

論文の内容の要旨

論文題目「新規有機テルル化合物の合成と反応への応用」

学位申請者 澁谷 優我

キーワード：有機テルル化合物，超原子価化合物，酸化反応，触媒，過酸化物

有機テルロキサンは少なくとも 1 つ以上の Te-O 結合を有する有機テルル化合物を指す。有機テルロキサンのうち、テルロキシドやテルロンなどは 20 世紀初頭から知られ、元素分析や IR スペクトルによって特性評価が行われたが、構造情報はほとんど知られていない。その一方で有機テルロキサンは材料化学や生化学等、様々な分野へ応用できる可能性があることから関心が高まっている。特に、有機合成化学においては一部の有機テルロキサンが酸化反応において有用な酸化剤として作用することが知られており、研究が進んでいる。

ジアリールテルリウムジカルボキシラート ($\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$) は、有機テルロキサン化合物の 1 つである。特徴的な構造として、テルル原子上の 2 つのカルボニル基がアピカル位に、2 つのアリール基がエクアトリアル位に位置する 4 配位の超原子価化合物である。同様の構造を持つ超原子価化合物としては、ヨウ素、硫黄、リン化合物などが知られている。特に超原子価ヨウ素試薬は合成法や反応への応用について多くの研究が行われており、中でも 3 価の超原子価ヨウ素試薬である $\text{ArI}(\text{OCOR})_2$ は酸化剤として広く使用されている。

一方、 $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ はその合成法について数例の報告があるものの、いずれも有機反応への応用に関しては報告がなく、その反応性については未だ知られていない。一般的に超原子価化合物はアピカル位の結合距離が長く開裂しやすいことから、化学反応において高い反応性を示すことが報告されている。よって、同様の構造をとる $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ においても高い反応性を有していると考えた。

そこで、我々は簡便かつ多くの基質に適応可能な $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ の新規合成法の開発に着手した。そして、合成した $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ を有機反応へ利用し、その反応性を明らかとすることを目指した。

本研究の結果、 $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ の新規合成法を確立し、その詳細な構造を明らかとした。また、合成した $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ はアシロインの酸化反応において酸化活性を示したほか、エポキシ化反応、バイヤー・ビリガー酸化においては触媒として作用することを見出した。

以降、本論文の詳細を述べる。

本論文は全 5 章で構成されている。

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、 $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ の新規合成法について報告した。反応条件はジアリールテルリド、光増感剤として Tetrphenylporphyrin (TPP)、カルボン酸、 CH_2Cl_2 の混合溶媒を白色 LED

照射下、常温で3時間攪拌した。光反応を組み合わせることにより、温和な条件かつ、簡便に種々の $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ を合成することに成功した。また、合成した $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ を直接酸化剤として作用させることで、アシロイン誘導体の酸化が可能であることが明らかとなった。

第3章では、第2章で合成した $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ を触媒として用いたエポキシ化反応の検討結果について報告した。反応条件はオレフィン、Urea Hydrogen Peroxide (UHP)、Dimethyltellurium Diacetate ($\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$)、 CHCl_3 の混合溶液を還流条件下で12時間攪拌した。その結果、12種類のオレフィンを対応するエポキシドへ変換し、 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ の触媒活性を示した。また、MS測定により本エポキシ化反応の活性種を明らかとした。

第4章では、第2章で合成した $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ を触媒として用いたバイヤー・ビリガー酸化の検討結果について報告した。反応条件はケトン、UHP、 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ 、 CHCl_3 の混合溶液を還流条件下で24時間攪拌した。その結果、5種類のケトンを対応するラクトンへ変換し、 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ の触媒活性を示した。また、2-Adamantanone とその類縁体においてはDimethyltellurium Bistrifluoroacetate ($\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OTFA})_2$)も触媒として作用することを明らかとした。

第5章では、本論文の総括及び今後の展望について述べた。 $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ の合成法は、従来法と比較して温和な条件かつ簡便な操作で目的物が得られることから有用であった。また、得られた $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ は有機反応において酸化特性を有していることも明らかとなった。特に、本エポキシ化反応は安価で取り扱いの容易な過酸化水素が使用可能であり触媒に非金属である有機テルル化合物を使用することから、環境負荷の少ない優れた反応である。

さらに、有機テルル化合物を用いた有機反応では反応機構や活性種の特定制が困難であるが、本研究ではMS測定等の実験事実からこれを明らかとした。未だ、多くが明らかとなっていない有機テルル化学において非常に意義のある成果である。

今後の展望としては、 $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$ をそのほかの有機反応に応用することを考えている。アシロイン誘導体の酸化反応において酸化活性を示し、エポキシ化反応、バイヤー・ビリガー酸化の推定される反応機構より、有機過酸化物を用いる酸化反応に適応可能であることが示唆され、広く有機反応への応用が期待できる。

また、本エポキシ化反応において面選択性は認められていないが、触媒のアリール基を1,1'-binaphthyl 基のような軸不斉を持つ置換基へ変換することで不斉合成へ適応可能な触媒となることも期待される。