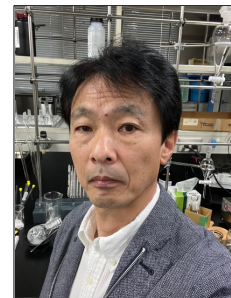


新任教員紹介

生物工学科・教授・大場 真

略歴

1985.03 東京都立大学理学部化学科卒業
1987.03 東京都立大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了
1995.07 博士（理学，東京都立大学）
1987.04-1992.03 日本曹達株式会社小田原研究所勤務
1992.04-2014.03 東海大学開発工学部物質化学科 助手，講師，准教授を経て 2008.04 より教授
2014.04-2022.03 東海大学理学部基礎教育研究室（清水教養教育センター）教授
2022.04- 現職



担当科目

応用生化学実験，有機化学実験，生物学実験，生命化学発展研究，卒業研究

研究活動内容

1. はじめに

これまで筆者は（1）各種アミノ酸の合成研究，（2）キラルプール法による光学活性化合物の合成研究，（3）新規有機ケイ素試薬の開発，（4）有機テルル化合物の合成・構造・反応性に関する研究などに携わってきた。本稿では紙面の都合上，近年精力的に取り組んできた有機テルル化合物に関する研究について紹介したい。

2. 有機テルル化合物の化学

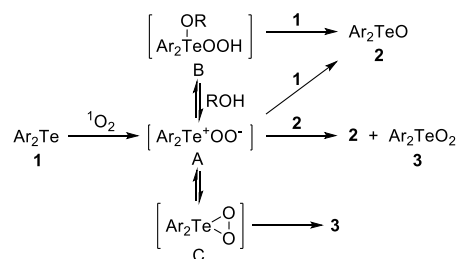
2.1 背景

テルルは，16 族に属する原子番号 52 の半金属元素であり，硫黄やセレンと共にカルコゲンと呼ばれている。天然には火山周辺の鉱脈に極僅か存在しレアメタルに分類されているが，火山国である日本はテルルの主要な生産国の一つである。無機化学工業においてテルルは，鉄鋼やガラスの添加剤，感光ドラム，太陽電池セル，熱電変換素子，赤外線検出材料，光ディスクなど様々な材料に用いられており，我々の生活に不可欠な元素となっている。一方，有機化学の分野においては，周期表上で周辺に位置する硫黄，セレン，臭素，ヨウ素，スズなどの元素が広く研究されているのに対し，有機テルル化合物についての研究は非常に限られている。その原因として，多くの有機テルル化合物が，明確なスペクトルデータを与えない不規則なオリゴマーとして存在し，非常に取り扱いが困難であることが挙げられる。本研究は，その取り扱いにくさのためにあまり注目されてこなかった有機テルル化学にスポットライトを当てたものであり，有機テルル化合物の合成，構造，反応性

に関する基礎的な知見を得るとともに，テルルの特徴を生かした新しい反応系の構築を目的としている。

2.2 ジアリールテルリドの一重項酸素酸化

2004 年，ジアリールテルリドを光増感条件下で空気酸化するとジアリールテルロキシドが効率よく生成することを見出し本研究をスタートした¹⁾。その後，テルル上の置換基や反応条件を工夫することによって，これまで不規則なオリゴマーしか得ることのできなかったテルロンをモノマーとして単離することに初めて成功し，テルリドの一重項酸素酸化によるテルロキシドやテルロンの生成機構を明らかにした（Scheme 1）¹⁾。



Scheme 1 Reaction pathway for the formation of telluroxide **2** and tellurone **3** by photosensitized oxygenation of telluride **1**.

この様な一重項酸素に対する高い反応性は，同族体であるスルフィドやセレニドには全く見られないテルリド特有の性質であり，半金属元素と高周期元素の特徴を併せ持つテルルの性質が大きく影響していると考えられる。事実，テルリドの HOMO は，スルフィドやセレニドと比較すると明らかにテルル原子上に局在化しており，一重項酸素に

よる求電子攻撃を受けやすいことを示している (Fig. 1).

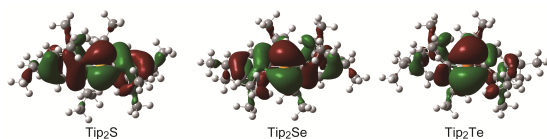
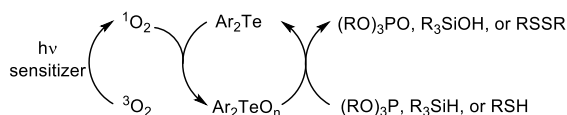


Fig. 1 HOMO diagrams for diaryl chalcogenides bearing 2,4,6-triisopropylphenyl (Tip) groups calculated by DFT method.

2.3 テルリド触媒を用いる空気酸化システムの構築

空気中の酸素はクリーンで安価な酸化剤として注目されているが、その安定性の高さゆえ有機合成に利用するのは容易ではない。そこで、一重項酸素に対して高い反応性を持つテルリドを酸化触媒として利用することができれば、新しい空気酸化システムを構築できるのではないかと考えた。実際、一重項酸素に対して不活性な亜リン酸エステル、シラン、チオールに触媒量のジアリールテルリドを共存させ、光増感条件下で空気酸化を行ったところ、相当する酸化生成物が高収率で得られた (Scheme 2) ¹⁾。



Scheme 2 Photosensitized air-oxidation of phosphites, silanes and thiols catalyzed by diaryl telluride.

一方、希少元素の一種であるテルルを有機合成に用いる場合、テルル試薬のリサイクルは必須の課題である。そこで、イオン液体 (IL) にジアリールテルリドを担持した触媒 **4** を合成し、亜リン酸エステルやチオールの酸化に応用したところ、触媒活性を低下させることなく再利用が可能であることが明らかとなった (Fig. 2) ^{2,3)}。なお、イオン液体担持有機テルル触媒に関する研究は理学部化学科小口真一准教授との共同研究である。

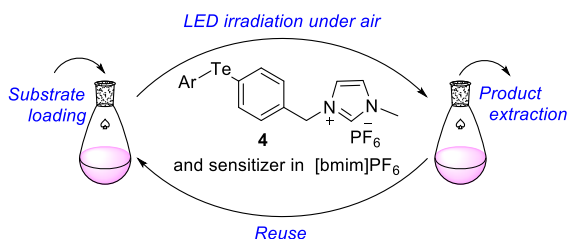


Fig. 2 Recycling experiment of IL-supported diaryl telluride catalyst **4**.

現在、より有機合成上有用な炭素原子上の酸化、例えばアルコールの酸化やオレフィンのエポキシ化などを実現すべく新たな有機テルル触媒を探索中である。

2.4 有機テルル酸化物の X 線結晶構造解析

多くの有機テルル酸化物は大きく分極した Te-O 結合の分子間相互作用によって不規則なオリゴマーとして存在す

るため、その構造解析は困難を極める。例えば、スルホン (R_2SO_2) やセレンオン (R_2SeO_2) はよく知られた化合物であるが、相当するテルロン (R_2TeO_2) に関する研究は非常に限られており、その分子構造でさえ未解明であった。2008 年、筆者らはテルル原子上に嵩高い芳香族置換基を導入することによって速度論的に安定化されたテルロンを初めて単離することに成功した ⁴⁾。また最近、結晶溶媒や分子内配位結合を含まないテルロン単体の X 線結晶構造を初めて報告した (Fig. 3) ⁵⁾。

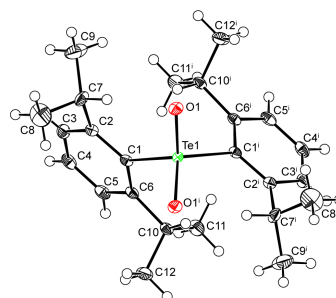


Fig. 3 ORTEP drawing of bis(2,6-diisopropylphenyl) tellurone showing thermal ellipsoids at the 50% probability level.

以上、有機テルル化合物の化学はいまだ発展途上にあり、同族の硫黄やセレン化合物にはない新たな性質が明らかになりつつある。今後、テルルの性質を生かした新しい物性や反応性が見出されることを期待したい。

参考文献

- 1) A. Ouchi, W. Ando and M. Oba, Advances in the Photochemistry of Organoselenium and Organotellurium Compounds, in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Volume 4, edited by Z. Rappoport, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, pp.447–541 (2013).
- 2) A. Mihoya, S. Koguchi, Y. Shibuya, M. Mimura and M. Oba, Oxidation of thiol using ionic liquid-supported organotelluride as a recyclable catalyst, *Catalysts*, Vol.10, p.398 (2020).
- 3) 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*, Vol.31, pp.2043–2045 (2020).
- 4) M. Oba, Y. Okada, K. Nishiyama, S. Shimada and W. Ando, Synthesis, Characterization and oxidizing properties of a diorgano tellurone carrying bulky aromatic substituents, *Chem. Commun.*, pp.5378–5380 (2008).
- 5) Y. Shibuya, S. Koguchi and M. Oba, Bis(2,6-diisopropylphenyl) tellurone: a well-defined monomeric diorganotellurone without cocrystallized solvents and without stabilizing intramolecular contacts, *Acta Cryst.*, Vol. C78, pp.88–93 (2022).