

平成29年度 助成 海外調査研究終了報告書 ※ゴシック文字で記入下さい。

渡航目的	メルボルンで開催される 18th TETRAHEDRON SYMPOSIUM Asia Editionにおける研究発表 および情報収集
渡航日程と 海外での成果 (発表・調査など)	渡航日程: 2017年 7月 22日 出国 2017年 7月 23日 オーストラリア連邦ビクトリア州メルボルン着 2017年 7月 23日 ~ 2017年 7月 28日 18th TETRAHEDRON SYMPOSIUM Asia Edition (国際会議) メルボルン滞在 2017年 7月 28日 オーストラリア連邦ビクトリア州メルボルン発 2017年 7月 29日 帰国 海外での成果: 18th TETRAHEDRON SYMPOSIUM Asia Editionに参加し、“Reactions Of Nitrosotetrazolium Salt”を研究題目とするポスター発表を行った。本会議はRoyal Australian Chemical Institute (RACI) の設立100周年を記念する“RACI 100”とともに、その一環として同会議場にて17ACC、ACCC6、AHeDD 2017、AIMECS 2017、Carbon 2017、Chemeca 2017、およびGSC 8とともに同時開催されたものである。したがって、自身が専門とする有機化学を含む極めて多岐にわたる専門分野の研究者との交流ができ、そこで得られたそれぞれの幅広い分野に基づく興味深い知見や見解は今後の研究におけるヒントとして非常に有意義であり、また未来の研究者としての自身の在り方を問ううえでの強い刺激となった。 全日程を通し、日本をはじめ海外の研究者や学生との良好な関係を広く築くとともに、英語によるコミュニケーション能力の向上を図ることができた。総じてこの度の機会は、大学の研究者という自身の目標達成に向けての極めて重要な経験となった。
研究内容 の概要	ニトロソ基は潜在的な酸化能を持ち、還元性の強い基質であるアミン、チオールに対してのみ酸化剤として働いて対応する縮合アゾ化合物やジスルフィドを与える一方、アルコールやスルホキシドに対する酸化能は全く示さない (Zuman, P.; Shah, B.; Chem. Rev. 1994, 1621.)。しかしながら我々が最近合成に成功した「ニトロソテトラゾリウム」は、アミンを縮合イミンに変換するとともに自身のニトロソ基はアミノ基へ還元された。またスルホキシドとの反応ではスルホンを与え、自身のニトロソ基はアゾ基へと還元された。こうした挙動は一般的なニトロソ化合物のそれとは大きく異なるものであり、本研究によりニトロソ基の新たな反応性が明かされた。また本研究の主題であるアルコール酸化に対しては、共触媒として硝酸を20 mol%添加することで空気酸化系の構築に成功した。ベンジルアルコール類は第1級、2級ともに98%以上の収率で対応するカルボニルを与え、電子求引基（ハロゲン、ニトロ、エステル基）や電子供与基（メキシ基）を有するものも80%以上の高収率で酸化された。脂肪族アルコールは第1級で中程度、第2級で概ね90%の高収率にて酸化が進行し、両者の共存する競争酸化では選択率100%で第2級のみ酸化された。このようにアルコールに対して酸化活性をもつニトロソ化合物は「ニトロソテトラゾリウム」が世界初であり、ニトロソ化合物の新たな挙動解明とともに、その触媒の利用という前人未到の研究領域を開拓した点において、学術的意義が大きい。 また本研究の完成により、既存の有機触媒が抱えるコストや選択酸化に関する課題点の解決が期待できる。まず本研究が対象とするテトラゾリウム系メソイオンは比較的安価な市販原料から4~5段階（総収率~40%）で容易に合成可能であり、室温下空气中で長期保存に耐える点も工業化に有利かつ実用性に優れる。この安定性はテトラゾリウム環とニトロソ基がなす広い共役系による高度な分子内電荷の非局在化に起因し、メソイオン構造の特徴の一つである。さらに分子自身の高い平面性により反応点周辺が空いていて基質が立体反発を受けにくく、分子内に有するPh基へ比較的容易に置換基が導入可能なため、反応点周辺をデザインし易く、柔軟な立体的・電子的反応制御が期待できる。このように、既存の有機触媒の課題を克服する新規有機触媒を有機合成プロセス工学へ提供する潜在性がある点において、本研究が産業社会へ与える意義は大きいものであるといえる。

提出期限: 帰国後すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。