

審査結果の要旨

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

本論文は、新規有機テルル化合物の合成と反応への応用に関するものである。有機テルル化合物は、テルル原子とアリール基やアルキル基などが直結した化合物の総称である。有機テルル化合物の中でも超原子価テルル化合物は様々な酸化状態をとるため構造的、反応的に興味深い化合物群であるが、これまでに超原子価テルル化合物に関する研究報告は数が少ない。本研究は、新規な有機テルル化合物を合成し、新規超原子価テルル化合物を様々な有機反応へ応用展開する事を目的とした研究である。

本論文は5章で構成されている。以下に各章の審査結果と評価を述べる。

第1章では本研究の背景として、有機テルル化合物の歴史と近年の超原子価化合物について概説し、本研究の提案に至った経緯について述べられており、申請者がこの分野に精通していると判断できる。

第2章では、超原子価テルル化合物であるジアリールテルリウムジカルボキシラートの新規合成法とその詳細な構造解析について述べられている。テルリドを基質として光増感剤存在下、カルボン酸と光酸化させることによりワンポットで目的物であるジアリールテルリウムジカルボキシラートを効率よく得る方法を開発した。また、本化合物を用いベンゾインの酸化に応用した。得られた超原子価テルル化合物はX線結晶構造解析を用いて分子構造を詳細に解析した結果、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ことを明らかとした。本研究で用いた合成法は従来の段階的な反応を用いた超原子価テルル化合物の合成法とは異なりなる斬新な方法であり、学術的に大きな意義を有している。

第3章ではジアリールテルリウムジカルボキシラートを用いたオレフィンのエポキシ化について述べられている。エポキシ化により得られるエポキシドは3員環のエーテルであるオキサシクロプロパンを構造式中に持つ化学工業上、重要な合成中間体である。原料となるオレフィンに対し過酸化水素尿素と触媒量のジアリールテルリウムジカルボキシラートと作用させることで目的物であるエポキシドを得ることに成功した。また本反応の反応機構を明らかとするために、ジアリールテルリウムジカルボキシラートと過酸化水素尿素のみを反応させたところ、フェノールとカルボン酸及び質量分析の結果より有機テルル化合物の過酸化物が系内で生成されている事が明らかとなった。その結果、本反応ではジアリールテルリウムジカルボキシラートが過酸化水素尿素により有機テルル化合物の過酸化物へ変換し、更に求電子的にオレフィンと反応する事でエポキシドが生成する事が示されており、学術的寄与は極めて高く評価できる。

第4章ではジアリールテルリウムジカルボキシラートを用いたバイヤー・ビリガー酸化について述べられている。バイヤー・ビリガー酸化はケトンを酸化してエステルに変換する有機反応上、重要な酸化反応の一つである。基質であるケトンに対し、過酸化水素尿素とジアリールテルリウ

ムジカルボキシラートを反応させ、複数のケトンに対応するラクトンへ変換させた。また 2-アダマンタノン誘導体に対してはトリフルオロアセテート基を有するジアリールテルリウムジカルボキシラートが本反応の良好な触媒であることも見出しており、得られた知見は学術的に大きな意義を有しているものと考えられる。

第 5 章の総括では第 2 章から 4 章までのまとめと今後の展望が記されており、本研究結果は現在と将来においてきわめて有意義な成果であると考えられる。

以上の結果、本論文は学位論文として十分な内容を有するものと審査委員全員の一致で判定された。

したがって、学位申請者 澁谷優我氏は東海大学博士（理学）の学位を授与されるに値すると判断した。

論文審査委員

主査	博士（理学）	岩岡 道夫	理学部教授	（総合理工学研究科総合理工学専攻）
委員	博士（工学）	伊藤 建	理学部教授	（総合理工学研究科総合理工学専攻）
委員	博士（理学）	荒井 堅太	理学部講師	（総合理工学研究科総合理工学専攻）
委員	博士（理学）	大場 真	工学部教授	（総合理工学研究科総合理工学専攻）
委員	博士（理学）	小口 真一	理学部准教授	（総合理工学研究科総合理工学専攻）