食塩で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥を行った。次に、エバポレーターによって濃縮することで白色固体の目的物 2 (4.35g, quant.) を単離した。

mp 31-34 °C (mp 37-38 °C^[1]); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (d, *J* = 8.5, 2H), 7.34 (d, *J* = 8.5, 2H), 5.77 (s, 1H), 4.11-4.08 (m, 2H), 4.03-4.00 (m, 2H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 136.9, 131.5, 128.2, 123.2, 103.0, 65.34.

(4-formylphenyl)boronic acid (3) の合成

窒素雰囲気下、-78°Cで、*n*-BuLi (8.60ml, 19.7mmol) を 2-(4-bromophenyl)-1,3-dioxolane (2) (3.00g, 13.1mmol) の脱水 THF 溶液にゆっくり滴下し、2 時間攪拌した。その後、ほう酸トリイソプロピル (9.00ml, 39.3mmol) を加え、室温で一晩攪拌した。TLC によって反応の完結を確認した後、3N 塩酸 (11.4ml) を加え 3 時間攪拌を行った。その後、混合溶液を濃縮、水層を酢酸エチルによって抽出し、有機層を水、食塩でそれぞれ洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムによって乾燥、ろ過、濃縮した後、10% 水酸化ナトリウム水溶液を加え、ジエチルエーテルによって洗浄した。水酸化ナトリウム水溶液の層を 0°Cに冷やし、10% 塩酸を加えて酸性にした。析出した固体をろ過し、冷水で洗浄、乾燥、ろ過、濃縮することで白色固体の目的物 3 (1.50g, 76%) を単離した。

mp 138-143°C (mp 235-237 °C^[1]); ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.0 (s, 1H), 8.11-8.10 (m, 2H), 7.97-7.93 (m, 2H) ; ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 193.5, 137.1, 134.6, 128.3.

(4-(hydroxymethyl)phenyl)boronic acid (4) の合成

水素化ホウ素ナトリウム (0.719g, 17.1mmol) を 0°Cで、(4-formylphenyl)boronic acid (3) (1.70g, 11.4mmol) のメタノール混合溶液に加え、2時間攪拌した。TLCで反応の完結を確認した後、10% 塩酸 (8ml) をゆっくり滴下した。その後、濃縮し、酢酸エチルによって抽出した。有機層を水、食塩で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥を行った。そして、エバポレーターによって濃縮することで白色固体の目的物 4 (1.76g, quant.) を単離した。

mp 208-215 °C (mp 265 °C^[2]); ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆: D₂O 95:5): δ = 7.75 (d, *J* = 8, 2H), 7.29 (d, *J* = 8, 2H), 4.50 (s, 2H); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆: D₂O 95:5): δ = 143.7, 133.5, 133.3, 124.8, 124.7, 62.27.

(4-(phenyltellanyl)phenyl)methanol (15) の合成^[3]

ジフェニルジテルリド (81.9 mg, 0.200 mmol)、(4-hydroxymethyl)phenyl)boronic acid (4) (66.9 mg, 0.440 mmol)、1,10-フェナントロリン水和物 (2.20 mg, 12.0 mol)、硫酸銅 (19.0 mg, 12.0 mol)、エタノール (0.6ml) 混合溶液を1分間室温で攪拌した。それから、5% 炭酸ナトリウム水溶液 (0.1mL) を加え、5時間室温で攪拌した。反応の完結を¹H NMRで確認した後、この混合溶液に硫酸マグネシウムを加え乾燥を行い、エバポレーターによって濃縮した。残留した化合物をドライカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の目的物 15 (0.104 g, 84%)を単離した。

mp 62-63 °C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.69-7.67 (m, 4H), 7.21-7.29 (m, 5H), 4.66 (s, 2H), 1.80 (br, 1H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 140.7, 138.3, 137.9, 129.5, 128.1, 127.9, 114.7, 113.7, 65.0; ¹²⁵Te-NMR (158 MHz, CDCl₃): δ = 693.7; HRMS (APCI): *m/z* [M-OH]⁺ calcd. for C₁₃H₁₁Te: 296.9917, found: 296.9874.

(4-(chloromethyl)phenyl)(phenyl)tellane (16) の合成^[3]

(4-(phenyltellanyl)phenyl)methanol (15) (2.32 g, 7.45 mmol)、トリエチルアミン (1.50 mL, 10.4 mmol) のジクロロメタン (4.6ml) 混合溶液に、塩化チオニル (2.41 mL, 33.5 mmol) のジクロロメタン (7.4ml) 溶液を0°Cでゆっくり加えた。そして、この混合溶液を1時間室温で攪拌した後、エバポレーターを用いてジクロロメタンを除去した。残留物をTHF (36.9ml) に溶かし、2Mの水酸化ナトリウム水溶液 (25.2ml) を加え、室温で19時間攪拌した。反応完結後、混合溶液をエバポレーターによって濃縮し、酢酸エチルで抽出した。そして、有機層

を水で洗浄し、硫酸マグネシウムによって乾燥、濃縮した。残留物はカラムクロマトグラフィーによって精製し、黄色のオイル状である目的物 16 (2.32g, 94%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.72$ (d, $J = 8.0$, 2H), 7.63 (d, $J = 8.0$, 2H), 7.33-7.21 (m, 5H), 4.55 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.5$, 137.8, 137.1, 129.6, 128.1 (overlapped), 115.3, 114.3, 45.9; $^{125}\text{Te-NMR}$ (158 MHz, CDCl_3): $\delta = 693.2$; HRMS (APCI): m/z $[\text{M-Cl}]^+$ calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Te}$: 296.9917, found: 296.9951.

1-Methyl-3-(4-(phenyltellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium chloride (17) の合成^[3]

phenyl(4-chloromethylphenyl)tellane (16) (2.32 g, 7.02 mmol) をアセトニトリル (63.6 mL) に溶解し、*N*-メチルイミダゾール (0.692 g, 8.43 mmol) を加えて 19 時間還流した。それから、この混合溶液をエバポレーターで濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製し、黄色いオイル状の目的物 17 (2.18 g, 75%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 9.42$ (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.71 (d, $J = 8.0$, 2H), 7.66 (d, $J = 8.0$, 2H), 7.37-7.27 (m, 5H), 5.45 (s, 2H), 3.86 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 138.7$, 137.9, 137.2, 135.0, 130.3, 129.9, 128.7, 124.8, 122.8, 116.6, 115.0, 51.8, 36.3; $^{125}\text{Te-NMR}$ (158 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 705.3$; HRMS (APCI): m/z M^+ calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Te}$: 379.0448, found: 379.0462.

1-Methyl-3-(4-(phenyltellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (18) の合成^[3]

1-methyl-3-(4-(phenyltellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium chloride (17) (2.16 g, 5.24 mmol) をメタノール (10mL) に溶解し、ヘキサフルオロリン酸カリウム (0.965 g, 5.24 mmol) を加えて 30°C で 17 時間攪拌した。反応完結後、混合溶液を硫酸マグネシウムによって乾燥、濾過した。それから、エバポレーターによって濃縮し黄色いオイル状の目的物 18 (2.63 g, 96%)を単離した。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 9.18$ (s, 1H), 7.77-7.65 (m, 6H), 7.38-7.26 (m, 5H), 5.39 (s, 2H), 3.84 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 138.7$, 137.9, 137.2, 134.9, 130.3, 129.9, 128.7, 124.5, 122.8, 116.6, 115.0, 51.9, 36.3; $^{125}\text{Te-NMR}$ (158 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 707.0$; HRMS (APCI): m/z M^+ calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Te}$: 379.0448, found: 379.0491.

(4-((2,4,6-triisopropylphenyl)tellanyl)phenyl)methanol (19) の合成^[4]

Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)ditelluride (1.67 g, 2.53 mmol)、(4-hydroxymethyl)phenyl boronic acid (4) (0.845 g, 5.57 mmol)、1,10-フェナントロリン水和物 (0.0275 g, 0.152 mmol) と硫酸銅 (0.0247 g, 0.152 mmol) のエタノール (7.60 mL) 溶液は1分間室温で攪拌した。それから、5% 炭酸ナトリウム水溶液 (1.30 mL) は混合溶液に加えられ 45°C で 5 時間攪拌した。反応の完結を TLC によって確認した後、反応溶液を硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮を行った。そして、残留した化合物をドライカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の目的物 19 (1.50 g, 68%) を単離した。

mp 90-99 °C ; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 (d, *J* = 8.2, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.2, 2H), 7.08 (s, 2H), 4.61 (d, *J* = 5, 2H), 3.77 (sept, *J* = 6.8, 2H), 2.97 (sept, *J* = 6.9, 1H), 1.29 (d, *J* = 6.9, 6H), 1.16 (d, *J* = 6.8, 12H) ; ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 155.1, 151.0, 139.2, 134.5, 128.0, 121.7, 119.8, 116.8, 65.16, 40.29, 34.28, 24.74, 24.08; ¹²⁵Te-NMR (158 MHz, CDCl₃): δ = 362.2; HRMS (APCI): *m/z* [M-OH]⁺ calcd. for C₂₂H₂₉Te: 423.1326, found: 423.1340.

(4-(chloromethyl)phenyl)(2,4,6-triisopropylphenyl)tellane (20) の合成^[4]

(4-((2,4,6-triisopropylphenyl)tellanyl)phenyl)methanol (19) (2.33 g, 5.34 mmol) とトリエチルアミン (1.00 mL, 7.47 mmol) のジクロロメタン (3.30 mL) 溶液に、塩化チオニル (1.30 mL, 18.6 mmol) のジクロロメタン溶液 (5.10 mL) を 0°C でゆっくり滴下し、30 分間室温で攪拌した。そして、¹H NMR で反応の確認をした後、ジクロロメタンをエバポレーターによって除去した。残留物を THF (36.8 mL) に溶解し、2M の水酸化ナトリウム水溶液 (12.0 mL) を加え、室温で 17 時間攪拌した。反応の完結を ¹H NMR によって確認した後、反応溶液を濃縮しクロロホルムによって抽出を行った。有機層を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥を行った後、濃縮した。そして、残留物をドライカラムクロマトグラフィーによって黄色の固体である目的物 20 (0.995 g, 41%) を単離した。

mp 64-67 °C ; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.28 (d, *J* = 8.2, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.3, 2H), 7.09 (s, 2H), 4.50 (s, 2H), 3.74 (sept, *J* = 6.8, 2H), 2.97 (sept, *J* = 6.8, 1H), 1.29 (d, *J* = 6.9, 6H), 1.16 (d, *J* = 6.8, 12H) ; ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 155.2, 151.1, 135.7, 134.5, 129.5, 121.8, 119.7, 118.3, 46.17, 40.30, 34.30, 30.46, 24.75, 24.08; ¹²⁵Te-NMR (158 MHz, CDCl₃): δ = 368.6; HRMS (APCI): *m/z* [M+OH]⁺ calcd. for

C₂₂H₃₀ClOTe: 475.1042, found: 475.1077; [M+OCH₃]⁺ calcd. for C₂₃H₃₂ClOTe: 489.1193, found: 489.1177.

1-methyl-3-(4-((2,4,6-triisopropylphenyl)tellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium chloride (21) の合成^[4]

(4-(chloromethyl)phenyl)(2,4,6-triisopropylphenyl)tellane (20) (0.756g, 1.65mmol) と *N*-メチルイミダゾール (0.163g, 1.98mmol) のアセトニトリル (15.0mL) 溶液を 16 時間還流した。¹H-NMR によって反応の完結を確認した後、濃縮し、残留物をドライカラムクロマトグラフィーによって精製した。その結果、白色固体の目的物 21 (0.780 g, 87%) を単離した。

mp 88-104 °C ; ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ = 11.1 (s, 1H), 7.31 (d, *J* = 8, 2H), 7.17 (d, *J* = 8, 2H), 7.09 (s, 2H), 7.08 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 5.47 (s, 2H), 4.05 (s, 3H), 3.68 (sept, *J* = 6.9, 2H), 2.94 (sept, *J* = 6.9, 1H), 1.29 (d, *J* = 7, 6H), 1.13 (d, *J* = 7, 12H) ; ¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ = 155.0, 151.3, 137.9, 134.8, 131.3, 129.7, 123.4, 121.8, 121.5, 120.1, 119.5, 52.99, 40.23, 36.70, 34.24, 24.67, 24.00; ¹²⁵Te-NMR (158MHz, CDCl₃): δ = 374.0; HRMS (APCI): *m/z* [M-Cl]⁺ calcd. for C₂₆H₃₅N₂Te: 505.1857, found: 505.1810.

1-methyl-3-(4-((2,4,6-triisopropylphenyl)tellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (22) の合成^[4]

1-methyl-3-(4-((2,4,6-triisopropylphenyl)tellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium chloride (21) (0.223 g, 0.415 mmol) とヘキサフルオロリン酸カリウム (0.0769 g, 0.415 mmol) のメタノール (1.40 mL) 溶液を 30°C で 19 時間攪拌した。反応の追跡は ¹H NMR によって行った。反応の完結を確認した後、混合溶液を硫酸マグネシウムによって乾燥し、ろ過した。そして、溶液を濃縮することで白色固体の目的物 22 (0.258 g, 96%) を得た。

mp 124-140 °C ; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.19 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.34 (d, *J* = 8.2, 2H), 7.22 (d, *J* = 8.2, 2H), 7.20 (s, 1H), 5.37 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.70 (sept, *J* = 6.8, 2H), 3.02 (sept, *J* = 6.8, 1H), 1.29 (d, *J* = 7, 6H), 1.16 (d, *J* = 7, 12H) ; ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 154.4, 150.8, 136.7, 133.9, 133.1, 129.1, 123.9, 122.2, 121.4, 119.6, 118.5, 51.39, 35.84, 33.42, 24.33, 23.82 ; ¹²⁵Te-NMR (158 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 382.3; HRMS (APCI): *m/z* [M-PF₆]⁺ calcd. for C₂₆H₃₅N₂Te:

505.1857, found: 505.1846.

3-2 に関する実験

チオールの酸化反応

チオフェノール (0.110 g, 1.00 mmol)、イオン液体担持ジアリールテルリド (18) (0.104 g, 0.200 mmol) とローズベンガル (50.9 mg, 0.0500 mmol) を含む [bmim]PF₆ (10mL) 溶液を空气中、激しく攪拌しながら 500W ハロゲンランプによって 3 時間照射した。反応後、ジエチルエーテルによって抽出し、濃縮することでジフェニルジスルフィド (0.114 g, quant.) を得た。

得られたジスルフィドは文献と比較して同定を行った。

1,2-diphenyldisulfane

pale pink solids, mp 55-56 °C (mp 59-61 °C^[5]); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (d, *J* = 8.5, 4H), 7.30 (t, *J* = 7.8, 4H), 7.26 (t, *J* = 8.5, 2H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 137.0, 129.1, 127.5, 127.2.

1,2-didodecyldisulfane

pale pink solids, mp 33-40 °C (mp 31-32 °C^[5]); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.70 (t, *J* = 7.5, 4H), 1.68 (quin., *J* = 7.5, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.26 (br, 32H), 0.88 (t, *J* = 6.8, 6H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 39.20, 31.90, 29.68, 29.66, 29.60, 29.50, 29.40, 29.27, 29.25, 28.60, 22.70, 14.10.

1,2-dicyclohexyldisulfane

orange oil; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.67-2.68 (m, 2H), 2.03-2.05 (m, 4H), 1.77-1.79 (m, 4H), 1.56-1.62 (m, 2H), 1.25-1.31 (m, 10H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 50.0, 32.9, 26.1, 25.7.

1,2-di-*tert*-butyldisulfane

pink oil; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (s, 18H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 46.2, 30.6.

2,2'-disulfanediylobis(ethan-1-ol)

pink oil; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.92 (t, *J* = 5.8, 4H), 2.89 (t, *J* = 5.8, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 60.4, 41.2.

dimethyl 3,3'-disulfanediyldipropionate^[6]

pink oil; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.71 (s, 6H), 2.93 (t, *J* = 7.0, 4H), 2.76 (t, *J* = 7.3, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 172.2, 51.90, 33.90, 33.10.

1,2-dibenzylsulfane

colorless solids, mp 65-70 °C (mp 70-71 °C^[5]); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.29-7.33 (m, 4H), 7.26-7.28 (m, 4H), 7.22-7.24 (m, 2H), 3.59 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 137.40, 129.47, 128.53, 127.48, 43.300.

1,2-bis(4-nitrophenyl)sulfane

yellow solids, mp 168-173 °C (mp 178-180°C^[7]); ¹H NMR (500MHz, CDCl₃): δ = 8.20 (d, *J* = 9 Hz, 4H), 7.61 (d, *J* = 9 Hz, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 147.30, 144.38, 126.70, 124.79.

1,2-bis(4-chlorophenyl)sulfane

colorless solids, mp 63-65 °C (mp 65-66 °C^[5]); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.27 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 135.44, 133.94, 131.08.

1,2-di(pyridin-4-yl)sulfane

colorless solids; mp 59-64 °C (mp 72-74 °C^[8]) ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.56-8.50 (m, 4H), 7.46-7.24 (m, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 150.4, 149.9, 124.9, 121.8.

4-2 に関する実験

亜リン酸トリフェニル (0.0773 g, 0.250 mmol)、イオン液体担持ジアリールテルリド (22) (0.0330 g, 0.0500 mmol) とローズベンガル (0.0128 g, 0.0125 mmol) を含む [bmim]PF₆ (5mL) 溶液を空气中、激しく攪拌しながら、2.5 時間 60W 白色 LED によって照射した。この時、氷水を用いて 15°C に反応温度を保った。反応の追跡には TLC にて行った。反応の完結後、ジエチルエーテルによって抽出し、濃縮することで白色固体のリン酸トリフェニル (0.0803 g, 99%) を得た。得られたリン酸エステルは文献値と比較して同定を行った。

triphenyl phosphate

pale pink solids. mp 44-47 °C (mp 49-50 °C^[9]); ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ = 7.36 (t, *J* = 7.7, 6H), 7.25-7.19 (m, 9H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 150.6, 150.5, 130.0, 125.7, 120.3, 120.2; ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = -17.7. HRMS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ calcd. for C₁₈H₁₆O₄P: 327.0781, found: 327.0743.

tri-*o*-tolyl phosphate

colorless liquid. ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ = 7.34 (d, *J* = 8, 3H), 7.20-7.14 (m, 6H), 7.09 (t, *J* = 7.2, 3H), 2.19 (s, 9H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 149.3, 131.6, 129.6, 127.2, 125.6, 120.0, 16.30; ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = -16.9. HRMS (ESI): *m/z* [M+Na]⁺ calcd. for C₂₁H₂₁NaO₄P: 391.1070, found: 391.1084.

tri-*p*-tolyl phosphate

white solids. mp 69-72 °C (mp 75-77 °C^[10]); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.11 (d, *J* = 2.5, 12H), 2.32 (s, 9H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 148.52, 148.46, 135.25, 130.37, 119.99, 119.95, 20.895; ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = -16.7. HRMS (ESI): *m/z* [M+Na]⁺ calcd. for C₂₁H₂₁NaO₄P: 391.1070, found: 391.1111.

triisopropyl phosphate

pale pink liquid. ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ = 4.66-4.57 (m, 3H), 1.33 (d, *J* = 6, 18H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 72.20, 23.81; ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = -3.14. HRMS (ESI): *m/z* [M+Na]⁺ calcd. for C₉H₂₁NaO₄P: 247.1070, found: 247.1042.

tris(4-chlorophenyl) phosphate

white solids. mp 110-113 °C (mp 112 °C^[11]); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =7.33 (d, *J* = 9, 6H), 7.17 (dd, *J* = 9 and *J* = 9, 6H) ; ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): δ = 148.83, 148.77, 131.54, 130.17, 121.55, 121.51 ; ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = -17.7. HRMS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ calcd. for C₁₈H₁₃Cl₃O₄P: 428.9612, found:428.9603.

tris(4-fluorophenyl) phosphate

pale pink solids. mp 34-37 °C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =7.20-7.17 (m, 6H), 7.06-7.02 (m, 6H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 161.2, 159.2, 146.2, 121.6, 116.8, 116.6; ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = -17.2; ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -116.4. HRMS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ calcd. for C₁₈H₁₃F₃O₄P: 381.0498, found: 381.0479

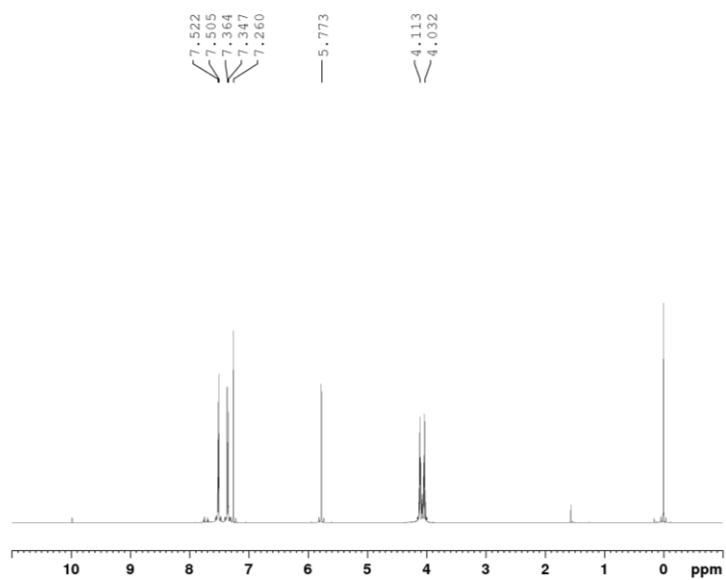
tris(4-methoxyphenyl) phosphate

orange oil. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =7.05 (d, *J* = 9, 6H), 6.84 (d, *J* = 9, 6H) 3.78 (s, 9H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =157.14, 144.26, 144.19, 121.17, 121.14, 114.84, 55.764; ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = -16.0. HRMS (ESI): *m/z* [M+Na]⁺ calcd. for C₂₁H₂₁NaO₇P: 439.0917, found: 439.0962.

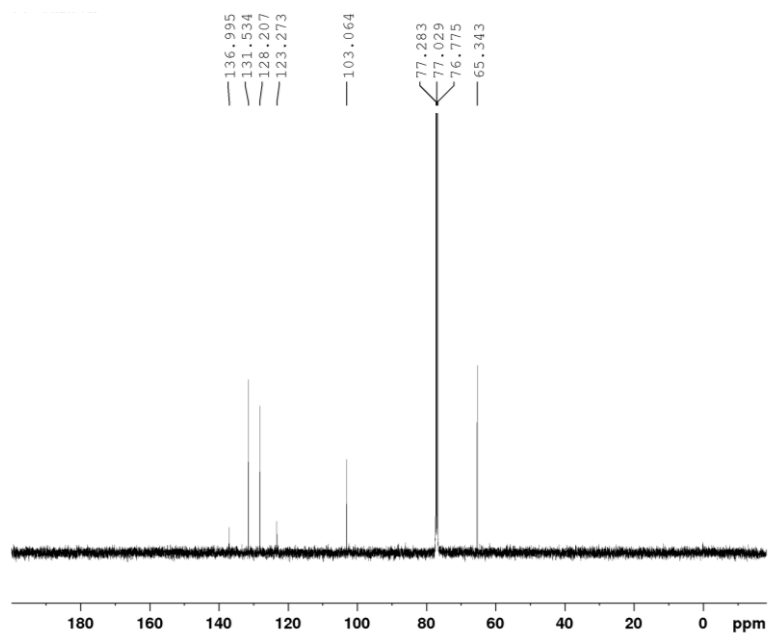
NMR データ

2-(4-bromophenyl)-1,3-dioxolane (2)

^1H NMR

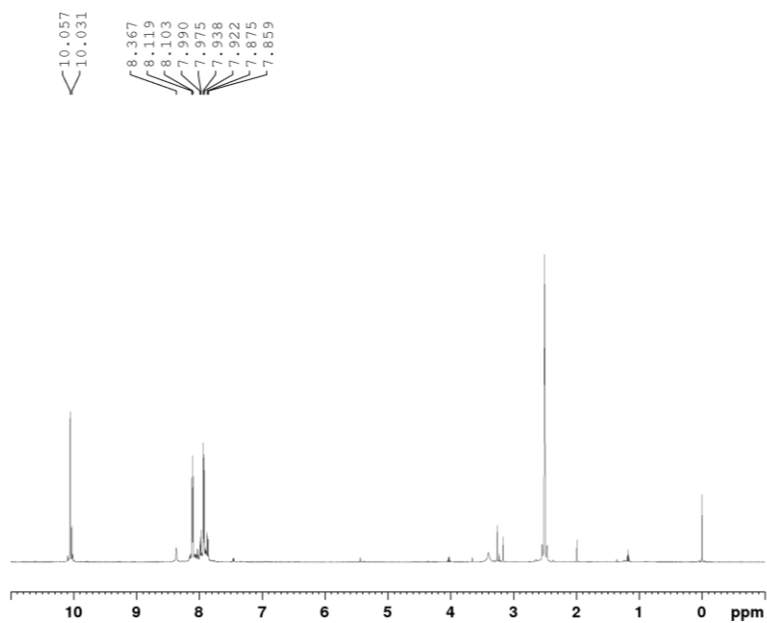


^{13}C NMR

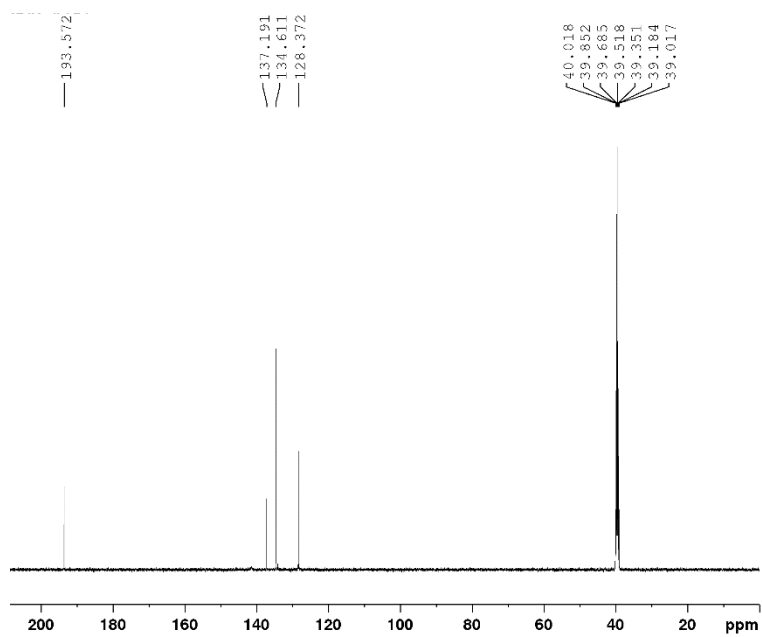


(4-formylphenyl)boronic acid (3)

^1H NMR

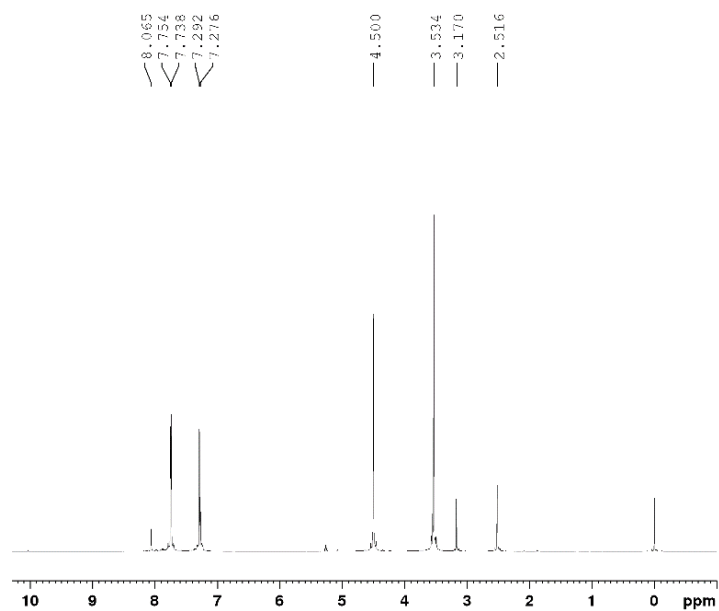


^{13}C NMR

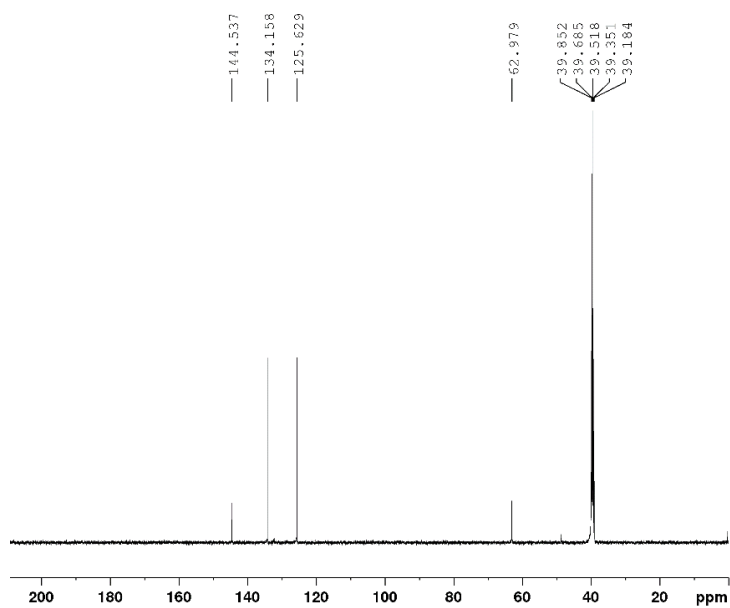


(4-(hydroxymethyl)phenyl)boronic acid (4)

^1H NMR

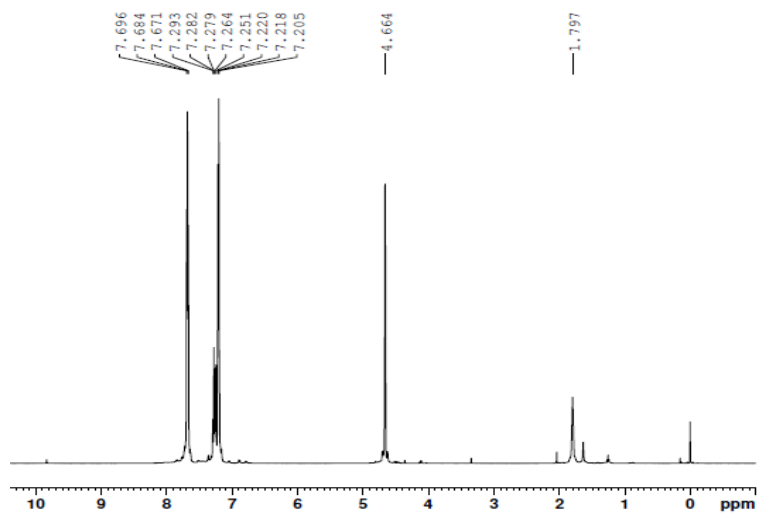


^{13}C NMR

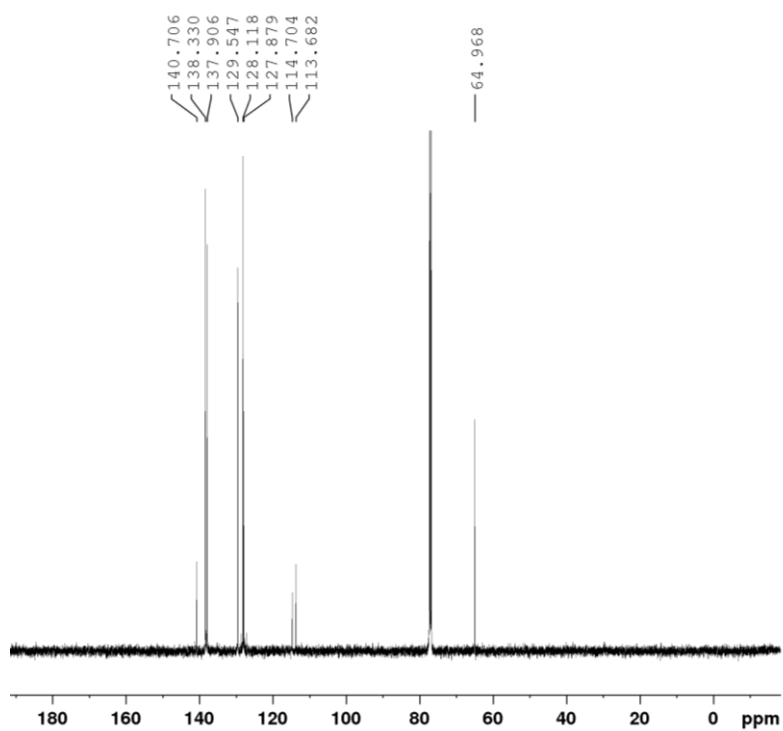


(4-(phenyltellanyl)phenyl)methanol (15)^[3]

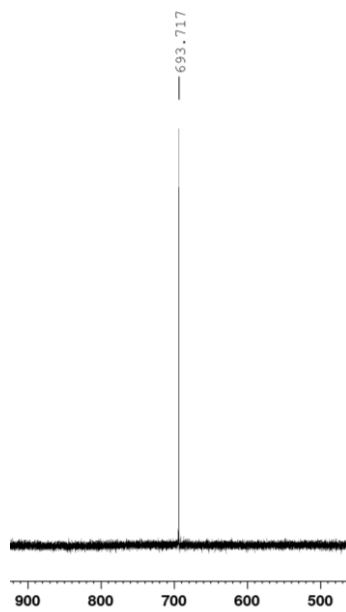
¹H NMR



¹³C NMR

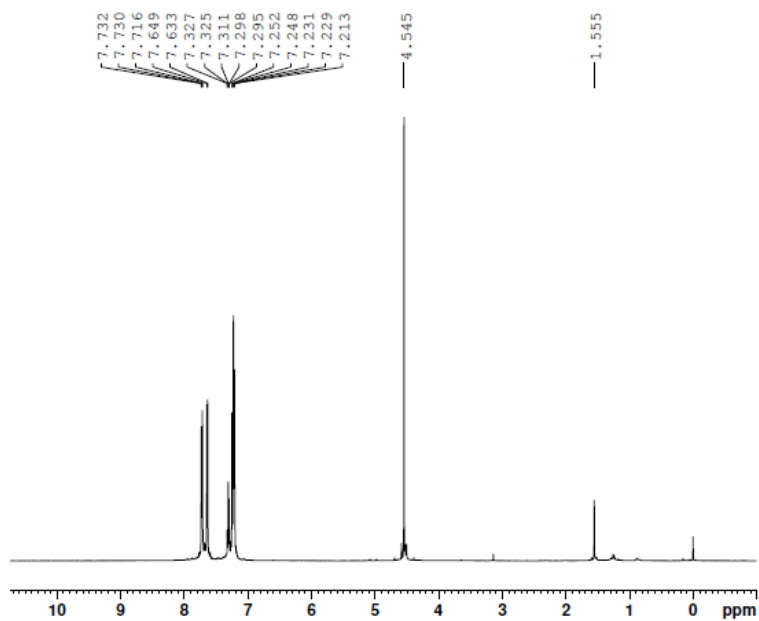


^{125}Te NMR

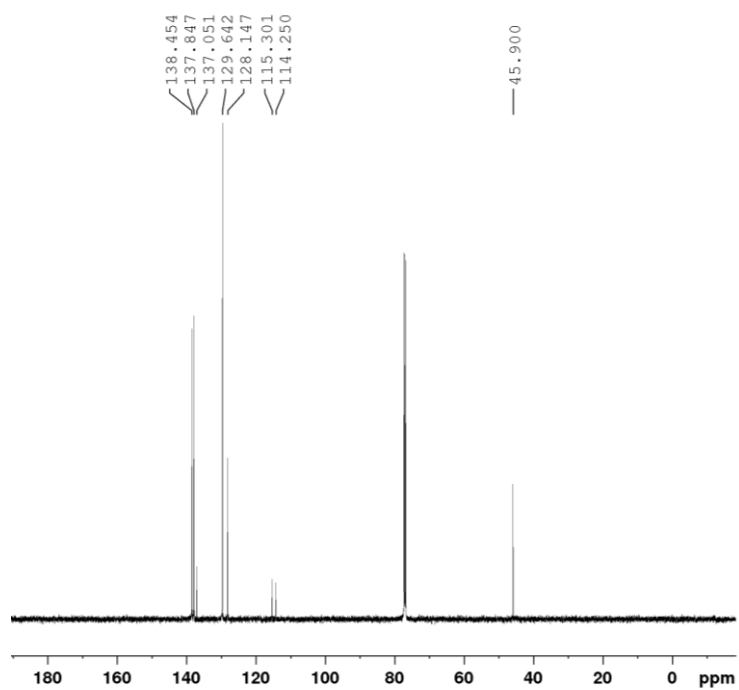


(4-(chloromethyl)phenyl)(phenyl)tellane (16)^[3]

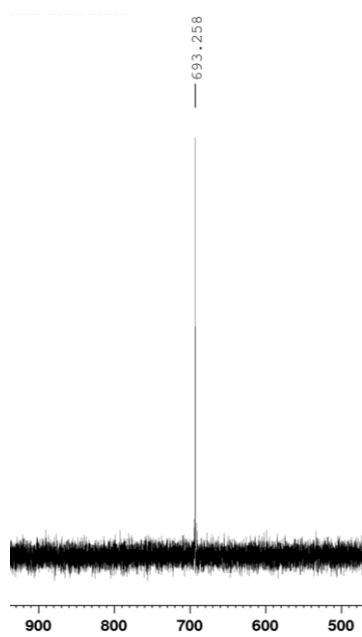
¹H NMR



¹³C NMR

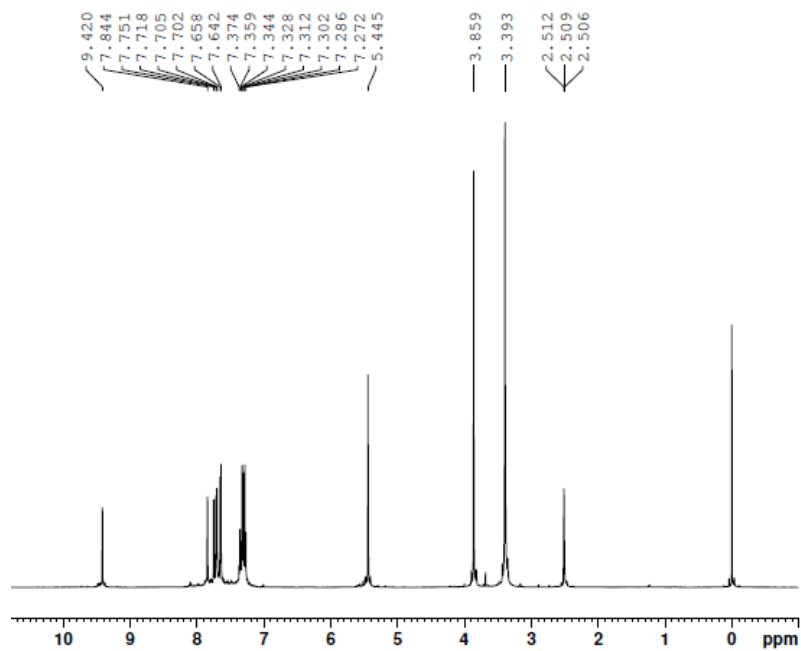


^{125}Te NMR

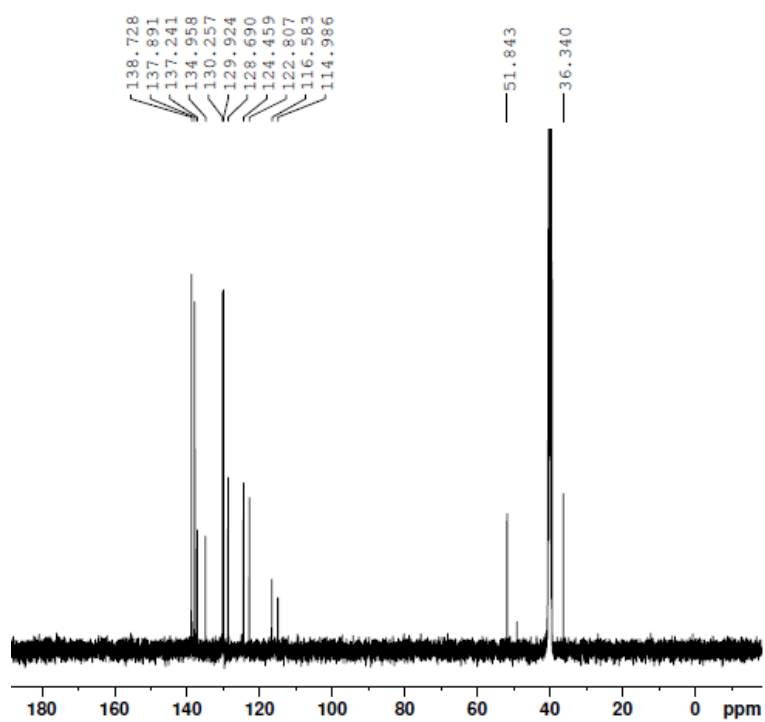


1-methyl-3-(4-(phenyltellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium chloride (17)^[3]

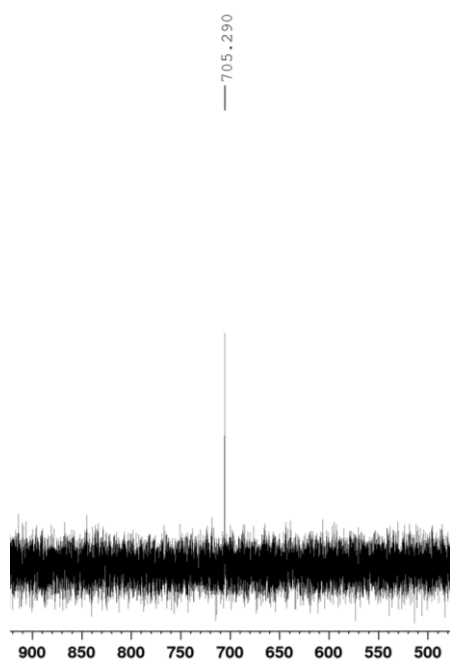
¹H NMR



¹³C NMR

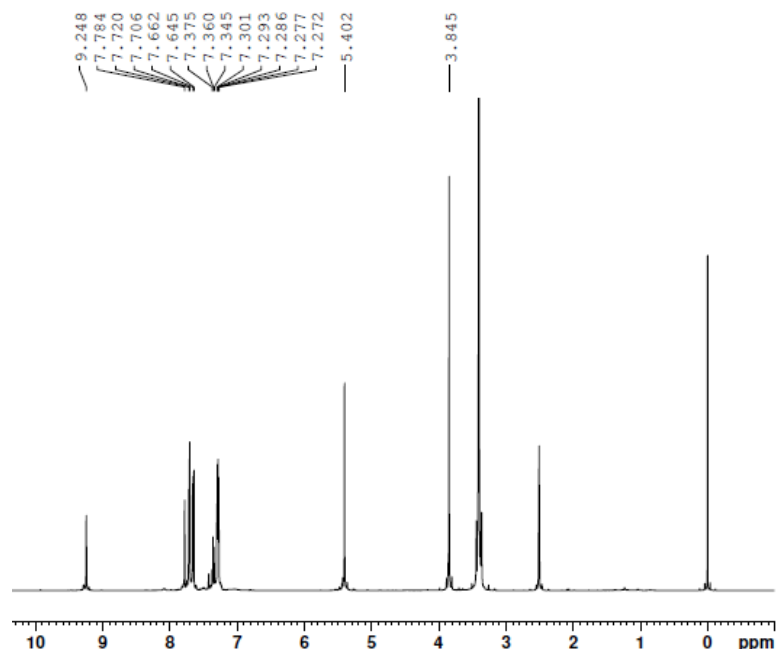


^{125}Te NMR

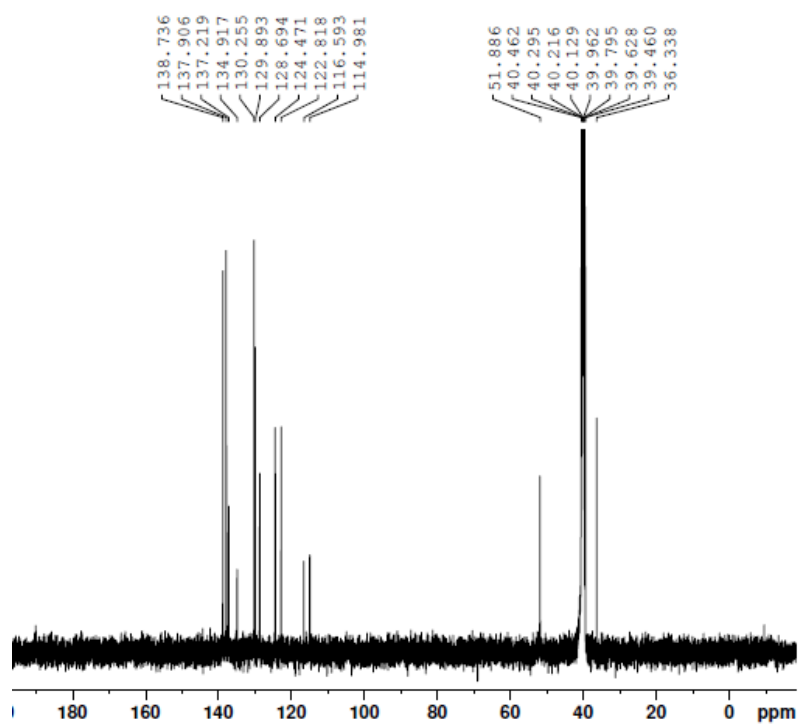


1-methyl-3-(4-(phenyltellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (18)^[3]

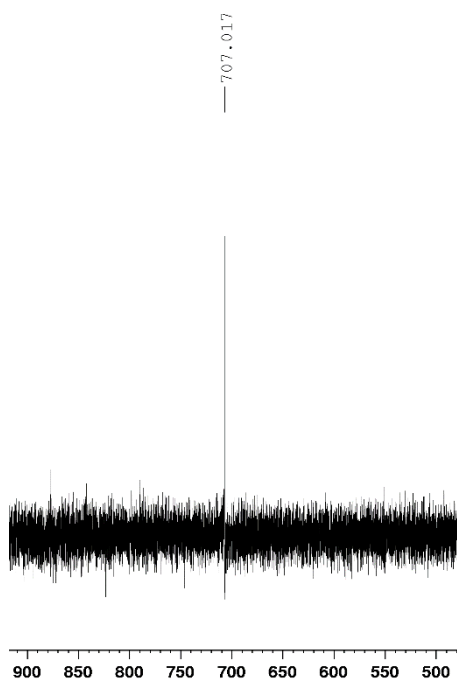
¹H NMR



¹³C NMR

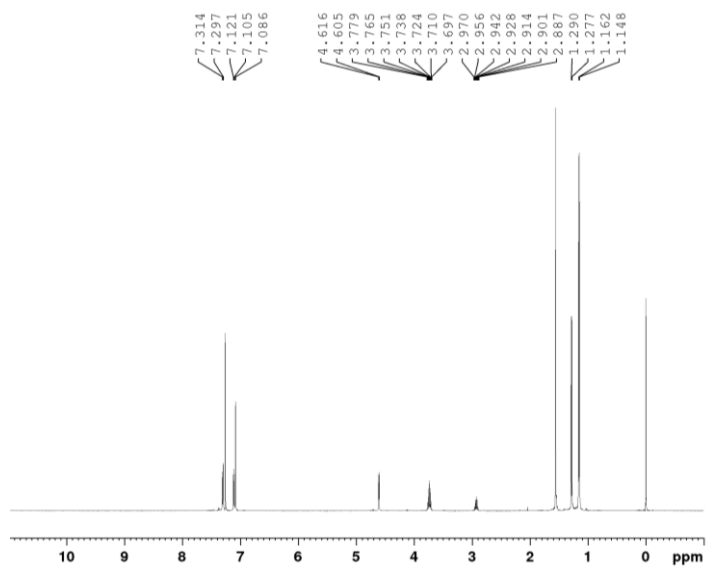


^{125}Te NMR

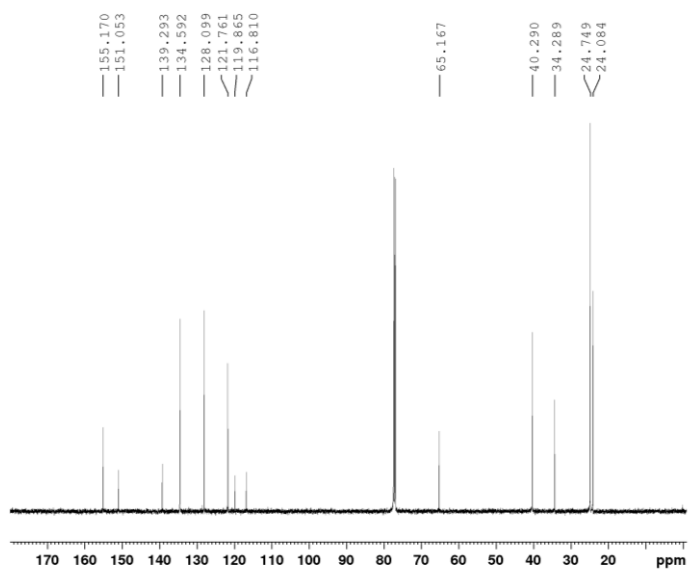


(4-((2,4,6-triisopropylphenyl)tellanyl)phenyl)methanol (19)^[4]

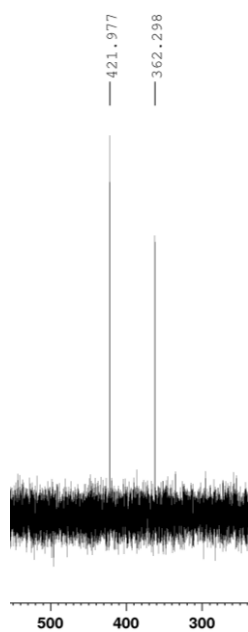
¹H NMR



¹³C NMR

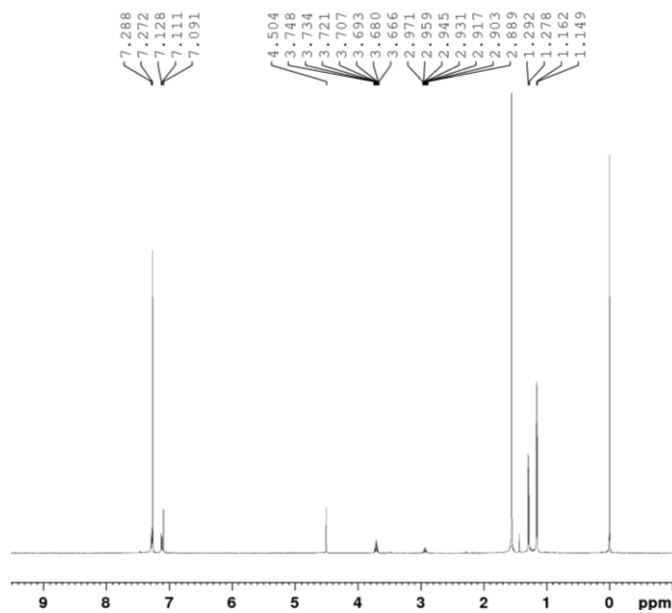


^{125}Te NMR

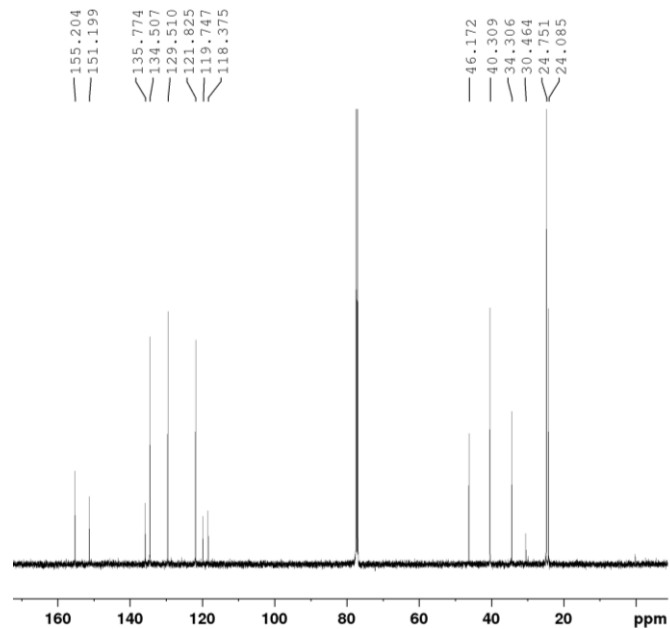


(4-(chloromethyl)phenyl)(2,4,6-triisopropylphenyl)tellane (20)^[4]

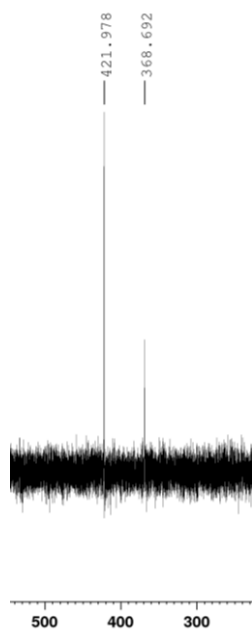
¹H NMR



¹³C NMR

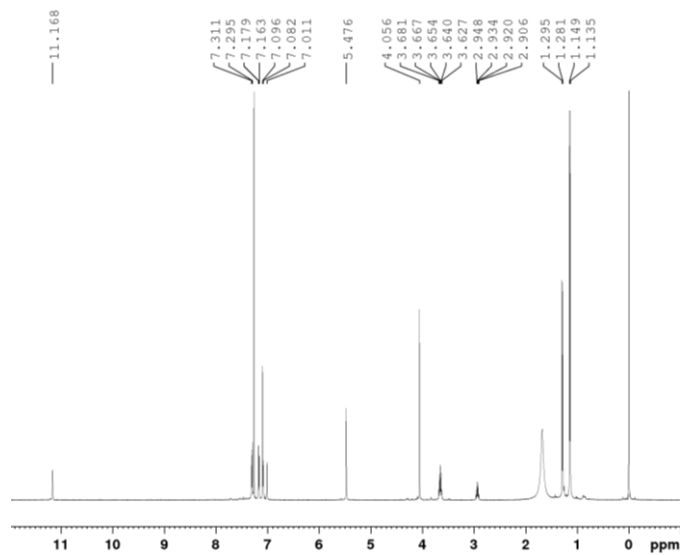


^{125}Te NMR

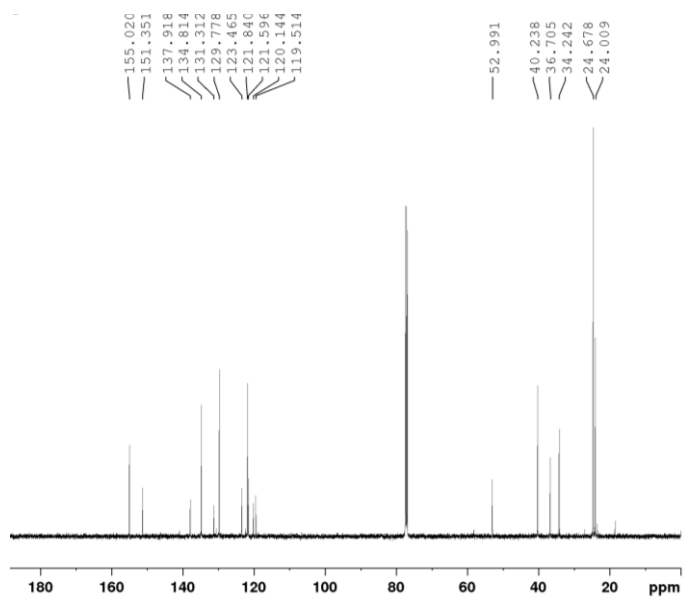


1-methyl-3-(4-((2,4,6-triisopropylphenyl)tellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium
chloride (21)^[4]

¹H NMR



¹³C NMR

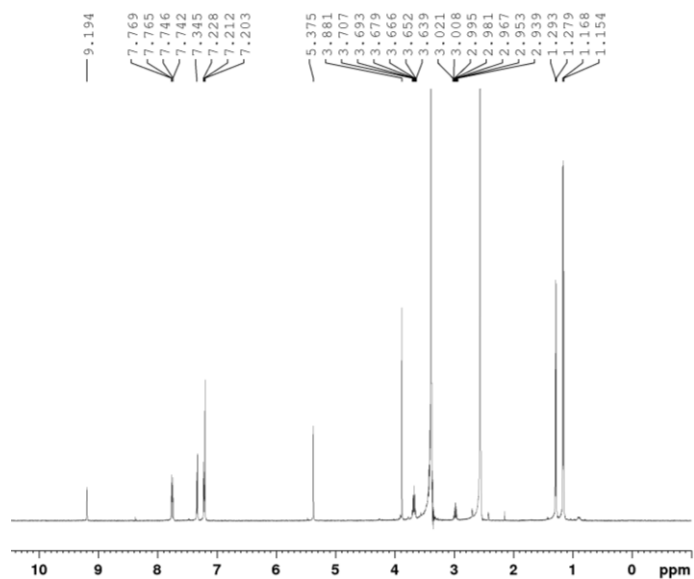


^{125}Te NMR

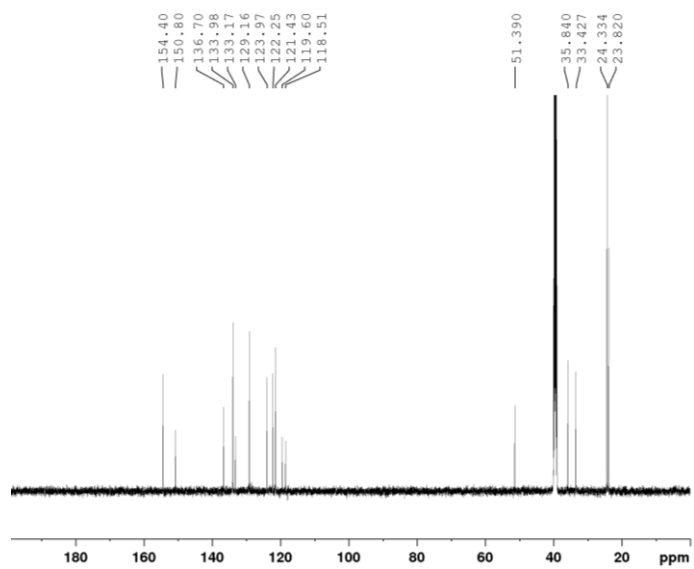


1-methyl-3-(4-((2,4,6-triisopropylphenyl)tellanyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium
hexafluorophosphate (22)^[4]

¹H NMR



¹³C NMR

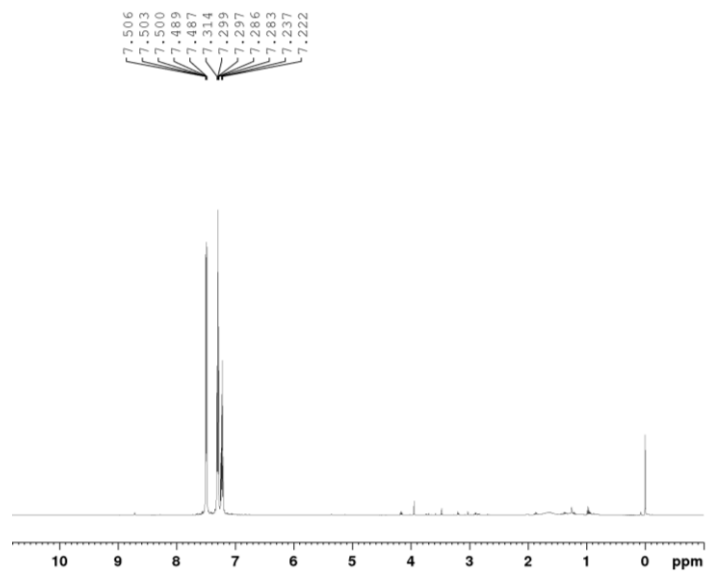


^{125}Te NMR

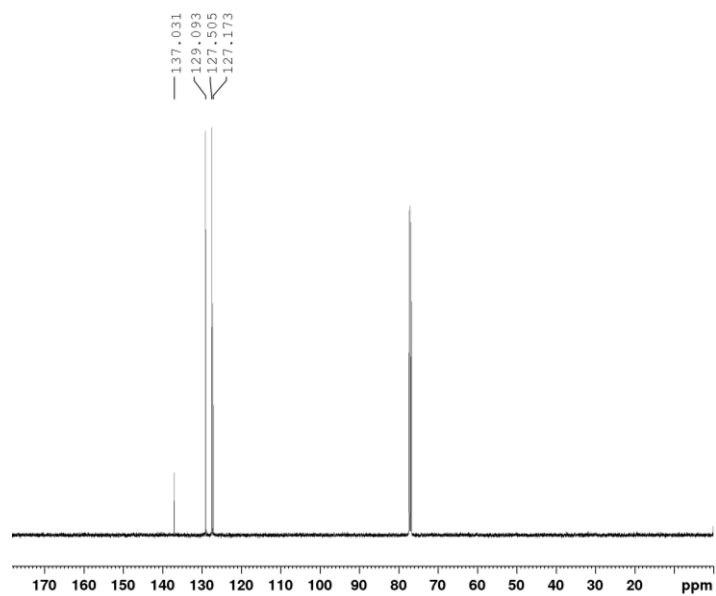


1,2-diphenyldisulfane^[3]

¹H NMR

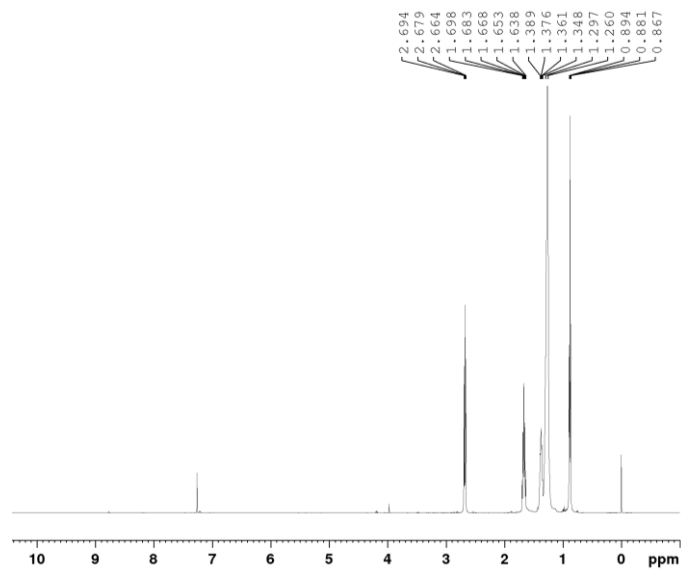


¹³C NMR

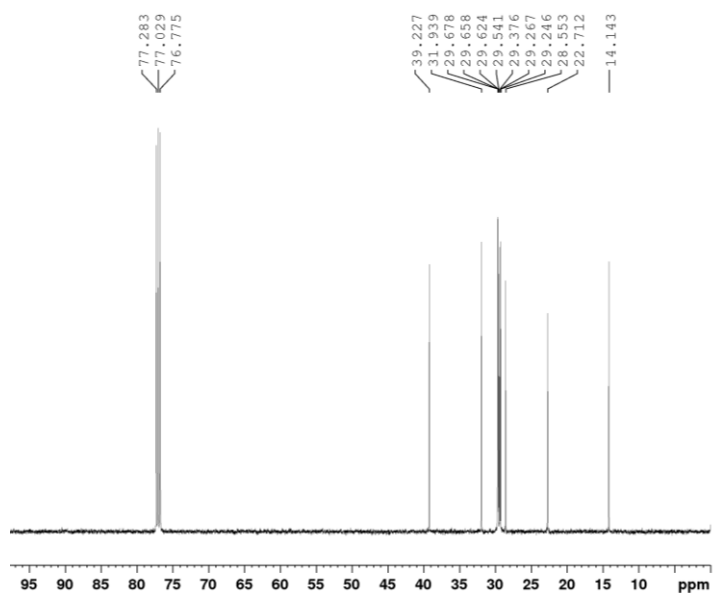


1,2-didodecyldisulfane^[3]

¹H NMR

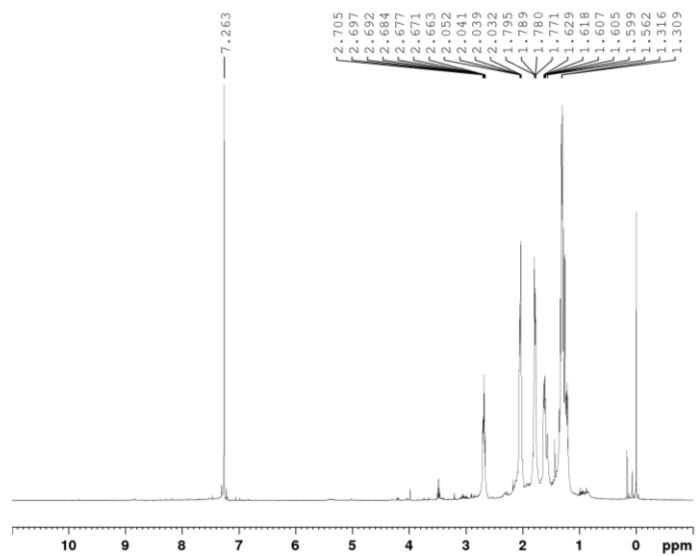


¹³C NMR

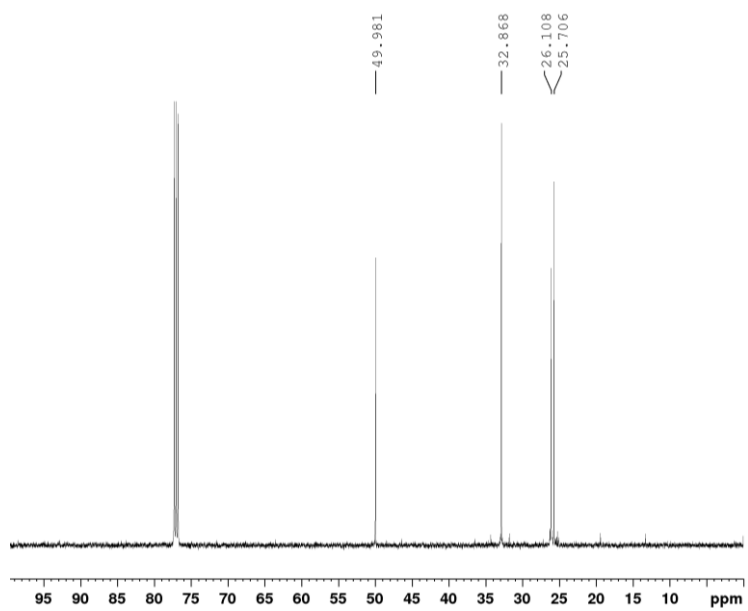


1,2-dicyclohexyldisulfane^[3]

¹H NMR

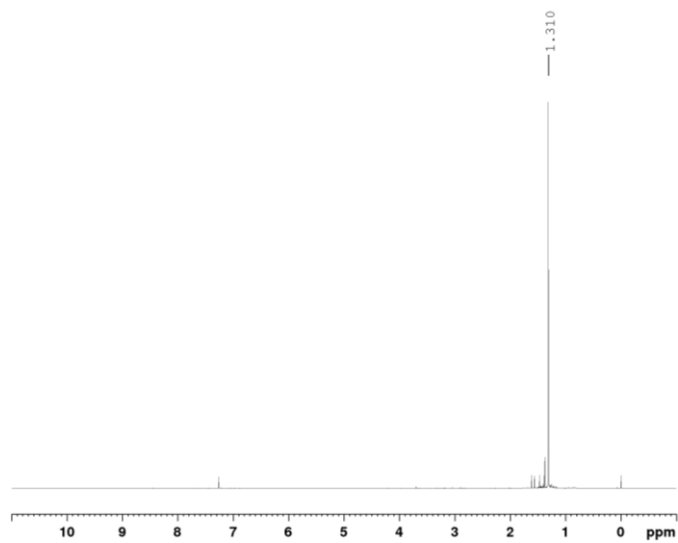


¹³C NMR

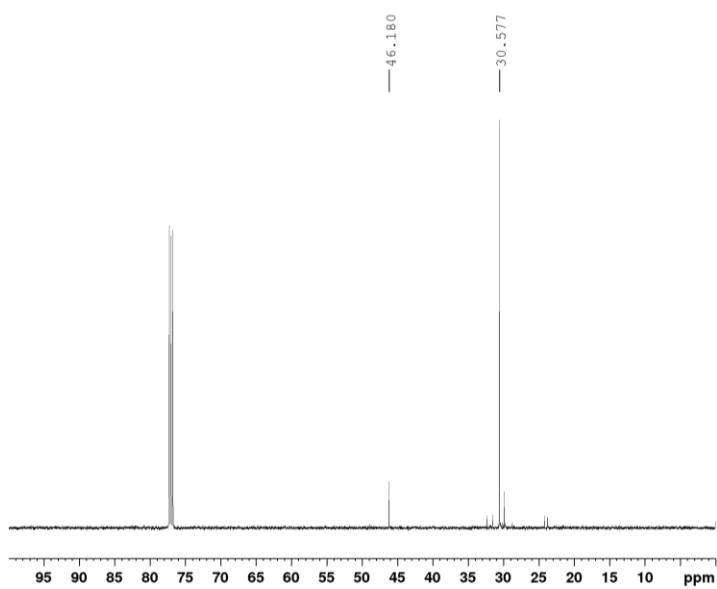


1,2-di-*tert*-butyldisulfane^[3]

¹H NMR

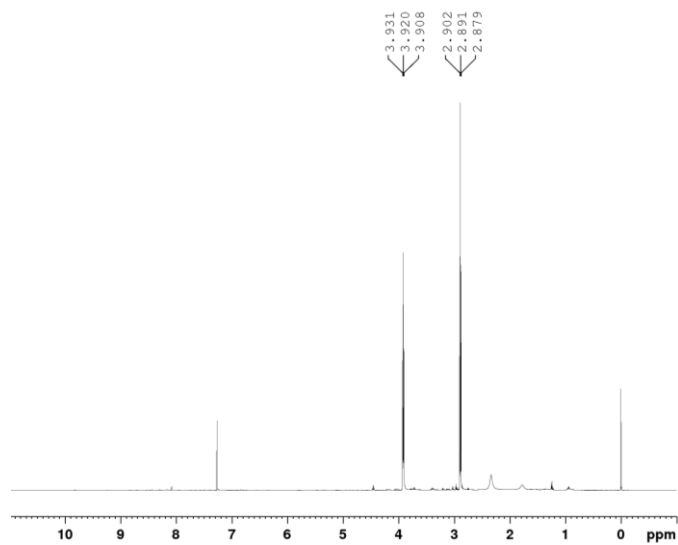


¹³C NMR

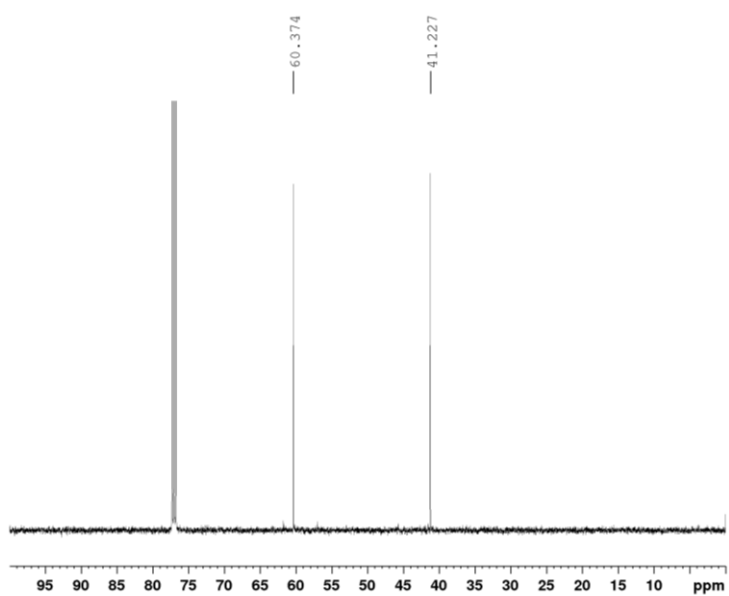


2,2'-disulfanediybis(ethan-1-ol)^[3]

¹H NMR

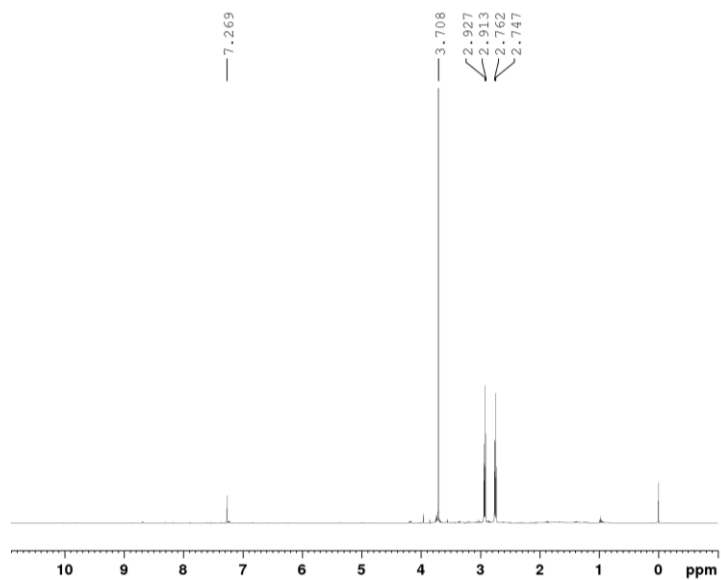


¹³C NMR

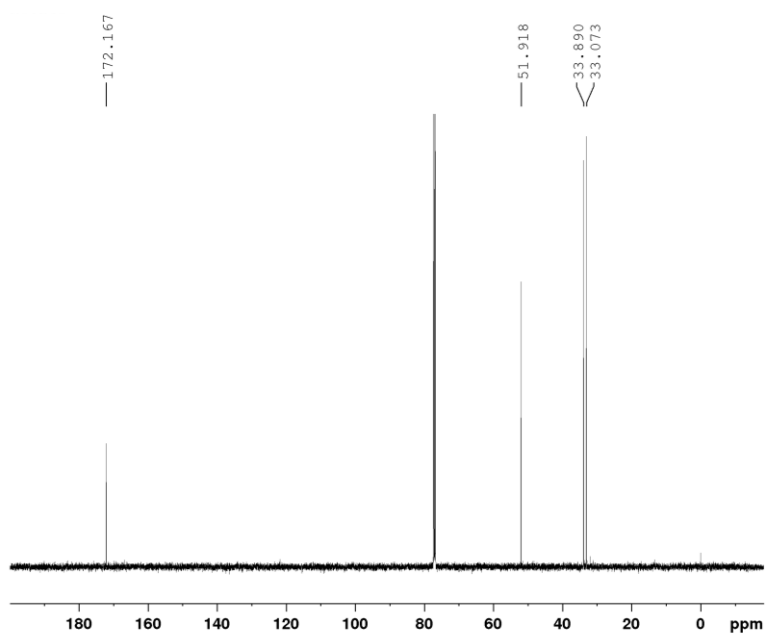


dimethyl 3,3'-disulfanediyl dipropionate^[3]

¹H NMR

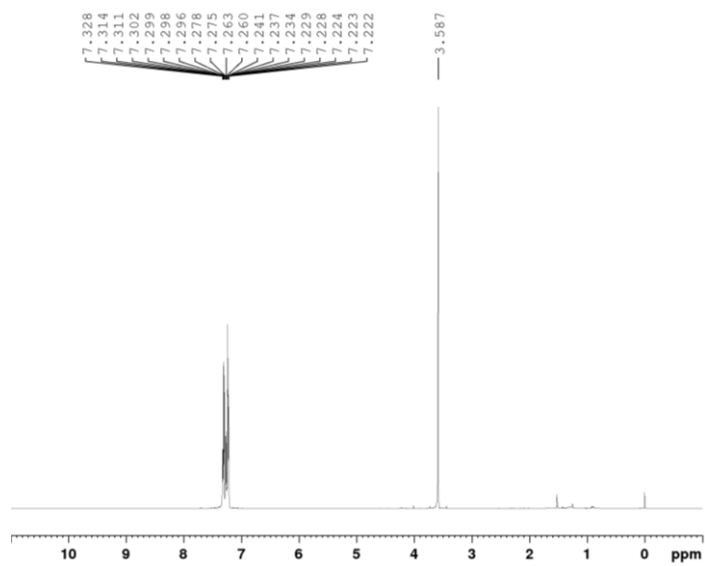


¹³C NMR

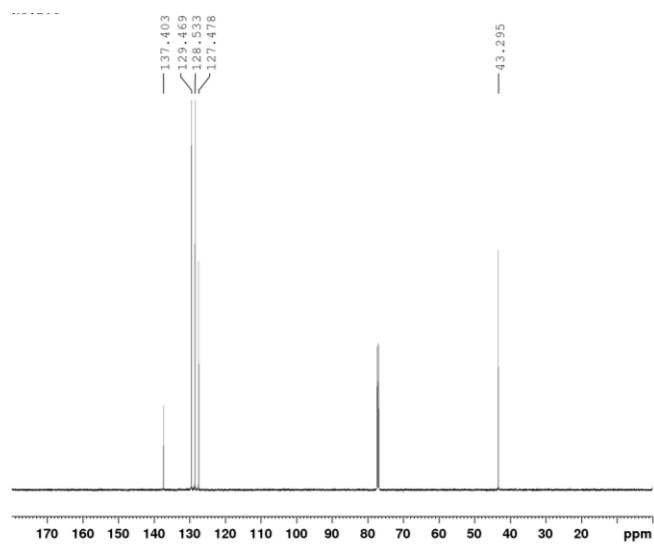


1,2-dibenzyldisulfane^[3]

¹H NMR

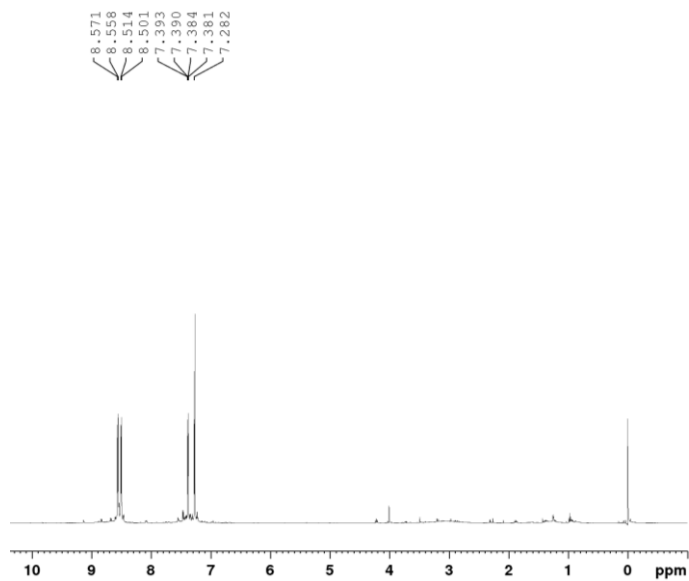


¹³C NMR

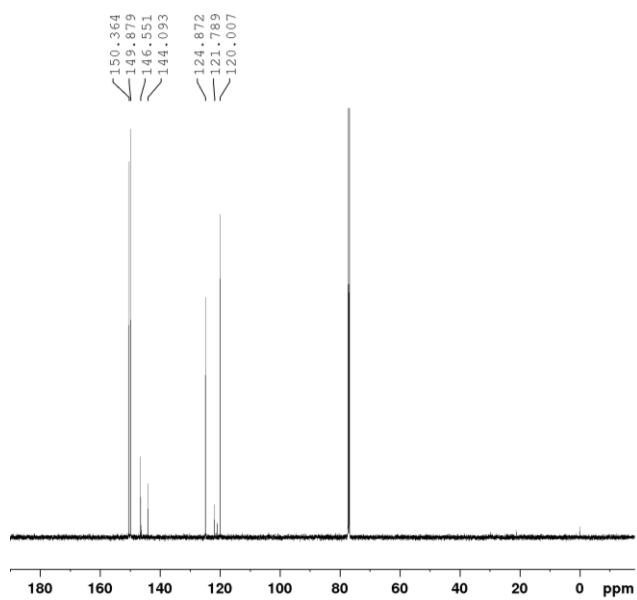


1,2-di(pyridin-4-yl)disulfane^[3]

¹H NMR

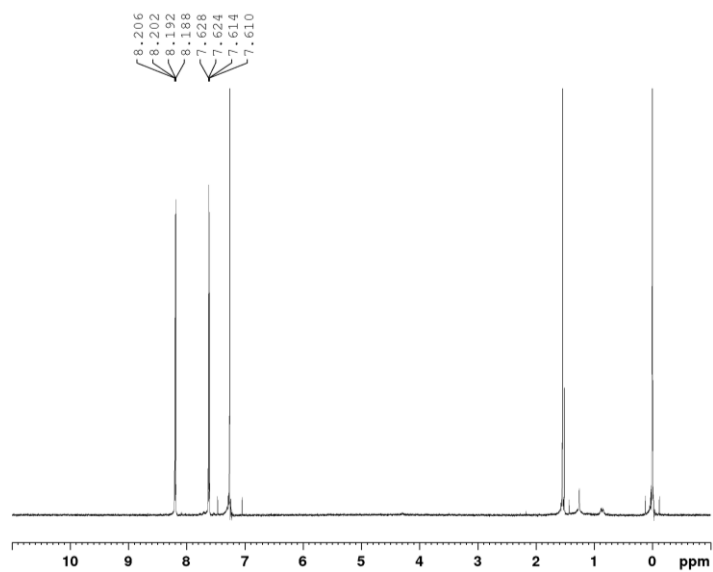


¹³C NMR

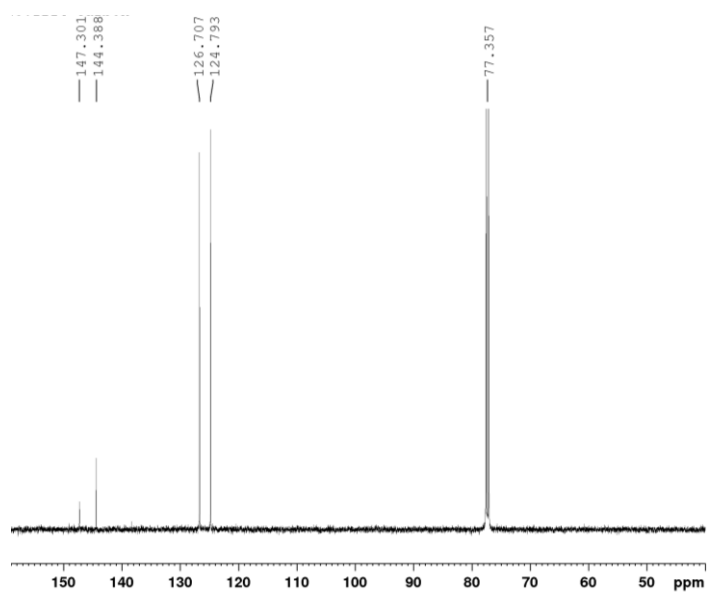


1,2-bis(4-nitrophenyl)disulfane^[3]

¹H NMR

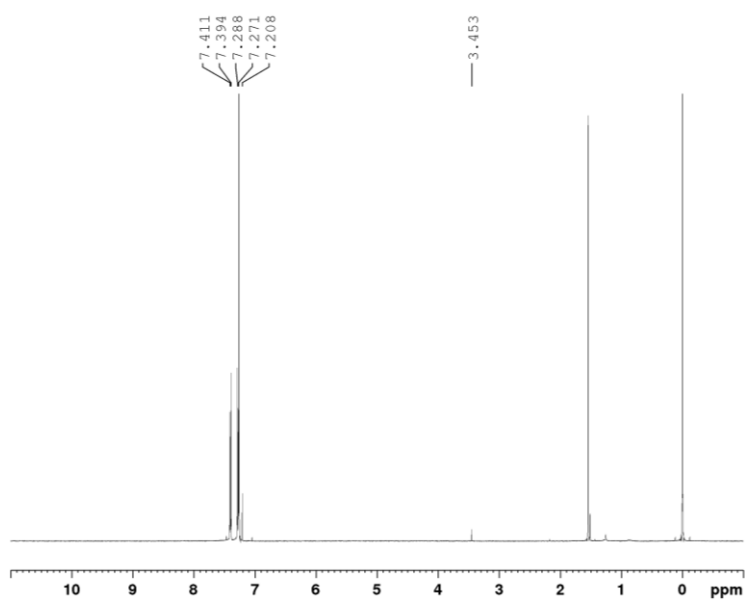


¹³C NMR

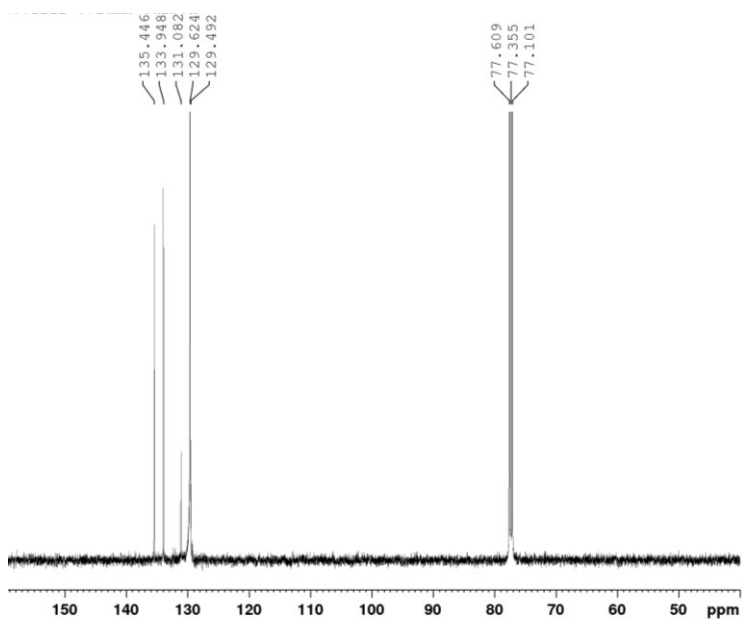


1,2-bis(4-chlorophenyl)disulfane^[3]

¹H NMR

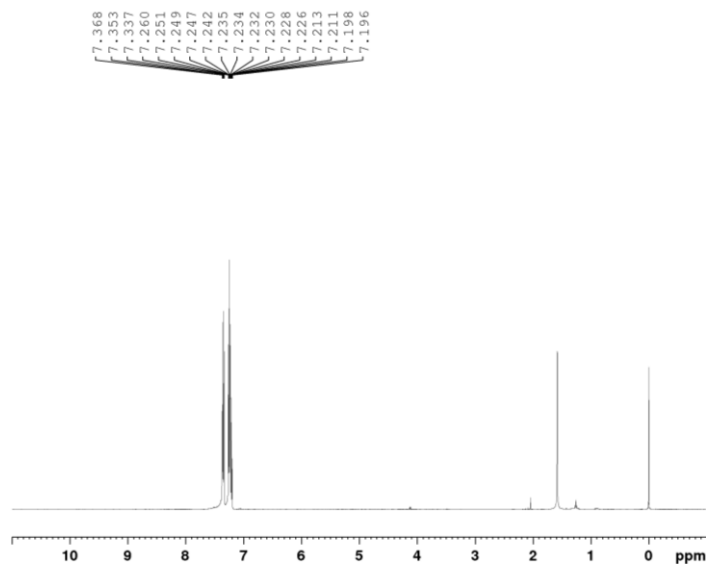


¹³C NMR

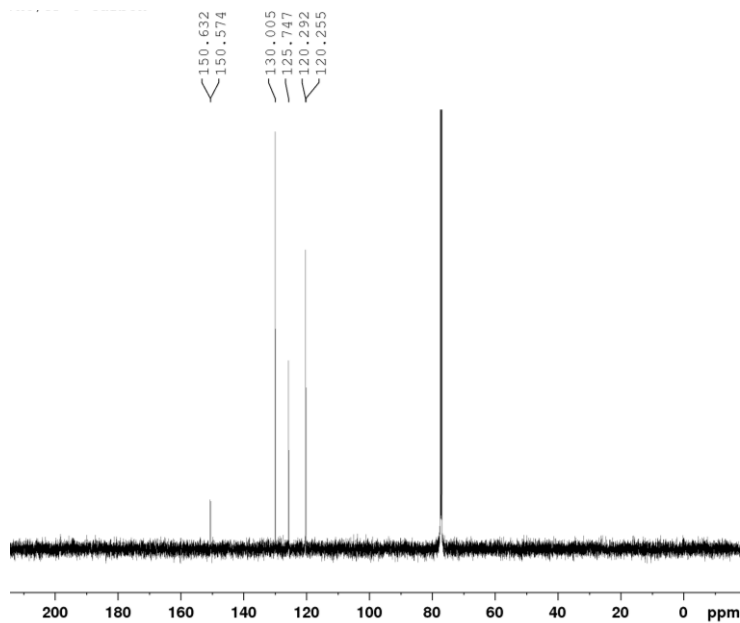


triphenyl phosphate^[4]

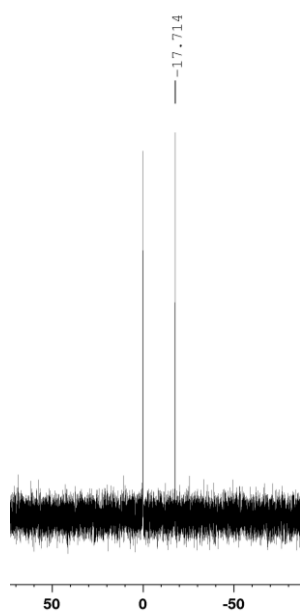
¹H NMR



¹³C NMR

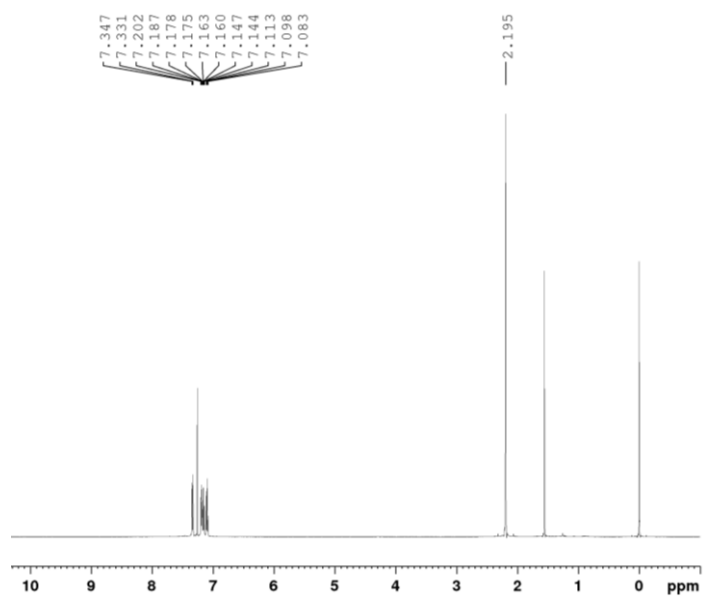


^{31}P NMR

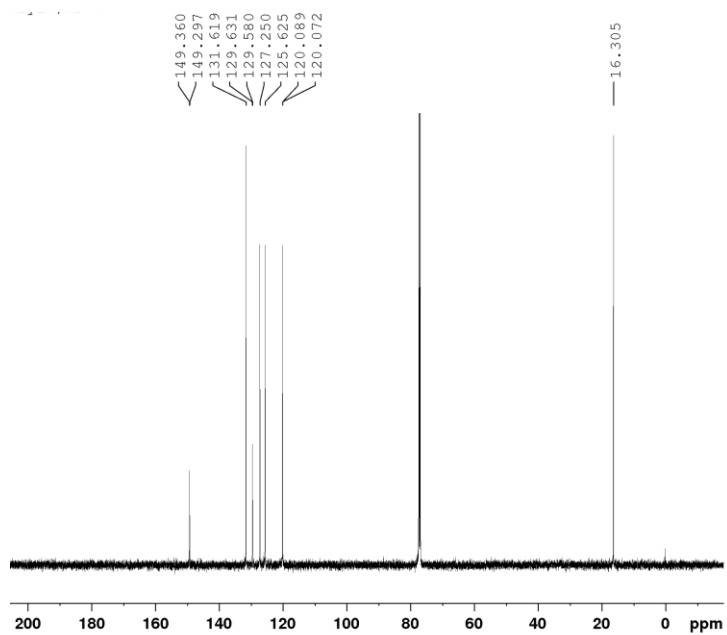


tri-*o*-tolyl phosphate^[4]

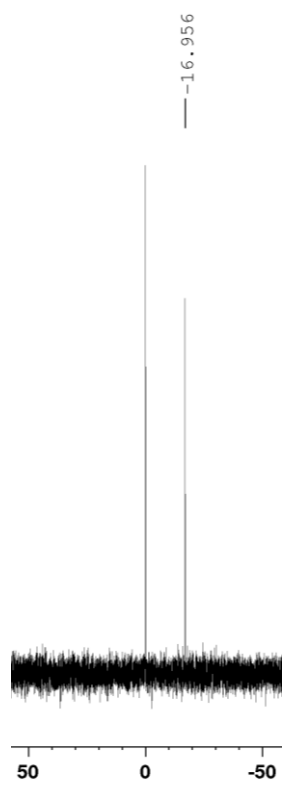
¹H NMR



¹³C NMR

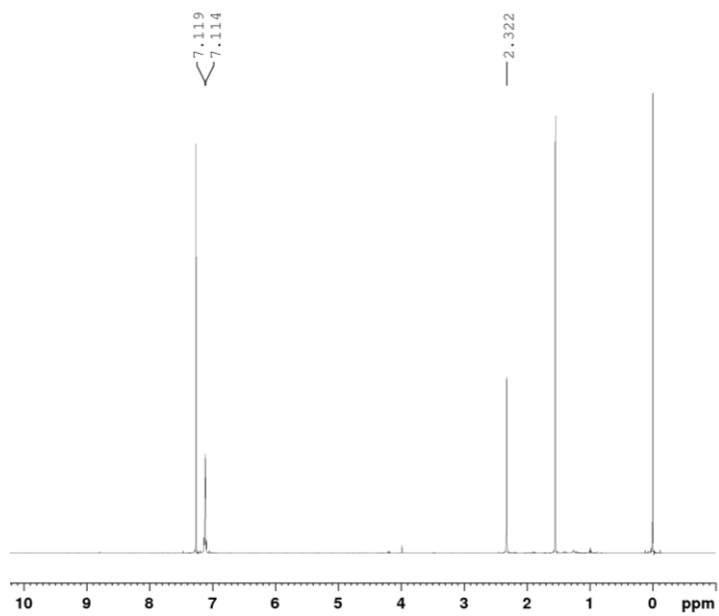


^{31}P NMR

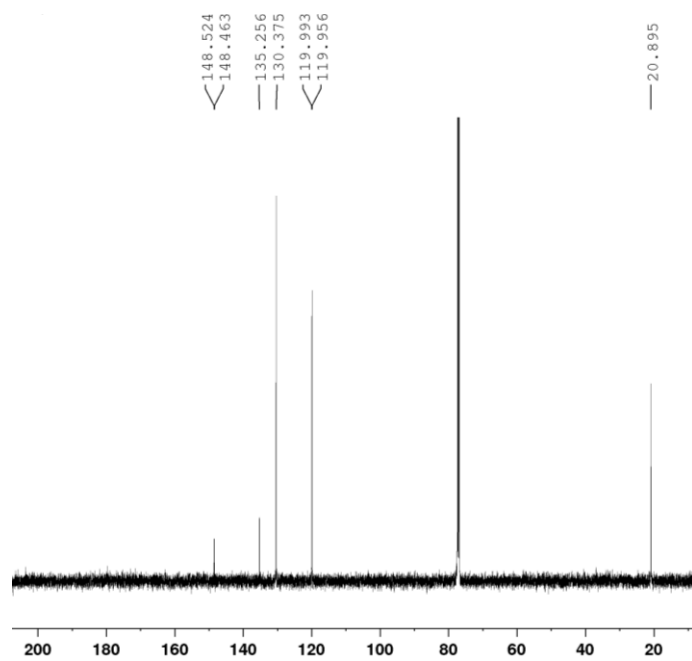


tri-*p*-tolyl phosphate^[4]

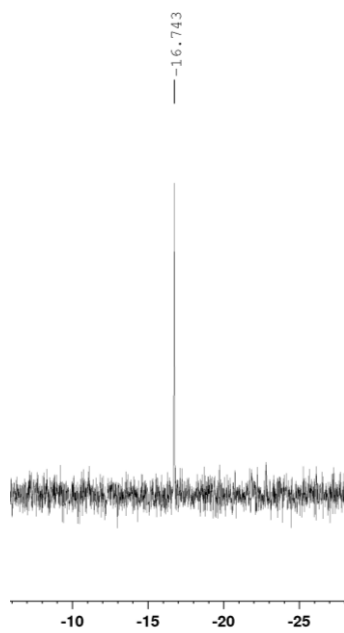
¹H NMR



¹³C NMR

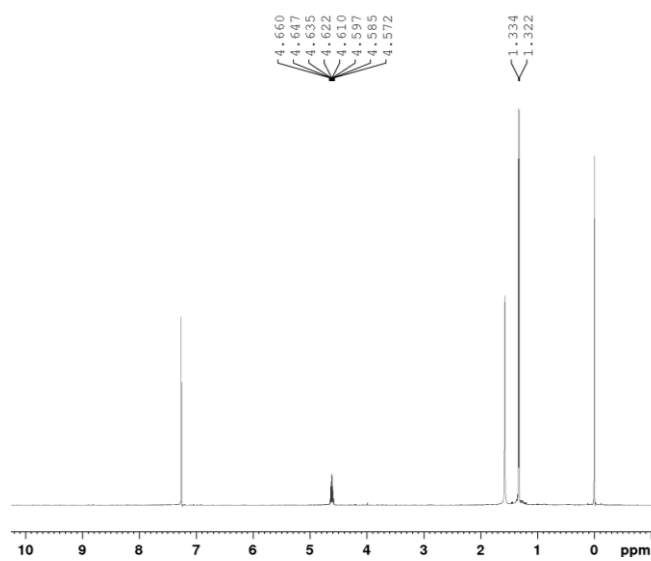


^{31}P NMR

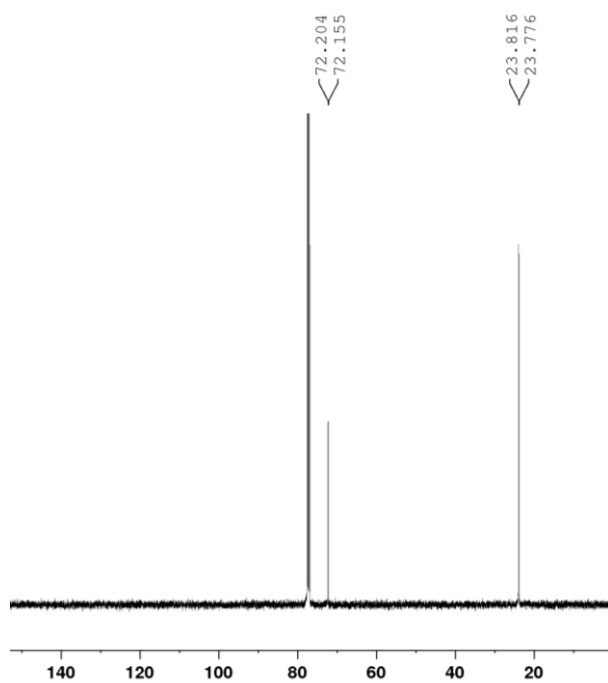


triisopropyl phosphate^[4]

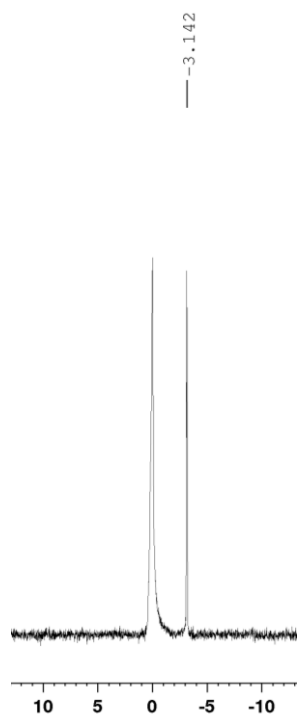
¹H NMR



¹³C NMR

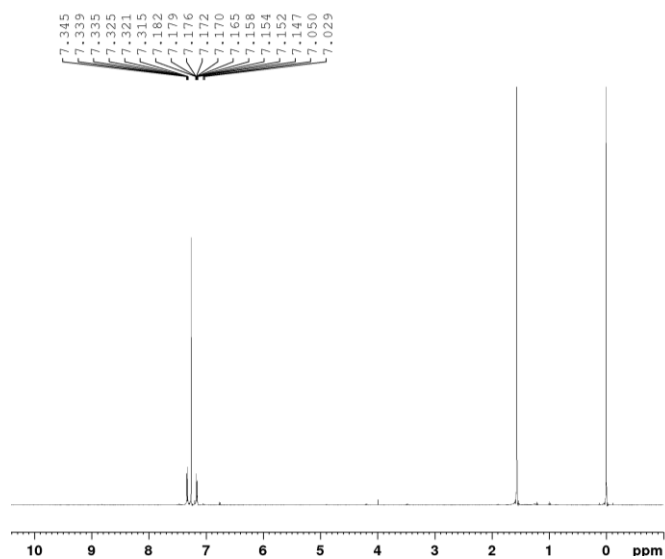


^{31}P NMR

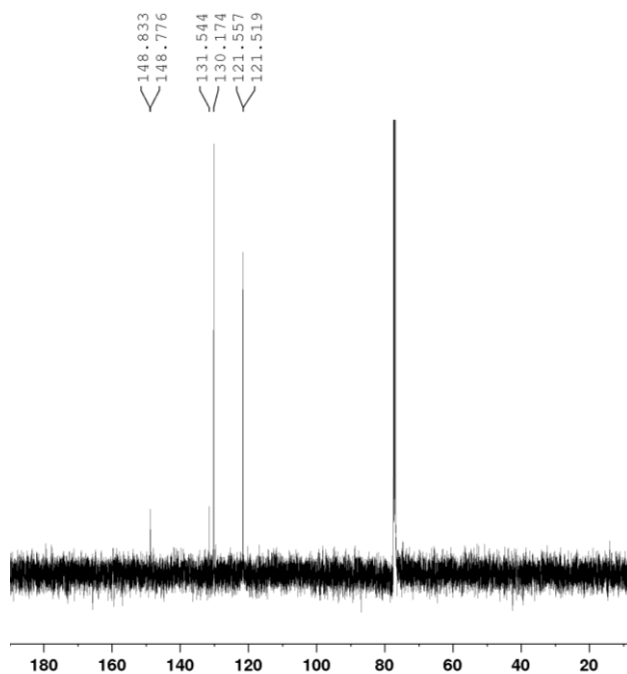


tris(4-chlorophenyl) phosphate^[4]

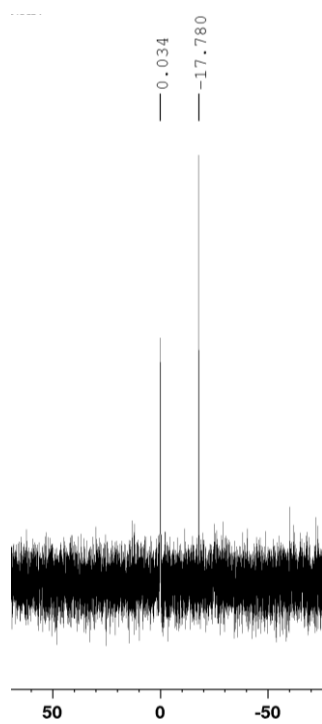
¹H NMR



¹³C NMR

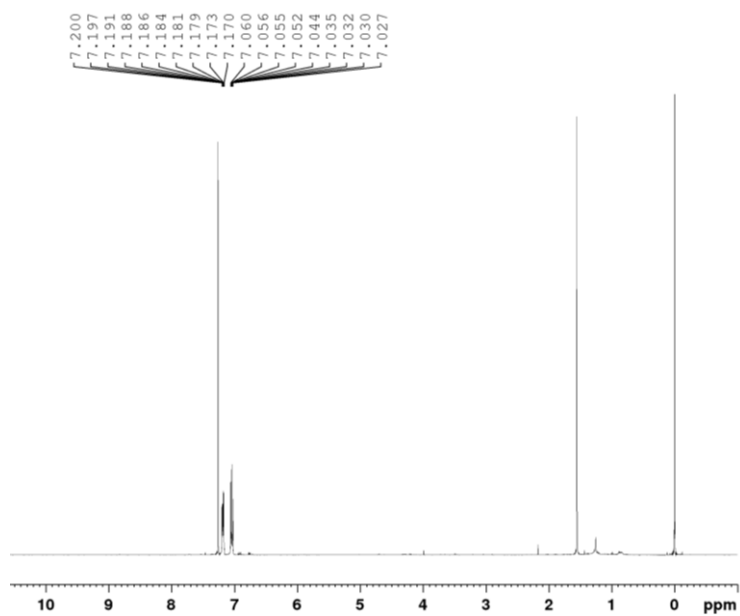


^{31}P NMR

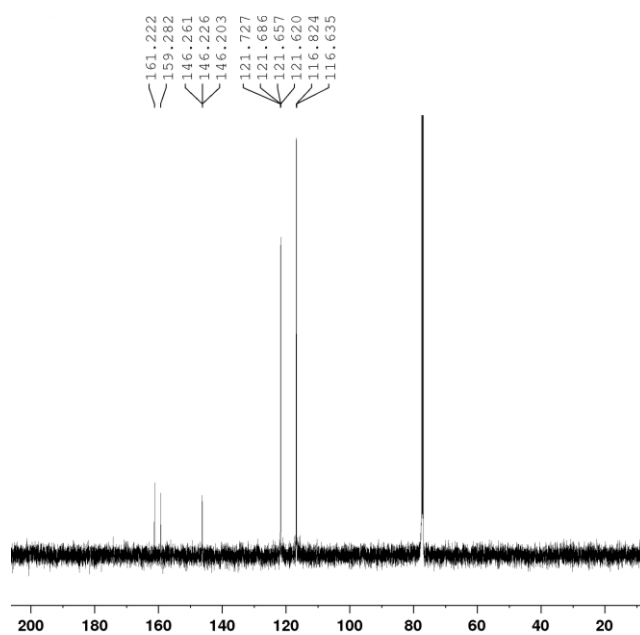


tris(4-fluorophenyl) phosphate^[4]

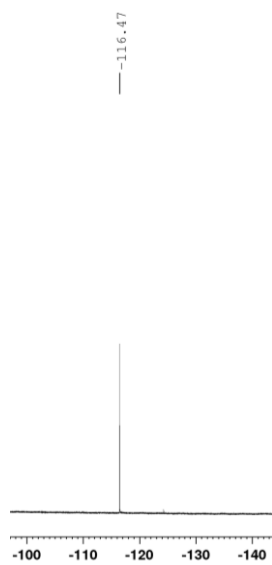
¹H NMR



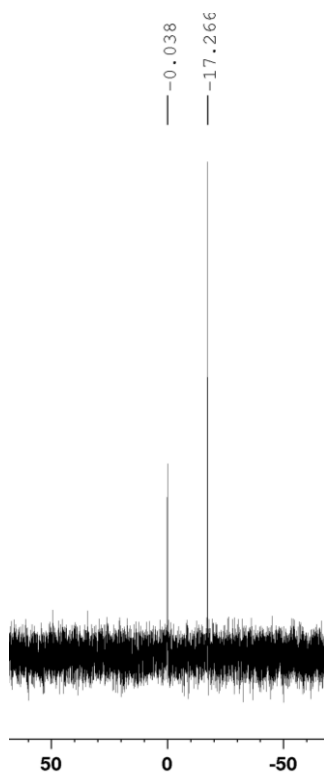
¹³C NMR



^{19}F NMR

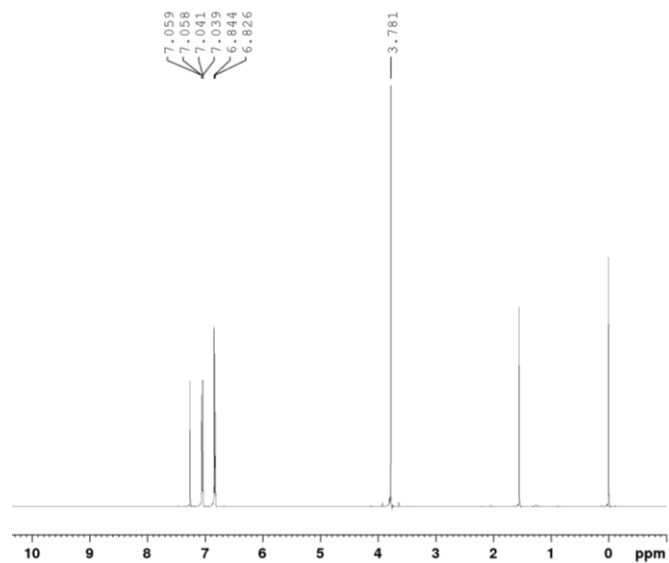


^{31}P NMR

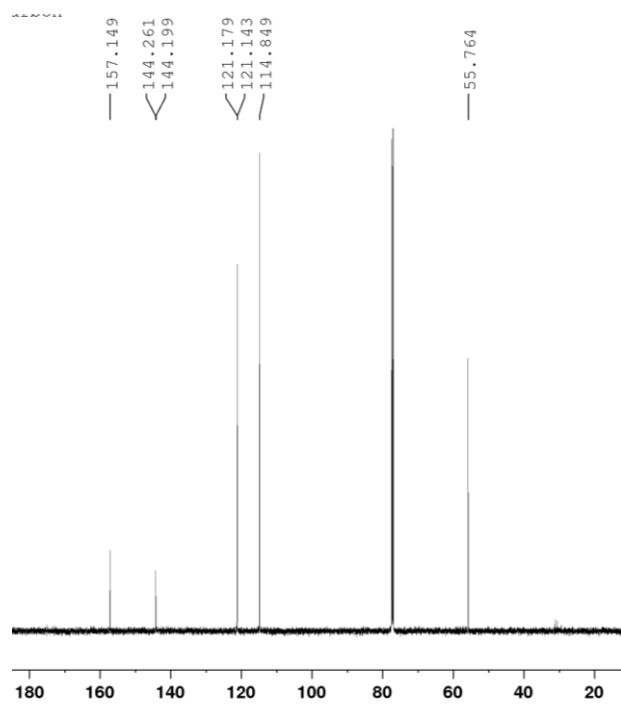


tris(4-methoxyphenyl) phosphate^[4]

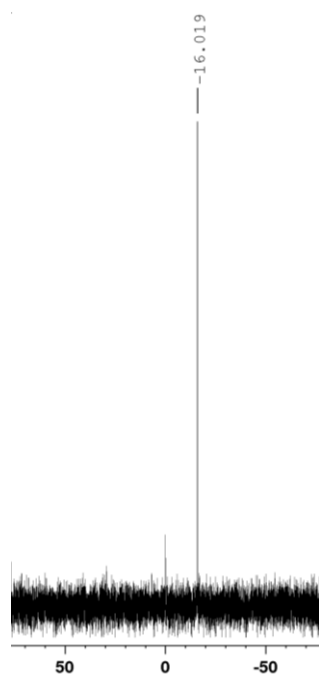
¹H NMR



¹³C NMR



^{31}P NMR



参考文献

- [1] D. Cousin, J. Mann, M. Nieuwenhuyzen, and H. van den Berg, A new approach to combretastatin D₂. *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 54-62.
- [2] X. Zhang, M. Li, Z. Shi, L. Zhao, R. Jin, M. Yi, D. Zhang, and Z. Cui, The preparation of two-dimensional spindle-type chromophores for second-order nonlinear optical materials. *Dyes and Pigments*, **2012**, *92*, 982-987.
- [3] A. Mihoya, S. Koguchi, Y. Shibuya, M. Mimura, and M. Oba, Oxidation of thiol using ionic liquid-supported organotelluride as a recyclable catalyst. *Catalysts*, **2020**, *10*, 398.
- [4] A. Mihoya, Y. Shibuya, A. Ito, A. Toyoda, M. Oba, and S. Koguchi, Aerobic oxidation of phosphite esters to phosphate esters by using an ionic-liquid-supported organotelluride reusable catalyst. *Synlett*, **2020**, *31*, 2043-2045.
- [5] M. Oba, K. Tanaka, K. Nishiyama, and W. Ando, Aerobic oxidation of thiols to disulfides catalyzed by diaryl tellurides under photosensitized conditions. *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 4173-4177.
- [6] D.H. Dethé, A. Srivastava, B. D. Dherange, and B. V. Kumar, Unsymmetrical disulfide synthesis through photoredox catalysis. *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, *360*, 3020-3025.
- [7] V. Kumar, M. P. Kaushik, Efficient oxidative coupling of thiols into disulfides using *N*-*tert*-butyl-*N*-chlorocyanamide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2008**, *81*, 160-162.
- [8] M. Kosobokov, B. Cui, A. Balia, K. Matsuzaki, E. Tokunaga, N. Saito, and N. Shibata, Importance of a fluorine substituent for the preparation of meta- and para-pentafluoro- λ^6 -sulfanyl-substituted pyridines. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 10781-10785.
- [9] W. Peng, J. M. Shreeve, Rapid and high yield oxidation of phosphine, phosphite and phosphinite compounds to phosphine oxides, phosphates and phosphinates using hypofluorous acid-acetonitrile complex. *J. Fluorine Chem.*, **2005**, *126*, 1054-1056.

[10] Q. E. Thompson, Ozone oxidation of nucleophilic substances. I. Tertiary phosphite esters¹. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 845-851.

[11] G. Kamai, E. S. Koshkina, Nitro- and chloro derivatives of triphenyl phosphite and triphenyl phosphate. *Trudy Kazan. Khim.-Tekhnol. Inst.*, **1953**, *17*, 11-20.

謝辞

東海大学理学部化学科小口真一准教授には、指導教官として学部 4 年から長きに渡り、ご指導、ご助言を頂きました。深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、東海大学総合理工学研究科大場真教授には、丁寧なご助言とご教示を頂きました。厚くお礼を申し上げます。

審査を引き受けてくださいました主査の東海大学理学部化学科岩岡道夫教授、副査の東海大学理学部化学科伊藤建教授、東海大学工学部応用化学科岡村陽介教授には、本論文に関するご助言とご教示を頂きました。心より感謝いたします。

本論文の分析にあたり、東海大学研究推進部技術共同管理室技術職員の小田慶喜博士、蟹江善美博士には、分析手法にご協力を頂きました。深く感謝申し上げます。

澁谷優我修士をはじめ小口研究室の学生の皆様方には、多くのご支援とご協力を頂きました。心から感謝申し上げます。

最後に、研究を進めるにあたり、精神的に支えていただきました両親と友人に感謝申し上げます。

本論文は皆様からの多大なご支援とご協力により作成されたものです。ここにて厚くお礼を申し上げます。ありがとうございました。

三保谷 綾

本論文は以下の学術論文から構成されています。

A. Mihoya, S. Koguchi, Y. Shibuya, M. Mimura, and M. Oba, Oxidation of thiol using ionic liquid-supported organotelluride as a recyclable catalyst. *Catalysts*, **2020**, *10*, 398.

A. Mihoya, Y. Shibuya, A. Ito, A. Toyoda, M. Oba, and S. Koguchi, Aerobic oxidation of phosphite esters to phosphate esters by using an ionic-liquid-supported organo telluride reusable catalyst. *Synlett*, **2020**, *31*, 2043-2045.