

東海大学大学院令和4年度博士論文

新規有機テルル化合物の合成と
反応への応用

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

澁谷 優我

目次

略号

| | |
|--|----|
| 第1章 序論..... | 1 |
| 1-1 有機テルロキサン..... | 2 |
| 1-2 テルロキシド..... | 3 |
| 1-2-1 テルロキシドの合成法..... | 3 |
| 1-2-2 テルロキシドの反応への応用..... | 5 |
| 1-3 テルロン..... | 10 |
| 1-3-1 テルロンの合成法..... | 10 |
| 1-3-2 テルロンの反応への応用..... | 11 |
| 1-4 テルリン酸..... | 13 |
| 1-4-1 テルリン酸の合成法..... | 13 |
| 1-4-2 テルリン酸の反応への応用..... | 15 |
| 1-5 テルリン酸無水物..... | 16 |
| 1-5-1 テルリン酸無水物の合成法..... | 16 |
| 1-5-2 テルリン酸無水物の反応への応用..... | 18 |
| 1-6 研究目的..... | 21 |
| 1-7 参考文献..... | 23 |
| | |
| 第2章 ジアリアルテルリウムジカルボキシラートの合成と反応への応用..... | 28 |
| 2-1 背景と目的..... | 29 |
| 2-2 実験結果..... | 31 |
| 2-2-1 テルロキシドを用いたジアリアルテルリウム ジカルボキシラートの合成法..... | 31 |
| 2-2-2 光酸化を利用したジアリアルテルリウム ジカルボキシラートのワンポット合成..... | 33 |
| 2-2-3 単結晶 X 線構造解析による構造決定..... | 36 |
| 2-2-4 アシロイン誘導体の酸化反応における 酸化剤としての応用..... | 44 |
| 2-3 小括..... | 47 |
| 2-4 参考文献..... | 48 |

| | |
|--|-----|
| 第3章 ジアリアルテルリウムジカルボキシラートを用いたエポキシ化反応 | 50 |
| 3-1 背景と目的 | 51 |
| 3-2 本エポキシ化の実験結果 | 53 |
| 3-2-1 触媒検討 | 53 |
| 3-2-2 溶媒検討 | 55 |
| 3-2-3 反応条件の最適化 | 56 |
| 3-2-4 基質一般性の検討 | 57 |
| 3-2-5 本エポキシ化における活性種の推定と反応機構 | 60 |
| 3-3 小括 | 63 |
| 3-4 参考文献 | 64 |
| 第4章 ジアリア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 | 65 |
| 4-1 背景と目的 | 66 |
| 4-2 本バイヤー・ビリガー酸化の実験結果 | 67 |
| 4-2-1 条件検討 | 67 |
| 4-2-2 触媒検討 | 69 |
| 4-2-3 本バイヤー・ビリガー酸化における反応機構 | 71 |
| 4-3 小括 | 72 |
| 4-4 参考文献 | 74 |
| 第5章 総括 | 75 |
| 実験の部 | 81 |
| 謝辞 | 161 |

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 |
| cat. | Catalyst |
| Dep | 2,6-diethyl phenyl |
| Dip | 2,6-diisopropyl phenyl |
| Et | ethyl |
| eq. | equivalent |
| <i>i</i> | iso |
| Me | methyl |
| Mes | 2,4,6-trimethyl phenyl |
| <i>n</i> | normal |
| MB | methylene blue |
| Ph | phenyl |
| Pr | propyl |
| <i>tert</i> | tertiary |
| Ts | <i>p</i> -toluenesulfonyl |
| R | alkyl |
| RB | rosebengal |
| THF | tetrahydrofuran |
| Tip | 2,4,6-triisopropyl phenyl |
| TMS | tetramethylsilane |
| Tol | methyl phenyl |
| TPP | tetraphenylporphyrin |

第 1 章

序論

1-1 有機テルロキサン

有機テルロキサンは、少なくとも1つの Te-O 結合を持つテルル化合物を指す。一般的な例としては、テルロキシド(R_2TeO)(1)、テルロン(R_2TeO_2)(2)、テルリン酸($RTe(O)OH$)(3)、無水テルリン酸($[RTe(O)]_2O$)(4)、無水テルレン酸($(RTe)_2O$)(5) およびテルルオキシハライド($(RTeOCl)_2/(RTeX_2)_2O$, $X=Cl, Br$) ($R=arkyl, aryl$)(6, 7)、(R_2TeX^1) $_2O$; $X^1=N_3, NCS, I, NO_3$ etc.) (8)等がある(Fig. 1-1)^[1]。

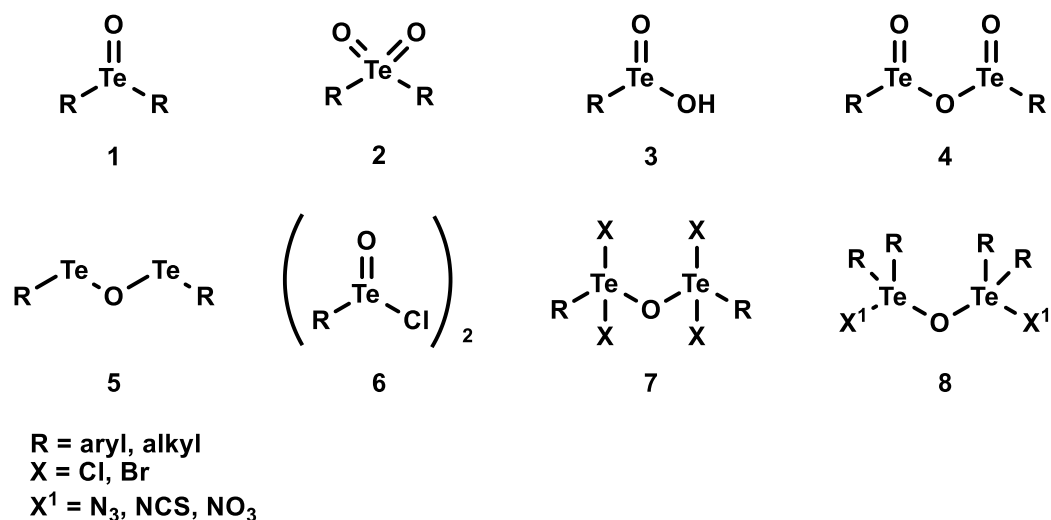


Fig. 1-1 代表的な有機テルロキサン^[1]

これらの有機テルロキサンのうち、Bisphenyl telluroxide (Ph_2TeO)をはじめとするテルロキシドや Bisanisyl tellurone (An_2TeO_2)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。

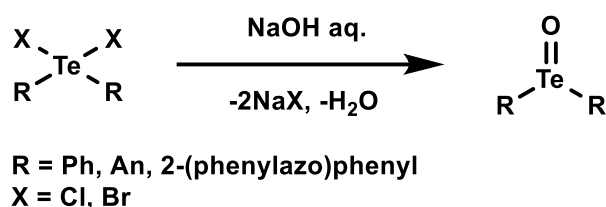
一方で有機テルロキサンは、様々な分野へ応用できる可能性があることから関心が高まっている。

次節では特に代表的な有機テルロキサンであるテルロキシド(R_2TeO)(1)、テルロン(R_2TeO_2)(2)、テルリン酸($RTe(O)OH$)(3)、無水テルリン酸($[RTe(O)]_2O$)(4)の合成法、具体的な反応性に関して詳細に示す。

1-2 テルロキシド

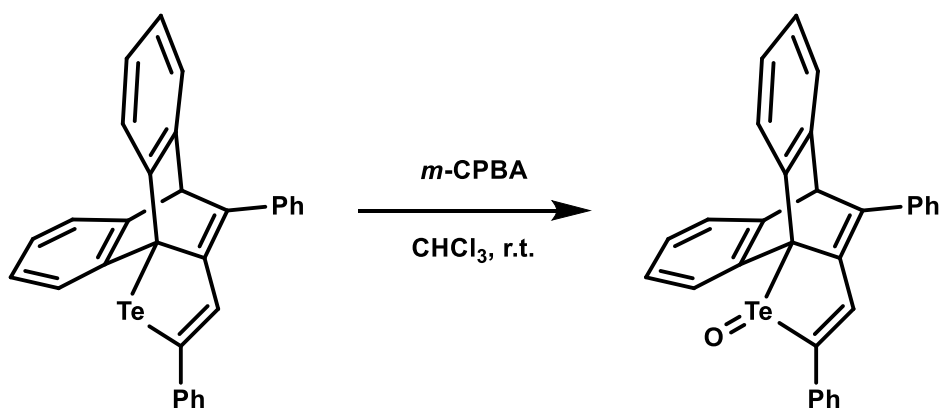
1-2-1 テルロキシドの合成法

Bisphenyl telluroxide (Ph_2TeO)、Bis(*p*-Tolyl) telluroxide ($p\text{-Tol}_2\text{TeO}$) および Bisanisyl telluroxide (An_2TeO)は今から約 100 年前 Lederer によって報告された^[2]。これらのテルロキシドは、Diorganotellurium(IV) dibromide または Diorganotellurium(IV) dichloride のアルカリ加水分解によって調製された (Scheme 1-1)^[2, 3]。



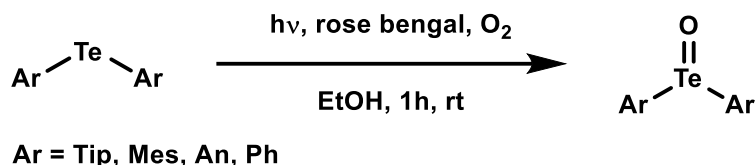
Scheme 1-1 テルロキシドの合成^[2, 3]

テルロキシド合成のもう一つの方法は、テルリドの直接酸化である。安中らは *m*-CPBA を用いたテルリドの酸化により、対応するテルロキシドを合成した (Scheme 1-2)^[4]。



Scheme 1-2 過酸化物を用いたテルロキシドの合成法^[4]

また、大場らは、光増感剤である Rose Bengal の存在下、EtOH 中でそれぞれのジアリールテルリドを弱い求電子性の一重項酸素で処理することで、ジアリールテルロキシド (Ar_2TeO , Ar=Tip, Mes, An, Ph) が合成可能であることを報告した (Scheme 1-3)^[5]。



Scheme 1-3 光増感剤を用いたテルロキシドの合成法^[5]

その後、大場らは他の増感剤や溶媒の存在下で、テルリドの同様の反応を検討した。その結果、溶媒が EtOH、増感剤が Rose bengal の場合、Tip 基を有するテルリドを除くほとんどのテルリドが、空气中にさらされると対応するテルロキシドを与えることが観察された。Tip 基を有するテルリドを同様の条件で反応させると、対応するテルロンとテルロキシドの両方が 53/47 の割合で生成された。また、CH₂Cl₂、CH₃CN、Pyridine などの非プロトン性溶媒では、テルロンとテルロキシドの生成比が増加することが観察された。さらに、嵩高い置換基はテルロン生成量を増加させるが、Dpp 基のような高い立体障害はテルリドからテルロキシドまたはテルロンへの変換を完全に停止させた^[6]。

Table 1-1 テルロキシド及びテルロンの生成比^[6]

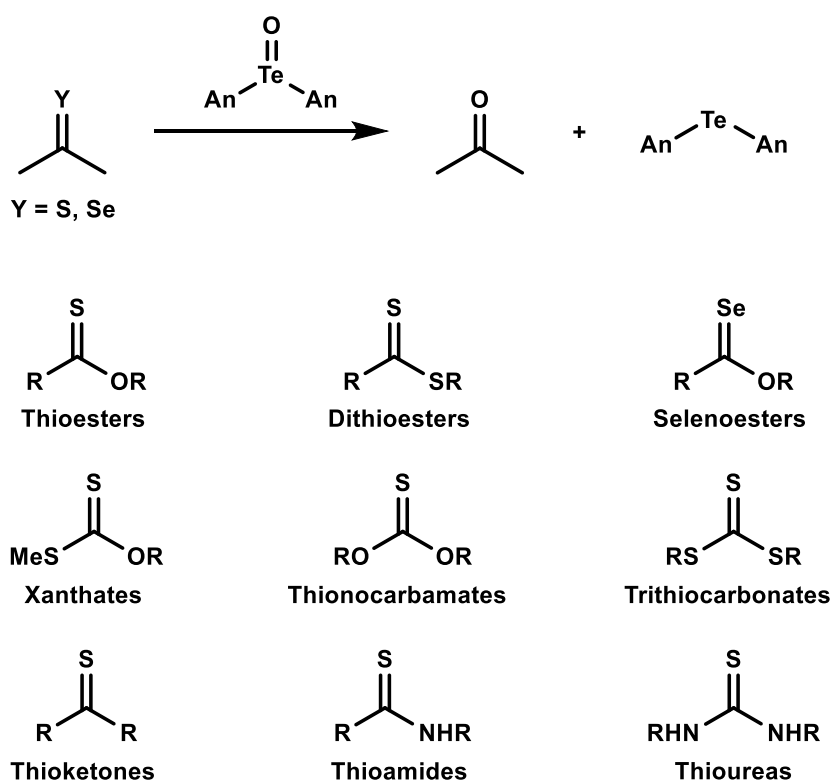
| Entry | Ar ₂ Te (1) | Solvent (sensitizer) | conv. (%) ^a | product ratio (3/2) ^b |
|-------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| 1 | Ph ₂ Te | EtOH (RB) | > 99 | 0/100 |
| 2 | An ₂ Te | EtOH (RB) | > 99 | 0/100 |
| 3 | Mes ₂ Te | EtOH (RB) | > 99 | 0/100 |
| 4 | Tip ₂ Te | EtOH (RB) | > 99 | 53/47 |
| 5 | Tip ₂ Te | CH ₂ Cl ₂ (TPP) | > 99 | 62/38 |
| 6 | Tip ₂ Te | MeCN (RB) | > 99 | 64/36 |
| 7 | Tip ₂ Te | pyridine (HP) | > 99 | 71/29 |
| 8 | MesTipTe | CH ₂ Cl ₂ (TPP) | > 99 | 21/79 |
| 9 | Dep ₂ Te | CH ₂ Cl ₂ (TPP) | > 99 | 25/75 |
| 10 | DepTipTe | CH ₂ Cl ₂ (TPP) | > 99 | 37/63 |
| 11 | Dip ₂ Te | CH ₂ Cl ₂ (TPP) | > 99 | 58/42 |
| 12 | Dpp ₂ Te | CH ₂ Cl ₂ (TPP) | no reaction | |

^a Determined by ¹H NMR spectroscopy based on consumed 1. ^b Determined by ¹H NMR spectroscopy.

1-2-2 テルロキシドの反応への応用

テルロキシド(R_2TeO) の有する $Te=O$ 結合は極性が高く、その反応性はより軽い 16 族同族体(R_2SeO 、 R_2SO)とは異なる。以下、有機テルロキシドの反応例について述べる。

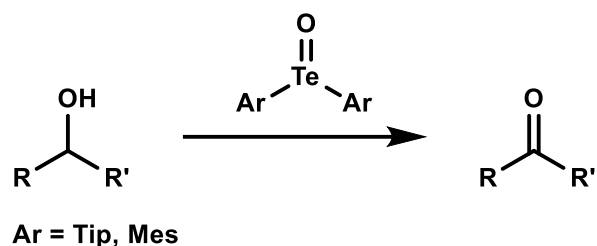
Barton らは、Bisanisyl telluroxide (An_2TeO)を酸化剤として有機合成に用いることを初めて明らかにした^[7]。テルロキシドの $Te=O$ 結合の分極率が高いため、酸化反応時に酸素の移動が容易になることが示唆されている。彼らは、 An_2TeO がチオ及びセレノカルボニル化合物のオキシ類縁体への変換に使用できることを報告した(Scheme 1-4)。



Scheme 1-4 オキシ類縁体への変換反応^[7]

一方、 An_2TeO はケトン、フェノール、アミン、オキシム、イソニトリルなど官能基に対しては不活性であり、化合物の選択的酸化に利用することが可能であった。

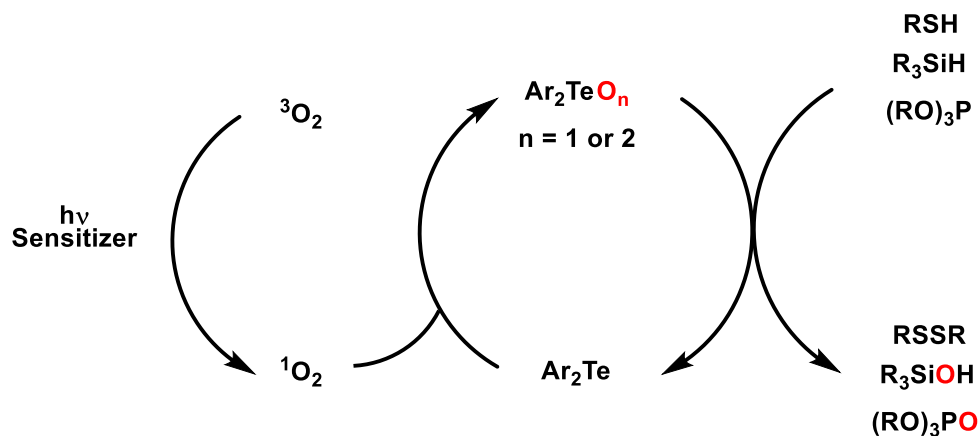
その後、大場らは、嵩高い置換基を有するジアリールテルロキシド(Ar_2TeO , $Ar = Mes, Tip$)がアルコールの酸化に有効であることを報告した (Scheme 1-5)^[5]。



Scheme 1-5 アルコールの酸化反応^[5]

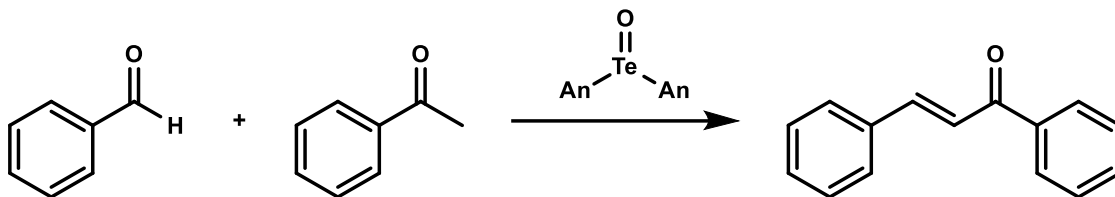
同時に An 基や Ph 基等を有するテルリドは、嵩高い置換基を有するテルリドほど効果的でないことも明らかとなった。著者らは、嵩高い置換基を有するテルロキシドの高い反応性は、水和物や分子集合体としてではなく、モノマーとして存在する能力に由来する可能性があり、その結果、反応性に影響を与える可能性があるとして示唆した。

また大場らは光増感剤を利用した反応を応用することで、ジアリールテルロキシド(Ar=Tip, Mes, An, Ph)及びテルロンを触媒とした亜リン酸、チオール、シランの光酸化にも成功した(Scheme 1-6)^[6, 8]。



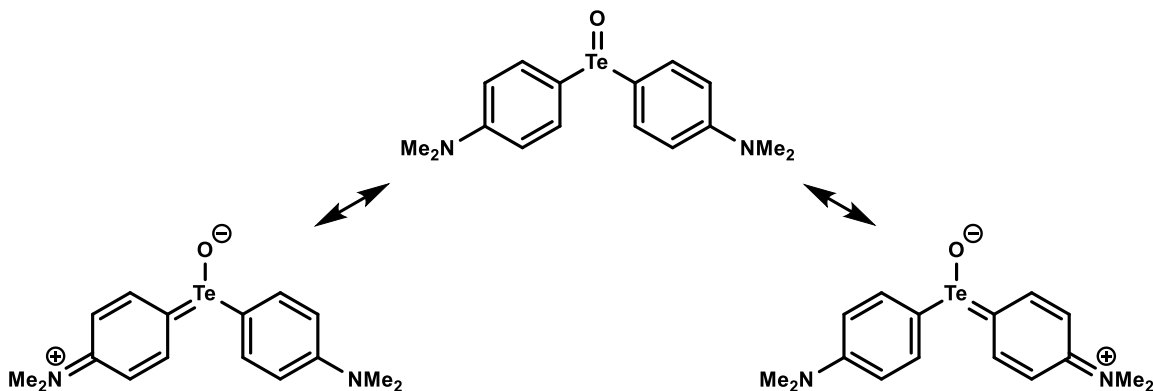
Scheme 1-6 テルロキシド及びテルロンを触媒とした光酸化反応^[6, 8]

Engman と Cava は、Bisanisyl telluroxide (An_2TeO)が温和かつ非プロトン性条件下で様々な縮合反応のアルドール触媒として作用することを報告した(Scheme 1-7)^[9]。



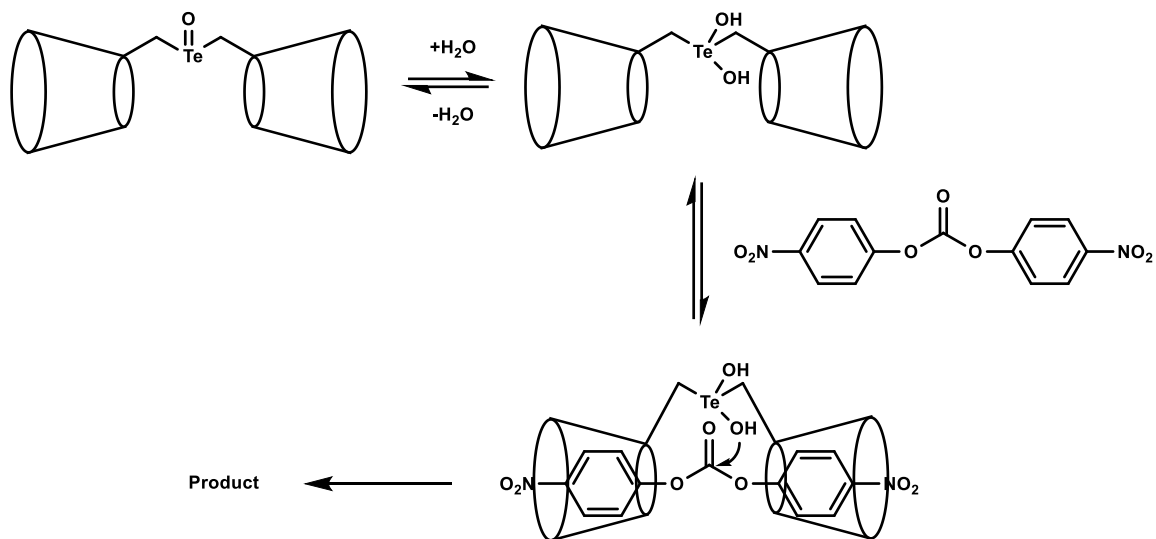
Scheme 1-7 テルロキシドを触媒とした縮合反応^[9]

その後、Cavaらは、構造的に多様な R_2TeO ($\text{R}=\text{Ph}$, Me , An , $m\text{-MeOPh}$, $p\text{-Me}_2\text{NPh}$, Mes)を調製し、アルドール触媒としての反応性を検討した結果、テルロキシドのアルドール触媒としての効率は、置換基に大きく依存することが示唆された^[10]。例として、アリール基のパラ位にメトキシ基やジメチルアミノ基などの電子供与性置換基を持つジアリールテルロキシドは、共鳴効果によりテルロキシド酸素の塩基性が向上し、水和状態(非極性形態)やポリマーとして存在するテルロキシドの性質が弱まるために他の触媒よりも優れた触媒として作用する (Scheme 1-8)。



Scheme 1-8 テルロキシドの共鳴^[10]

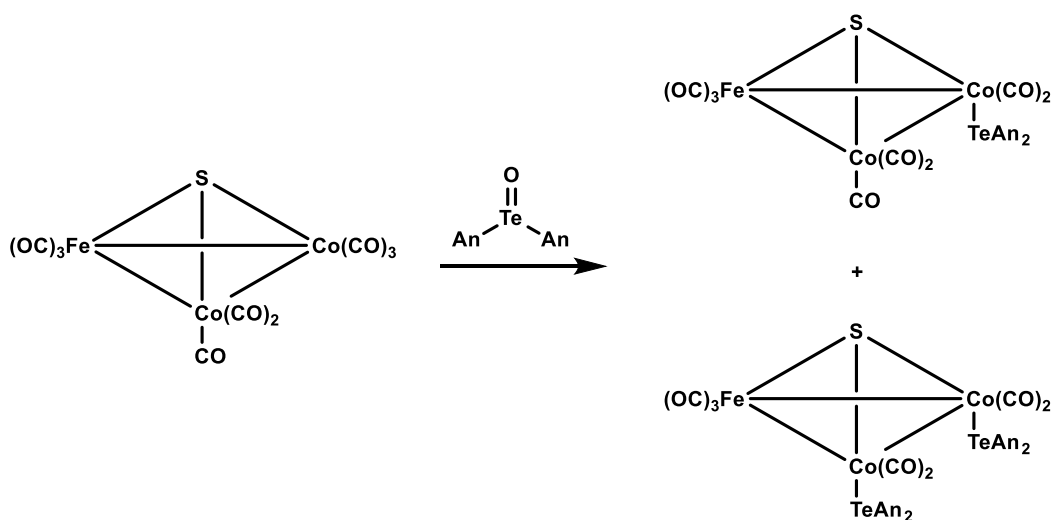
エステル結合の加水分解は、多くの生物学的プロセスに関わる最も重要な反応の一つである。Liuらは、二つの β -シクロデキストリンを有するテルロキシド、(6,6'-telluroxy-bis(6-deoxy- β -cyclodextrin))が炭酸切断のためのヒドロラーゼ模倣物質として働くことを報告した(Scheme 1-9)^[11]。



Scheme 1-9 ヒドロラーゼ模倣物質として機能するテルロキシド^[11]

テルロキシドに水分子が結合して生成するテルル上の活性化水酸基が基質のエステル基を切断し、ヒドロラーゼの模倣物質として機能することが示唆された。

酸素移動試薬は、様々な有機化合物、無機化合物、有機金属化合物、および生体分子の合成に非常に重要である。Bisanisyl telluroxide (An_2TeO)は酸素移動試薬としても利用される(Scheme 1-10)。

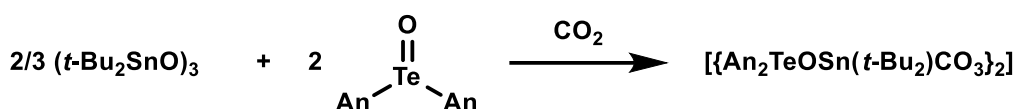


Scheme 1-10 酸素移動試薬として機能するテルロキシド^[12]

単核、同核、異核の金属カルボニル錯体中の CO 配位子を酸化して、一置換金属カルボニル誘導体を生成する^[12]。 An_2TeO は Trimethylamine *N*-oxide (Me_3NO)

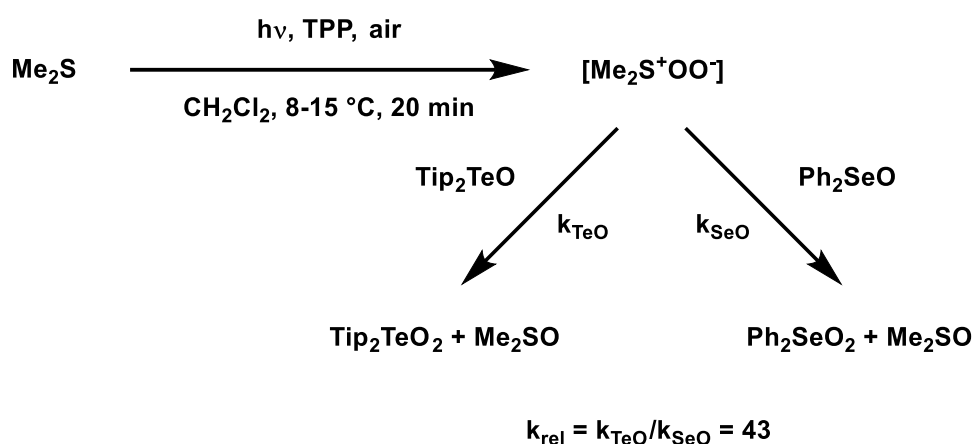
よりも優れた酸素原子移動選択性を示す。また、 An_2TeO を用いた異種金属カルボニルクラスターの酸素移動研究では、 An_2TeO 求核性酸素原子が異種金属カルボニル錯体中のコバルト原子に結合した CO の炭素原子を攻撃し、コバルト原子に対する高い選択性が証明された。

温室効果ガスである CO_2 は、地球温暖化の主要な要因の一つとして広く認識されている。一方、 CO_2 は尿素や炭酸ジメチルの調製に多くの化学産業で必要とされている。そのため、必要に応じて素早く吸収・放出できる試薬が強く望まれている。 $\text{di-tert-butyltin oxide}(\text{t-Bu}_2\text{SnO})_3$ と An_2TeO を Sn/Te 1:1 で混合すると、室温で容易にガス状 CO_2 を吸収し、空气中で安定なテルラスタンオキサン $[\{\text{An}_2\text{TeOSn}(\text{t-Bu}_2)\text{CO}_3\}_2]$ が得られることが明らかとなった (Scheme 1-11)^[13]。また、低温条件下では CO_2 を放出する。



Scheme 1-11 CO_2 との反応^[13]

Ph_2SeO 、 Ph_2S 、 Ph_2SO などのトラップ剤は、有機スルフィドと一重項酸素の反応中に生成する中間体をトラップするために使用される。Tip 基、Dep 基、Dip 基などの嵩高い置換基を持つジアリールテルロキシド(Ar_2TeO) を用いて同様の実験を行ったところ、有効なトラップ剤として作用することが明らかとなった。 Ar_2TeO は、一重項酸素によって酸化される際に生じる $\text{Me}_2\text{S}^+\text{OO}^-$ や $\text{Ar}_2\text{Te}^+\text{OO}^-$ などの中間体をトラップし、ジアリールテルロン(Ar_2TeO_2)を得ることが示唆された。また、 Ar_2TeO のトラップ能力は従来のトラップ剤よりもはるかに高く、具体的には、 Tip_2TeO は Ph_2SeO の 43 倍もの過硫酸塩中間体($\text{Me}_2\text{S}^+\text{OO}^-$)をトラップすることが報告されている(Scheme 1-12)^[6]。

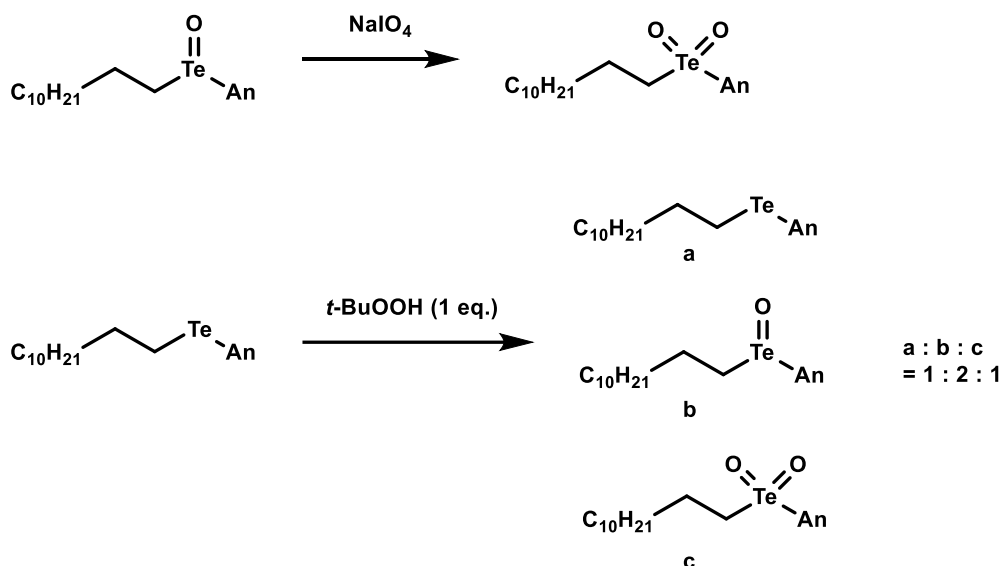


Scheme 1-12 トラップ剤としての性能^[6]

1-3 テルロン

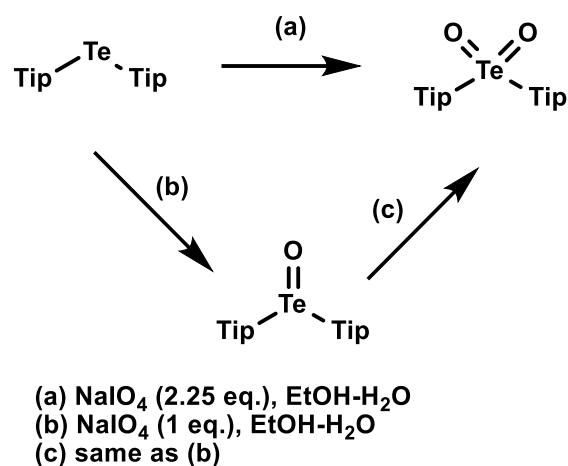
1-3-1 テルロンの合成法

Lee と Cava は、テルロキシド脱離反応を研究する中で、Anisyl *n*-dodecyl telluroxide またはその酸化物水和物を酸化させることで対応するテルロンが調製可能であることを報告した^[15]。さらに、Anisyl *n*-dodecyl telluride を *t*-Butyl hydroperoxide(*t*-BuOOH) で直接酸化すると、単一の生成物にならず、テルリド、テルロキシドおよびテルロンの混合物が生成することも確認された(Scheme 1-13)^[15]。



Scheme 1-13 テルロンの合成法^[15]

Engman と Cava は、sodium periodate (NaIO₄)によるテルリドの直接酸化によって、Bisanisyltellurone(An₂TeO₂)の合成を報告した^[16]。その後大場らは、嵩高い置換基である Tip 基を有するテルリド(Tip₂Te)と酸化剤である NaIO₄を用いたテルロンの合成法を報告した^[17]。テルロンは、テルリドを過剰の NaIO₄で直接酸化するか、NaIO₄の量を減らすことで段階的に得ることが可能である(Scheme 1-14)。

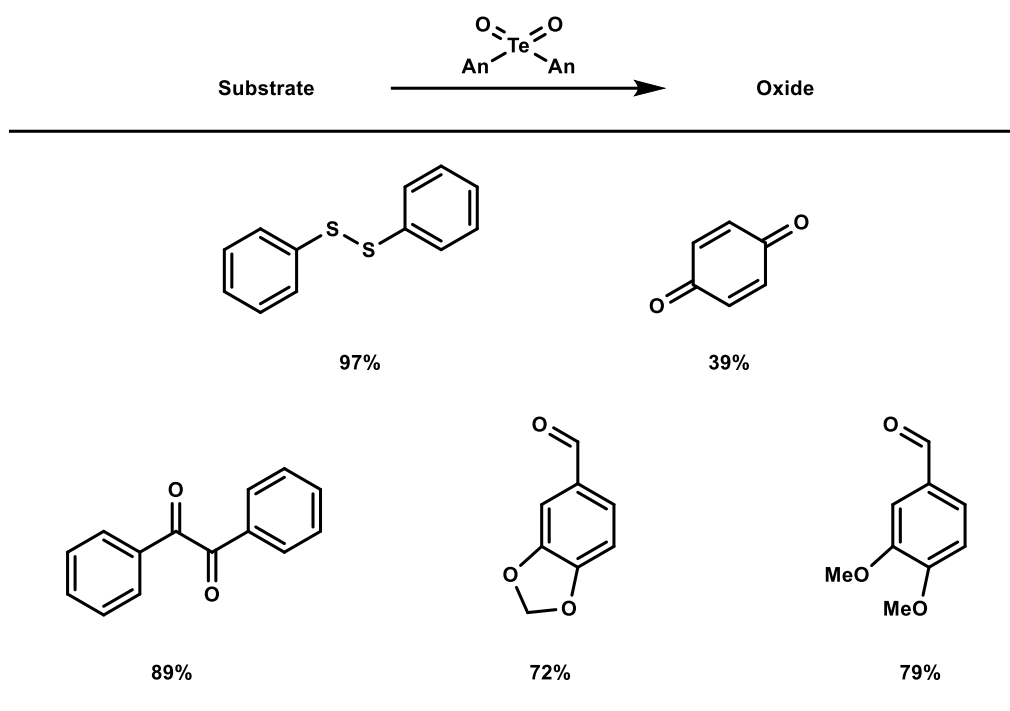


Scheme 1-14 NaIO_4 を用いたテルロンの合成法^[17]

また、Hypochlorite、Hydrogen peroxide、*m*-CPBA などの他の酸化試薬を用いて同様の条件で Tip_2Te を酸化すると、低収率または生成物の混合物が複雑になることが観察されている。

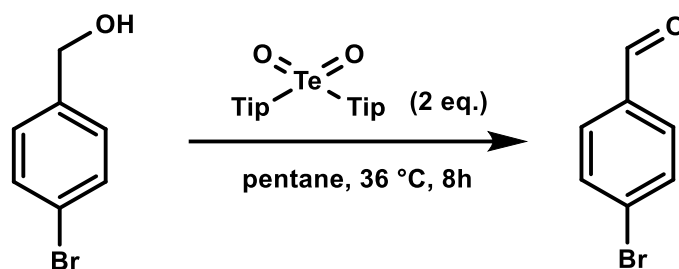
1-3-2 テルロンの反応への応用

Engman と Cava は、Bisanisyl tellurone(An_2TeO_2)が穏やかな酸化剤であり、さまざまな有機変換を引き起こすことができると報告した。Benzenethiol を Diphenyl disulfide に、Hydroquinone を *p*-Benzoquinone に容易に変換することが可能であった。また、アルコール類とも反応し、ベンジルアルコール類を良好な収率で容易にその酸化物に変換できることが明らかとなった (Scheme 1-15)^[16]。



Scheme 1-15 An_2TeO_2 を用いた種々の酸化反応^[16]

その後大場らは、Bis(2,4,6-triisopropylphenyl) tellurone(Tip_2TeO_2)がアルコールの酸化反応に適応可能であることを報告した。 Tip_2TeO_2 は、ベンジルおよびアリルアルコールに対して高い反応性を示し、ほぼすべての場合で対応するアルデヒドを良好な収率で得た (Scheme 1-16)^[17]。

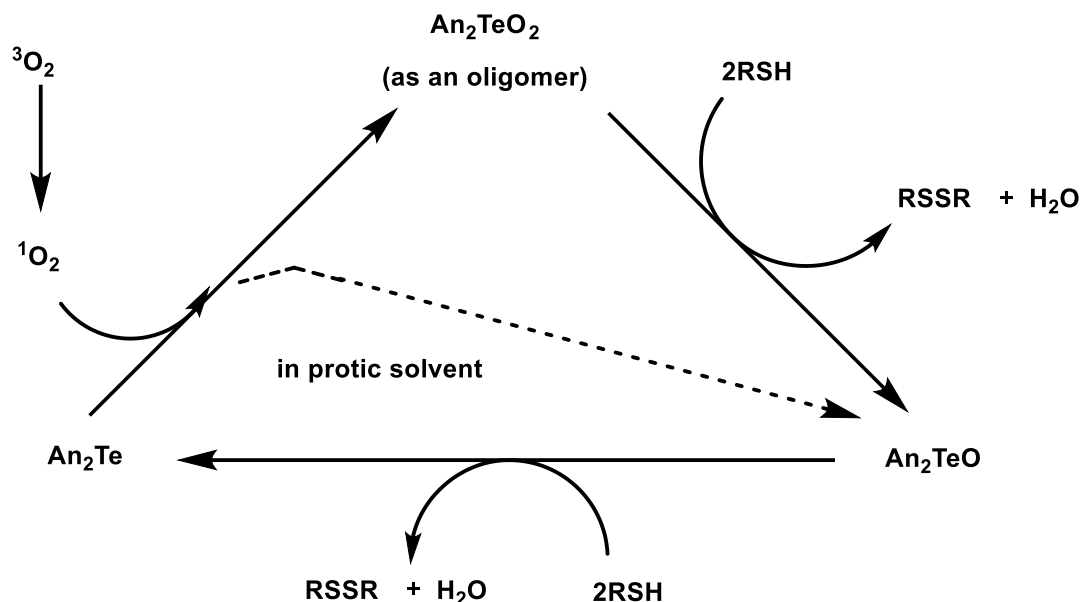


Scheme 1-16 Tip_2TeO_2 を用いたアルコールの酸化反応^[17]

非活性化1級アルコールを対応するアルデヒドに変換し、2級ベンジルアルコールに対しても中程度の反応性を示すが、2-dodecanolのような非活性化2級アルコールの酸化に対しては不活性であった^[17]。また、 Tip_2TeO_2 や An_2TeO_2 とは異なり、分子内配位を含むテルロンである $(8\text{-Me}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6)_2\text{TeO}_2$ は同様の条件でアルコール類に対して酸化力を示さないことも報告された^[18]。

An_2TeO_2 もまた、光増感条件下でのチオールジスルフィドへの空中酸化を触

媒するテルロンとして示唆されている (Scheme 1-17)^[8]。反応性中間体である An_2TeO_2 は、 An_2Te と一重項酸素の反応によって生成し、分極しやすい Te-O 結合によってオリゴマー化する。

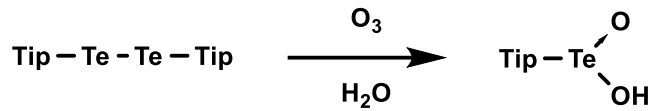


Scheme 1-17 チオールの酸化反応^[8]

1-4 テルリン酸

1-4-1 テルリン酸の合成法

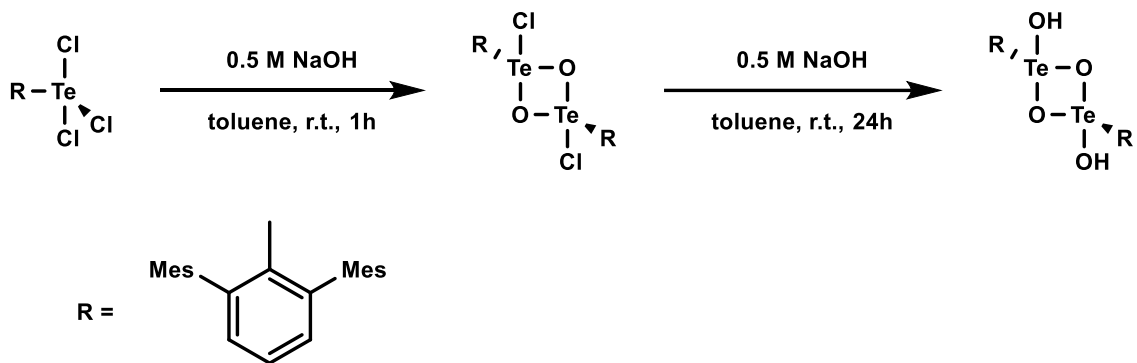
Phenyltellurinic acid ($\text{PhTe}(\text{O})\text{OH}$) の生成は Lederer によって報告され、その後他の研究グループによってフェニル基以外の配位子を持つテルリン酸の生成に関して報告がなされた^[19]。Thavornyutikarn と McWhinnie は、アリアルテルリウム三ハロゲン化物の加水分解について詳細に検討し、*p*-ethoxyphenyl tellurium(IV) trichloride ($p\text{-EtOC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$) のアルカリ加水分解により、対応するテルリン酸 ($p\text{-EtOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{O})\text{OH}$) が生成すると報告した。 $p\text{-EtOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{O})\text{OH}$ の生成は、元素分析および赤外スペクトルに OH ピークが存在することから支持された^[20]。その後、Bis(2,4,6-triisopropylphenyl) ditelluride (Tip_2Te_2) のオゾンを用いた酸化と加水分解を経て、光学活性な 2,4,6-triisopropylphenyl tellurinic acid ($\text{TipTe}(\text{O})\text{OH}$) を合成し単離した (Scheme 1-18)^[21]。



Scheme 1-18 オゾン酸化によるテルリン酸の合成法^[21]

テルリン酸の合成と単離についてはいくつかの報告があるが、詳細な構造については不明であることが多い。これは凝集の可能性が高いためであり、以前は単量体や二量体の単離は不可能であると考えられていた。しかし、嵩高い配位子を用いることで凝集を制御できることが報告された。

[2,6-Mes₂C₆H₃Te(O)(OH)]₂ は、2,6-Mes₂C₆H₃TeCl₃ を速度論的に加水分解して合成された (Scheme 1-19, Fig. 1-2) ^[22]。



Scheme 1-19 テルリン酸二量体の合成^[22]

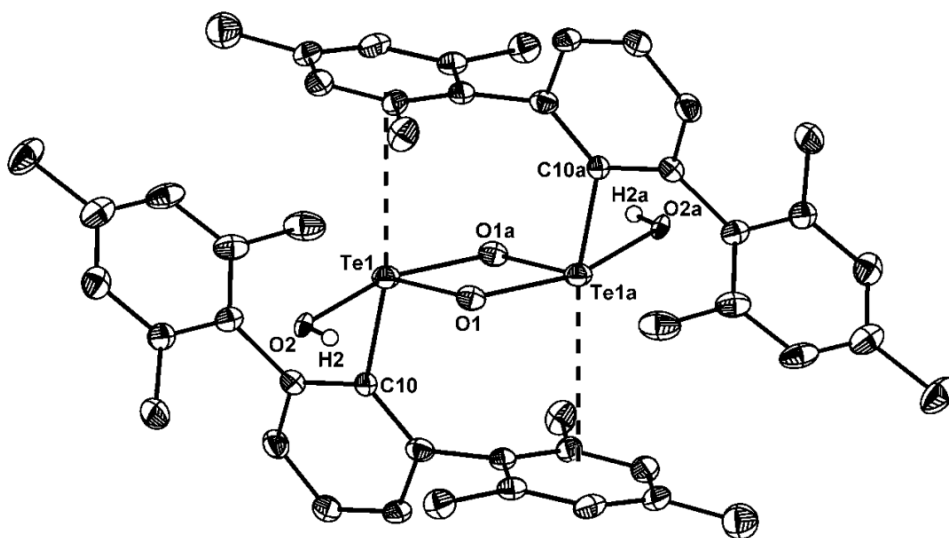
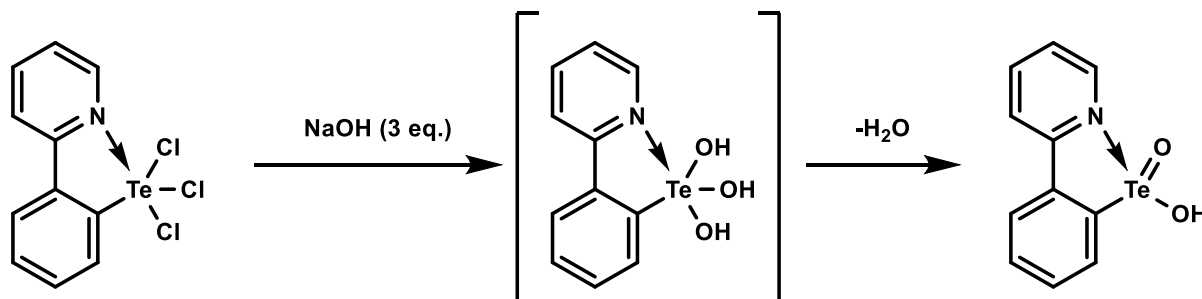


Fig. 1-2 テルリン酸二量体の結晶構造^[22]

また最近では、分子内カルコゲン結合を利用することにより安定なテルリン酸単量体を得る手法も報告された(Scheme 1-20, Fig. 1-3)^[23]。



Scheme 1-20 テルリン酸単量体の合成^[23]

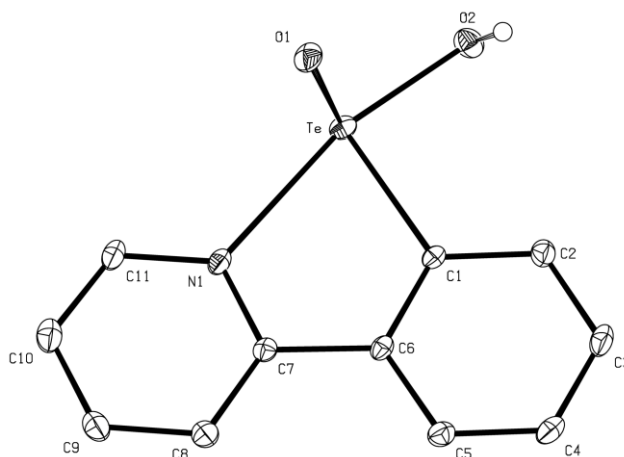
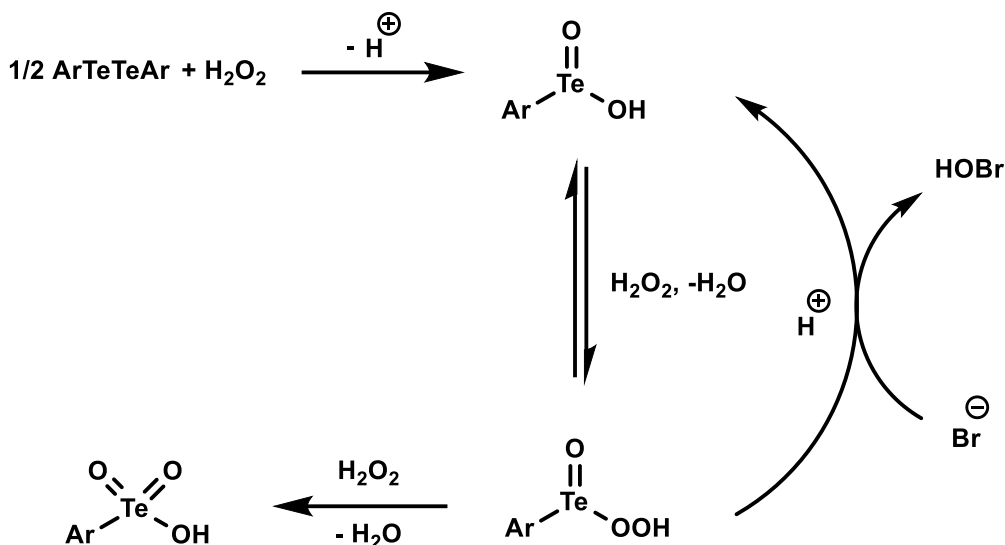


Fig. 1-3 テルリン酸単量体の結晶構造^[23]

1-4-2 テルリン酸の反応への応用

アリールテルリン酸($\text{ArTe}(\text{O})\text{OH}$, $\text{Ar} = \text{An}$, *p*-*N,N*-dimethylaniline, *p*-Chlorophenyl, *p*-Tol, Ph)は、臭素化反応の触媒として働くことが報告された。この反応では、ジアリールジテルリドを H_2O_2 で酸化しアリールテルリン酸を生成し、その後に臭化物イオンを酸化することで基質を臭素化する(Scheme 1-21)^[24]。



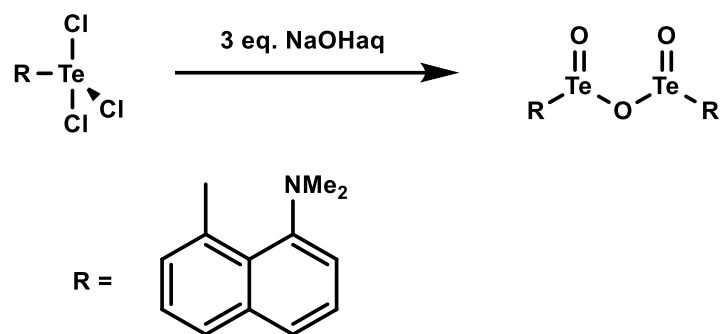
Scheme 1-21 テルリン酸を触媒とする臭素化反応^[24]

著者らは、反応速度に及ぼす置換基の影響を検討し、無置換の Phenyltellurinic acid が優れた触媒である一方、電子供与性置換基だけでなく電子求引性置換基も反応速度を低下させることを明らかにした。触媒作用の速度は、中間体への H_2O_2 の付加速度に依存する。また、キレートや立体障害が H_2O_2 の付加に影響を与え、全体の反応速度が無触媒反応に比べて 6-8 倍程度にしかならないことが観察された。テルリン酸からテルロン酸への酸化は、後者が過酸化物を活性化する能力がないため、触媒的な終了段階として作用する。

1-5 テルリン酸無水物

1-5-1 テルリン酸無水物の合成法

有機テルリン酸無水物 $[\text{RTe}(\text{O})]_2\text{O}$ は、有機テルリン酸 $\text{RTe}(\text{O})\text{OH}$ の縮合体であり、有機テルリン酸の生成と同時に出現した。有機テルリン酸無水物は通常、有機テルリウム(IV)三ハロゲン化物を加水分解した後、縮合することによって調製される。Beckmann らは、 $8\text{-Me}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{TeCl}_3$ を 3 等量の水酸化ナトリウム水溶液で処理することにより、アリアルテルリン酸無水物 $[\{8\text{-Me}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{Te}(\text{O})\}_2\text{O}]_n$ を合成した(Scheme 1-22) ^[25]。



Scheme 1-22 $[\{8\text{-Me}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{Te}(\text{O})\}_2\text{O}]_n$ の合成法^[25]

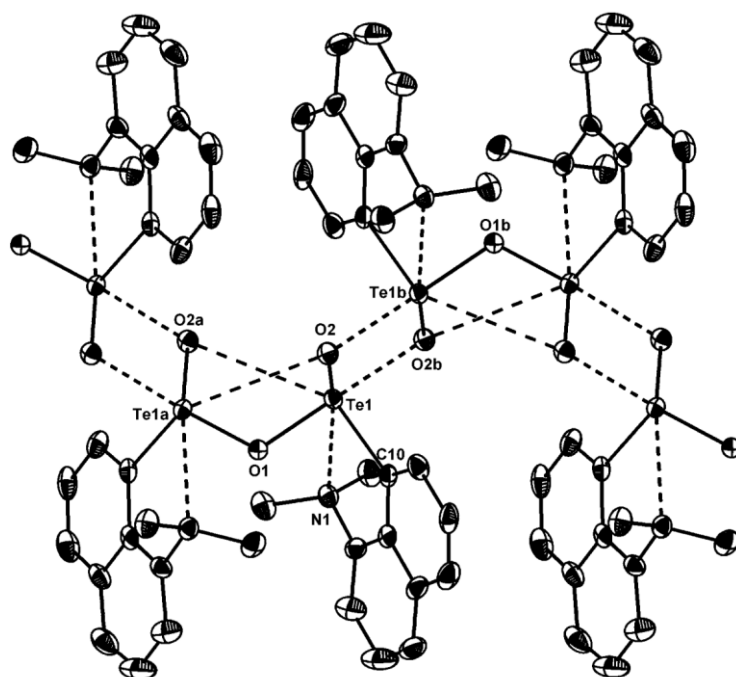
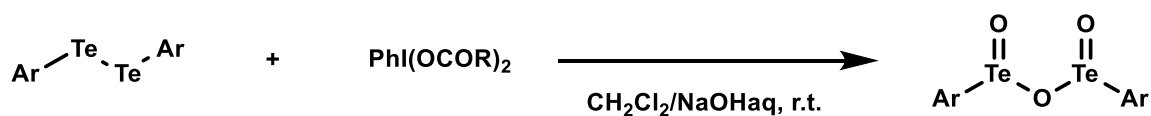


Fig. 1-4 $[\{8\text{-Me}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{Te}(\text{O})\}_2\text{O}]_n$ の結晶構造^[25]

また、テルリン酸無水物を得るもう一つの方法としては超原子価ヨウ素試薬を用いた合成法がある。Chen らはジアリールジテルリド、超原子価ヨウ素試薬を塩化メチレン/水酸化ナトリウム水溶液の 2 層系内で反応させることによりテルリン酸無水物を得た(Scheme 1-23)^[26]。この手法で得られたテルリン酸無水物は詳細な構造は明らかとなっていないが、IR 測定及び元素分析によって同定された。

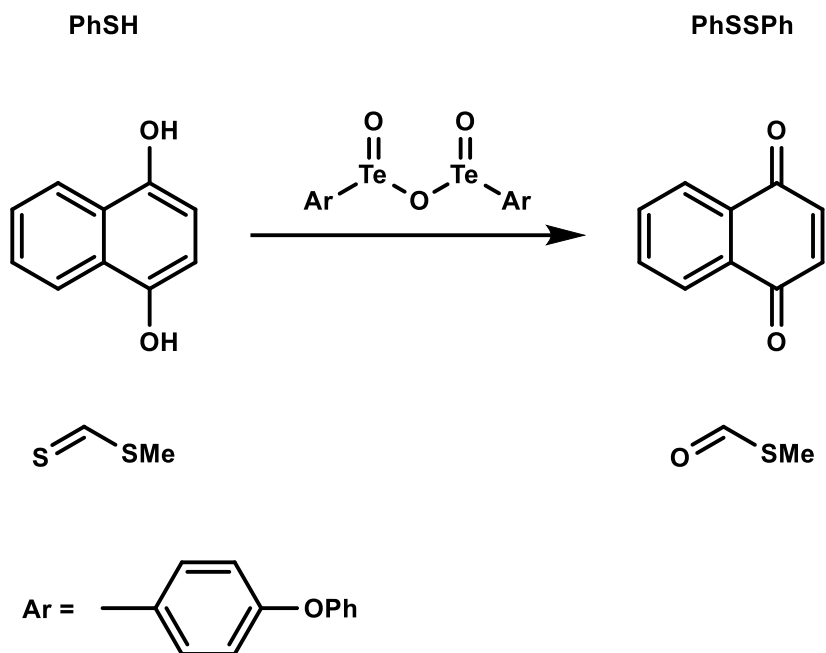


Scheme 1-23 超原子価ヨウ素試薬を用いたテルリン酸無水物の合成法

1-5-2 テルリン酸無水物の反応への応用

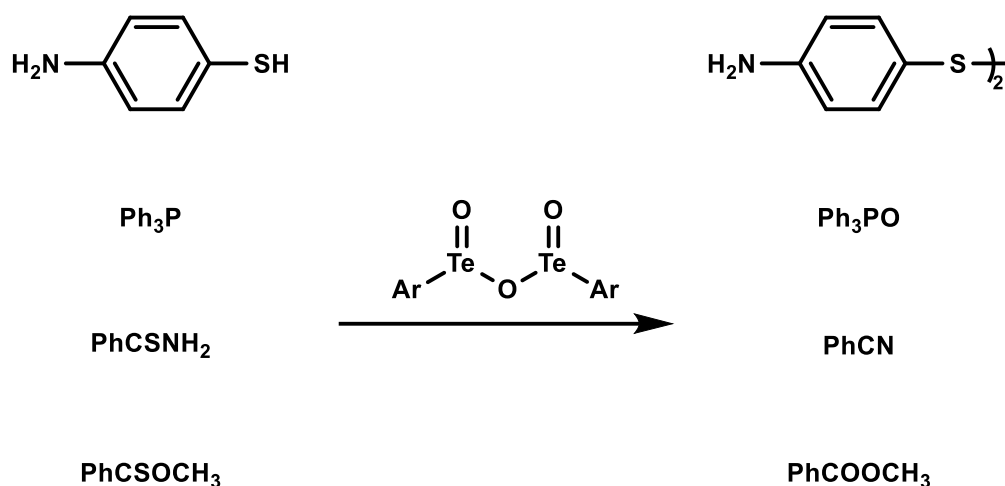
有機テルリン酸無水物は、酸化剤、水和剤としてだけでなく、環状官能基を誘導することが可能である。

Barto らは、Anisyltellurinic anhydride、*p*-phenoxyphenyltellurinic anhydride、*p*-(*n*-butoxy)phenyltellurinic anhydride 及び β -naphthyltellurinic anhydride の酸化特性について初めて調査した^[27]。筆者らは、これらのアリールテルリン酸無水物が、Bisanisyl telluroxide (Ar_2TeO)よりも穏やかな酸化剤であり、チオール、ヒドロキノン、キサントンなどの基質を選択的に酸化できることを報告した(Scheme 1-24)。



Scheme 1-24 テルリン酸無水物を用いた種々の酸化反応^[27]

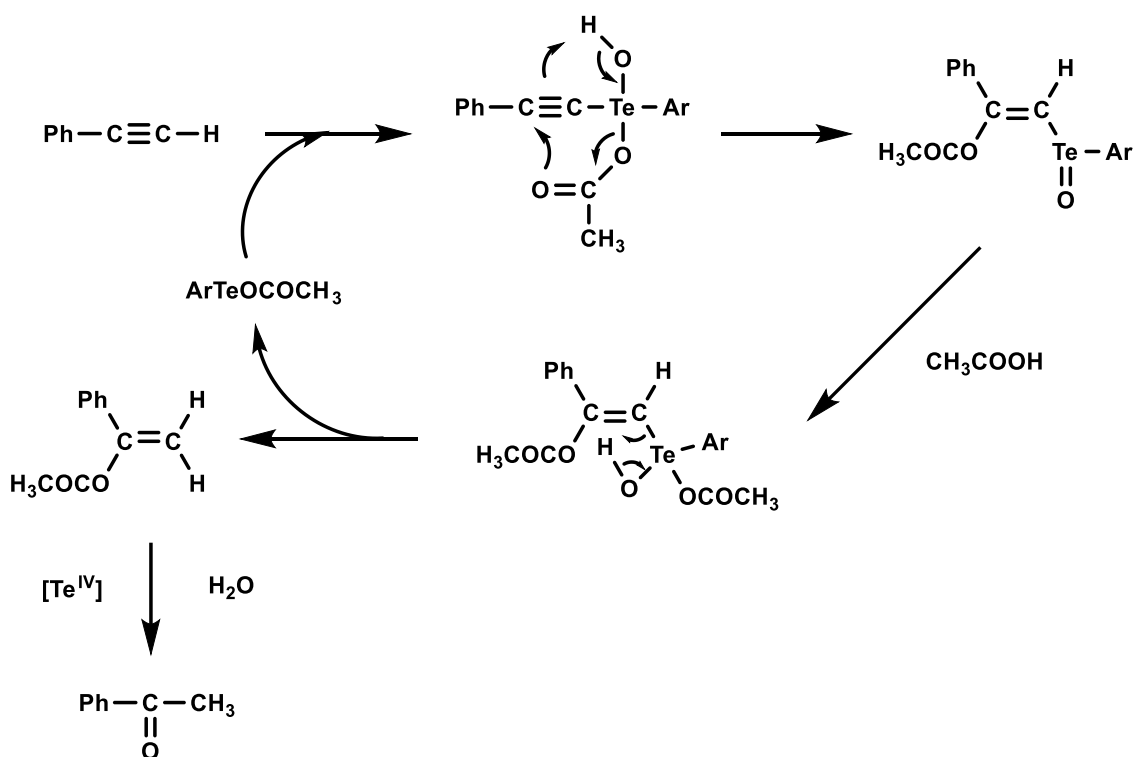
これとは対照的に、小倉らは Anisyltellurinic anhydride ($[\text{AnTe}(\text{O})_2\text{O}]$)の酸化力を研究する中で、チオール、ホスフィン、チオアミド、チオエステルに対して対応するテルロキシドやテルロンと同等の反応性があることを報告した(Scheme 1-25)^[28]。



Scheme 1-25 テルリン酸無水物を用いた種々の酸化反応^[28]

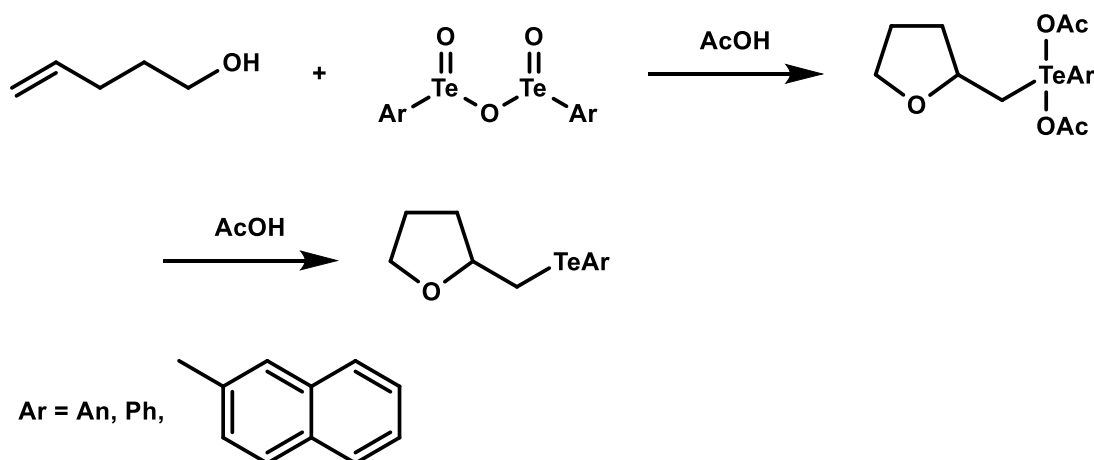
実際、対応するテルロンと同様のテルリン酸無水物は、Bisanisyl telluroxide (An_2TeO)では酸化できないベンジルアルコールをカルボニル化合物へ酸化可能であった。

小倉らは、 $[\text{AnTe}(\text{O})_2\text{O}]$ が、酢酸などの弱酸性条件下、還流を行うことで末端アルキンの水和が可能であることを報告した(Scheme 1-26)^[28]。非末端アルキンに対してはほとんど不活性であるが、触媒量の硫酸の存在下で Diphenylacetylene ($\text{PhC}\equiv\text{CPh}$) を Benzil (PhCOCOPh) に変換することが可能である。



Scheme 1-26 テルリン酸無水物を用いたベンジルの合成法^[28]

さらに小倉らは、 $[\text{AnTe}(\text{O})]_2\text{O}$ が酢酸中、還流条件下でヒドロキシオレフィンの環状官能基化を誘導することを報告した (Scheme 1-27)^[29]。ヒドロキシオレフィンと $[\text{AnTe}(\text{O})]_2\text{O}$ を酢酸中、還流条件下で反応させることで、テルル官能基を有する環状エーテルを得た。著者らは $[\text{AnTe}(\text{O})]_2\text{O}$ のほかに、Phenyltellurinic anhydride、 β -naphthyltellurinic anhydride の環化官能基化能力を異なる基質に対して評価した結果、同様の挙動を示すと報告した。この付加反応は位置および立体選択性が高く、3員環や4員環よりも5員環の形成が優先される。



Scheme 1-27 ヒドロキシオレフィンの環状官能基化^[29]

1-6 研究目的

ジアリールテルリウムジカルボキシレート($\text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOR})_2$)は、有機テルロキシサン化合物の一つであり、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(Fig. 1-2)。

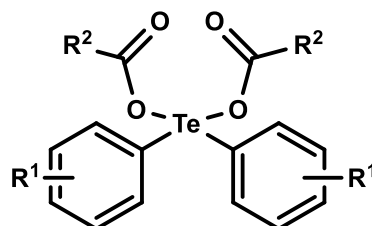
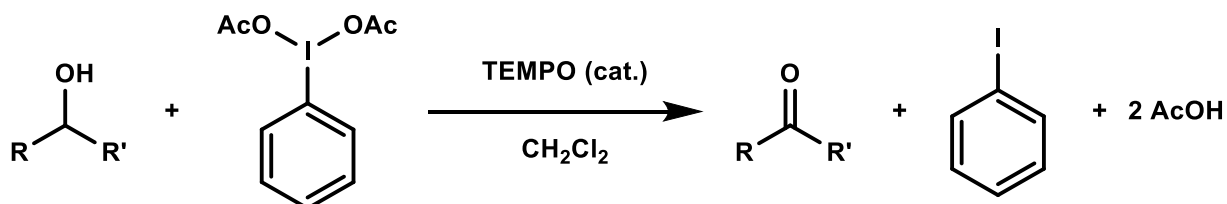


Fig.1-2 ジアリールテルリウムジカルボキシレートの構造

同様の超原子価状態をとる化合物としてヨウ素、硫黄、リン化合物などが知られているが、特に超原子価ヨウ素試薬はこれまでに多くの研究が行われている。

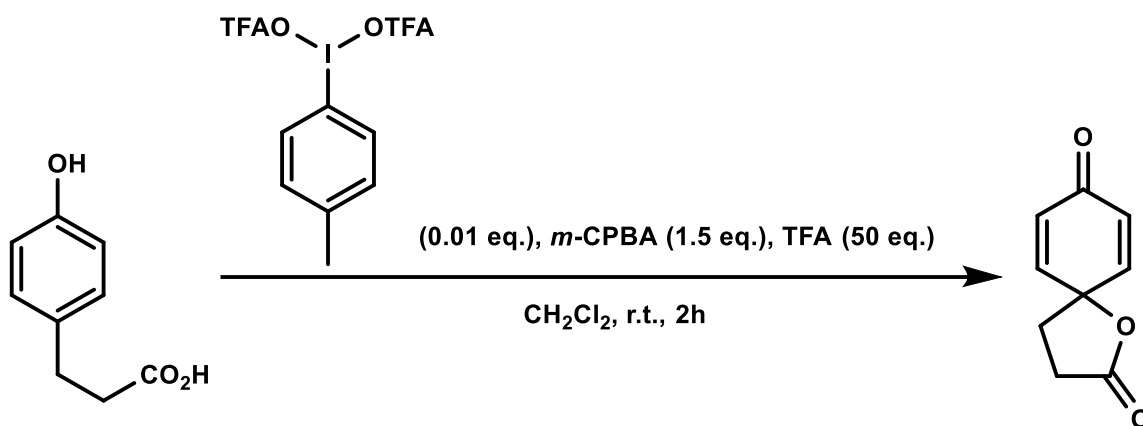
中でも3価の超原子価ヨウ素試薬である $\text{ArI}(\text{OCOR})_2$ は酸化剤として広く使用されている^[30]。

例えば、Piancatelli らは触媒量の TEMPO 存在下で Iodobenzen diacetate を用いたアルコールの酸化反応を報告した(Scheme 1-28)^[31]。



Scheme 1-28 Iodobenzen diacetate を用いたアルコールの酸化反応^[31]

また北らは *m*-CPBA を末端酸化剤とすることで、超原子価ヨウ素試薬を触媒とした酸化的スピロ環化反応を報告した(Scheme 1-29)^[32]。



Scheme 1-29 超原子価ヨウ素試薬を触媒とした酸化的スピロ環化反応^[32]

一方、ジアリールテルリウムジカルボキシラート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^[33]。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^[34]。よって、筆者は同様の構造をとるジアリールテルリウムジカルボキシラートにおいても高い反応性を有していると考えた。

そこで、まず我々は簡便かつ多くの基質に適応可能な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の開発に着手した。そして、合成したジアリールテルリウムジカルボキシラートを有機反応へ利用し、その反応性を明らかにすることを目指した。

今後の章の進め方として、ジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成方法と酸化反応への応用について2章で述べる。3章及び4章では、さらなる応用としてジアリールテルリウムジカルボキシラートを触媒として用いた有機反応について述べる。

1-3 参考文献

- [1] K. Srivastava, A. Panda, S. Sharma, H. B. Singh, Telluroxanes: Synthesis, structure and applications. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *861*, 174-206.
- [2] (a) K. Lederer, Justus Liebigs Ann, Über aromatische Telluroniumdihalogenverbindungen und deren basische Spaltungsprodukte. *Chem.*, **1912**, *391*, 326-347.
(b) K. Lederer, Zur Kenntnis der p-Anisyl-Tellurverbindungen. *Chem. Ber.*, **1916**, *49*, 1076-1082.
- [3] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, F. Ribot, M. Schürmann, N.A. Lewcenko, New Insights into the Structures of Diorganotellurium Oxides. The First Polymeric Diorganotelluroxane [(p-MeOC₆H₄)₂TeO]_n. *Organometallics*, **2003**, *22*, 3257-3261.
- [4] T. Annaka, N. Nakata, A. Ishii, Synthesis, Structures, and Temperature-Dependent Photoluminescence of 1,4-Diphenyl-1-telluro-1,3-butadiene Incorporated in a Dibenzobarrelene Skeleton and Derivatives. *Organometallics*, **2015**, *34*, 1272-1278.
- [5] M. Oba, M. Endo, K. Nishiyama, A. Ouchi, W. Ando, Photosensitized oxygenation of diaryl tellurides to telluroxides and their oxidizing properties. *Chem. Commun.*, **2004**, 1672-1673.
- [6] M. Oba, Y. Okada, M. Endo, K. Tanaka, K. Nishiyama, S. Shimada, W. Ando, Formation of Diaryl Telluroxides and Tellurones by Photosensitized Oxygenation of Diaryl Tellurides. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 1672-1673.
- [7] (a) D.H.R. Barton, S.V. Ley, C.A. Meerholz, Bis(p-methoxyphenyl) telluroxide: A new, mild oxidising agent. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 755-756.
(b) S.V. Ley, C.A. Meerholz, 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.
(c) S.V. Ley, C.A. Meerholz, D.H.R. Barton, Diaryl telluroxides as new mild oxidising reagents. *Tetrahedron*, **1981**, *37*, 213-223.

- [8] (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.
- [9] L. Engman, M.P. Cava, Bis(p-methoxyphenyl)telluroxide, a novel organotellurium aldol catalyst. *Tetrahedron Lett.*, **1981**, *22*, 5251-5252.
- [10] Mitsuo Akiba, M. V. Lakshmikantham, Kwan Yue Jen, and Michael P. Cava, Organotellurium chemistry. 9. Structural parameters in the telluroxide-catalyzed aldol condensation. *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 4819-4821.
- [11] Z. Dong, X. Li, K. Liang, S. Mao, X. Huang, B. Yang, J. Xu, G. Luo, J. Shen, Telluroxides Exhibit Hydrolysis Capacity. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 606-609.
- [12] L.-C. Song, Q.-S. Li, Q.-M. Hu, Y.-B. Dong, Selective CO oxidation of heterometallic carbonyl clusters with the oxygen transfer reagent (p-CH₃OC₆H₄)₂TeO. Crystal structures of (μ³-S)FeCoMo(CO)₇(η⁵-C₅H₄COCH₃)(PPh₃) and (μ³-Se)FeCoMo(CO)₇(η⁵-C₅H₄COCH₃)(PPh₃). *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *619*, 194-203.
- [13] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, N.A. Lewcenko, C. Mitchell, Carbon Dioxide Fixation by the Cooperative Effect of Organotin and Organotellurium Oxides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6683-6685.
- [14] J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, Z. Anorg, and F. Ogura, Carbon Dioxide Fixation with Dialkyltellurium(IV) Dihydroxides. *Allg. Chem.*, **2010**, *636*, 765-769.
- [15] H. Lee, M.P. Cava, Organotellurium Chemistry. The Telluroxide Elimination Reaction. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 277-278.
- [16] L. Engman, M.P. Cava, Synthesis and Reactions of Bis(p-methoxyphenyl)tellurone. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, 164-165.
- [17] M. Oba, Y. Okada, K. Nishiyama, S. Shimada, W. Ando, Synthesis, characterization

and oxidizing properties of a diorgano tellurone carrying bulky aromatic substituents. *Chem. Commun.*, **2008**, 5378-5380.

[18] J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, P. Finke, New Series of Intramolecularly Coordinated Diaryltellurium Compounds. Rational Synthesis of the Diarylhydroxytelluronium Triflate [(8-Me₂NC₁₀H₆)₂Te(OH)](O₃SCF₃). *Organometallics*, **2012**, *31*, 238-245.

[19] K. Lederer, Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Tellurdihalogene. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1915**, *48*, 1345-1350.

[20] P. Thavornnyutikarn, W.R. McWhinnie, A spectroscopic study of the hydrolysis products of aryltellurium trihalides. *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *50*, 135-143.

[21] Y. Nakashima, T. Shimizu, K. Hirabayashi, N. Kamigata, Optical resolution and racemization mechanism of a tellurinic acid. *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2575-2577.

[22] J. Beckmann, P. Finke, M. Hesse, Well-Defined Stibonic and Tellurinic Acids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 9982-9984.

[23] R. Deka, A. Sarkar, R. J. Butcher, P. C. Junk, D. R. Turner, G. B. Deacon and H. B. Singh, Isolation of the novel example of a monomeric organotellurinic acid. *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 1173-1180.

[24] E.E. Alberto, L.M. Muller, M.R. Detty, Rate Accelerations of Bromination Reactions with NaBr and H₂O₂ via the Addition of Catalytic Quantities of Diaryl Ditellurides. *Organometallics*, **2014**, *33*, 5571-5581.

[25] J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, Intramolecularly Coordinated Telluroxane Clusters and Polymers. *Chem. Eur J.*, **2011**, *17*, 930-940.

[26] Da Wei Chen, Zhen Chu Chen, Hypervalent Iodine in Synthesis X V II. Action of Phenyliodine (III) Dicarboxylates on Diaryl Ditellurides: A New and Facile Method for the Preparation of Arenetellurinic Mixed Anhydrides and Arenetellurinic Anhydrides. *Synth. Commun.*, **1995**, *25*, 1605-1616.

- [27] D.H.R. Barton, J.-P. Finet, M. Thomas, and F. Ogura, Organotellurinic acid anhydrides as selective oxidants in organic synthesis. *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 2319-2324.
- [28] N.X. Hu, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, Novel oxidizing properties of p-methoxybenzenetellurinic acid anhydride. *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 6099-6102.
- [29] N.X. Hu, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, Cyclofunctionalization of hydroxyolefins induced by arenetellurinic anhydride. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 1281-1284.
- [30] Viktor V. Zhdankin and Peter J. Stang, Chemistry of Polyvalent Iodine, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299–5358.
- [31] Antonella De Mico, Roberto Margarita, Luca Parlanti, Andrea Vescovi, and Giovanni Piancatelli, A Versatile and Highly Selective Hypervalent Iodine (III)/ 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy-Mediated Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6974-6977.
- [32] Toshifumi Dohi, Akinobu Maruyama, Misaki Yoshimura, Koji Morimoto, Hirofumi Tohma, and Yasuyuki Kita, Versatile Hypervalent-Iodine(iii)-Catalyzed Oxidations with m-Chloroperbenzoic Acid as a Cooxidant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6193-6196.
- [33] (a) Vadapalli Chandrasekhar, Arun Kumar, Assembly of diverse structural types of organotellurium compounds in the reactions of (4-MeO-C₆H₄)₂TeO with pyridine carboxylic acids. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 2628-2635.
- (b) Vadapalli Chandrasekhar, Arun Kumar, Mrituanjay D. Pandey, Ramesh K. Metre, Telluroxane-supported coordination ligands: Synthetic and structural aspects. *Polyhedron*, **2013**, *52*, 1362-1368.
- (c) Zu-Dong Liu, Zhen-Chu Chen. Hypervalent iodine in synthesis: 13: Action of phenyliodine(III) dicarboxylates on diaryltellurides: A facile and general method for the preparation of diaryltellurium dicarboxylates. *Heteroatom Chemistry*, **1992**, *3*, 559-561.

[34] 秋葉欣哉・山本陽介 (1998) 「超原子価を有する有機典型元素化合物の構造と反応性の特徴」, 日本化学会編, 『季刊 化学総説 34 有機超原子価化合物』, 学会出版センター, pp.9-36.

第2章

ジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成と 反応への応用

本章の一部は以下の論文を基に構成されている

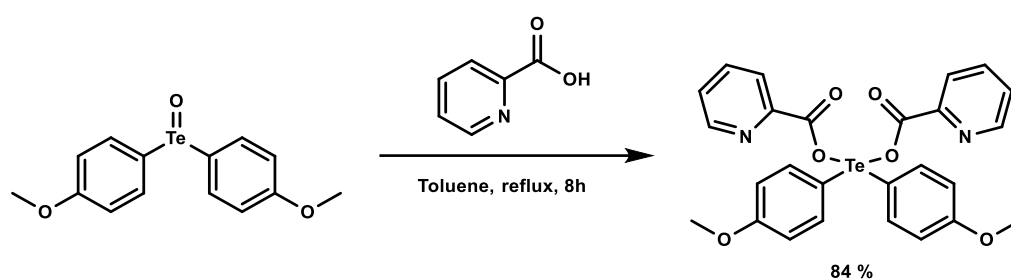
Yuga Shibuya, Anna Toyoda, Shiori Ohmura, Go Higashikawa and Shinichi Koguchi.
One-pot synthesis, structural analysis, and oxidation applications of a series of diaryltellurium dicarboxylates. *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 32837

2-1 背景と目的

本章では、ジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成法と反応への応用について報告する。

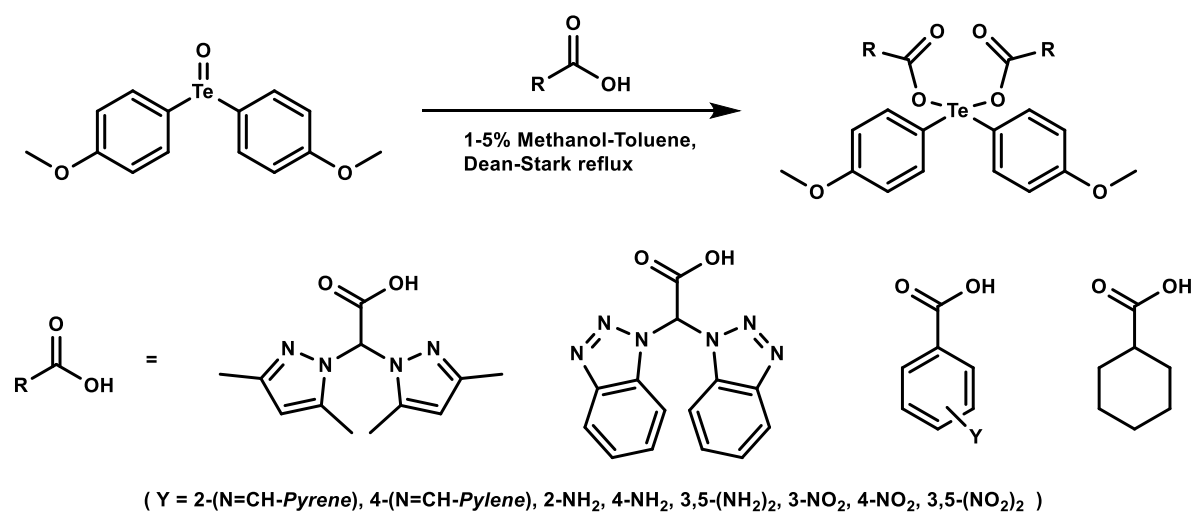
ジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成法はこれまでに数例報告がある。

Chandrasekhar らは還流条件下でテルロキシドとピコリン酸を還流条件下で反応させることにより対応するジアリールテルリウムジカルボキシラートを得る合成法を報告した(Scheme 2-1)^[1]。



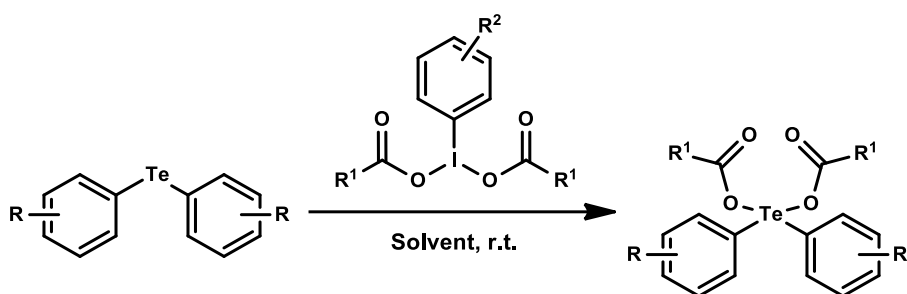
Scheme 2-1 ピコリン酸を用いた合成法^[1]

後に類似した条件で比較的多種のカルボン酸に対し反応が適応できることも報告した(Scheme 2-2)^[2]。



Scheme 2-2 種々のカルボン酸を用いた合成法^[2]

また、Liu らによって報告された超原子価ヨウ素試薬を用いた手法ではジアリールテルリドからワンステップでの合成が可能である(Scheme 2-3)^[3]。



Scheme 2-3 超原子価ヨウ素試薬を用いた合成法^[3]

しかし、いずれもジアリールテルリウムジカルボキシラートの有機反応への利用に関しては言及しておらず、その反応性についてはいまだに知られていない。

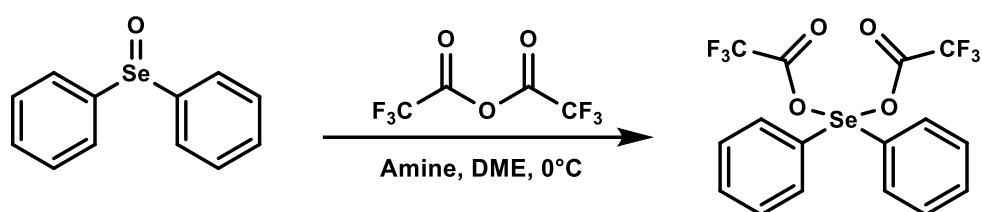
そこで、著者は種々のジアリールテルリウムジカルボキシラートを得るための簡便な合成法の確立、及び合成したジアリールテルリウムジカルボキシラートの有機反応への応用を目指した。

本章 2-2 から、新規合成法の確立、反応条件の最適化、基質一般性の検討、有機反応への応用について順に記載する。

2-2 実験結果

2-2-1 テルロキシドを用いたジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成法

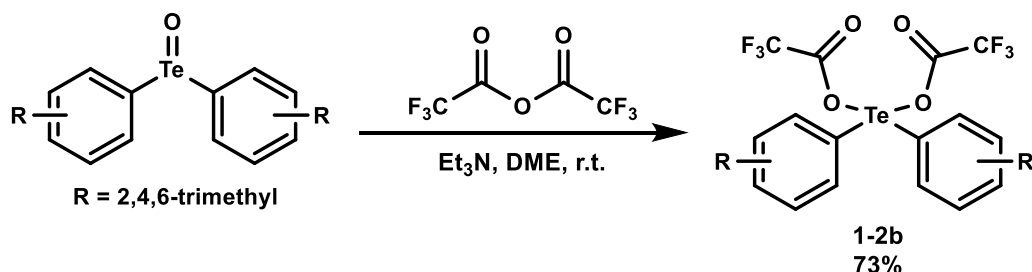
1981年 Marino らはジフェニルセレノキシドに対し Trifluoroacetic Anhydride を反応させることで対応するジアリールセレンウムジカルボキシラートを得た (Scheme 2-4)^[4]。



Scheme 2-4 ジアリールセレンウムジカルボキシラートの合成法^[4]

一方、同族元素を含む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は酸無水物との反応で得られた報告はない。そこで我々は酸無水物を用いた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について検討した。

基質として Dimesityltelluroxide と Trifluoroacetic Anhydride を使い、DME 中、Triethyl amine (Et₃N)存在下、常温で反応させた。NMR にて反応追跡したところ 3 時間で反応が完結し、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 3d が生成されていることが確認された。その後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去、カラムクロマトグラフィーにより目的物を単離することで、目的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(1-2b)を収率 73% で得た(Scheme 2-5)。



Scheme 2-5 無水カルボン酸を用いた合成法

カルボン酸無水物を用いたジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成

結果を受け、カルボン酸を用いた反応においても同様の常温条件でジアリールテルリウムジカルボキシラートが得られると考えた。カルボン酸は入手が容易かつ種類も豊富であることから、多様なジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成が期待できる。そこで、カルボン酸を用いた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についても検討した。

基質として *Dimesityltelluroxide* を用い、カルボン酸としては *Acetic acid*、*Trifluoroacetic acid* をそれぞれ反応させた。CHCl₃ 中、常温条件下でそれぞれの基質を加え攪拌した。NMR にて反応追跡を行ったところ、30 分で反応が完結していることが確認された。反応終了後、系内には過剰分のカルボン酸、目的物、溶媒の三種のみが存在し、*Acetic acid* (AcOH) 及び *Trifluoroacetic acid* (TFA) が比較的沸点が低いことから、溶媒とともに減圧留去することで簡便に目的物の単離が可能であった。結果を以下に示す (Table 2-1)。

Table 2-1 穏和な条件下でのジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成

R = 2,4,6-trimethyl

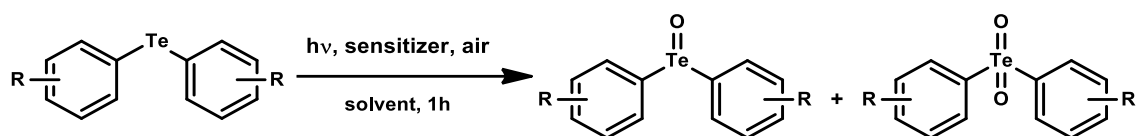
| Entry | Carboxylic acid | Prpduct | Yield (%) ^a |
|-------|-----------------|---------|------------------------|
| 1 | | | 98 |
| 2 | | | quant. |

^a Isolated yield.

それぞれの反応において、対応する目的化合物を高収率で得た。酸無水物を用いた合成法と比較すると、Et₃N を必要とせず、カラムクロマトグラフィーといった煩雑な精製操作が必要ないといった点で優れた反応である。

2-2-2 光酸化を利用したジアリールテルリウムジカルボキシラートのワンポット合成

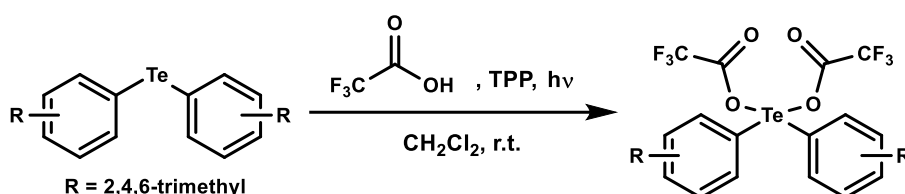
当研究室では以前、光増感剤によって空気中の酸素とジアリールテルリドを反応させる手法を報告した(Scheme 2-6) [5]。



Scheme 2-6 ジアリールテルリドの光酸化反応^[5]

この反応は、酸素原子の供給源が空気中の酸素であり、過酸化物を必要としない温和な条件下で進行するという利点がある。

この光酸化を組み合わせることで、ジアリールテルリドから温和な条件下で簡便かつ安全に目的物が得られると考え、以下の条件で反応を試みた(Scheme 2-7)。



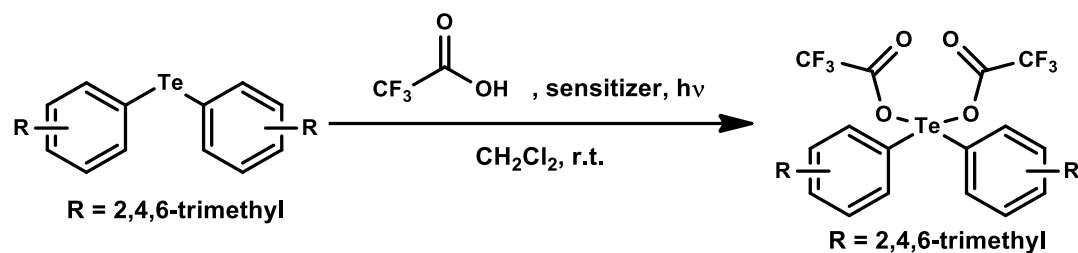
Scheme 2-7 光酸化を利用したワンポット合成

結果として、収率 85% で目的物を得た。そこで本反応を改良すべく、さらなる条件検討を行った。

光増感剤を用いたジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成反応における反応条件の最適化を行った。モデル基質として Dimesityltelluride および Trifluoroacetic acid を使い、本反応の光増感剤について検討を行った。

溶媒として CH_2Cl_2 を使い、基質である Dimesityltelluride、Trifluoroacetic acid (TFA)、触媒量の光増感剤を溶解させ、白色 LED による光照射下、常温で攪拌した。TLC によって基質の消費を確認した後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去した。その後ヘキサンを用いた再結晶操作によって目的物を精製した。結果を以下に示す(Table 2-2)。

Table 2-2 反応条件の最適化



| Entry | Sensitizer ^a | Time (h) | Conditions | NMR Yield (%) |
|-------|---------------------------------------|----------|----------------|---------------|
| 1 | Fullerene-C ₆₀ (1 mol %) | 1.5 | air | 97 |
| 2 | Fullerene-C ₆₀ (0.1 mol %) | 1.5 | air | 50 |
| 3 | TPP (1 mol %) | 1.5 | air | 97 |
| 4 | TPP (0.1 mol %) | 1.5 | air | 100 |
| 5 | TPP (0.01 mol %) | 3 | air | 100 |
| 6 | TPP (0.01 mol %) | 3 | N ₂ | 33 |
| 7 | TPP (0.01 mol %) | 3 | dark, air | 6 |
| 8 | RB (1 mol %) | 1.5 | air | n.r. |
| 9 | MB (1 mol %) | 1.5 | air | 19 |
| 10 | EosinY (1 mol %) | 1.5 | air | 3 |
| 11 | none | 1.5 | air | n.r. |

Conditions: dimesityltelluride (0.1 mmol), TFA (0.22 mmol), sensitizer, and CH₂Cl₂ (10 mL) under aerobic conditions at room temperature.

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

Fullerene-C₆₀ または Tetraphenyl porphyrin (TPP) を用いた条件では、目的物を高収率で得た (Entry 1, 3)。特に TPP を光増感剤として用いた条件では、ごく少量かつ比較的短時間で収率良く目的物を得た。(Entry 5)。また、従来の光酸化反応においては光増感剤の除去のためにカラムクロマトグラフィーによる精製操作を必要とするが、本反応は再結晶操作で TPP の除去が可能であり煩雑な精製操作を必要としない優れた反応系である。

一方で Methylene blue (MB)、EosinY を用いた条件では目的物の収率は低く (Entry 6, 7)、Rose Bengal (RB) を用いた条件では目的物は得られなかった (Entry 8)。これは、CH₂Cl₂ に対する各光増感剤の溶解度が影響している。MB、EosinY、RB は塩化合物であり低極性溶媒には溶けにくい。特に RB は CH₂Cl₂ に不溶で

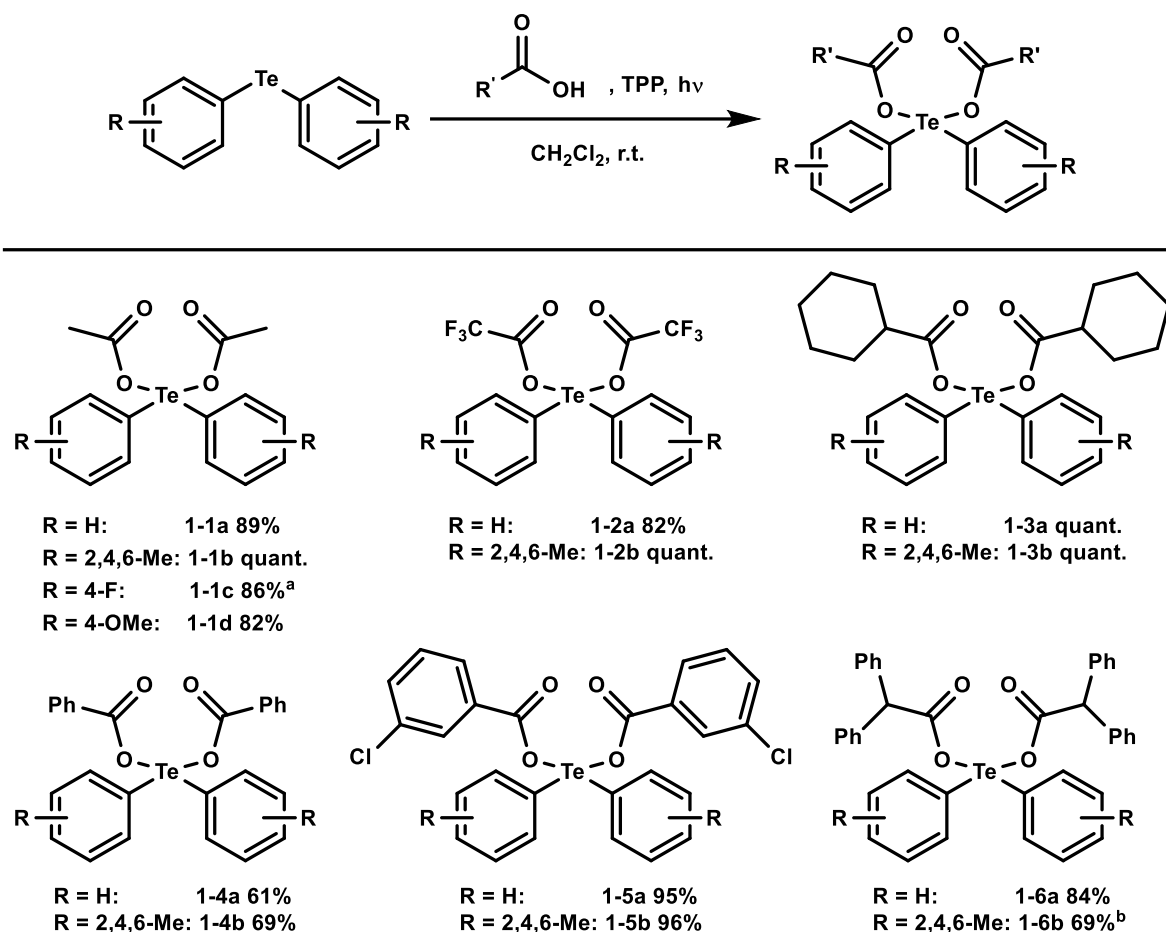
あり、そのため光増感剤として機能しなかった。

さらに、比較として遮光条件下、窒素雰囲気下、光増感剤非存在下で反応を行ったが、目的生成物は低収率もしくは未反応であった(Entry 6, 7, 11)。

以上の結果から、本反応の最適化条件は Table 2-2 Entry 5 であることが明らかとなった。

最適化した反応条件を用いて本反応の基質一般性の検討を行った。結果を以下に示す(Fig. 2-1)。

結果として種々のジアリールテルリウムジカルボキシラートを簡便かつ高収率で得た。1-1c は常温条件では目的物の収率は中程度であったが、反応温度を 0°C に変更することで収率の向上が確認された。



Conditions : diaryltelluride (0.1 mmol), carboxylic acid (0.22 mmol), TPP (0.01 mol%) and CH₂Cl₂ (10 mL) under aerobic conditions at room temperature.

^a Run at 0 °C. ^b 0.25 mmol of carboxylic acid was used.

Fig. 2-1 基質一般性の検討

2-2-3 単結晶 X 線構造解析による構造決定

得られたジアリールテルリウムジカルボキシラートの単結晶 X 線構造解析による構造決定を試みた。そのうち、1-1a、1-1b、1-1c、1-1d、1-2a、1-2b、1-6a においては Hexane : CHCl₃ 混合溶媒中で単結晶化に成功し、単結晶 X 線構造解析による構造決定が成された。

ジアリールテルリウムジカルボキシレート 1-1a の構造を Fig. 2-2 に示す。二つの Te-O 結合の結合距離はそれぞれ 2.164(3) Å であり、O-Te-O 結合の結合角は 166.98(14)° であった。Te-O 結合はジフェニルテルロキシド (Te-O 結合 : 1.871 Å) に比べて長いだけでなく^[6]、テルロニウム塩 [8-Me₂NC₁₀H₆Te(OH)](O₃SCF₃) における水酸基-テルル間の結合距離 (Te-O 結合 : 1.957(4) Å) よりも長い^[7]。Te-C 結合の結合距離はそれぞれ 2.124(5) Å であった。また、C-Te-C 結合の結合角は 93.62(18)° であり、アリール基の位置に片寄りがあることからエクアトリアル位にローンペアが存在することが推察される。C-Te-O 結合の結合角はそれぞれ、84.11(16)°、86.99(16)° であった。さらに、カルボン酸の酸素原子は弱い Te⋯O 相互作用を持ち、その距離はそれぞれ 2.960(3) Å であった。これは Te と O のファンデルワールス半径の和 (3.60 Å) より小さく、共有結合半径の和 (2.03 Å) よりも大きい。

結晶内では 2 分子が向き合うように位置しており、溶媒は存在しない (Fig. 2-3)。この構造は本実験で得られた結晶のうち、1-1c、1-2a、1-6a に共通する構造である。カルボン酸の酸素原子ともう一方のテルル原子間の距離は 3.060 Å であり、弱い Te⋯O 相互作用が存在する。

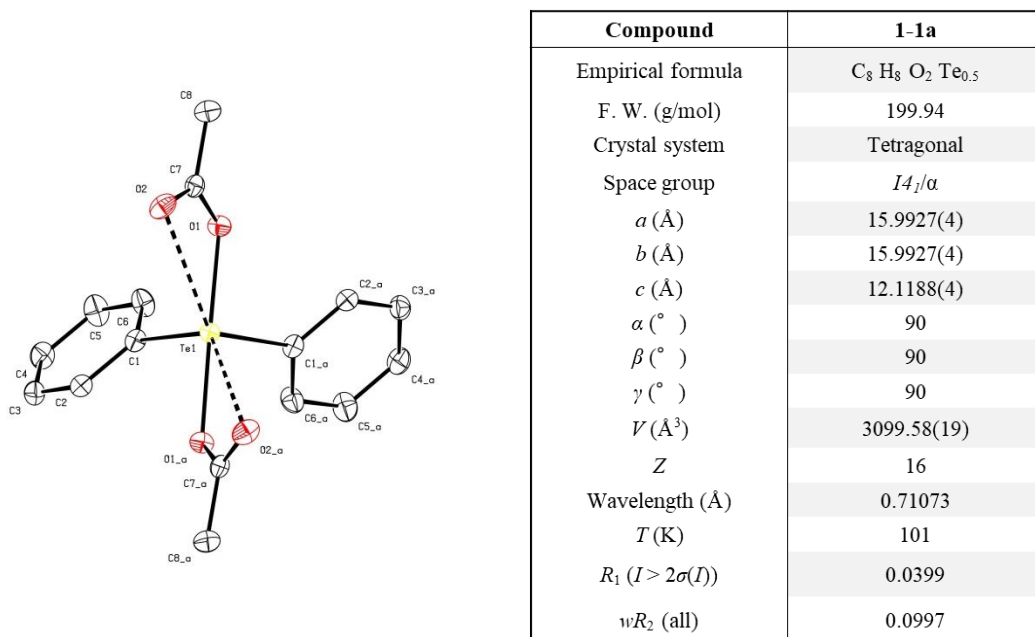


Fig. 2-2 ジアリアルテルリウムジカルボキシラート 1-1a の構造

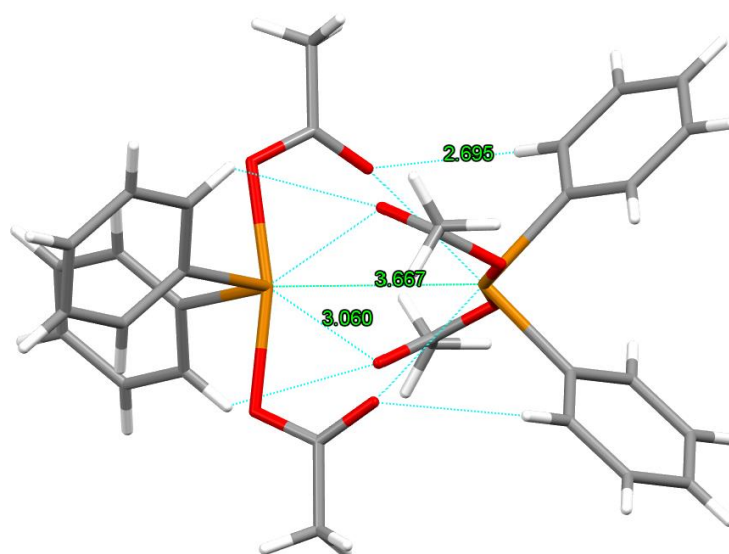
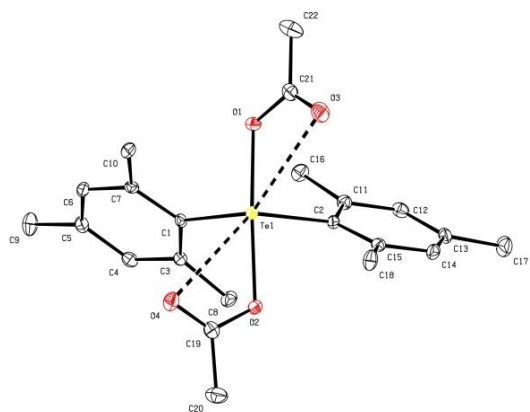


Fig. 2-3 ジアリアルテルリウムジカルボキシラート 1-1a の分子間相互作用

ジアリアルテルリウムジカルボキシラート 1-1b の構造を Fig. 2-4 に示す。二つの Te-O 結合の結合距離はそれぞれ 2.1388(14) Å、2.1565(14) Å であり、O-Te-O 結合の結合角は 164.43(6)° であった。一方、Te-C 結合の結合距離はそれぞれ 2.133(2) Å、2.1368(19) Å であった。また C-Te-C 結合の結合角は 111.17(8)° であ

り、C-Te-O 結合の結合角はそれぞれ $83.69(6)^\circ$ 、 $84.15(7)^\circ$ 、 $86.46(7)^\circ$ 、 $88.19(7)^\circ$ であった。また、二つの Te \cdots O 結合の結合距離はそれぞれ $2.9561(17)\text{\AA}$ 、 $2.9951(15)\text{\AA}$ であった。

1-1a とは異なり Mes 基のパラ位に存在する Me の立体的な影響か、2 分子で噛み合うように位置できず、横並びに位置していることがわかる。分子間にはカルボン酸の酸素原子と Mes 基上の水素原子による弱い CH \cdots O 相互作用が存在し、これによって分子が保持されていると推測される。



| Compound | 1-1b |
|----------------------------|---|
| Empirical formula | C ₂₂ H ₂₈ O ₄ Te |
| F. W. (g/mol) | 484.04 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | $P\bar{1}$ |
| a (Å) | 9.5423(3) |
| b (Å) | 11.0370(3) |
| c (Å) | 11.4973(3) |
| α (°) | 115.288(3) |
| β (°) | 104.367(3) |
| γ (°) | 91.682(2) |
| V (Å ³) | 1047.86 |
| Z | 2 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| T (K) | 108 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0232 |
| wR_2 (all) | 0.0455 |

Fig. 2-4 ジアリールテルリウムジカルボキシラート 1-1b の構造

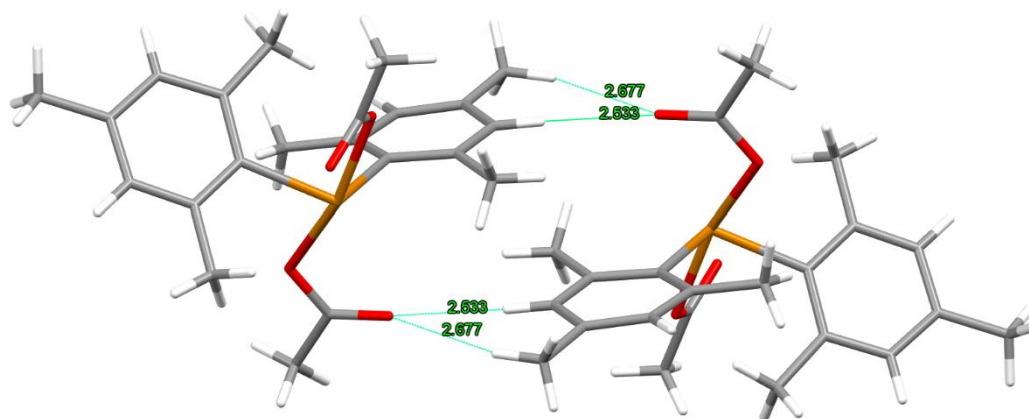
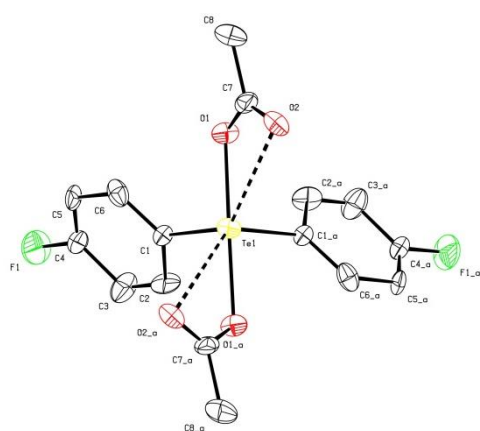


Fig. 2-5 ジアリールテルリウムジカルボキシラート 1-1b の分子間相互作用

ジアリールテルリウムジカルボキシラート 1-1c の構造を Fig. 2-6 に示す。分子内、分子間構造は基本的に 1-1a と共通している。二つの Te-O 結合の結合距離はそれぞれ 2.152(7) Å であり、O-Te-O 結合の結合角は 168.0(3)° であった。一方、Te-C 結合の結合距離はそれぞれ 2.098(10) Å であった。また、C-Te-C 結合の結合角は 95.7(4)° であり、C-Te-O 結合の結合角はそれぞれ 83.8(3)°、83.8(3)°、88.2(3)°、88.2(3)° であった。また、二つの Te⋯O 相互作用の距離はそれぞれ 2.922(7) Å であった。

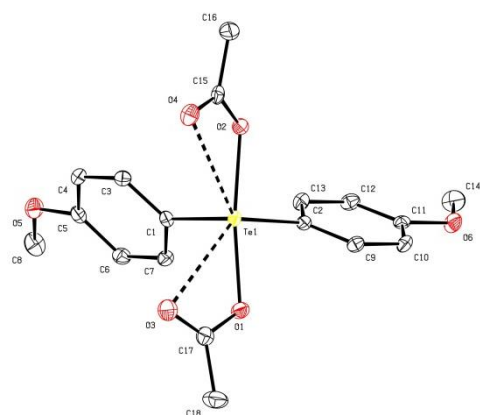


| Compound | 1-1c |
|---|--|
| Empirical formula | C ₈ H ₇ F O ₂ Te _{0.5} |
| F. W. (g/mol) | 217.94 |
| Crystal system | Tetragonal |
| Space group | <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> |
| <i>a</i> (Å) | 16.7448(2) |
| <i>b</i> (Å) | 16.7448(2) |
| <i>c</i> (Å) | 11.7851(3) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3304.4(1) |
| <i>Z</i> | 16 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| <i>T</i> (K) | 114 |
| <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0186 |
| <i>wR</i> ₂ (all) | 0.0414 |

Fig. 2-6 ジアリーールテルリウムジカルボキシラート 1-1c の構造

次にジアリールテルリウムジカルボキシラート 1-1d の構造を Fig. 2-7 に示す。二つの Te-O 結合の結合距離はそれぞれ 2.143(2) Å、2.177(2) Å であり、O-Te-O 結合の結合角は 164.11(8)° であった。一方、Te-C 結合の結合距離はそれぞれ 2.093(3) Å、2.095(3) Å であった。また、C-Te-C 結合の結合角は 99.44(11)° であり、C-Te-O 結合の結合角はそれぞれ 82.14(9)°、83.29(9)°、86.14(9)°、90.00(9)° であった。また、二つの Te⋯O 相互作用の距離はそれぞれ 2.942(2) Å、3.012(2) Å であった。

1-1d はテルル原子と 4 つのカルボン酸酸素がほぼ同一平面上に存在しており、結晶内においてはこの平面が水平に重なるようにして位置している。この構造は An 基を有する類似したテルロキサン(An₂Te(OCOPy)₂)と同様の構造を示した^[1]。カルボン酸の酸素原子ともう一方のテルル原子間の距離は 3.354 Å であり、弱い Te⋯O 相互作用が存在する。



| Compound | 1-1d |
|--|---|
| Empirical formula | C ₁₈ H ₂₀ O ₆ Te |
| F. W. (g/mol) | 459.94 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> (Å) | 9.4353(3) |
| <i>b</i> (Å) | 11.8064(4) |
| <i>c</i> (Å) | 16.9075(5) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 101.416(3) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1846.18(10) |
| <i>Z</i> | 4 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| <i>T</i> (K) | 114 |
| <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0286 |
| <i>wR</i> ₂ (all) | 0.0668 |

Fig. 2-7 ジアリアルテルリウムジカルボキシラート 1-1d の構造

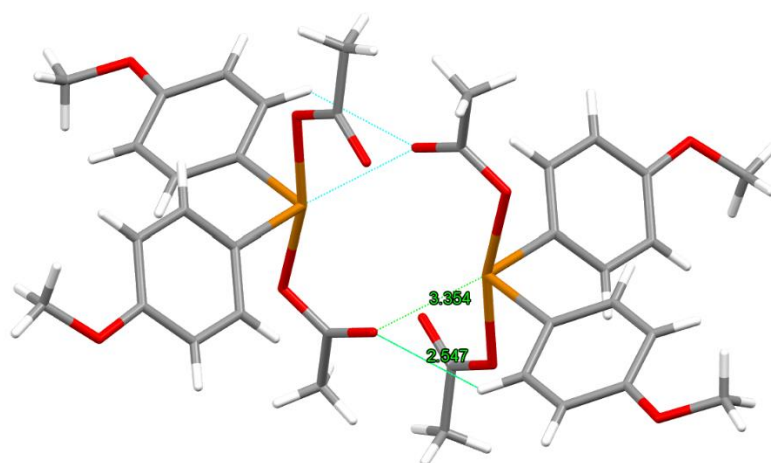
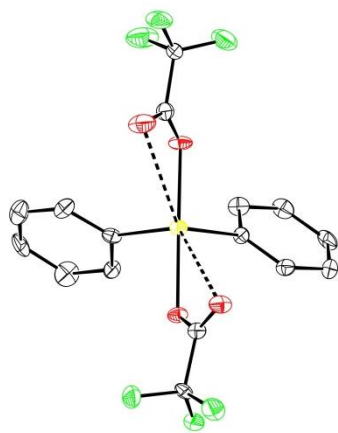


Fig. 2-8 ジアリアルテルリウムジカルボキシラート 1-1d の分子間相互作用

ジアリアルテルリウムジカルボキシラート 1-2a の構造を Fig. 2-9 に示す。分子内、分子間構造は基本的に 1-1a と共通している。二つの Te-O 結合の結合距離はそれぞれ 2.168(8) Å、2.173(8) Å であり、O-Te-O 結合の結合角は 169.0(3)° であった。一方、Te-C 結合の結合距離はそれぞれ 2.080(9) Å、2.106(9) Å であった。また、C-Te-C 結合の結合角は 99.9(4)° であり、C-Te-O 結合の結合角はそれぞれ 84.0(3)°、86.6(3)°、87.3(3)°、88.1(3)° であった。また、二つの Te⋯O 相互作用の距離はそれぞれ 3.059(8) Å、3.076(8) Å であった。

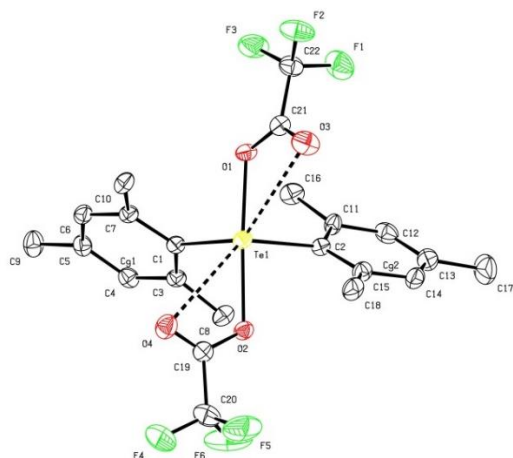


| Compound | 1-2a |
|---|---|
| Empirical formula | C ₆₄ H ₄₀ F ₂₄ O ₁₆ Te ₄ |
| F. W. (g/mol) | 2031.36 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | <i>Pc</i> |
| <i>a</i> (Å) | 19.5971(8) |
| <i>b</i> (Å) | 10.3078(2) |
| <i>c</i> (Å) | 19.7804(8) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 117.086(5) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3557.5(3) |
| <i>Z</i> | 2 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| <i>T</i> (K) | 108 |
| <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0333 |
| <i>wR</i> ₂ (all) | 0.1201 |

Fig. 2-9 ジアリアルテルリウムジカルボキシレート 1-2a の構造

次にジアリアルテルリウムジカルボキシレート 1-2b の構造を Fig. 2-10 に示す。二つの Te-O 結合の結合距離はそれぞれ 2.154(2) Å、2.174(2) Å であり、O-Te-O 結合の結合角は 165.90(10)° であった。一方、Te-C 結合の結合距離はそれぞれ 2.125(3) Å、2.126(3) Å であった。また、C-Te-C 結合の結合角は 111.35(14)° であり、C-Te-O 結合の結合角はそれぞれ 84.72(10)°、86.21(10)°、86.23(10)°、87.05(10)° であった。また、二つの Te...O 相互作用の距離はそれぞれ 3.030(3) Å、3.031(3) Å であった。

同じアリアル基である Mes 基を有する 1-1b と同様に立体的な影響か、2 分子で噛み合うように位置できず、横並びに位置していることがわかる。分子間にはカルボン酸の酸素原子と Mes 基上の水素原子による弱い CH...O 相互作用のほか Te...F (3.434 Å) の相互作用も確認された。



| Compound | 1-2b |
|--|--|
| Empirical formula | C ₂₂ H ₂₈ F ₆ O ₄ Te |
| F. W. (g/mol) | 591.99 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | $P\bar{1}$ |
| <i>a</i> (Å) | 9.6945(6) |
| <i>b</i> (Å) | 11.7224(7) |
| <i>c</i> (Å) | 11.8645(7) |
| α (°) | 116.648(6) |
| β (°) | 106.361(5) |
| γ (°) | 90.992(5) |
| <i>V</i> (Å ³) | 1139.96(13) |
| <i>Z</i> | 2 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| <i>T</i> (K) | 108 |
| <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0386 |
| <i>wR</i> ₂ (all) | 0.0909 |

Fig. 2-10 ジアリールテルリウムジカルボキシラート 1-2b の構造

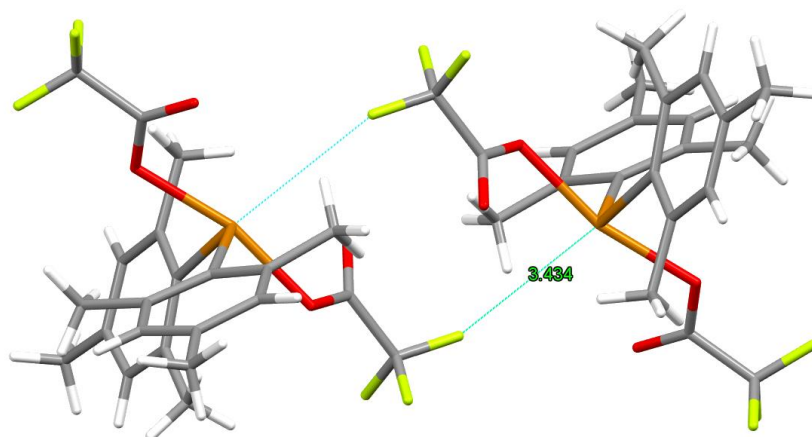
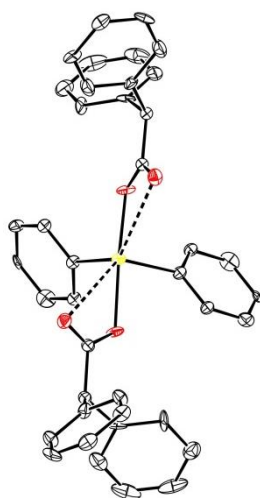


Fig. 2-11 ジアリールテルリウムジカルボキシラート 1-1b の分子間相互作用

ジアリールテルリウムジカルボキシラート 1-6a の構造を Fig. 2-12 に示す。分子内、分子間構造は基本的に 1-1a と共通している。二つの Te-O 結合の結合距離はそれぞれ 2.158(6) Å であり、O-Te-O 結合の結合角は 163.5(3)° であった。一方、Te-C 結合の結合距離はそれぞれ 2.097(6) Å であった。また、C-Te-C 結合の結合角は 100.2(2)° であり、C-Te-O 結合の結合角はそれぞれ 82.2(2)°、82.2(2)°、87.2(2)°、87.2(2)° であった。また、二つの Te⋯O 相互作用の距離はそれぞれ 2.972(7) Å であった。



| Compound | 1-6b |
|--|---|
| Empirical formula | C ₄₀ H ₃₂ O ₄ Te |
| F. W. (g/mol) | 704.25 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | C 2 |
| <i>a</i> (Å) | 28.4494(4) |
| <i>b</i> (Å) | 11.2159(2) |
| <i>c</i> (Å) | 20.2540(3) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 103.1360(10) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 6293.65(17) |
| <i>Z</i> | 8 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| <i>T</i> (K) | 103 |
| <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0264 |
| <i>wR</i> ₂ (all) | 0.0560 |

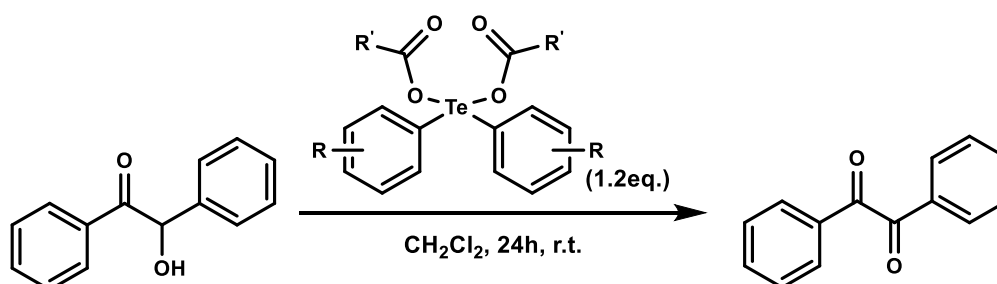
Fig. 2-12 ジアールテルリウムジカルボキシレート 1-6a の構造

2-2-4 アシロイン誘導体の酸化反応における酸化剤としての応用

有機反応への応用として、アシロイン誘導体の酸化反応を試みた。

CH₂Cl₂ 中、常温でベンゾインとジアリールテルリウムジカルボキシラートを 24 時間攪拌し、反応させた。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーによって目的物を単離した。結果を Table 2-4 に示す。

Table 2-4 ベンゾインの酸化反応



| Entry | Te Reagent | Yield ^a (%) |
|-------|----------------------|------------------------|
| 1 | 1-1a | 19 |
| 2 | 1-1b | 9 |
| 3 | 1-1c | 21 |
| 4 | 1-1d | 8 |
| 5 | 1-2a | 97 |
| 6 | 1-2b | 99 |
| 7 | Mes ₂ TeO | 28 ^b |

Conditions: benzoin (0.25 mmol), diaryltellurium dicarboxylates (0.3 mmol) and CH₂Cl₂ (3 mL) under aerobic conditions at room temperature for 24h.

^a Isolated yield. ^b Determined by ¹H NMR.

ジアリールテルリウムジカルボキシラート 1-2a または 1-2b を用いた条件では、目的物を高収率で得た(Entry 5, 6)。一方、アセトキシ基を有するジアリールテルリウムジカルボキシラート 1-1a~1-1d を用いた条件では低収率であった(Entry 1-4)。

このことから、本反応はジアリールテルリウムジカルボキシラートの有するカルボキシ基の違いによって反応性に大きく差が出ることが明らかとなった。トリフルオロアセトキシ基はアセトキシ基と比較して電気陰性度が大きく、分極によって Te-O 結合はより不安定化する。これによりアピカル位の開裂に伴う

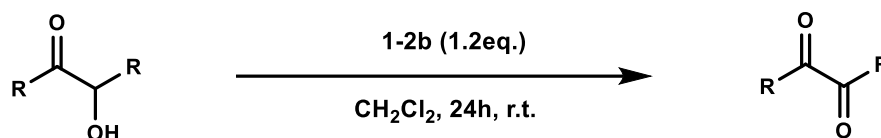
酸化反応が良好に促されたと推測される。

また比較としてテルロキシドについても同様の条件で反応を行ったが、こちらも低収率であった(Entry 7)。

以上の結果から、トリフルオロアセトキシ基を有するジアリールテルリウムジカルボキシラートの反応性が高く、また本反応においてはテルロキシドよりも優れた酸化力を有することも明らかとなった。

本反応の基質一般性の検討においては最も収率が良好であったジアリールテルリウムジカルボキシレート 1-2b を用いて行った。結果を Table 2-5 に示す。

Table 2-5 基質一般性の検討



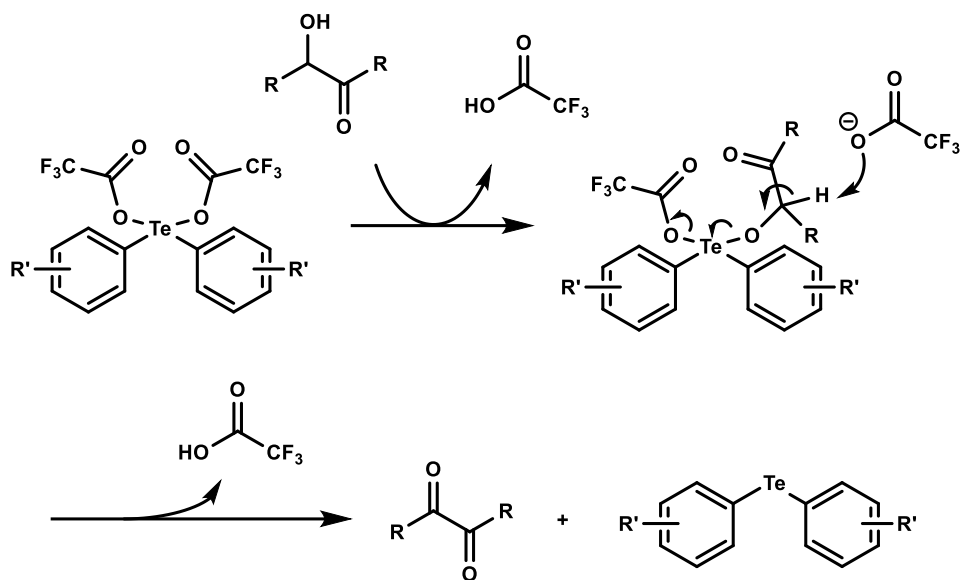
| Entry | R | Yield ^a (%) |
|-------|-----------------|------------------------|
| 1 | Phenyl | 97 |
| 2 | <i>n</i> -Butyl | 96 |
| 3 | 4-Methoxyphenyl | quant. |
| 4 | 4-Methylphenyl | 91 |
| 5 | 2-Furan | 98 |

Conditions: benzoin (0.25 mmol), diaryltellurium dicarboxylates (0.3 mmol) and CH_2Cl_2 (3 mL) under aerobic conditions at room temperature for 24h.

^a Isolated yield.

結果として、いずれの基質に対しても対応する目的物を高収率で得た。これにより、比較的幅広い基質に対しても適応可能であることが明らかとなった。

また、本反応は次に示すような反応機構によって進行していると推定される (Scheme 2-8)。



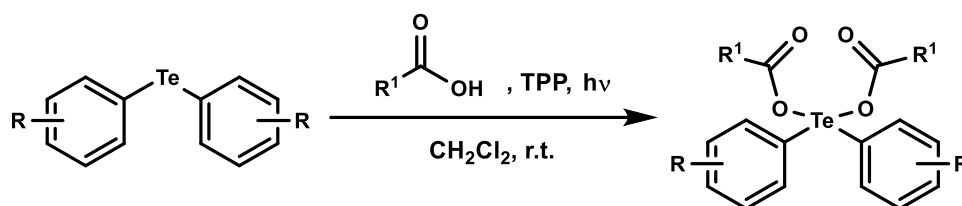
Scheme 2-8 アシロイン誘導体の酸化反応における反応機構

テルル上でアシロイン誘導体と Trifluoroacetic acid が配位子交換することで複合体を形成する。その後、 α 位の脱プロトン化反応を経由して酸化反応が進行し、目的のケトンが生じたと推測される。

従来法の多くは高温条件であることや、過酸化物が必要となるが^[8]、本酸化反応はジアーリールテルリウムジカルボキシラートを利用することにより、温和な条件下で反応が進行し、酸または塩基の使用を必要としないという点で優れた反応である。

2-3 小括

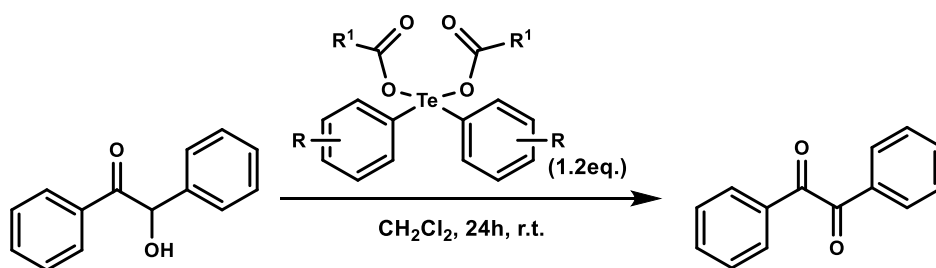
本章では、種々のジアリールテルリウムジカルボキシラートを得るための簡便な合成法の確立、及び合成したジアリールテルリウムジカルボキシラートの有機反応への応用を目指した。その結果、光酸化を組み合わせることにより、温和な条件かつ簡便にジアリールテルリウムジカルボキシラートを合成することに成功した(Scheme 2-9)。



Scheme 2-9 光酸化を利用したワンポット合成

本反応は従来法と比較して温和な条件下で反応が進行する有用な反応である。また光増感剤として TPP を用いることにより、結晶化による処理のみの簡便な操作で目的物を単離することが可能である。

また、有機反応への応用を試みたところ、ジアリールテルリウムジカルボキシラートはアシロイン誘導体の酸化反応において有用な酸化剤であることも明らかとなった(Scheme 2-10)。



Scheme 2-10 アシロイン誘導体の酸化反応

第 3 章からは、さらなる有機反応への応用としてエポキシ化反応における触媒としての利用について述べる。

2-4 参考文献

- [1] Vadapalli Chandrasekhar, Arun Kumar, Assembly of diverse structural types of organotellurium compounds in the reactions of (4-MeO-C₆H₄)₂TeO with pyridine carboxylic acids. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 2628-2635.
- [2] Vadapalli Chandrasekhar, Arun Kumar, Mrituanjay D. Pandey, Ramesh K. Metre, Telluroxane-supported coordination ligands: Synthetic and structural aspects. *Polyhedron*, **2013**, *52*, 1362-1368.
- [3] Zu-Dong Liu, Zhen-Chu Chen. Hypervalent iodine in synthesis: 13: Action of phenyliodine(III) dicarboxylates on diaryltellurides: A facile and general method for the preparation of diaryltellurium dicarboxylates. *Heteroatom Chemistry*, **1992**, *3*, 559-561.
- [4] Joseph P. Marino and Robert D. Larsen Jr. Diphenylselenium bistrifluoroacetate: a new reagent for biomimetic oxidations of amines and amino acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4642-4643.
- [5] Makoto Oba, Yasunori Okada, Masaki Endo, Kazuhito Tanaka, Kozaburo Nishiyama, Shigeru Shimada, and Wataru Ando, Formation of Diaryl Telluroxides and Tellurones by Photosensitized Oxygenation of Diaryl Tellurides. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10680-10686.
- [6] N.W. Alcock, W.D. Harrison, Secondary bonding. Part 8. The crystal and molecular structure of diphenyl telluroxide. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 709-712.
- [7] Jens Beckmann, Jens Bolsinger, Andrew Duthie and Pamela Finke, New Series of Intramolecularly Coordinated Diaryltellurium Compounds. Rational Synthesis of the Diarylhydroxytelluronium Triflate [(8-Me₂NC₁₀H₆)₂Te(OH)](O₃SCF₃). *Organometallics*, **2012**, *31*, 238-245.
- [8] (a) Iranpoor Nasser, Firouzabadi Habib and Zolfigol Mohammad Ali, Dinitrogen Tetraoxide Complexes of Iron(III) and Copper(II) as Efficient and Mild Reagents for Oxidation of Hydroxy Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 905-908.
- (b) Steven A. Tymonko, Bryce A. Nattier and Ram S. Mohan, Oxidation of benzoin to benzils using bismuth(III) nitrate-copper(II) acetate. *Tetrahedron*, **1999**, *40*, 7657-7659.

(c) Ibanphylla Syiemlieh, Mrityunjaya Asthana, Sharad K. Asthana, Sunshine D. Kurbah, Angira Koch and Ram A. Lal, Water soluble new bimetallic catalyst $[\text{CuZn}(\text{bz})_3(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$ in hydrogen peroxide mediated oxidation of alcohols to aldehydes/ketones and C-N functional groups. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 878, 48-59.

(d) Shinichi Koguchi, Aya Mihoya and Minato Mimura, Alcohol oxidation via recyclable hydrophobic ionic liquid-supported IBX. *Tetrahedron*, **2016**, 72, 7633-7637.

第3章

ジアリールテルリウムジカルボキシラートを利用した エポキシ化反応

本章の一部は以下の論文を基に構成されている

Yuga Shibuya, Shiori Ohmura, Akane Ito, Makoto Oba and Shinichi Koguchi.
Epoxidation of olefins using diaryltellurium dicarboxylates. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**,
20, 6528-6531.

3-1 背景と目的

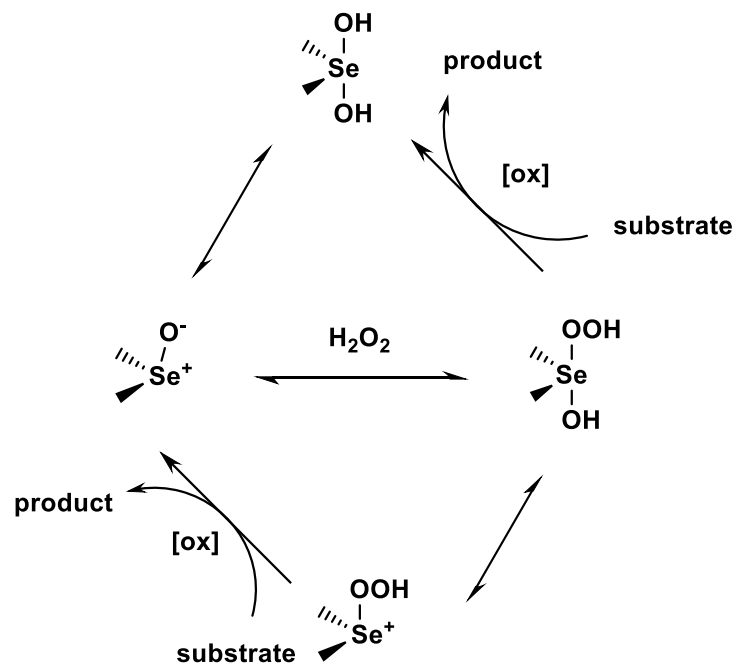
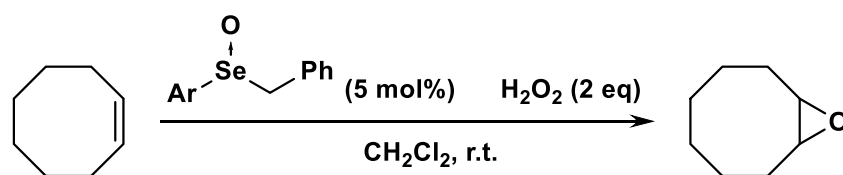
本章では、前章で合成したジアリールテルリウムジカルボキシラートを利用したエポキシ化反応の検討結果を報告する。

オレフィンのエポキシ化は非常に重要な有機反応のひとつである。得られるエポキシドは香水、エポキシ樹脂、可塑剤、医薬品、甘味料などの基礎材料として利用され^[1]、我々の生活には欠かせない物質である。

エポキシドの一般的な合成法としては、*m*-CPBA のような有機過酸化物を酸化剤として用いる手法がある^[2]。過酸化水素は安価で取り扱いが容易であり、環境的な観点からも酸化剤として期待されている^[3]。ただし過酸化水素は有機物の酸化には不向きであることから触媒を必要とする。

オレフィンの酸化反応における触媒は様々なものが報告されているが、最近ではより環境負荷の低い金属フリーな触媒の開発、利用が進められている。

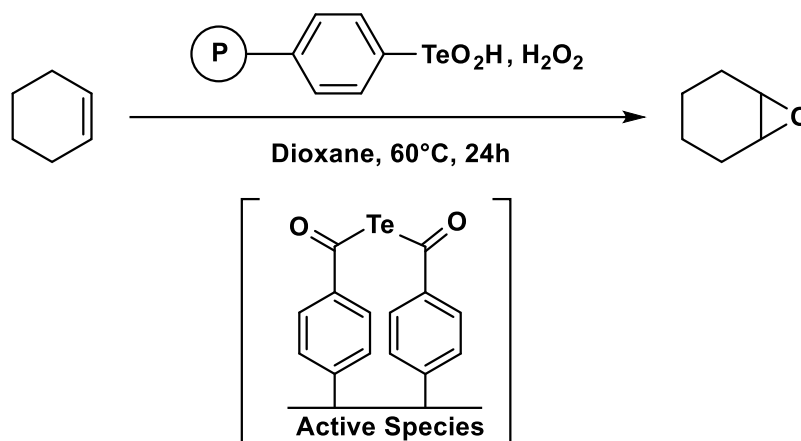
例えば Goodman らは 16 族元素であるセレン化合物を利用したエポキシ化反応を報告した(Scheme 3-1)^[4]。



Scheme 3-1 セレノキシドを触媒としたエポキシ化^[4]

過酸化水素との反応によってセレノキシドが過酸化物となることでエポキシ化反応が進行する。

同族元素であるテルルを分子触媒としたエポキシ化は 1986 年に Brill らによって報告された(Scheme 3-2)^[5]。



Scheme 3-2 テルリン酸を触媒としたエポキシ化^[5]

有機テルル化合物を用いたエポキシ化反応はこの 1 例のみの報告であるが、反応や活性種の詳細については不明な点が多い。

そこで筆者は、ジアリールテルリウムジカルボキシラートを触媒として用いることで、エポキシドの新規合成法を確立するとともに活性種の特定を目指した。

本章 3-2 から、触媒検討、溶媒検討、最適化条件の検討、基質一般性の検討について順に記載する。

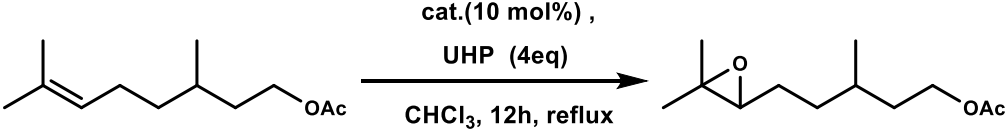
3-2 本エポキシ化の実験結果

3-2-1 触媒検討

まずジアリールテルリウムジカルボキシレートがエポキシ化反応における触媒として機能するか検討した。触媒としてはジアリールテルリウムジカルボキシレートに加え、テルロキシドについても検討を行った。反応条件は以下のとおりである。

オレフィンとして Citronellyl Acetate、過酸化剤として Urea Hydrogen Peroxide(UHP)を、CHCl₃ 溶媒中で各種触媒を加え攪拌した。12 時間還流操作を行った後、ロータリーエバポレーターを用い溶媒を留去した。さらにカラムクロマトグラフィーを用い目的物を単離精製した。その結果を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 触媒の検討



| Entry | Cat. | isolateYield (%) |
|-------|--|------------------|
| 1 | Mes ₂ Te(OAc) ₂ | 98 |
| 2 | Mes ₂ Te(OAc) ₂ (5 mol%) | 27 |
| 3 | Mes ₂ Te(OTFA) ₂ | 33 |
| 4 | Mes ₂ TeO | 20 |
| 5 | Ph ₂ Te(OAc) ₂ | 21 |
| 6 | (p-FPh) ₂ Te(OAc) ₂ | 18 |
| 7 | An ₂ Te(OAc) ₂ | 16 |
| 8 | Tip ₂ Te(OAc) ₂ | 53 |
| 9 | AcOH | 5 |
| 10 | none | trace |

Condition: Citronellyl acetate (1 mmol), cat. (10 mol%) except Entry2, UHP (4 eq), CHCl₃ (2 ml), reflux, 12h.

結果としてジアリールテルリウムジカルボキシレートはエポキシ化反応を良好に進行させることが明らかとなった。特に Mes₂Te(OAc)₂ を触媒として用いた

条件では収率 98%と目的物を最も良好に得た(Entry1)。一方で触媒を半量である 5mol%にすると、目的物の収率は 27%と大幅に低下した(Entry2)。トリフルオロアセトキシ基を有する $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OTFA})_2$ を触媒として用いた場合は、収率 33%と低収率であった(Entry3)。

また、アリール基の比較において、 $\text{Tip}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ を触媒として用いた条件では収率 53%と中程度の収率であったが、そのほかの $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ 、 $(p\text{-FPh})_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{An}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ を触媒として用いた条件では、目的物の収率はそれぞれ 21%、18%、16%といずれも低収率であった(Entry5, 6, 7, 8)。

オルト位に置換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有効な触媒として作用することから、置換基の立体障害が触媒活性に影響を与えていることが示唆された。一方で Tip 基のようなよりかさ高い置換基の場合は大きすぎる立体障害の影響か、反応性が低下することも明らかとなった。

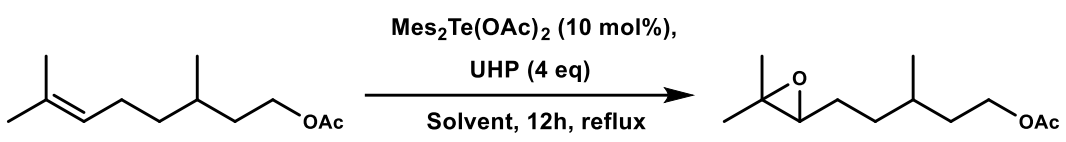
その他の有機テルル化合物として、Mes 基を有するテルロキシド Mes_2TeO 、 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ ほどの活性は認められなかった(Entry4)。

以上の結果から、 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ が触媒として最適であることが明らかとなった。

3-2-2 溶媒検討

触媒検討の結果から、触媒として $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ を用い溶媒の検討を行った。結果を Table 3-2 に示す。

Table 3-2 溶媒検討



| Entry | Solvent | isolateYield (%) |
|-------|--------------------------|------------------|
| 1 | Toluene | 28 |
| 2 | CHCl_3 | 98 |
| 3 | CH_2Cl_2 | 13 |
| 4 | MeOAc | 22 |
| 5 | EtOAc | 75 |
| 6 | THF | 30 |
| 7 | Dioxane | 48 |
| 8 | MeOH | 53 |
| 9 | MeCN | 43 |

Condition: Citronellyl acetate (1 mmol), $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ (10 mol%), UHP (4 eq), Solvent (2 ml), reflux, 12h.

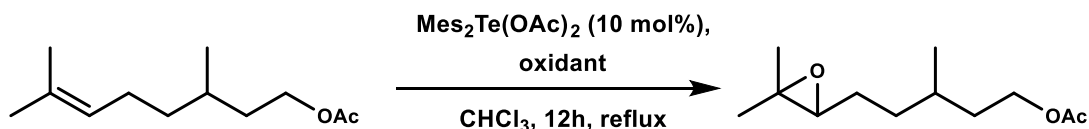
CHCl_3 または EtOAc を溶媒として用いた条件では目的物を高収率で得た (Entry 2, 5)。特に CHCl_3 を溶媒として用いた場合、目的物の収率は 98% と、本検討中で最も収率が高かった。

一方、Dioxane、MeOH、MeCN (Entry 7, 8, 9) を溶媒として用いた条件では目的物の収率が中程度であり、Toluene、MeOAc、THF (Entry 1, 4, 6) の場合は低収率であった。以上の結果から Table 3-2 Entry 2 が最適条件であることが明らかとなった。

3-2-3 反応条件の最適化

反応に用いる過酸化剤、反応時間についても検討を行った。結果を Table 3-3 に示す。

Table 3-3 反応条件の最適化



| Entry | Cat. (mol%) | Oxidant | Time (h) | isolateYield (%) |
|-------|-------------|----------------------------------|----------|------------------|
| 1 | 10 | UHP (4eq) | 12 | 98 |
| 2 | 10 | UHP (4eq) | 6 | 45 |
| 3 | 10 | UHP (2eq) | 12 | 63 |
| 4 | 10 | none | 12 | trace |
| 5 | 10 | 30% H_2O_2 (4eq) | 12 | trace |

UHP を基質に対して 4 当量用いた条件では目的物を高収率で得た(Entry1)。過酸化剤の減量も試みたが、2 当量の UHP を用いた条件では 63%と中程度の収率であった(Entry3)。

過酸化剤として 30%過酸化水素水を用いた条件では、目的のエポキシ化体は確認されなかったが、代わりに、6,7-Dihydroxy-3,7-dimethyloctyl acetate が生成することが確認され、収率 45%で単離された(Entry5)。これは、過酸化水素水の水分子がエポキシ化体と反応することで生じたと推測される。

反応時間の短縮についても検討したが、6 時間で反応を行ったところ、目的物の収率は 45%であった (Entry2)。

以上の結果から Table 3-3 Entry1 が本エポキシ化反応の最適条件であることが明らかとなった。

3-2-4 基質一般性の検討

次に、3-2-3 で決定した最適化条件下で、エポキシ化反応の基質一般性の検討を行った。結果を Table 3-4 に示す。

Citronellyl Acetate を基質として用いた条件では、目的物は収率 98%と、本検討中最も高収率であった(Entry1)。

β -Citronellol を基質として用いた条件では収率 87%(Entry2)、1-Dodecene を用いた条件では収率 88%(Entry2)、2-Methyl-2-heptene を用いた条件では収率 92%(Entry8)と、高収率で目的物を得た。

環状オレフィンについても検討も行った。cyclohexene、cyclooctene、Ethylidenecyclohexane を用いた条件ではいずれも良好な収率で目的物を得た(Entry5-7)。

Styrene、Rose oxide を基質として用いた条件ではそれぞれ 44%、53%と中程度の収率であった(Entry8, 9)。

Carene を用いた条件では、NMR による解析の結果、 α エポキシ化体 10b のみが収率 90%で得られた(Entry10)。本エポキシ化反応においてほとんどの場合面選択性は認められていないが、Carene の場合イソプロピリデンによる立体障害を受けてジアステレオ選択的にエポキシ化が進行したと推察される。

Limonene を基質として用いた条件では、生成物はモノエポキシ化体、ジエポキシ化体の 2 種類であり、収率はそれぞれ 62%、21%であった(Entry11)。リモネンは 2 置換および 3 置換オレフィンが共存する化合物であり、得られたモノエポキシドは 3 置換オレフィンのみがエポキシ化された化合物であることから、本反応条件下では 3 置換オレフィンのエポキシ化が優先的に進行していることが進行していることが明らかになった(Entry12)。

一方、Carvone、Isophorone を基質とした条件では、反応が進行しなかった(Entry12, 13)。この結果より、電子密度が低い共役オレフィンが反応不活性であることから、本反応は、電子不足酸素原子によるオレフィンへの求電子付加であることが示唆された。

Cholesterol を用いた条件では、反応速度の低下が確認されたが、反応時間を 24 時間に延長したところ、収率 92%と高収率で目的物を得た。NMR による解析から反応は立体的に進行し、より立体障害の小さい α 面からの酸化が優先的(α : β =2:1)であることも明らかとなった(Entry14)。

Table 3-4 基質一般性の検討

| Entry | Substrate | Product | Yield ^a (%) |
|-------|-----------|---------|------------------------|
| 1 | | | 98 |
| 2 | | | 87 |
| 3 | | | 88 |
| 4 | | | 92 |
| 5 | | | 86 |
| 6 | | | 80 |
| 7 | | | 95 |
| 8 | | | 44 |
| 9 | | | 53 |

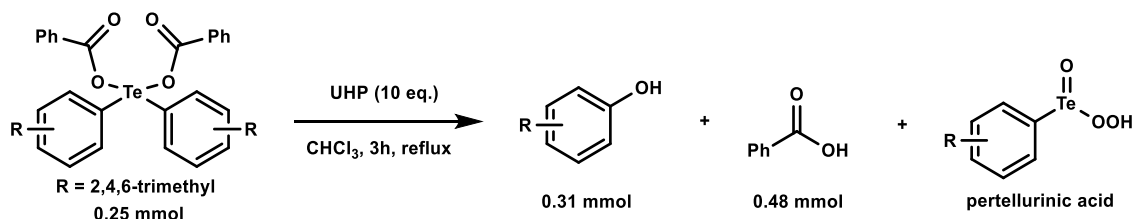
Condition: Substrate (1 mmol), $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ (0.1mmol), UHP (4 mmol), Solvent (2 ml), reflux, 12h. ^aIsolated yield. ^b24h.

| Entry | Substrate | Product | Yield ^a (%) | |
|-------|-----------|---------|---|--------|
| 10 | | | | 90, 0 |
| 11 | | | | 62, 21 |
| 12 | | | | n.r. |
| 13 | | | | n.r. |
| 14 | | | 92 ^b ($\alpha:\beta=2:1$) | |

Condition: Substrate (1 mmol), $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ (0.1mmol), UHP (4 mmol), Solvent (2 ml), reflux, 12h. ^aIsolated yield. ^b24h.

3-2-5 本エポキシ化における活性種の推定と反応機構

ジアリールテルリウムジカルボキシラートを用いたエポキシ化反応について詳細に検討するために、ジアリールテルリウムジカルボキシラートに UHP のみを反応させた(Scheme 3-3)。



Scheme 3-3 UHP との反応

反応条件は CHCl₃ 溶媒中、0.25 mmol のジアリールテルリウムジカルボキシラートに対し 10 当量の UHP を加え 3 時間還流操作を行った。その結果、フェノール誘導体 0.31 mmol とカルボン酸 0.48 mmol が単離精製された。さらに、反応終了後の反応混合物を MALDI-ToF-MS で測定したところ、テルリン酸の過酸化物と考えられる質量数 296 のピークを確認した。(Fig. 3-1)

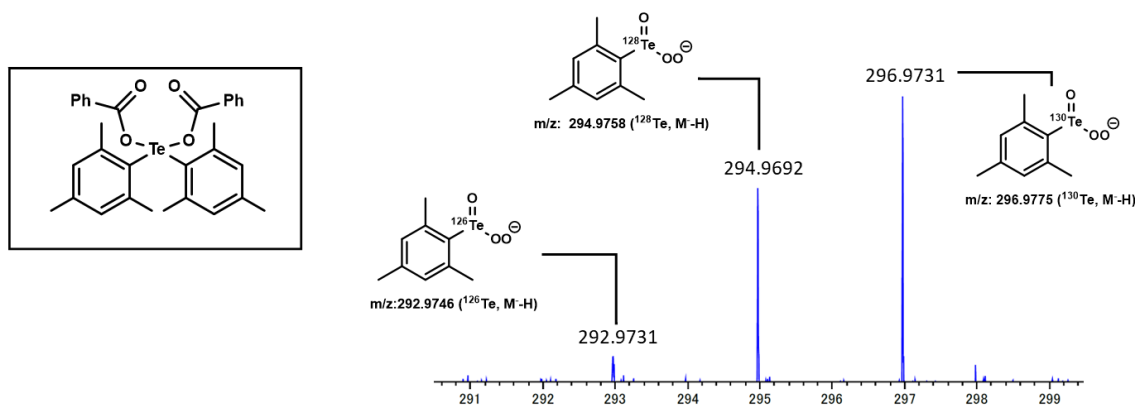


Fig. 3-1 MS 測定結果

このことから本反応の活性種はテルリン酸の過酸化物であり、次のような反応を経て生じることが示唆された(Fig. 3-2)。

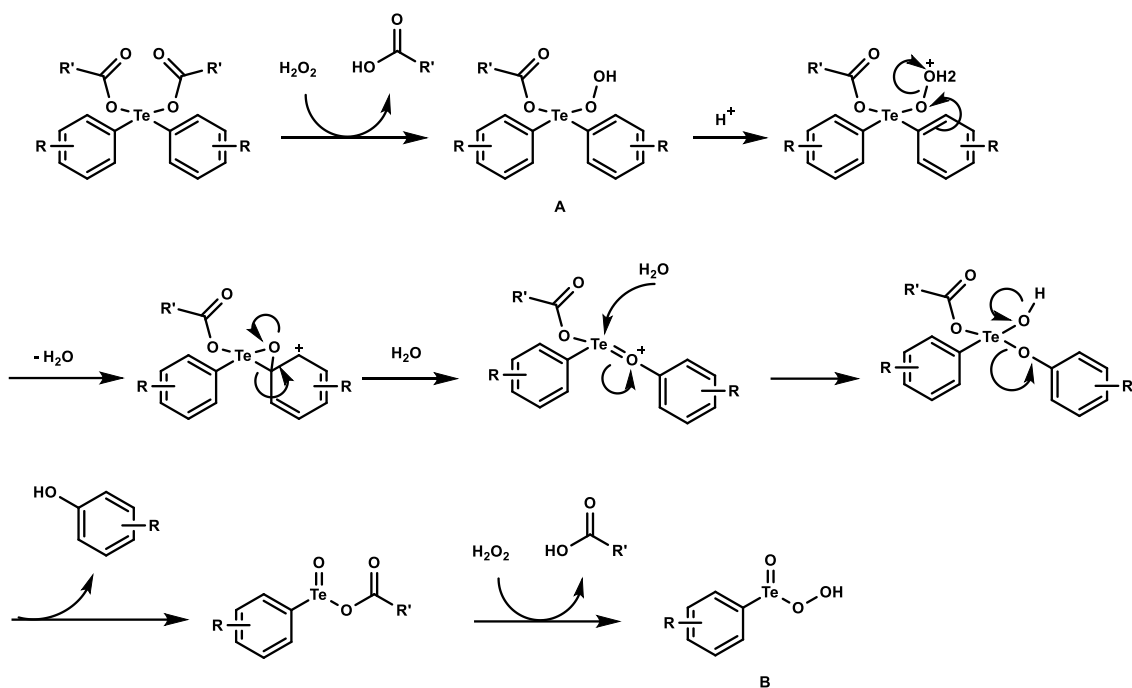


Fig. 3-2 活性種の生成過程

まずジアリールテルリウムジカルボキシレートは過酸化水素と反応することで有機テルル過酸化物 A を生じる。有機テルル過酸化物 A はクメン法に類似した分子内転位が起こることによってフェノール誘導体、テルリン酸混合酸無水物が生成する。その後テルリン酸混合酸無水物はもう 1 分子の過酸化物が反応することによって本反応の活性種である有機テルル過酸化物 B が生じると推定される。

ジアリールテルリウムジカルボキシレートを出発物質として有機テルル過酸化物 B を得る手法はこれまでに報告がなく、従来のジテルリドを用いる手法^[6]と異なりテルリン酸混合酸無水物を經由することで、テルリン酸の凝集による反応性の低下をある程度抑えられる可能性がある。

本エポキシ化の反応機構は次のようなものが考えられる(Fig. 3-3)。

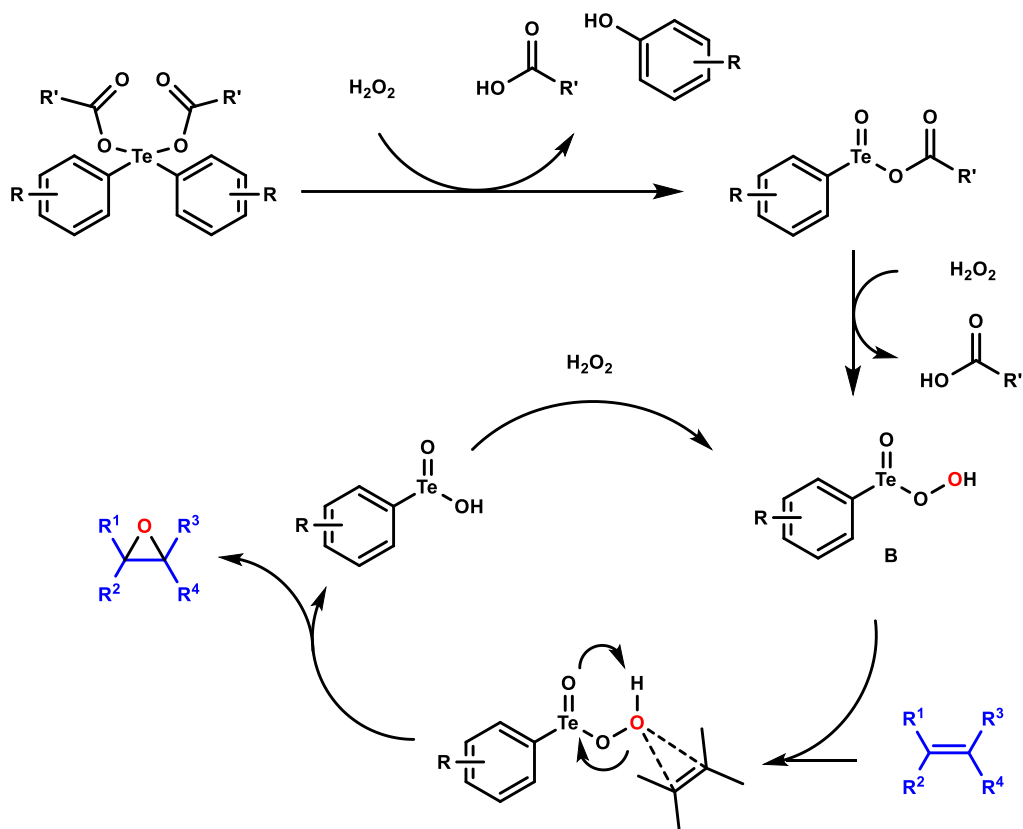


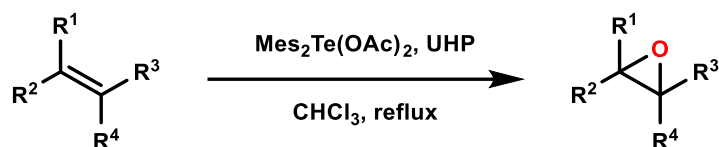
Fig. 3-3 推定される反応機構

まずジアリールテルリウムジカルボキシレートと過酸化水素との反応により本反応の活性種である有機テルル過酸化物 B を与える。続いてこの過酸化物の電子不足酸素が、求電子的にオレフィンを攻撃することでエポキシド化合物を生じる。このとき、生じたテルリン酸は再び過酸化水素と反応することによって触媒が再生する。これによって、触媒量でのエポキシ化反応が可能になったと考えた。

3-3 小括

本章では、ジアリールテリウムジカルボキシラートを触媒として用いることで、エポキシドの新規合成法を確立するとともに活性種の特定制を目指した。

3-2 から実際にジアリールテリウムジカルボキシラートを用いた各種条件検討を行った。結果として $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ がエポキシ化反応を最も良好に促した。また、12 種類のオレフィンに対して酸化活性を有することが明らかとなった (Scheme 3-4)。



Scheme 3-4 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ を用いたエポキシ化反応

さらに、各種実験結果及び MS 測定から活性種が同定され、これにより本エポキシ化反応の反応機構が推定可能となった。

3-4 参考文献

- [1] Yuxin Wu, Zhuo Chen, Fajun Wang, Jianhong Xu, Yundong Wang, Efficient organocatalytic synthesis of styrene oxide from styrene and its kinetic study in a continuous-flow microreaction system. *Chemical Engineering Science*, **2022**, *247*, 107045.
- [2] N. Prilezhaew, Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde. *Ber.*, **1909**, *42*, 4811-4815.
- [3] Ilham Kirm, Francesc Medina, Xavier Rodríguez, Yolanda Cesteros, Pilar Salagre, Jesús Sueiras, Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, *272*, 175-185.
- [4] Margaret A. Goodman, Michael R. Detty, Selenoxides as Catalysts for Epoxidation and Baeyer-Villiger Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Synlett*, **2006**, *7*, 1100-1104.
- [5] W. F. Brill, A site isolated tellurium oxidation catalyst having no soluble analog. *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 1149-1150.
- [6] N.X. Hu, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, Novel oxidizing properties of p-methoxybenzenetellurinic acid anhydride. *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 6099-6102.

第 4 章

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

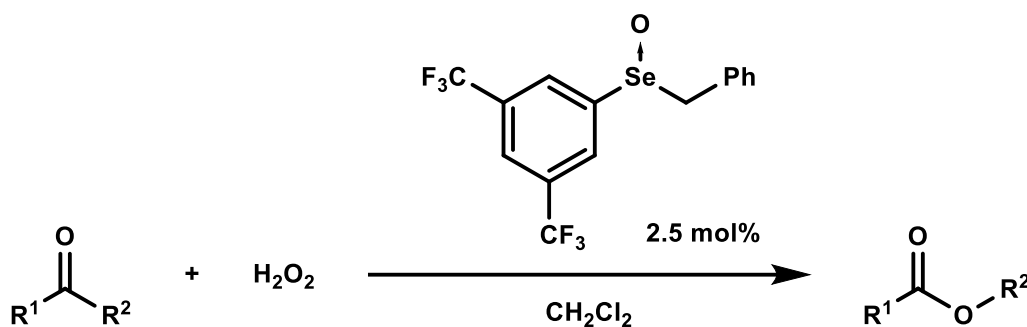
4-1 背景と目的

本章では、2章で合成したジアリールテルリウムジカルボキシラートを利用したバイヤー・ビリガー酸化の検討結果を報告する。

ケトンのバイヤー・ビリガー酸化はエステル、ラクトン、フェノール、カルボン酸の合成法として非常に重要な有機反応のひとつである。バイヤー・ビリガー酸化は、*m*-CPBA のような有機過酸化物を酸化剤として用いる手法が一般的である^[1]。

エポキシ化反応と同様に、有機過酸化物を用いる反応であることから、同じ触媒がバイヤー・ビリガー酸化に応用可能である場合がある。

実際に Goodman らは 16 族元素であるセレン化合物を利用したエポキシ化反応を報告したが、同論文内でエポキシ化に用いた触媒がバイヤー・ビリガー酸化にも利用可能であることを報告している(Scheme 4-1)^[2]。



Scheme 4-1 セレノキシドを触媒としたバイヤー・ビリガー酸化

一方、有機テルル化合物を分子触媒としたバイヤー・ビリガー酸化はこれまでに報告がない。

前章ではジアリールテルリウムジカルボキシラートを触媒としたエポキシ化反応について報告した^[3]。この反応では有機テルル過酸化物が活性種であると推測された。

このことから筆者は、エポキシ化反応と同様にバイヤー・ビリガー酸化においてもジアリールテルリウムジカルボキシラートは触媒として適応可能であると考えた。

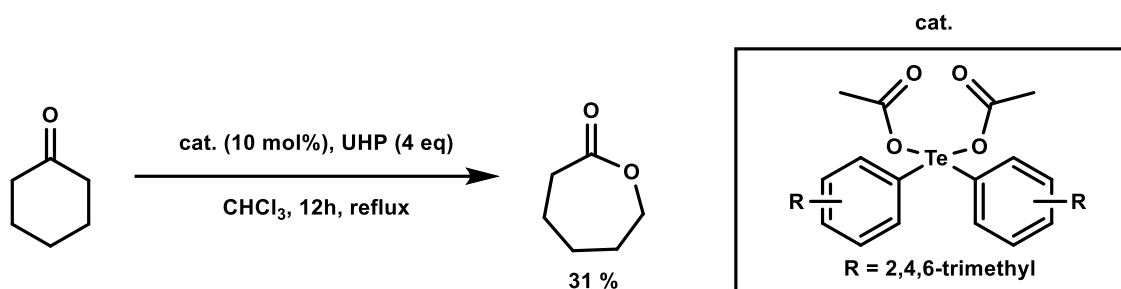
本章 4-2 から、各種検討の結果について記載する。

4-2 本バイヤー・ビリガー酸化の実験結果

4-2-1 条件検討

まず、ジアリールテルリウムジカルボキシラートがバイヤー・ビリガー酸化に適応可能であるか確認するため、以下の反応条件で検討を行った。

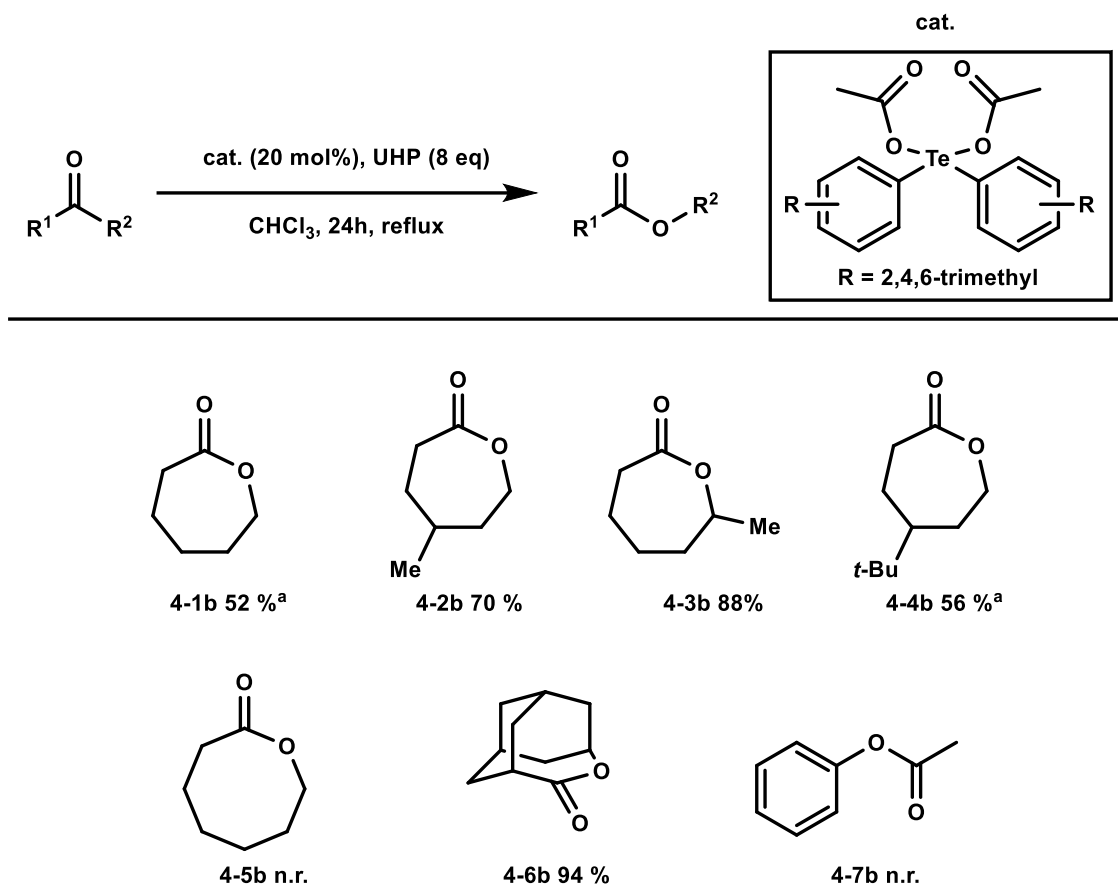
ケトンとして Cyclohexanone を用い、触媒として Dimesityltellurium Diacetate($\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$)、過酸化物として Urea Hydrogen Peroxide(UHP)をクロロホルム溶媒中で攪拌した。12 時間還流操作を行った後ロータリーエバポレーターを用い溶媒を留去した。さらにカラムクロマトグラフィーを用い目的物を単離精製した(Scheme 4-2)。



Scheme 4-2 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ を用いたバイヤー・ビリガー酸化

結果として、環状ケトンである Cyclohexanone において目的物である ϵ -Caprolactone の生成が確認された。単離収率は 31% と低収率ではあるものの、ジアリールテルリウムジカルボキシラートを触媒としてバイヤー・ビリガー酸化反応が進行することが明らかとなった。

そこで収率の向上を目指し検討を行った結果、触媒である $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ を 20 mol% へ、UHP を 8 eq. へ増加させることにより収率の増加がみられた(Fig. 4-1)。



^a 12h.

Fig. 4-1 基質一般性の検討

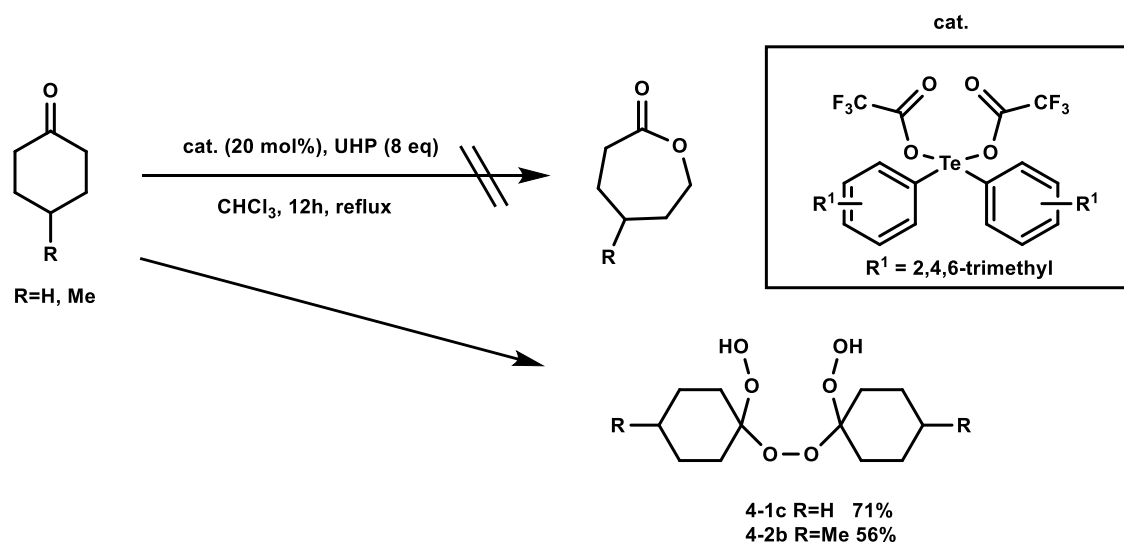
また、そのほかのケトンに対しても検討を行った結果、いくつかの環状ケトンにおいて目的のエステルが得られた。

Cyclohexanone、4-*tert*-Butyl cyclohexanone との反応では中程度、4-Methyl cyclohexanone、2-Methyl cyclohexanone との反応では比較的高収率で対応するエステルを得た。特に 2-Adamantanone との反応においては収率 94%と、本検討中最も高い収率で対応するエステルを得た。

一方で、環内の炭素が 1 つ多い Cycloheptanone や、非環状ケトンである Acetophenone との反応では、対応する目的物である 2-Oxocanone、Phenyl acetate の生成は確認されなかった。

4-2-2 触媒検討

他の触媒を用いた検討として、Dimethyltellurium Bis(trifluoroacetate) ($\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OTFA})_2$)においても同様に反応を行った(Scheme 4-3)。



Scheme 4-3 有機過酸化物の生成

結果として、Cyclohexanone、4-Methyl cyclohexanone との反応においては目的物の生成は確認できず、代わりに対応する有機過酸化物 4-1c および 4-2b を得た。4-1c においては、単結晶 X 線構造解析によって詳細な構造も明らかとなった(Fig. 4-2)。

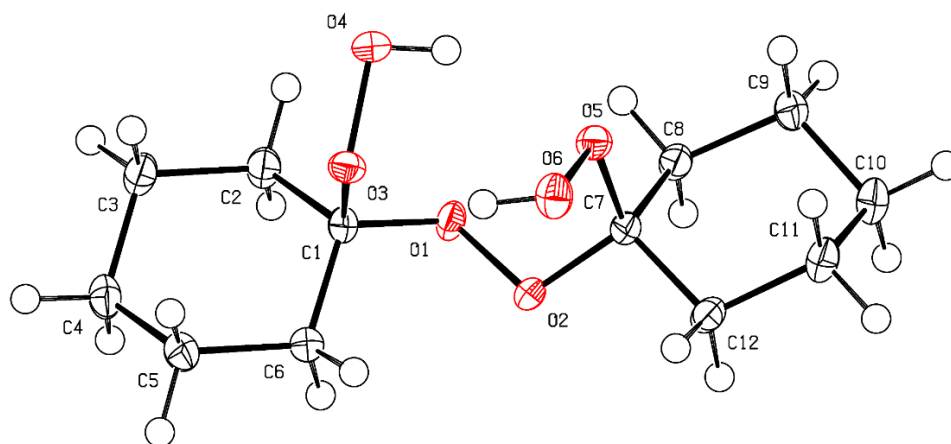
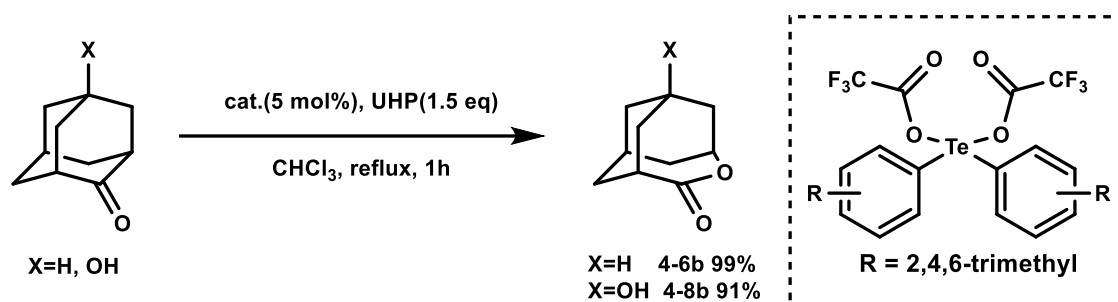


Fig. 4-2 過酸化物 4-1c の結晶構造

目的のバイヤー・ビリガー酸化が進行しなかったのは、 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OTFA})_2$ と UHP の反応によって生じた Trifluoroacetic acid が酸触媒として作用したことが原因であると推察される。

一方で、2-Adamantanone とその類縁体においては $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OTFA})_2$ を触媒として用いた場合バイヤー・ビリガー酸化を良好に促すことも明らかとなった (Scheme 4-4)。



Scheme 4-4 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OTFA})_2$ を触媒としたバイヤー・ビリガー酸化

$\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ を用いた反応条件と比較して、触媒及び過酸化物の量はともに少なく、迅速に進行する優れた反応であった。

4-2-3 本バイヤー・ビリガー酸化における反応機構

ジアリールテルリウムジカルボキシレートと過酸化水素から有機テルル過酸化物を生じる過程は 3 章で述べたとおりである。本バイヤー・ビリガー酸化反応はエポキシ化反応と同様の反応条件であることから、反応機構は次のようなものが考えられる(Fig. 4-3)。

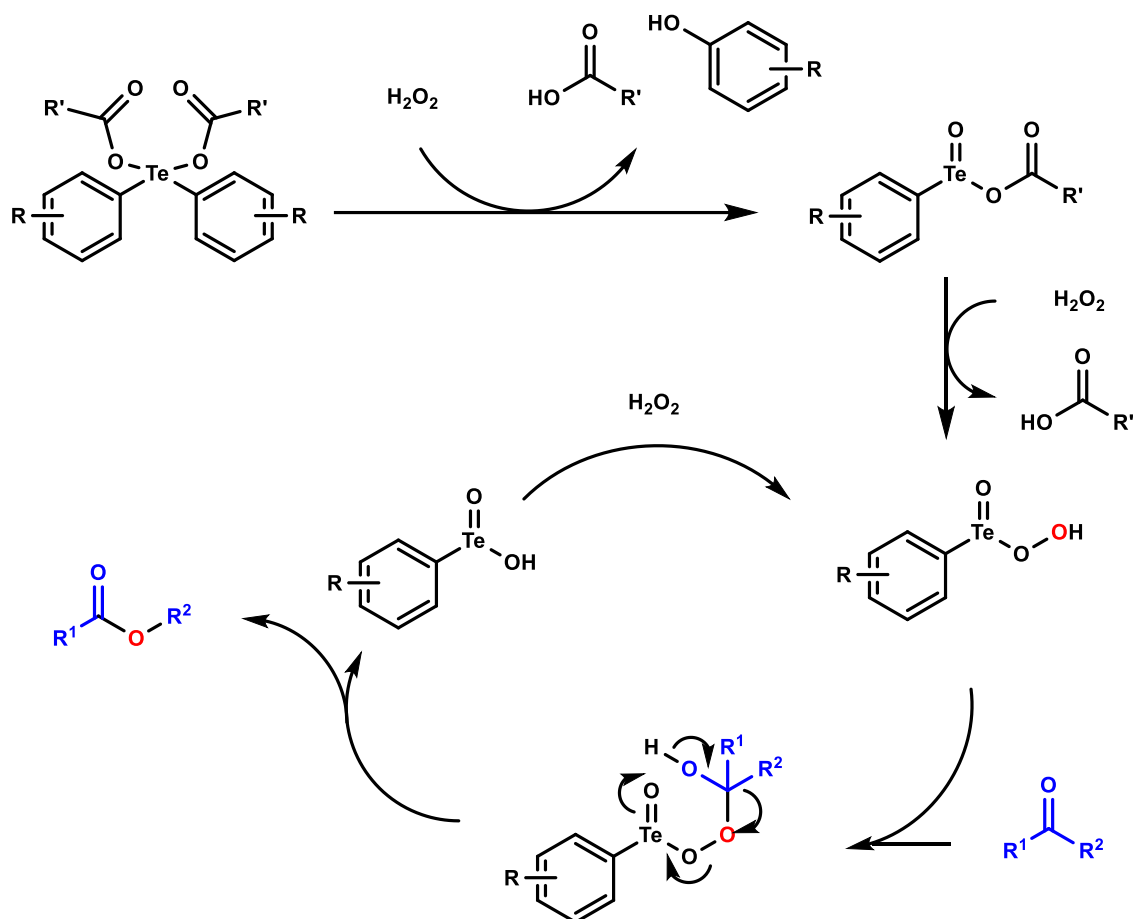


Fig. 4-3 推定される反応機構

まずジアリールテルリウムジカルボキシレートと過酸化水素との反応により本反応の活性種である有機テルル過酸化物Bを与える。続いてこの過酸化物が、ケトンのカルボニル基に対して求核付加反応し四面体形中間体を生じる。その後、ケトンの片方のアルキル基が 1, 2-転移し、有機テルル過酸化物がテルリン酸として外れることでエステルが生成する。エポキシ化反応と同様に、生じたテルリン酸は再び過酸化水素と反応することによって触媒が再生する。これによって、触媒量でのバイヤー・ビリガー酸化反応が可能になったと考えた。

4-3 小括

本章では、ジアリールテルリウムジカルボキシラートを触媒としたバイヤー・ビリガー酸化反応の確立を目指した。

4-2 から実際にジアリールテルリウムジカルボキシラートを用いた各種条件検討を行った。結果として Dimethyltellurium Diacetate($\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$)は環状ケトンのバイヤー・ビリガー酸化反応を比較的良好に促した(Fig. 4-4)。

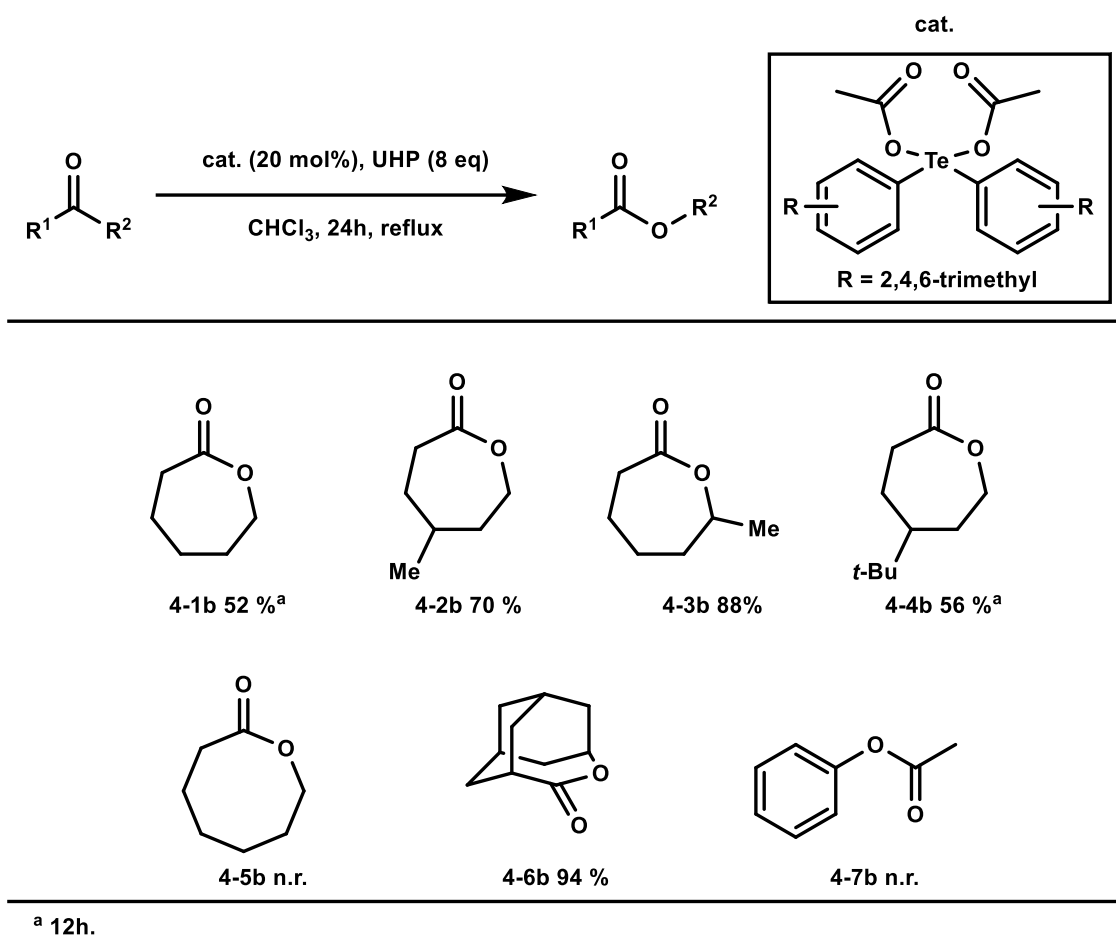
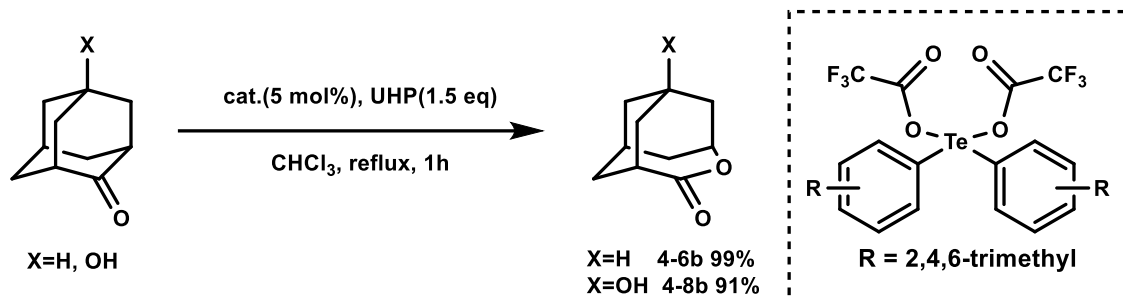


Fig. 4-4 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OAc})_2$ を触媒としたバイヤー・ビリガー酸化反応

また一部の基質においては Dimethyltellurium Bis(trifluoroacetate) ($\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OTFA})_2$)も触媒として作用することを明らかとした(Scheme 4-5)。



Scheme 4-5 $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{OTFA})_2$ を触媒としたバイヤー・ビリガー酸化反応

さらに、エポキシ化反応と同様の条件下で反応が進行することから、本バイヤー・ビリガー酸化反応の反応機構が推定可能となった。

4-4 参考文献

[1] (a) Ronald A. LeMahieu, Alfred Boris, Mathew Carson, Robert W. Guthrie, and Richard W. Kierstead, Preparation of 17 α -acetoxy-7-oxaprogesterone. *J. Med. Chem.*, **1973**, *16*, 647-649.

(b) M. Shiozaki, N. Ishida, H. Maruyama, T. Hiraoka, Stereocontrolled syntheses of chiral and racemic key intermediates to thienamycin from D-allo-threonine and *trans*-crotonic acid. *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 2399-2407.

[2] Margaret A. Goodman, Michael R. Detty, Selenoxides as Catalysts for Epoxidation and Baeyer-Villiger Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Synlett*, **2006**, *7*, 1100-1104.

[3] Yuga Shibuya, Shiori Ohmura, Akane Ito, Makoto Oba and Shinichi Koguchi. Epoxidation of olefins using diaryltellurium dicarboxylates. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, *20*, 6528-6531.

第5章

総括

本章の一部は以下の論文を基に構成されている

Yuga Shibuya, Anna Toyoda, Shiori Ohmura, Go Higashikawa and Shinichi Koguchi.
One-pot synthesis, structural analysis, and oxidation applications of a series of diaryltellurium dicarboxylates. *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 32837

Yuga Shibuya, Shiori Ohmura, Akane Ito, Makoto Oba and Shinichi Koguchi.
Epoxidation of olefins using diaryltellurium dicarboxylates. *Org. Biomol. chem.*, **2022**, *20*, 6528-6531.

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、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。

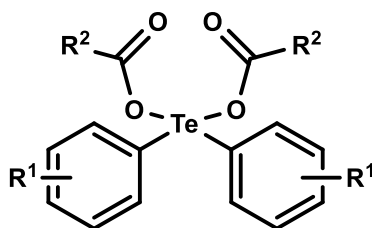


Fig.5-1 ジアリールテルリウムジカルボキシラートの構造

その合成法については数例の報告があるが、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、同様の構造をとるジアリールテルリウムジカルボキシラートにおいても高い反応性を有していることが示唆された。

そこで、まず我々は簡便かつ多くの基質に適応可能な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の開発に着手した。そして、合成したジアリールテルリウムジカルボキシラートを有機反応へ利用し、その反応性を明らか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、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 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、簡便に種々のジアリールテルリウムジカルボキシラートを合成することに成功した。また、合成したジアリールテルリウムジカルボキシラート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章で合成したジアリールテルリウムジカルボキシラート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章で合成したジアリールテルリウムジカルボキシラートを

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 種類のケトンに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。

各反応の結果を以下にまとめた(Fig. 5-2, Fig. 5-3, Fig. 5-4, Fig. 5-4, Scheme 5-1)。

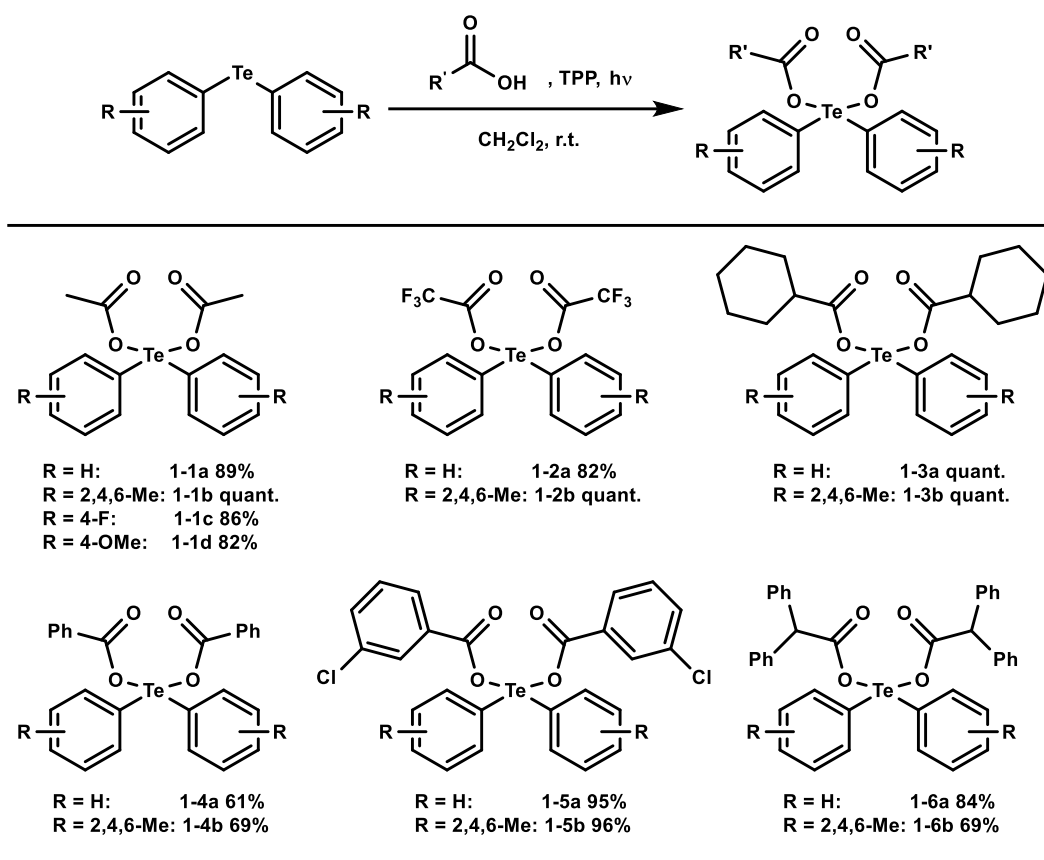
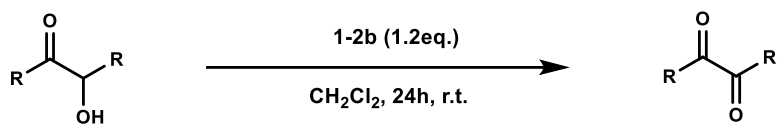


Fig. 5-2 ジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成



| Entry | R | Yield ^a (%) |
|-------|-----------------|------------------------|
| 1 | Phenyl | 97 |
| 2 | <i>n</i> -Butyl | 96 |
| 3 | 4-Methoxyphenyl | quant. |
| 4 | 4-Methylphenyl | 91 |
| 5 | 2-Furan | 98 |

Conditions: benzoin (0.25 mmol), diaryltellurium dicarboxylates (0.3 mmol) and CH₂Cl₂ (3 mL) under aerobic conditions at room temperature for 24h.

^a Isolated yield.

Fig. 5-3 Mes₂Te(OAc)₂ を用いたアシロイン誘導体の酸化反応

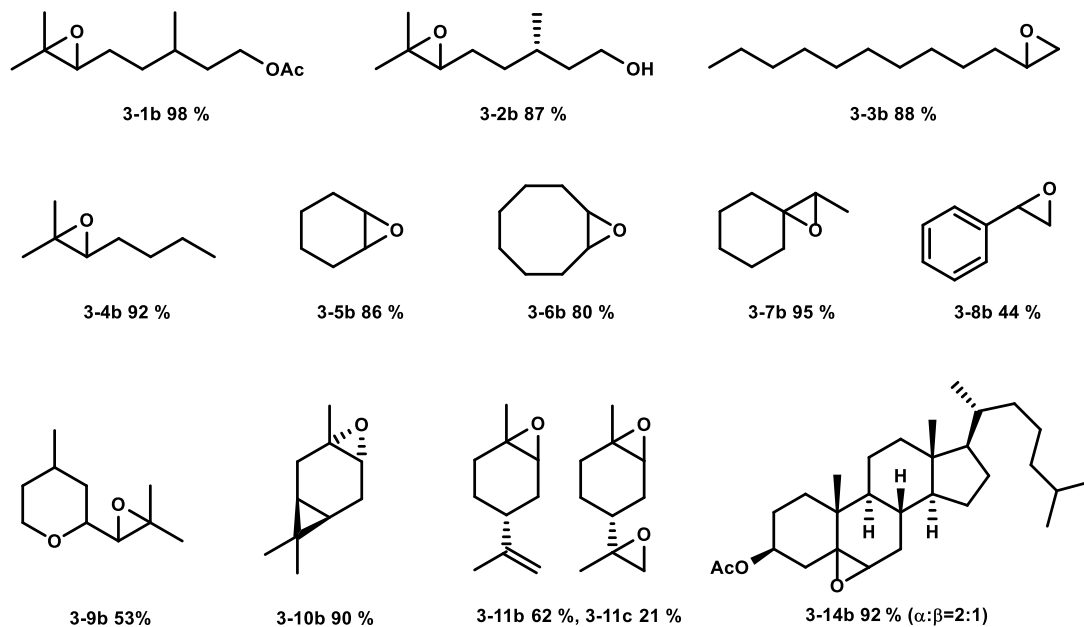
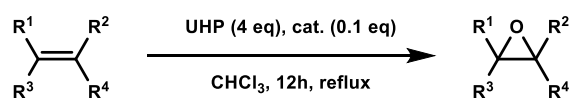


Fig. 5-4 Mes₂Te(OAc)₂ を用いたエポキシ化

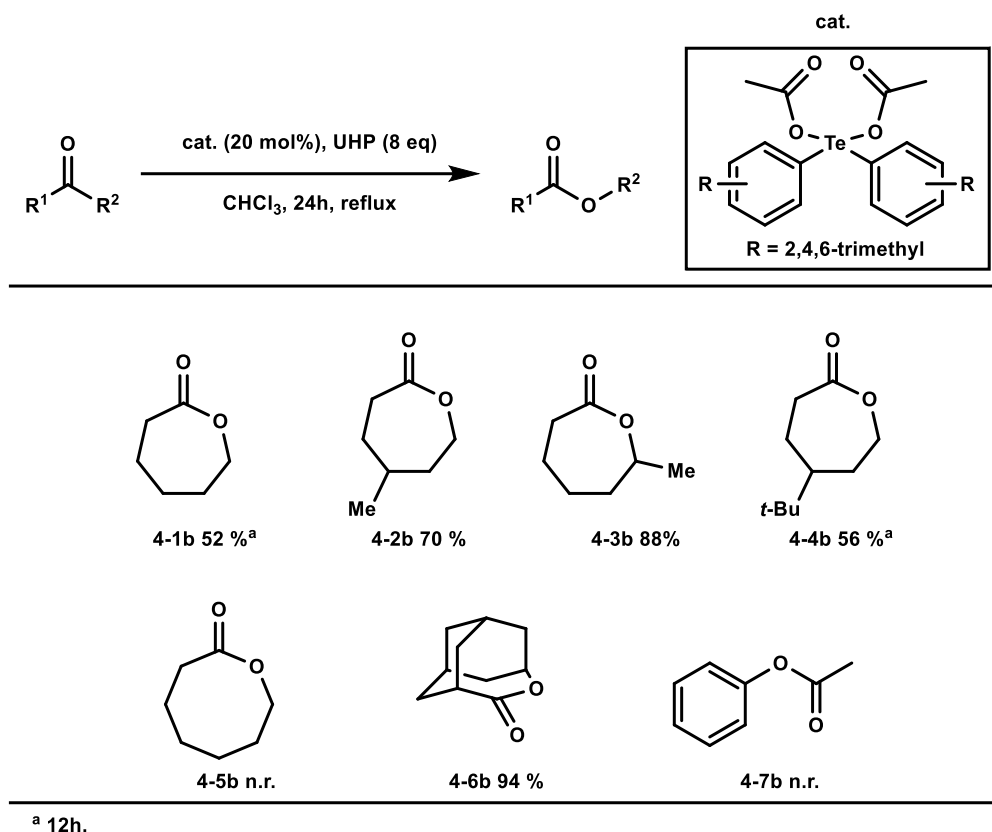
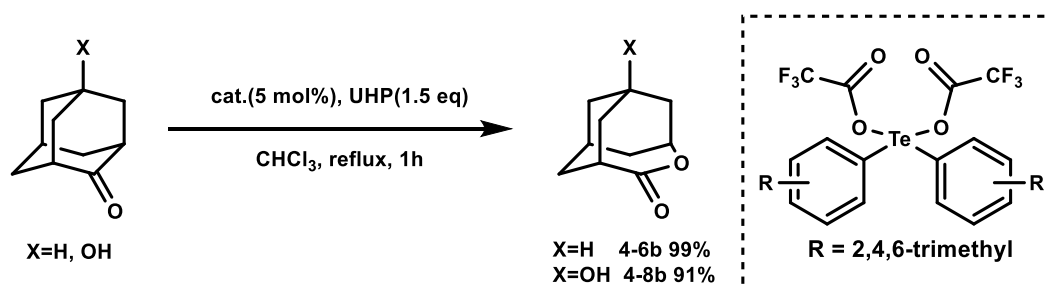


Fig.5-5 Mes₂Te(OAc)₂を用いたバイヤー・ビリガー酸化



Scheme 5-1 Mes₂Te(OTFA)₂を用いたバイヤー・ビリガー酸化反応

ジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成法は、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、得られたジアリールテルリウムジカルボキシレート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。

また、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。

本論文の今後の展望は、ジアリールテルリウムジカルボキシラートをそのほかの有機反応に応用することである。特にエポキシ化反応、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。

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)、 ^{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)、 ^{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、JEOL JMS-S3000 SpiralTOF™ 及び SIMADZU LCMS-IT-TOF を使用した。

なお、カフェイン (m/z 195.0877) 及び、テトラブチルアンモニウム (m/z 242.2842) を用いた。

・ 単結晶 X 線構造解析

単結晶 X 線構造解析には Rigaku XtaLAB PRO 装置を使用した。

・ 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

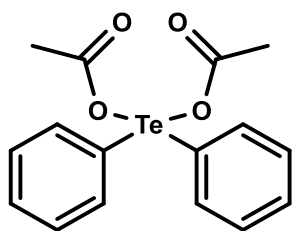
フラッシュカラムクロマトグラフィーには富士シリシア化学株式会社 CHROMATOREX PSQ 60B を使用した。

2-2 に関する実験

ジアリールテルリウムジカルボキシラートの合成

0.1 mM TPP/CH₂Cl₂(10 mL)をナス型フラスコに加え、ジアリールテルリド (0.1mmol)を溶解させた。カルボン酸(0.22mmol)を加えた後、好気性条件、白色 LED 照射下で攪拌した。TLC を用いてジアリールジテルリドの消費を確認した後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去した。ヘキサンを用いた再結晶により精製を行い、吸引ろ過により溶媒を除去し目的物を得た。

Diphenyl-λ⁴-tellurium diacetate (1-1a)



Yield: 0.0351g, (0.088 mmol 89%); white solid. m. p.= 130-135°C.

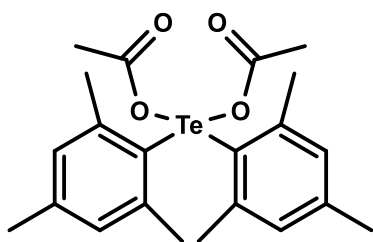
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=1.97 (s, 6H), 7.50-7.84 (m, 10H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=22.3 (2C), 129.7 (4C), 131.3 (2C), 133.2 (4C), 135.3 (2C), 177.5 (2C).

¹²⁵Te NMR (158 MHz, CDCl₃): δ=962.9.

HRMS (ESI): m/z [Ph₂Te(OH)]⁺ calcd for C₁₂H₁₁OTe: 300.9867; found: 300.9900.

Dimesityl-λ⁴-tellurium diacetate (1-1b)



Yield: 0.0563g, (quant.); white solid. m. p.= 238-241°C, dec..

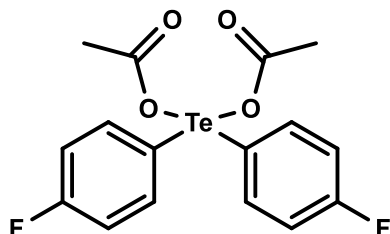
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=1.85 (s, 6H), 2.30 (s, 6H), 2.36 (s, 6H), 2.76 (s, 6H), 6.97 (s, 2H), 6.98 (s, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=21.0 (2C), 22.0 (2C), 23.0 (2C), 23.8 (2C), 130.0 (2C), 130.7 (2C), 133.6 (2C), 141.0 (2C), 142.3 (2C), 143.3 (2C), 177.0 (2C).

¹²⁵Te NMR (158 MHz, CDCl₃): δ=949.3.

HRMS (ESI): m/z [(2, 4, 6-Me-Ph)₂Te(OH)]⁺ calcd for C₁₈H₂₃OTe: 385.0806; found: 305.0804.

Bis(4-fluorophenyl)- λ^4 -tellurium diacetate (1-1c)



Yield: 0.0409g, (0.086 mmol 86%); white solid. m. p.=129-140°C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =1.98 (s, 6H), 7.19 (m, 4H), 7.84 (m, 4H) .

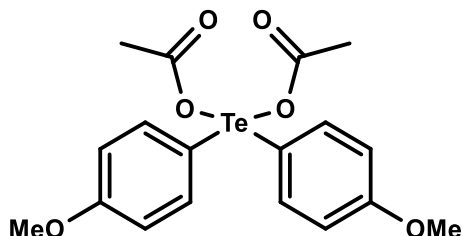
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =22.4 (2C), 117.2 (2C), 117.4 (2C), 130.3 (2C), 135.6 (2C), 135.7 (2C) 163.4 (1C), 165.6 (1C) 177.7 (2C).

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃): δ =-108.4(2F).

¹²⁵Te NMR (157 MHz, CDCl₃): δ =956.9.

HRMS (ESI): m/z [(4-F-Ph)₂Te(OH)]⁺ calcd for C₁₂H₉F₂OTe: 336.9678; found: 336.9716.

Bis(4-methoxyphenyl)- λ^4 -tellurium diacetate (1-1d)



Yield: 0.0375g, (0.082 mmol 82%); m. p.=124-126°C.

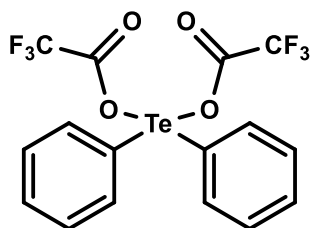
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ =1.96(s, 6H), 3.84(s, 6H), 7.00(d, J=9, 4H), 7.76(d, J=9, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =22.5(2C), 55.5(2C), 115.4(4C), 125.7(2C), 134.9(4C), 161.9(2C), 177.5(2C).

¹²⁵Te NMR (157 MHz, CDCl₃): δ =978.4.

HRMS (ESI): m/z [(4-OMe-Ph)₂Te(OH)]⁺ calcd for C₁₄H₁₅O₃Te: 361.0078; found: 361.0118.

Diphenyl- λ^4 -tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2a)



Yield: 0.2084g, (0.410 mmol 82%); white solid. m. p.=118-122°C

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =7.62 (m, 6H), 7.81 (d, J =7, 4H).

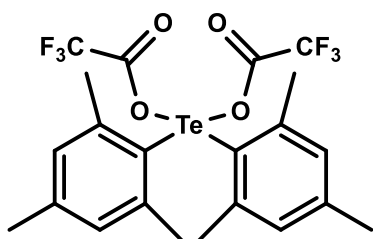
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =113.1 (q, J_{CF} =287, 2C), 130.6 (6C), 132.8 (4C), 133.3 (2C), 161.4 (q, J_{CF} =40, 2C).

^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3): δ =-76.16(6F).

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3): δ =1068.9.

HRMS (ESI): m/z [$\text{Ph}_2\text{Te}(\text{OH})$] $^+$ calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OTe}$: 300.9867; found: 300.9853.

Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2b)



Yield: 0.0604g, (quant.); white solid. m. p.= 235-242°C, dec..

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =2.34 (s, 12H), 2.75 (s, 6H), 7.06 (s, 4H).

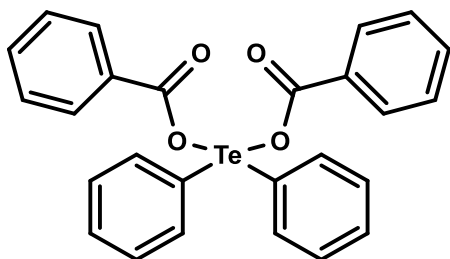
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =21.1 (2C), 22.6 (2C), 23.7 (2C), 113.1 (q, J_{CF} =287, 2C), 130.6 (2C), 130.9 (2C), 131.4 (2C), 142.6 (2C), 142.9 (2C), 143.8 (2C), 160.9 (q, J_{CF} =40, 2C).

^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3): δ =-76.20(6F).

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3): δ =1067.5.

HRMS (ESI): m/z [(2, 4, 6-Me-Ph) $_2\text{Te}(\text{OH})$] $^+$ calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{OTe}$: 385.0806; found: 305.0829.

Diphenyl- λ^4 -tellurium dibenzoate (1-3a)



Yield: 0.0584g, (quant.); white solid. m. p.=129-138°C, dec..

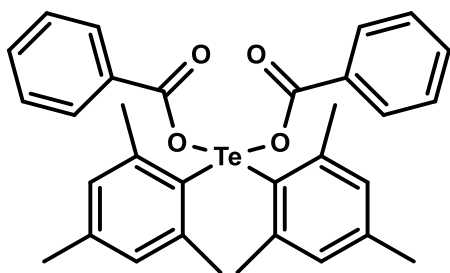
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =7.38 (t, J =7.8, 4H), 7.48-7.53 (m, 8H), 7.97-8.00 (m, 8H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =128.3 (2C), 130.0 (8C), 131.5 (4C), 132.0 (2C), 132.5 (4C), 133.5 (2C), 135.9 (2C), 172.0 (2C).

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3): δ =970.2.

HRMS (ESI): m/z [$\text{Ph}_2\text{Te}(\text{OH})$] $^+$ calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OTe}$: 300.9867; found: 300.9887.

Dimesityl- λ^4 -tellurium dibenzoate (1-3b)



Yield: 0.0632g, (quant.); white solid. m. p.=240-244°C

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ =2.30(s, 6H), 2.44(s, 6H), 2.85(s, 6H), 6.94(s, 2H),

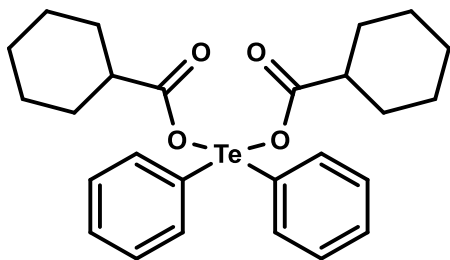
7.02(s, 2H), 7.32(t, J =8, 4H), 7.44(t, J =8, 2H), 7.88(d, J =8.5, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =21.1 (2C), 23.2 (2C), 24.2 (2C), 128.2 (2C), 129.9(4C), 130.0 (4C), 130.9 (2C), 132.1 (2C), 132.2 (2C), 133.7 (2C), 141.1 (2C), 142.6 (2C), 143.8 (2C), 171.3 (2C)

^{125}Te NMR (157 MHz, CDCl_3) : δ = 955.27.

HRMS (ESI): m/z [(2, 4, 6-Me-Ph) $_2\text{Te}(\text{OH})$] $^+$ calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{OTe}$: 385.0806; found: 305.0832.

Diphenyl- λ^4 -tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4a)



Yield: 0.0357g, (0.067 mmol 61%); white solid. m. p.= 81-90°C, dec..

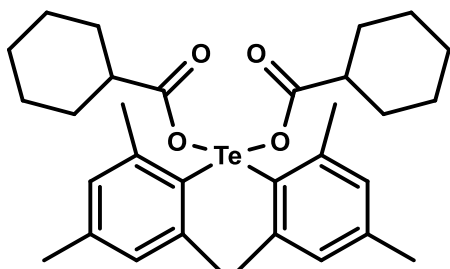
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =1.14-1.36 (m, 12H), 1.65-1.68 (m, 4H), 1.79-1.81 (m, 4H), 2.18 (m, 2H), 7.47 (d, J =2, 2H), 7.48 (d, J =3, 4H), 7.80-7.82(m, 4H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =.25.7 (2C), 25.9 (4C), 29.4 (4C), 44.4 (2C), 129.7 (2C), 131.2 (4C), 133.3 (4C), 135.8(2C), 182.2(2C)

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3): δ =949.0.

HRMS (ESI): m/z [$\text{Ph}_2\text{Te}(\text{OH})$] $^+$ calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OTe}$: 300.9867; found: 300.9893.

Dimesityl- λ^4 -tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4b)



Yield: 0.0426g, (0.069mmol 69%); white solid. m. p.=193-199°C

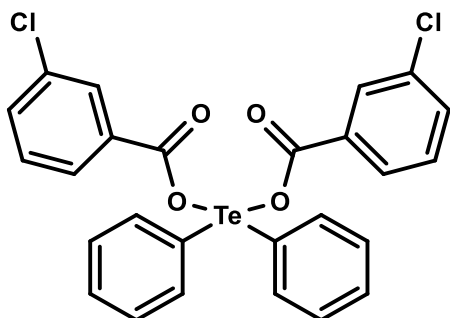
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =1.06-1.28 (m, 12H), 1.62 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 2.05 (m, 2H), 2.29 (s, 6H), 2.35 (s, 6H), 2.75 (s, 6H), 6.94 (s, 2H), 6.96 (s, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =21.1 (2C), 23.1 (2C), 23.9 (2C), 25.8 (4C), 25.9 (4C), 29.5 (2C), 44.7 (2C), 129.9 (2C), 130.6 (2C), 133.9 (2C), 140.8 (2C), 142.4 (2C), 143.3 (2C), 181.6 (2C).

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3): δ =945.6.

HRMS (ESI): m/z [(2, 4, 6-Me-Ph) $_2\text{Te}(\text{OH})$] $^+$ calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{OTe}$: 385.0806; found: 305.0840.

Diphenyl- λ^4 -tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5a)



Yield: 0.0561g, (0.95mmol, 93%); white solid. m. p.= 109-121°C.

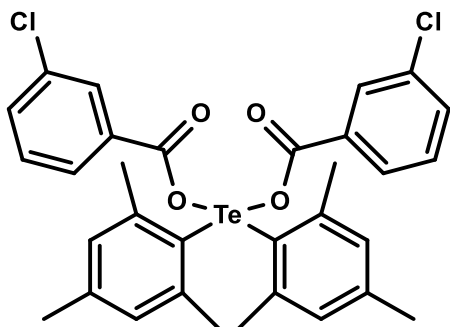
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =7.33 (t, J =7.9, 2H), 7.46 (d, J =8, 2H), 7.54 (m, 6H), 7.84 (d, J =7.8, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.97 (m, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =128.2 (2C), 129.6 (2C), 130.0 (2C), 130.1 (2C), 131.7 (4C), 132.5 (2C), 133.4 (2C), 133.7 (4C), 134.3 (2C), 135.6 (2C), 170.7 (2C).

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3): δ =985.0.

HRMS (ESI): m/z [$\text{Ph}_2\text{Te}(\text{OH})$] $^+$ calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OTe}$: 300.9867; found: 300.9904.

Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5b)



Yield: 0.0646g, (0.095mmol 96%); white solid. m. p.= 194-196°C.

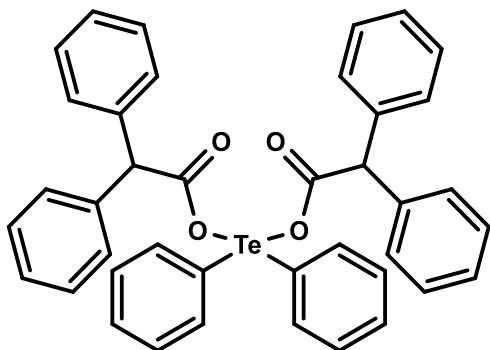
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =2.31 (s, 6H), 2.43 (s, 6H), 2.83(s, 6H), 6.96 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 7.26 (t, J =10, 2H), 7.41 (d, J =10, 2H), 7.76 (d, J =10, 8H), 7.84 (s, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =21.1(2C), 23.2(2C), 24.1(2C), 128.0(2C), 129.5(2C), 129.9(2C), 130.2(2C), 131.0(2C), 132.2(2C), 133.4(2C), 133.9(2C), 134.3(2C), 141.4(2C), 142.5(2C), 143.7(2C), 170.1(2C).

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3): 971.1.

HRMS (ESI): m/z [(2, 4, 6-Me-Ph) $_2\text{Te}(\text{OH})$] $^+$ calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{OTe}$: 385.0806; found: 305.0816.

Diphenyl- λ^4 -tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6a)



Yield: 0.0602g, (0.085 mmol 84%); white solid. m. p.= 149-154°C.

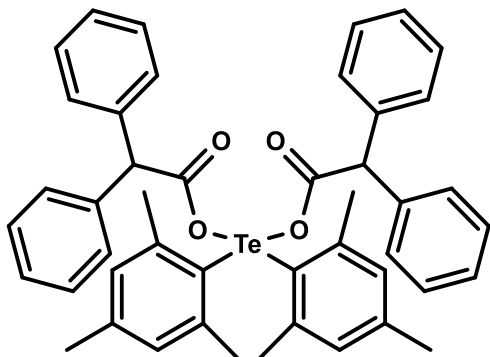
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =4.93(s, 2H), 7.14(d, J=9, 8H) 7.19-7.23(m, 12H), 7.32(t, J=7.8, 4H), 7.44(t, J=7.5, 2H), 7.55(d, J=8.5, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =58.7(2C), 126.9(4C), 128.4(8C), 128.9(8C), 129.7(4C), 131.3(2C), 133.4(4C), 134.6(2C), 139.6(4C), 177.5(2C).

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3): δ =973.7.

HRMS (ESI): m/z $[\text{Ph}_2\text{Te}(\text{OH})]^+$ calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OTe}$: 300.9867; found: 300.9820.

Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6b)



Yield: 0.2723g, (0.345 mmol 69%); white solid. m. p.= 182-184°C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =1.95(s, 6H), 2.31(s, 6H), 2.56(s, 6H), 4.84(s, 2H), 6.74(s, 2H), 6.90-6.92(m, 6H), 7.05(d, J=7.5, 4H), 7.08(t, J=7.5, 4H), 7.12-7.20(m, 8H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =21.1(2C), 22.8(2C), 23.8(2C), 58.5(2C), 126.7(2C), 126.8(2C), 128.3(8C), 128.7(4C), 128.8(4C), 129.7(2C), 130.9(4C), 133.4(4C), 139.1, 139.9, 140.9, 142.6, 143.9(2C), 177.3(2C).

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3): δ =972.4.

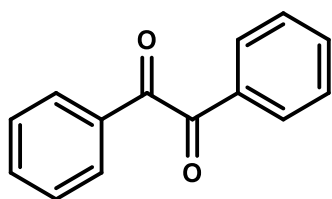
HRMS (ESI): m/z $[(2, 4, 6\text{-Me-Ph})_2\text{Te}(\text{OH})]^+$ calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{OTe}$: 385.0806; found: 305.0787.

2-4 に関する実験

アシロインの酸化反応

試験管に CH_2Cl_2 (3ml)、Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(trifluoroacetate) (0.3mmol)、Benzoin(0.25mmol)を加え、常温で 24 時間攪拌した。ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによって単離し目的物を得た。

1,2-Diphenylethane-1,2-dione (2-1)



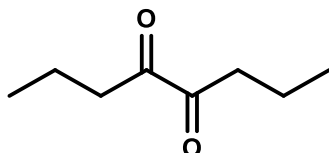
Yield: 0.0511g, (0.24 mmol, 97%); yellow solid. m. p.= 84-90°C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =7.50-7.54(m, 4H), 7.65-7.69(m, 2H), 7.97-7.99(m, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =129.2(4C), 130.1(4C), 133.1(2C), 135.0(2C), 194.7(2C).

HRMS (ESI+): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2$: 211.0754; found: 211.0718.

Octane-4,5-dione (2-2)

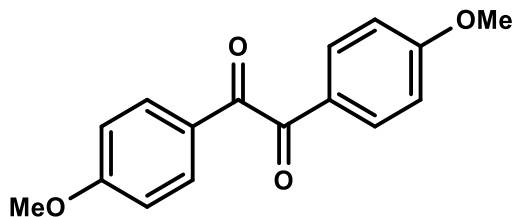


Yield: 0.0342g, (0.24 mmol 96%); yellow oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =0.95(t, J =7.5 Hz, 6H), 1.62(sext, J =7.4 Hz, 4H), 2.72(t, J =7.3 Hz, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =13.8(2C), 16.7(2C), 38.1(2C), 200.2(2C).

1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethane-1,2-dione (2-3)

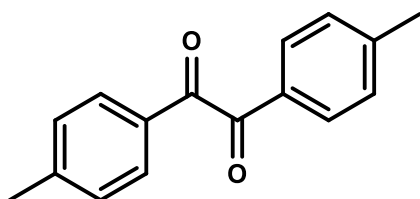


Yield: 0.0674g, (0.25 mmol, quant.); yellow solid. m. p.= 126-127°C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta=3.88(\text{s}, 6\text{H}), 6.97(\text{d}, J=9.0\text{ Hz}, 4\text{H}), 7.94(\text{d}, J=9\text{Hz}, 4\text{H})$.
 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta=55.7(2\text{C}), 114.4(4\text{C}), 126.4(2\text{C}), 132.5(4\text{C}), 165.0(2\text{C}), 193.616(2\text{C})$.

HRMS (ESI+): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4$: 271.0965; found: 271.0919.

1,2-Di-*p*-tolylethane-1,2-dione (2-4)



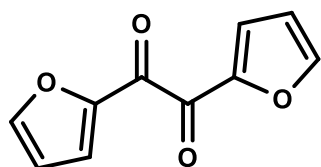
Yield: 0.0543g, (0.23 mmol, 91%); white solid. m. p.= 90-96°C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta=2.42(\text{s}, 6\text{H}), 7.29(\text{d}, J=8.0\text{ Hz}, 4\text{H}), 7.86(\text{d}, J=8.5\text{ Hz}, 4\text{H})$.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta=22.0(2\text{C}), 129.8(4\text{C}), 130.1(4\text{C}), 130.8(2\text{C}), 146.2(2\text{C}), 194.6(2\text{C})$.

HRMS (MALDI): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}$: 261.0886; found: 261.0930.

1,2-Di(2-furyl)ethane-1,2-dione (2-5)



Yield: 0.0464g, (0.25 mmol 98%); yellow solid. m. p.= 157-158°C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta=6.64-6.65(\text{m}, 2\text{H}), 7.65-7.66(\text{m}, 2\text{H}), 7.79(\text{m}, 2\text{H})$.

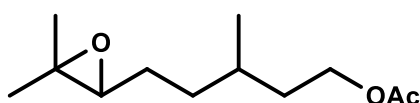
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta=133.2(2\text{C}), 124.9(2\text{C}), 149.5(2\text{C}), 149.6(2\text{C}), 177.0(2\text{C})$.

HRMS (ESI+): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4$: 191.0339; found: 191.0321.

3-2 に関する実験

ねじ口試験管にオレフィン(1mmol)、Dimesityl- λ 4-tellurium diacetate (0.1mmol)、Urea Hydrogen Peroxide (4mmol)を入れ、CHCl₃ 2ml を加えた。オイルバス中で12時間還流操作を行った。吸引ろ過を行った後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い、目的物を単離精製した。

得られた目的物の一部は文献と比較して同定を行った。



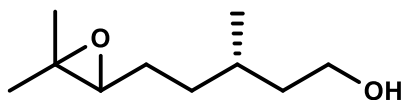
(±)-6, 7-epoxycitronellyl acetate (3-1b) ^[1]

Yield: 0.2097g, (0.98 mmol, 98%); clear oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.93 (d, J =6.6, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.36-1.73 (m, 7H), 2.05 (s, 3H), 2.70 (t, J =6.2, 1H), 4.06-4.16 (m, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =18.7, 18.8, 19.3, 19.5, 21.1, 25.0, 26.4, 16.4, 29.8, 33.6, 35.4, 35.5, 58.3, 58.4, 62.9, 64.5, 64.6, 171.3.

HRMS (ESI): m/z [M + Na]⁺ calcd for C₁₀H₁₉OAc: 237.1462; found: 237.1460.



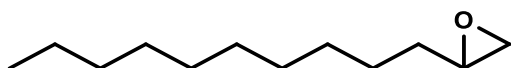
(±)-6, 7-epoxycitronellol (3-2b) ^[1]

Yield: 0.1507 g, (0.87 mmol, 87%); clear oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.93 (d, J =6.6, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.37-1.70 (m, 8H), 2.71 (t, J =6.2, 1H), 3.70 (m, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =18.7, 18.8, 19.5, 19.7, 25.0, 26.3, 26.5, 29.3, 29.5, 33.8, 39.6, 39.9, 60.9, 64.8, 64.8.

HRMS (ESI): m/z [M+Na]⁺ calcd for C₁₀H₁₉OH: 195.1356; found: 195.1346.



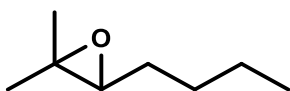
1,2-epoxydodecane (3-3b) ^[2]

Yield: 0.1632g, (0.89mmol, 88%); clear oil.

^1H NMR (500MHz, CDCl_3): $\delta=0.88$ (t, $J=6.9$, 3H), 1.26-1.55 (m, 18H), 2.46 (dd, $J=2.7$, 5.0, 1H), 2.74 (m, 1H), 2.89-2.92 (m, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta=14.2$, 22.8, 26.1, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 32.0, 32.6, 47.3, 52.5.

HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}$: 207.1720; found: 207.1710.



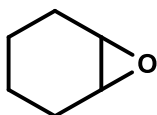
2-methyl-hept-2-ene oxide (3-4b)^[3]

Yield: 0.1182g, (0.92 mmol, 92%); clear oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta=0.92$ (t, $J=7.1$, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.35-1.57 (m, 6H), 2.71 (t, $J=6.0$, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta=14.2$, 18.9, 22.7, 25.1, 28.7, 28.8, 58.4, 64.7.

HRMS (DART): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$: 129.1274; found: 129.1275.



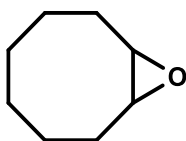
cyclohexene oxide (3-5b)^[4]

Yield: 0.0836g, (0.86 mmol, 86%); clear oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta=1.20$ -1.27 (m, 2H), 1.39-1.46 (m, 2H), 1.78-1.85 (m, 2H), 1.92-1.98 (m, 2H), 3.12-3.13 (m, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta=19.5$, 24.5, 52.3.

HRMS (DART): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$: 99.0805; found: 99.0790.



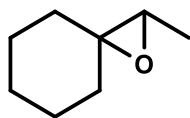
cyclooctene oxide (3-6b)^[2]

Yield: 0.1012g, (0.80 mmol, 80%); white solid. m. p.=44-50 °C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta=1.26$ -1.29 (m, 2H), 1.42-1.65 (m, 8H), 2.13 (m), 2.89 (m, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta=25.7$, 26.4, 26.6, 55.7.

HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$: 149.0937; found: 149.0936.



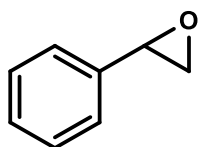
2-methyl-1-oxaspiro[2.5]octane (3-7b)

Yield: 0.1161g, (0.95 mmol, 95%); clear oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =1.29 (d, J =5.6, 3H), 1.28-1.57 (m, 8H), 1.70-1.75 (m, 2H), 2.84 (q, J =5.6, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =13.7, 25.0, 25.2, 25.9, 29.2, 35.7, 60.1, 62.8.

HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$: 127.1118; found: 127.1113.



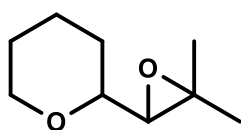
styrene oxide (3-8b) ^[4]

Yield: 0.0523g, (0.44 mmol, 44%); clear oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =2.79 (dd, J =2.6, 5.5, 1H), 3.13 (dd, J =4.1, 5.5, 1H), 3.85 (dd, J =2.6, 4.0, 1H), 7.27-7.36 (m, 5H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =51.3, 52.5, 125.6 (2 C), 128.3, 128.6 (2 C), 137.7.

HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$: 121.0648; found: 121.0644.



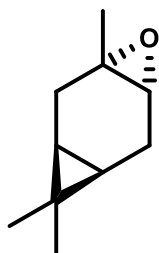
2-(3,3-dimethyl-2-oxiranyl)tetrahydro-4-methyl-2H-pyran (3-9b) ^[4]

Yield: 0.0906g, (0.53 mmol, 53%); white solid. m. p.= 235-242 °C, dec.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =0.96 (m, 3H), 1.10-1.29 (m, 2H), 1.34 (m, 6H), 1.53-1.81 (m, 3H), 2.64 (m, 1H), 3.10 (m, 1H), 3.42 (m, 1H), 3.99 (m, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ =20.0, 22.4, 24.8, 29.8, 34.7, 38.3, 59.0, 65.6, 68.3, 76.0.

HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$: 193.1199; found: 193.1193.



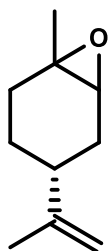
α -3,4-epoxycarene (3-10b) ^[5]

Yield: 0.1381g, (0.91mmol, 90%); clear oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.45 (ddd, J =2.2, 9.1, 9.1, 1H), 0.53 (ddd, J =2.3, 9.1, 9.1, 1H), 0.72 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.47 (dd, J =2.3, 16.2, 1H), 1.64 (dt, J =2.3, 16.5, 1H), 2.12 (dd, J =9.2, 16.2, 1H), 2.27 (ddd, J =1.9, 9.1, 16.5, 1H), 2.83 (m, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =13.9, 14.7, 16.1, 19.3, 23.2, 23.4, 27.9, 56.0, 58.3.

HRMS (ESI): m/z [M+Na]⁺ calcd for C₈H₁₆O: 175.1094; found: 175.1088.



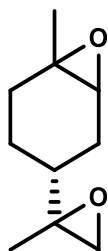
(R)-2-methyl-2-((R)-4-methylcyclohex-3-en-1-yl)oxirane (3-11b) ^[6]

Yield: 0.0977g, (0.64 mmol, 64%); clear oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =1.11-1.33 (m, 5H), 1.44-2.09 (m, 8H), 2.9-3.0 (m, 1H), 4.60, 4.66 (m, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =20.5, 21.4, 23.4, 24.6, 26.2, 28.9, 30.2, 31.0, 31.1, 36.5, 41.1, 57.7, 57.8, 59.6, 60.8, 109.4, 109.4, 149.3, 149.5.

HRMS (DART): m/z [M+H]⁺ calcd for C₁₀H₁₆O: 153.1274; found: 153.1275.



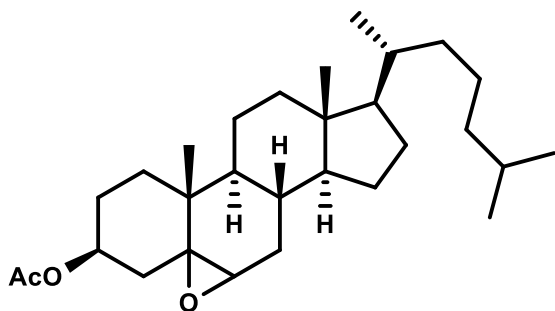
(4R)-1-methyl-4-((R)-2-methyloxiran-2-yl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane (3-11c) ^[7]

Yield: 0.0354g, (0.44 mmol, 21%); clear oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=1.0-2.2 (m, 13H), 2.50-2.63 (m, 2H), 2.97-3.06 (m, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=17.6, 18.2, 18.3, 18.9, 21.4, 21.5, 23.1, 23.5, 23.7, 24.4, 26.6, 26.7, 27.8, 28.5, 28.9, 30.2, 30.3, 34.9, 35.5, 39.4, 40.0, 52.7, 53.0, 53.2, 53.4, 57.4, 57.7, 57.8, 58.7, 58.8, 59.1, 60.1, 60.5.

HRMS (ESI): m/z [M+Na]⁺ calcd for C₁₀H₁₆O₂: 191.1043; found: 191.1037.



(5 α ,6 α)-and(5 β ,6 β)-epoxycholestan-3 β -yl acetate (3-14b) ^[8]

Yield: 0.4090g, (0.92 mmol, 92%); white solid. m. p.=102-106 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=0.61, 0.64 (s, 3H), 0.82-0.90 (m, 9H), 1.00, 1.07 (s, 3H), 2.00, 2.02 (s, 3H), 2.88, 3.07 (m, 1H), 4.73-4.79, 4.91-4.97 (m, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=11.8, 11.9, 15.9, 17.0, 18.7, 20.6, 21.3, 21.9, 22.6, 22.8, 23.8, 23.9, 24.1, 24.2, 27.2, 28.0, 28.2, 29.7, 29.9, 32.2, 32.5, 35.0, 35.7, 35.8, 36.1, 36.7, 38.0, 39.4, 39.8, 39.5, 42.3, 42.4, 51.0, 55.9, 56.2, 56.8, 59.1, 62.4, 63.5, 65.1, 71.3, 170.1, 170.4.

HRMS (MALDI): m/z [M+Na]⁺ calcd for C₂₉H₄₈O₃: 467.3496; found: 467.3448.

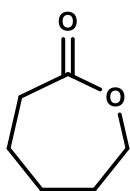
4-2 に関する実験

• Dimesityl- λ 4-tellurium diacetate を用いた反応条件

ねじ口試験管にケトン(0.5 mmol)、Dimesityl- λ 4-tellurium diacetate (0.1 mmol)、Urea Hydrogen Peroxide (4mmol)を入れ、CHCl₃ 1ml を加えた。オイルバス中で 24 時間還流操作を行った。吸引ろ過を行った後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い、目的物を単離精製した。

• Dimesityl- λ 4-tellurium bis(trifluoroacetate)を用いた反応条件

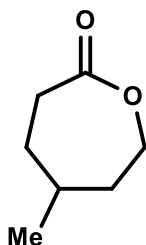
ねじ口試験管にケトン(0.5 mmol)、Dimesityl- λ 4-tellurium bis(trifluoroacetate) (0.05 mmol)、Urea Hydrogen Peroxide (0.75 mmol)を入れ、CHCl₃ 1ml を加えた。オイルバス中で 1 時間還流操作を行った。吸引ろ過を行った後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い、目的物を単離精製した。



ϵ -Caprolactone (4-1b) ^[9]

Yield: 0.0298g, (0.26 mmol, 52%); colorless oil.

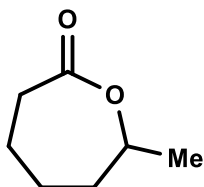
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =4.24-4.22 (m, 2H), 2.66-2.64 (m, 2H), 1.87-1.86 (m, 2H), 1.79-1.76 (m, 4H).



4-Methylcaprolactone (4-2b) ^[10]

Yield: 0.0446g, (0.35 mmol 70%); colorless oil.

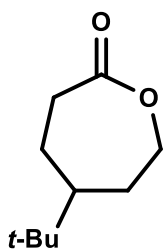
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =4.31-4.16 (m, 2H), 2.70-2.10 (m, 2H), 1.95-1.34 (m, 5H), 1.01-1.00 (m, 3H).



2-Methylcaprolactone (4-3b) ^[10]

Yield: 0.0560g, (0.44 mmol, 88%); yellow oil.

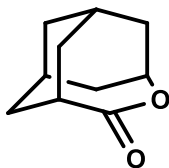
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =4.47-4.44 (m, 1H), 2.67-2.60 (m, 2H), 1.95-1.59 (m, 6H), 1.37-1.35 (m, 3H).



4-tert-Butylcaprolactone (4-4b) ^[10]

Yield: 0.0472g, (0.28 mmol, 56%); colorless oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =4.36-4.32 (m, 1H), 4.17-4.13 (m, 1H), 2.74-2.69 (m, 1H), 2.59-2.57 (m, 1H) 2.09-2.012 (m, 2H), 1.55-1.32 (m, 3H), 0.90 (s, 9H).

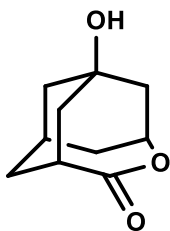


4-Oxatricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-5-one (4-5b) ^[11]

Yield: 0.0779g, (0.47 mmol 94%); white solid.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ =4.49 (m, 1H), 3.09-3.06 (m, 1H), 2.06-1.82(m, 12H).

1-Hydroxy-4-oxatricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-5-one (4-6b)



Yield: 0.0822g, (0.46 mmol 91%); white solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=4.66-4.63 (m, 1H), 3.22-3.19 (m, 1H), 2.46 (m, 1H), 2.14-1.74(m, 10H).

NMR データ

Diphenyl- λ^4 -tellurium diacetate (1-1a)

Dimesityl- λ^4 -tellurium diacetate (1-1b)

Bis(4-fluorophenyl)- λ^4 -tellurium diacetate (1-1c)

Bis(4-methoxyphenyl)- λ^4 -tellurium diacetate (1-1d)

Diphenyl- λ^4 -tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2a)

Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2b)

Diphenyl- λ^4 -tellurium dibenzoate (1-3a)

Dimesityl- λ^4 -tellurium dibenzoate (1-3b)

Diphenyl- λ^4 -tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4a)

Dimesityl- λ^4 -tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4b)

Diphenyl- λ^4 -tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5a)

Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5b)

Diphenyl- λ^4 -tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6a)

dimesityl- λ^4 -tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6b)

1,2-Diphenylethane-1,2-dione (2-1)

Octane-4,5-dione (2-2)

1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethane-1,2-dione (2-3)

1,2-Di-*p*-tolylethane-1,2-dione (2-4)

1,2-Di(2-furyl)ethane-1,2-dione (2-5)

(\pm)-6, 7-epoxycitronellyl acetate (3-1b)

(\pm)-6, 7-epoxycitronellol (3-2b)

1,2-epoxydodecane (3-3b)

2-methyl-hept-2-ene oxide (3-4b)

cyclohexene oxide (3-5b)

cyclooctene oxide (3-6b)

2-methyl-1-oxaspiro[2.5]octane (3-7b)

styrene oxide (3-8b)

2-(3,3-dimethyl-2-oxiranyl)tetrahydro-4-methyl-2H-pyran (3-9b)

α -3,4-epoxycarene (3-10b)

(R)-2-methyl-2-((R)-4-methylcyclohex-3-en-1-yl)oxirane (3-11b)

(4R)-1-methyl-4-((R)-2-methyloxiran-2-yl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane (3-11c)

(5 α ,6 α)-and(5 β ,6 β)-epoxycholestan-3 β -yl acetate (3-14b)

ϵ -Caprolactone (4-1b)

4-Methylcaprolactone (4-2b)

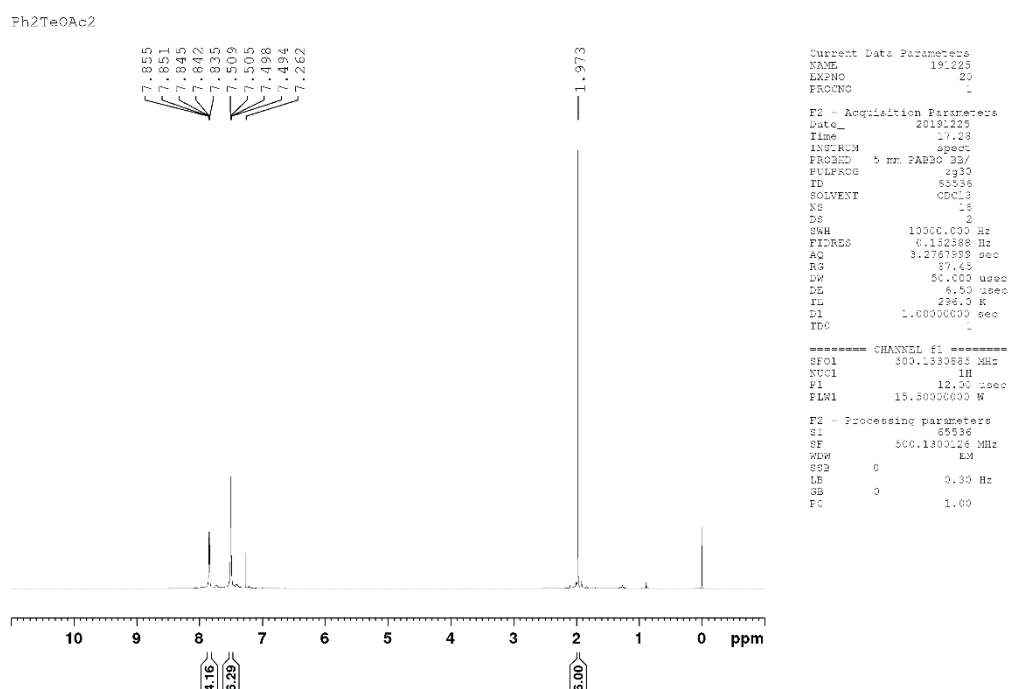
2-Methylcaprolactone (4-3b)

4-*tert*-Butylcaprolactone (4-4b)

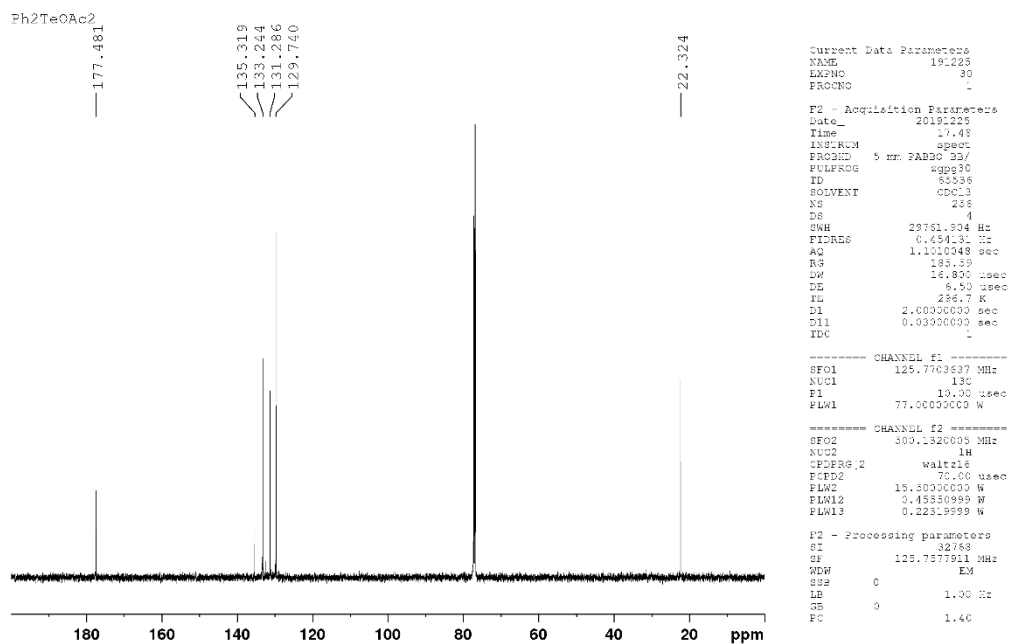
4-Oxatricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-5-one (4-5b)

1-Hydroxy-4-oxatricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-5-one (4-6b)

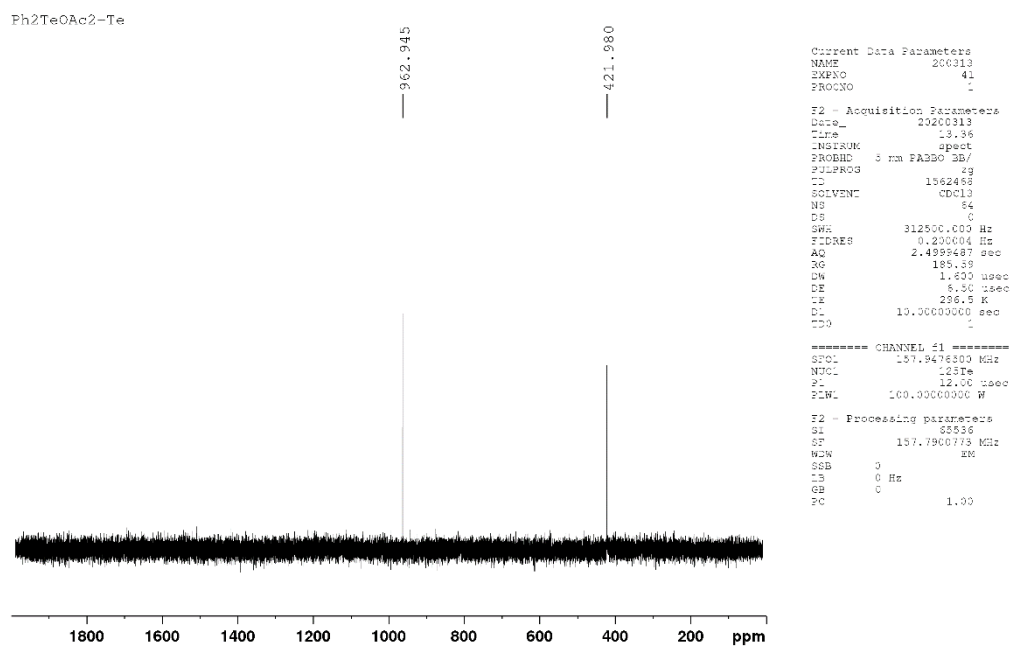
¹H NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium diacetate (1-1a)



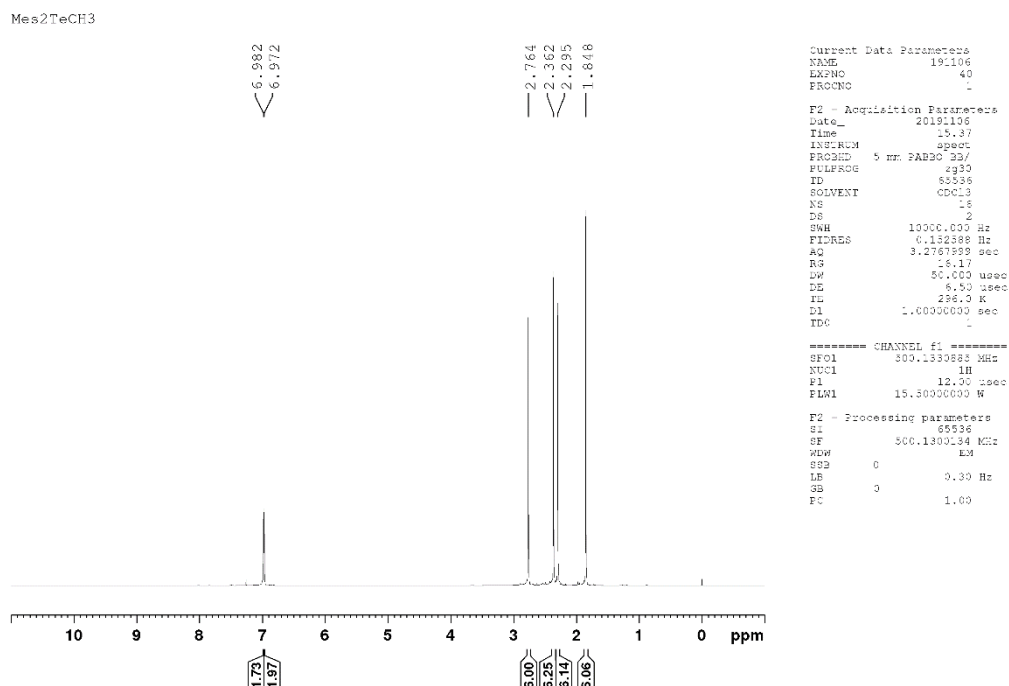
¹³C NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium diacetate (1-1a)



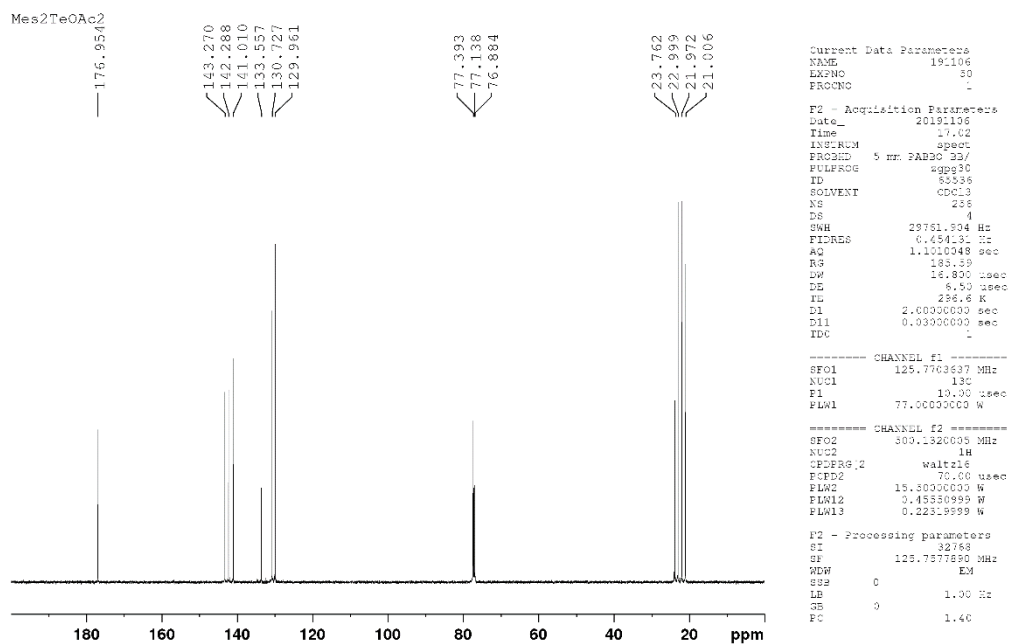
^{125}Te NMR of Diphenyl- λ^4 -tellurium diacetate (1-1a)



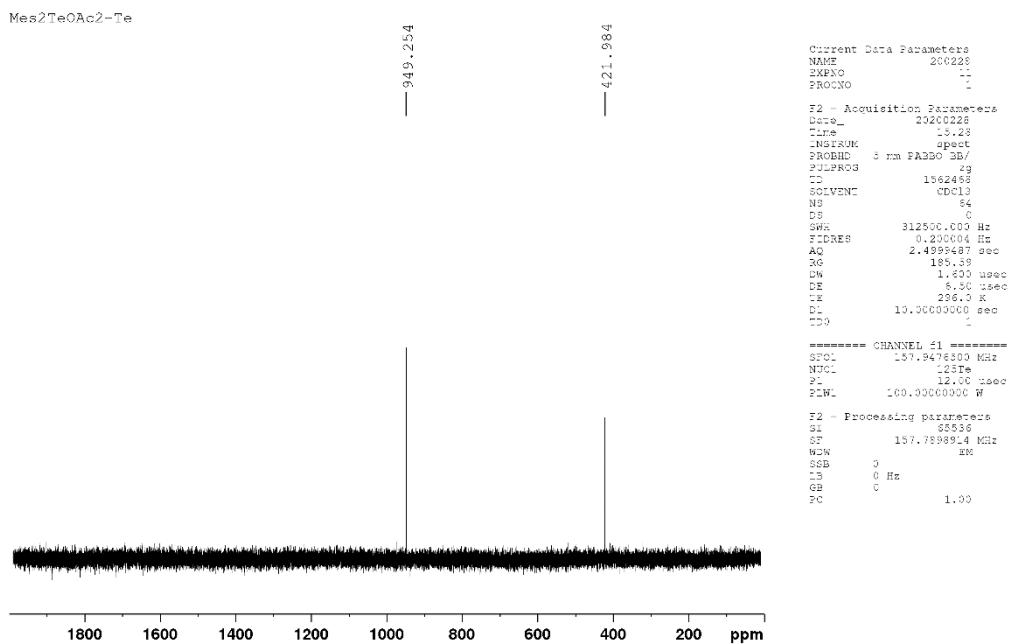
¹H NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium diacetate (1-1b)



¹³C NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium diacetate (1-1b)

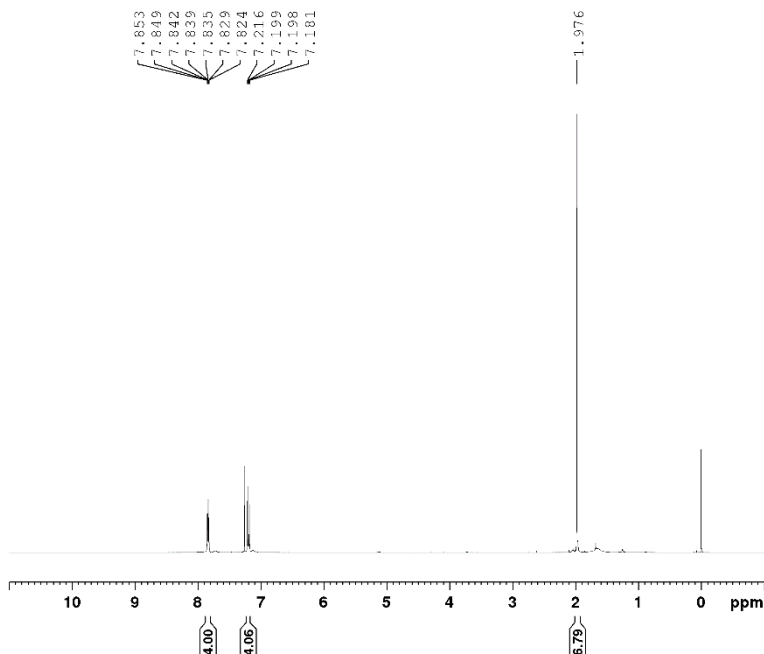


^{125}Te NMR of Dimesityl- λ^4 -tellurium diacetate (1-1b)



¹H NMR of Bis(4-fluorophenyl)-λ⁴-tellurium diacetate (1-1c)

No. 69-4



```
Current Data Parameters
NAME      210517-1
EXPNO     20
PROCNO    1

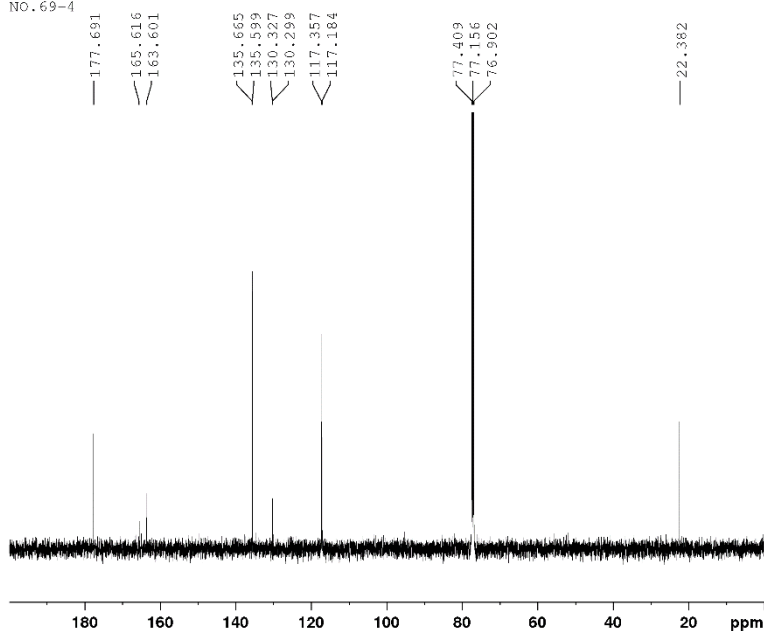
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210317
Time      15.37
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F400 DB/
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         2
SWH        10000.000 Hz
FIDRES     0.132588 Hz
AQ         3.2757999 sec
RG         185.39
UN         50.000 usec
DE         8.50 usec
TE         297.0 K
D1         1.0000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      500.130088 MHz
NUC1      1H
P1         12.00 usec
PLW1      15.50000000 W

F2 - Processing parameters
SI         52538
SF         500.1300120 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
```

¹³C NMR of Bis(4-fluorophenyl)-λ⁴-tellurium diacetate (1-1c)

No. 69-4



```
Current Data Parameters
NAME      210518
EXPNO     10
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210318
Time      13.12
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F400 DB/
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         256
DS         4
SWH        29761.834 Hz
FIDRES     0.434131 Hz
AQ         1.1010048 sec
RG         185.39
UN         16.800 usec
DE         8.50 usec
TE         298.0 K
D1         2.0000000 sec
D11        0.3300000 sec
TD0        1

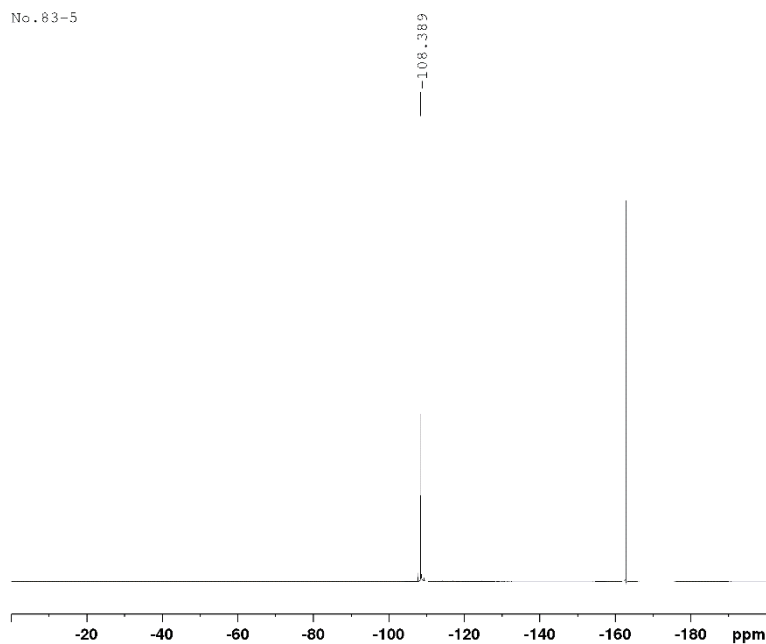
===== CHANNEL f1 =====
SFO1      125.7703637 MHz
NUC1      13C
P1         10.00 usec
PLW1      77.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2      500.1320035 MHz
NUC2      1H
CPDPRG2   waltz16
PCPD2     76.00 usec
PLW2      15.50000000 W
PLW3      0.45500000 W
PLW4      0.22319999 W

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         125.7577728 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
```

¹⁹F NMR of Bis(4-fluorophenyl)-λ⁴-tellurium diacetate (1-1c)

No. 83-5



```

Current Data Parameters
NAME      210691
EXPNO     100
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210601
Time      19.27
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F4BBO DB/
PULPROG   zgpg30
TD         131374
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         4
SWH        113336.357 Hz
FIDRES     0.866977 Hz
AQ         0.5757168 sec
RG         185.39
UN         4.400 usec
DE         8.50 usec
TE         298.6 K
D1         1.0000000 sec
D12        0.0000000 sec
D13        0.0000000 sec
TD0        1

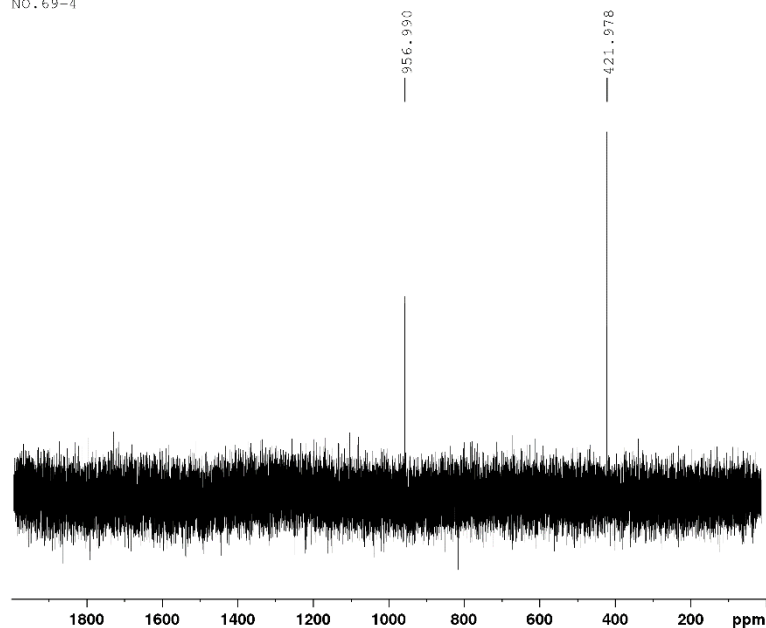
===== CHANNEL f1 =====
SFO1      470.5453180 MHz
NUC1       19F
P1         15.00 usec
PLW1       45.0000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2      500.1320000 MHz
NUC2       1H
CPDPRG12  waltz16
PCPD2      76.00 usec
P1M2       15.5000000 W
PLW2       0.45553998 W

F2 - Processing parameters
SI         82336
SF         470.5229338 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```

¹²⁵Te NMR of Bis(4-fluorophenyl)-λ⁴-tellurium diacetate (1-1c)

No. 69-4



```

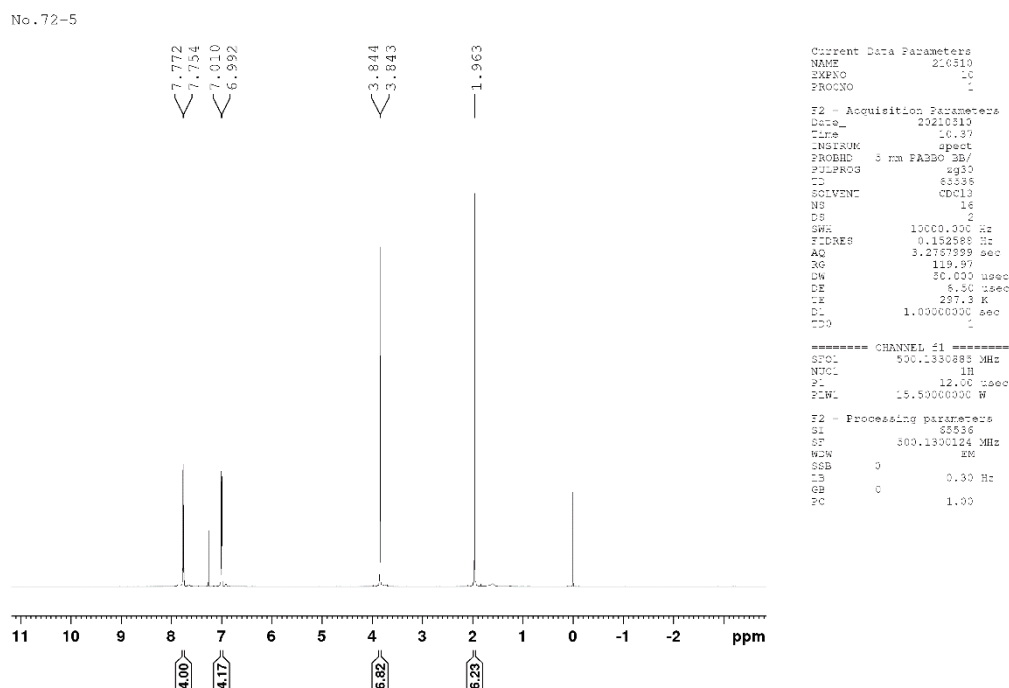
Current Data Parameters
NAME      210523
EXPNO     30
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210328
Time      11.56
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F4BBO DB/
PULPROG   zg
TD         186288
SOLVENT   CDCl3
NS         128
DS         0
SWH        312500.000 Hz
FIDRES     0.2000004 Hz
AQ         2.4999487 sec
RG         185.39
UN         1.600 usec
DE         8.50 usec
TE         298.0 K
D1         10.0000000 sec
TD0        1

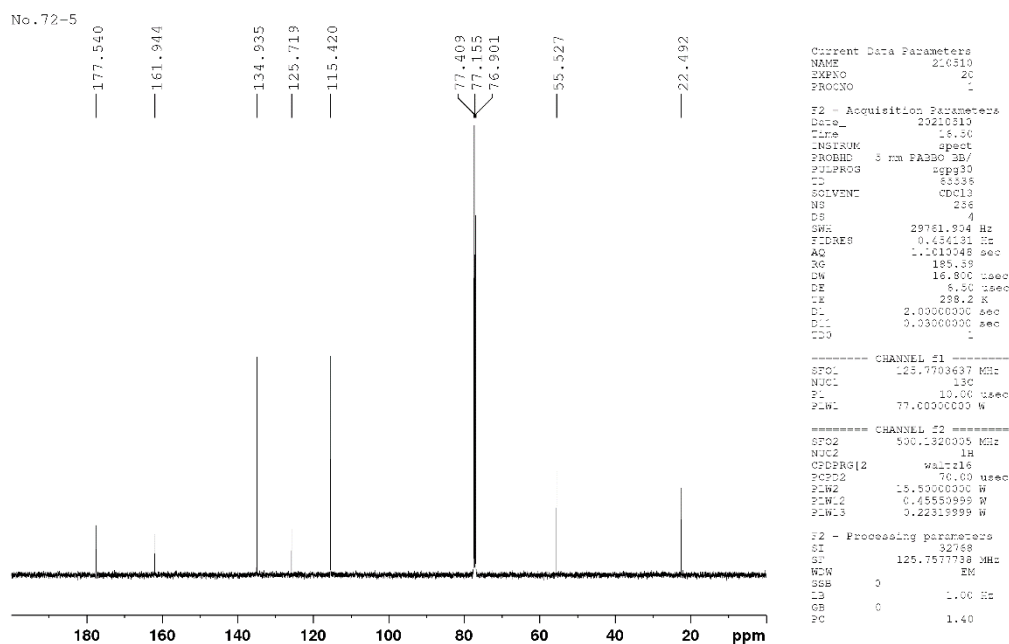
===== CHANNEL f1 =====
SFO1      157.9476000 MHz
NUC1       125Te
P1         12.00 usec
PLW1       100.0000000 W

F2 - Processing parameters
SI         55536
SF         157.7994714 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```

¹H NMR of Bis(4-methoxyphenyl)-λ⁴-tellurium diacetate (1-1d)

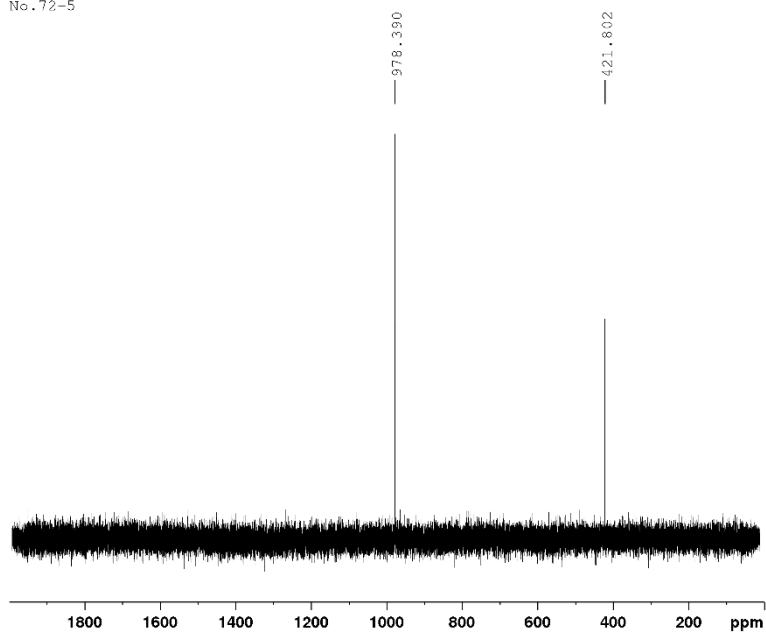


¹³C NMR of Bis(4-methoxyphenyl)-λ⁴-tellurium diacetate (1-1d)



^{125}Te NMR of Bis(4-methoxyphenyl)- λ^4 -tellurium diacetate (1-1d)

No. 72-5



```
Current Data Parameters
NAME      210517-1
EXPNO     10
PROCNO    1

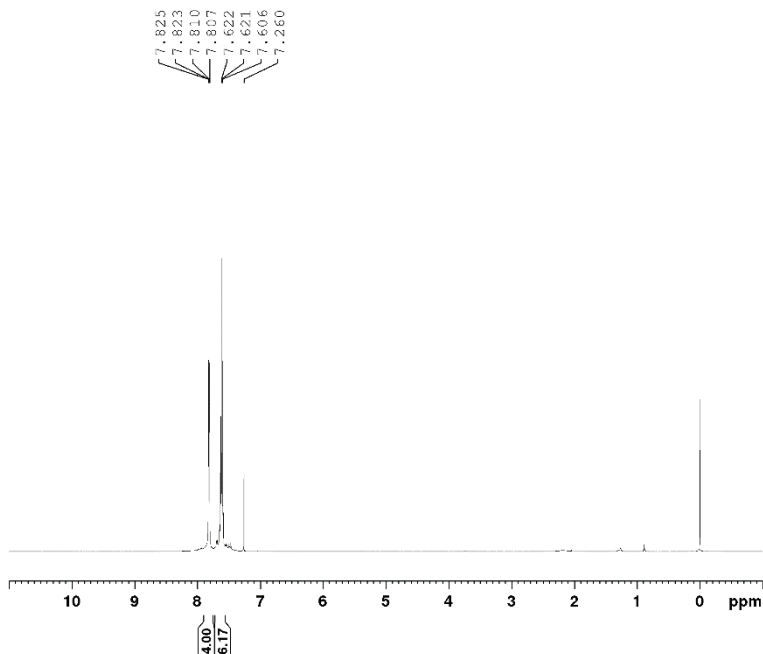
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210317
Time      14.09
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F4BBO BB/
PULPROG   zg
TD         1562466
SOLVENT   CDCl3
NS         54
DS         0
SWH        312500.000 Hz
FIDRES     0.200004 Hz
AQ         2.4999487 sec
RG         185.39
SN         1.830 usec
DE         8.50 usec
TE         298.0 K
DQ         10.0000000 sec
DDO        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       125Te
NUC2
P2         12.00 usec
PLW1       100.0000000 W

F2 - Processing parameters
SI         52538
SF         157.7592678 MHz
WDW
SSB        0
LB         0 Hz
GB         0
PC         1.00
```

¹H NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2a)

No. 446-m



```
Current Data Parameters
NAME      19:224
EXPNO    80
PROCNO   -

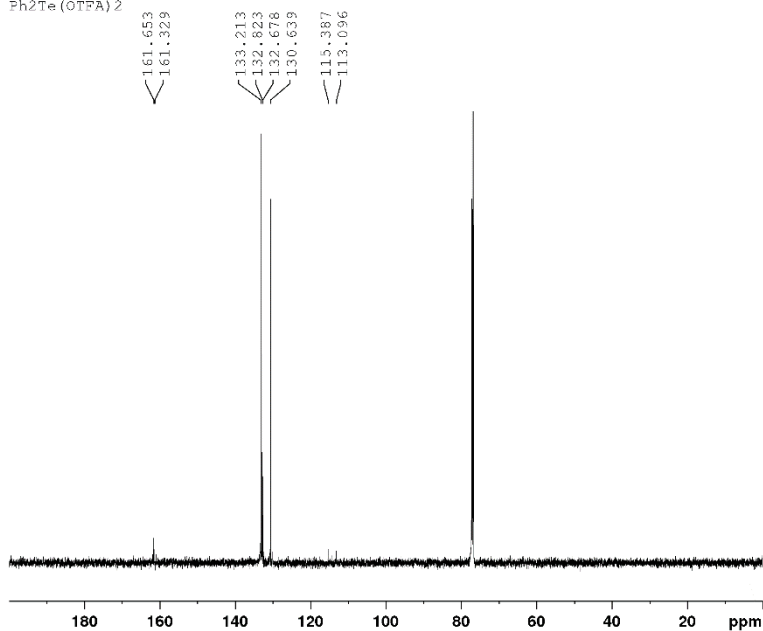
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20191224
Time     17.41
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD       83536
SOLVENT  CDCl3
NS       18
DS       2
SWH      13000.000 Hz
FIDRES   0.132388 Hz
AQ       3.2767899 sec
RG       106.4
AQ       50.000 usec
DE       6.50 usec
TE       298.7 K
D1       1.00000000 sec
TDC      -

===== CHANNEL f1 =====
SFO1    303.1530883 MHz
NUC1    1H
P1       12.00 usec
PLW1    15.80000000 W

F2 - Processing parameters
SI      65536
SF      500.130029 MHz
WDW     EM
SSB     0
LB      0.30 Hz
GB      0
PC      1.00
```

¹³C NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2a)

Ph₂Te(OTFA)₂



```
Current Data Parameters
NAME      19:224
EXPNO    90
PROCNO   -

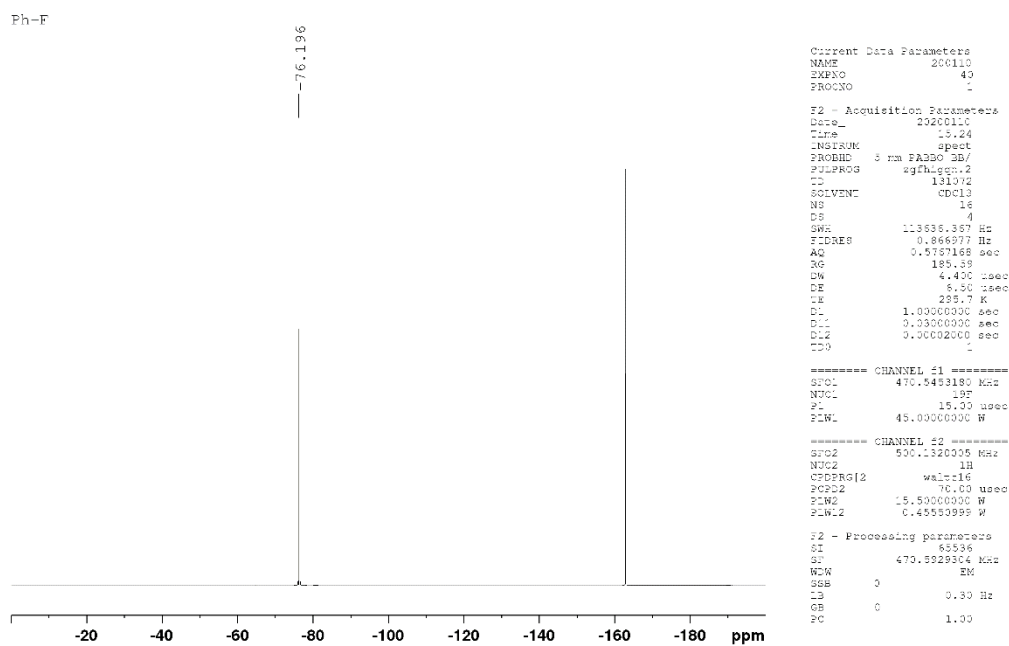
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20191224
Time     15.34
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD       83536
SOLVENT  CDCl3
NS       236
DS       4
SWH      29751.904 Hz
FIDRES   0.454131 Hz
AQ       1.1010048 sec
RG       185.50
AQ       18.800 usec
DE       6.50 usec
TE       298.6 K
D1       2.00000000 sec
D11      0.03000000 sec
TDC      -

===== CHANNEL f1 =====
SFO1    125.7703437 MHz
NUC1    13C
P1       19.00 usec
PLW1    77.00000000 W

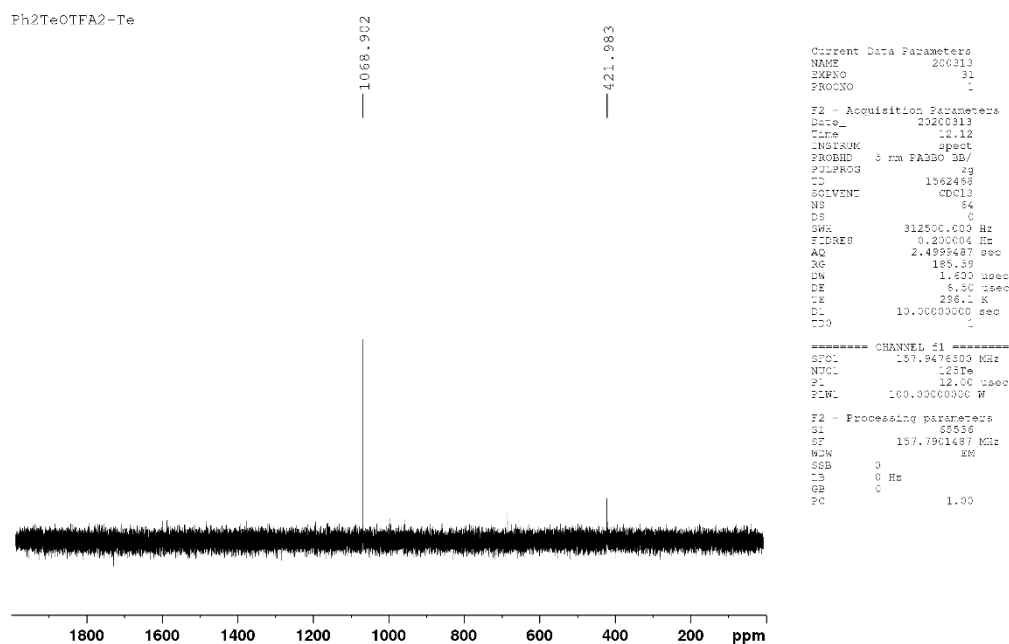
===== CHANNEL f2 =====
SFO2    303.1520000 MHz
NUC2    1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    70.00 usec
PLW2    15.80000000 W
PLW12   0.4550999 W
PLW13   0.22519999 W

F2 - Processing parameters
SI      32768
SF      125.7577907 MHz
WDW     EM
SSB     0
LB      1.00 Hz
GB      0
PC      1.40
```

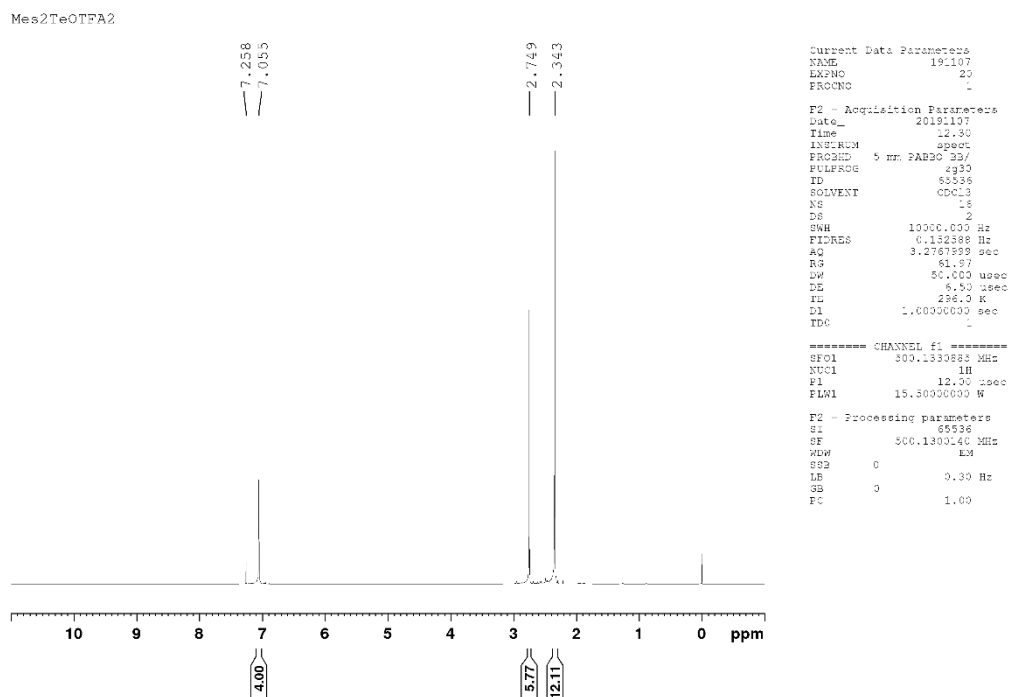
¹⁹F NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2a)



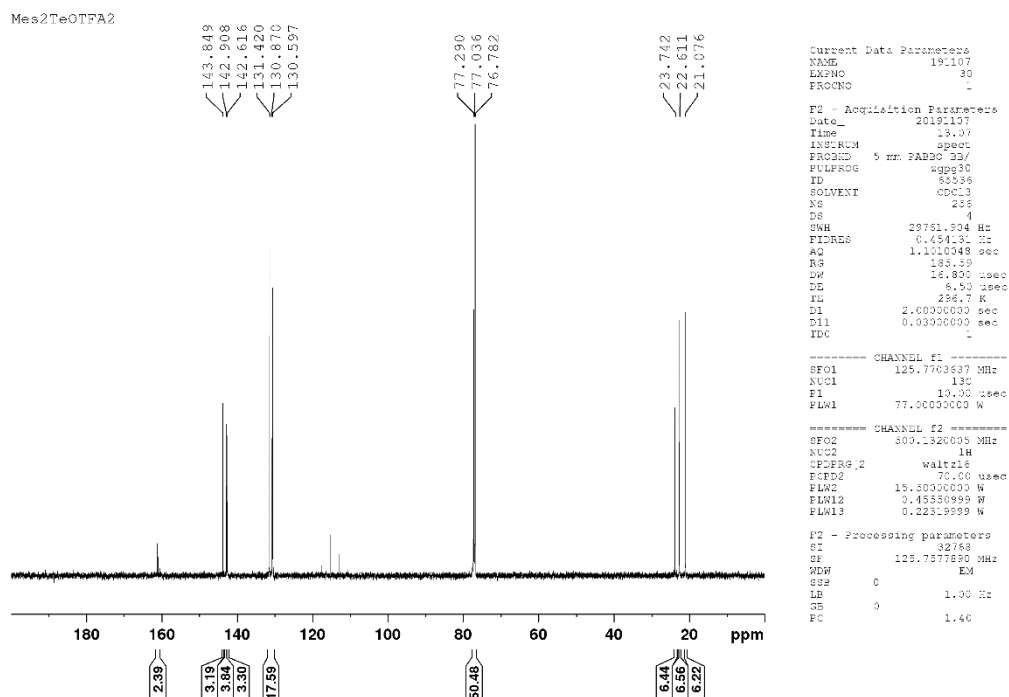
¹²⁵Te NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2a)



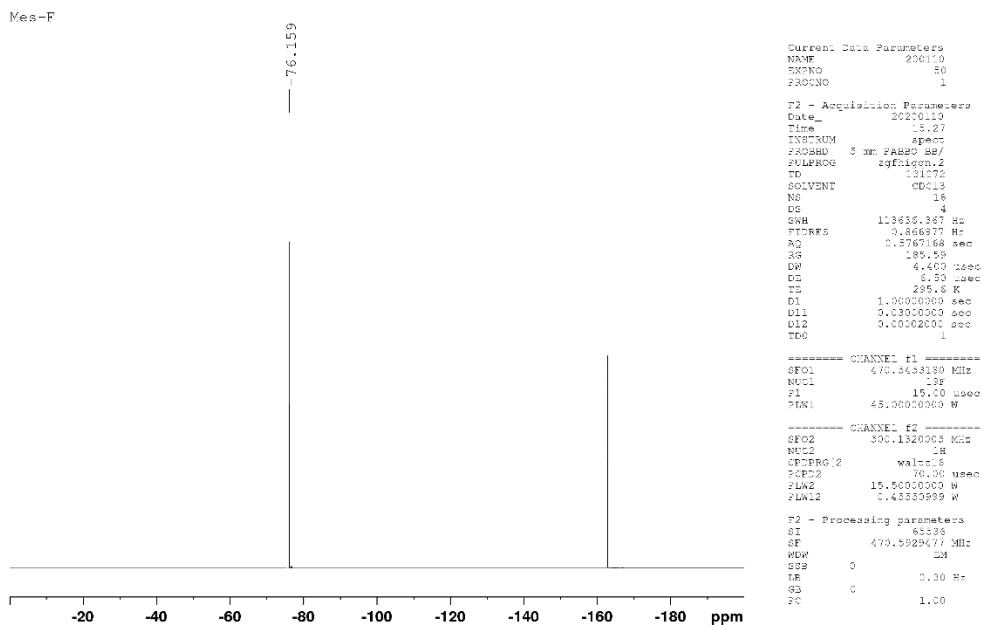
¹H NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2b)



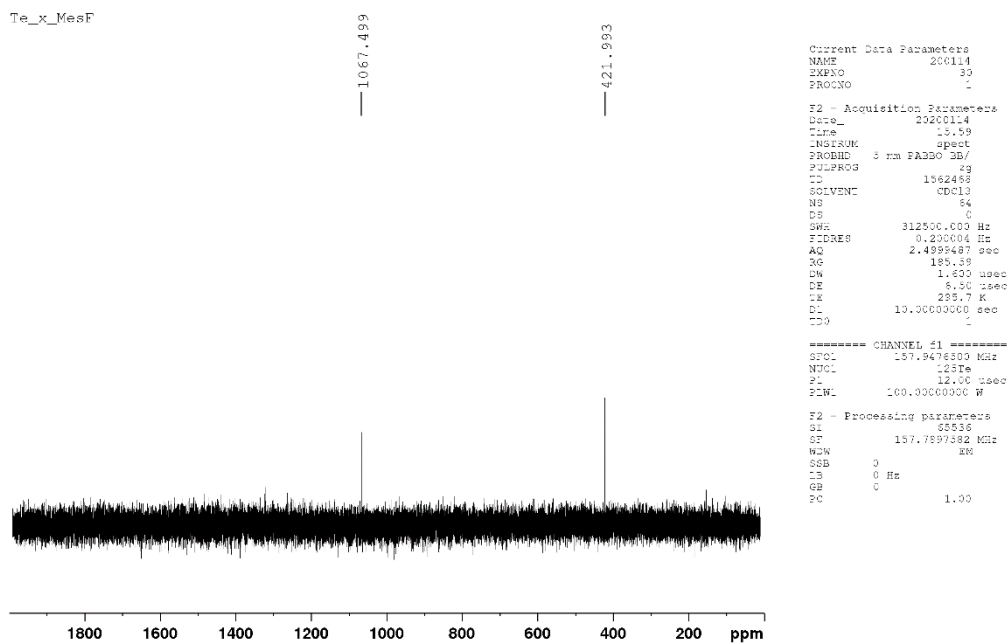
¹³C NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2b)



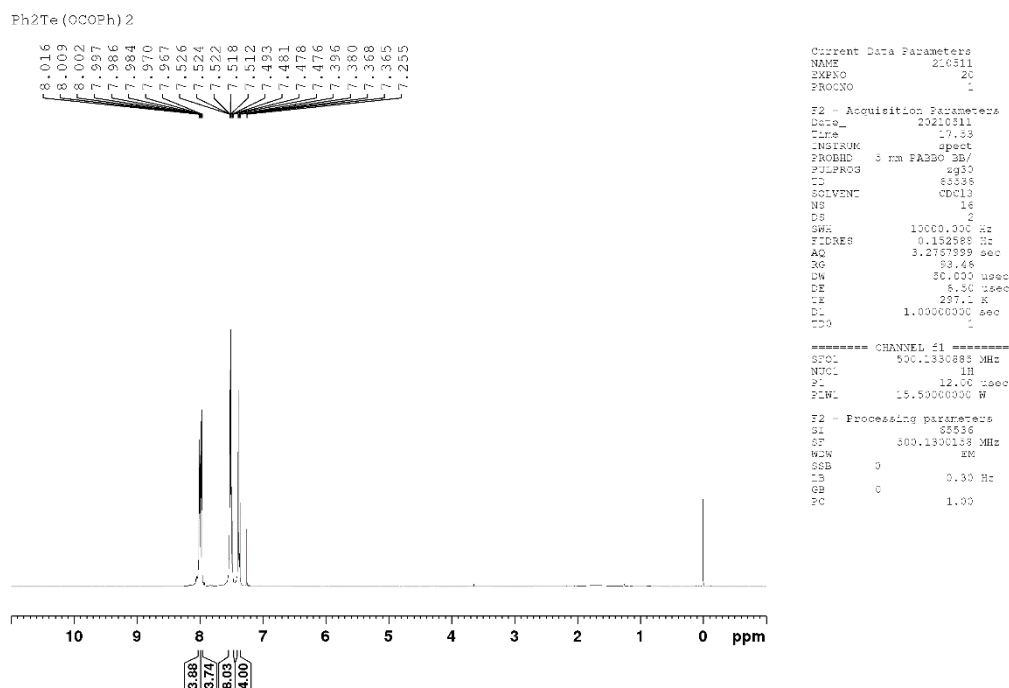
¹⁹F NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2b)



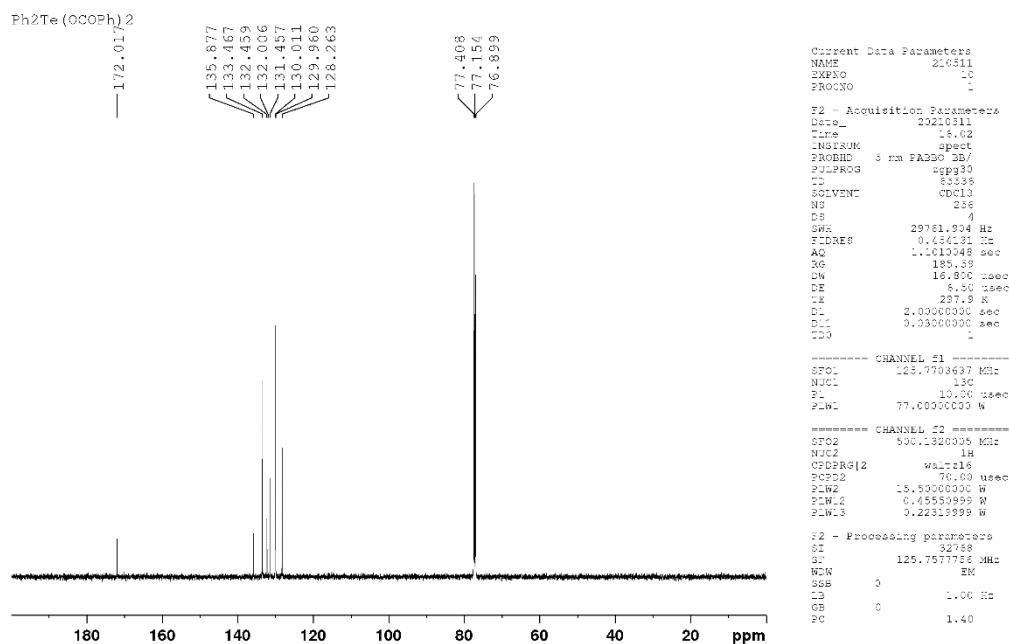
¹²⁵Te NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2b)



¹H NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium dibenzoate (1-3a)

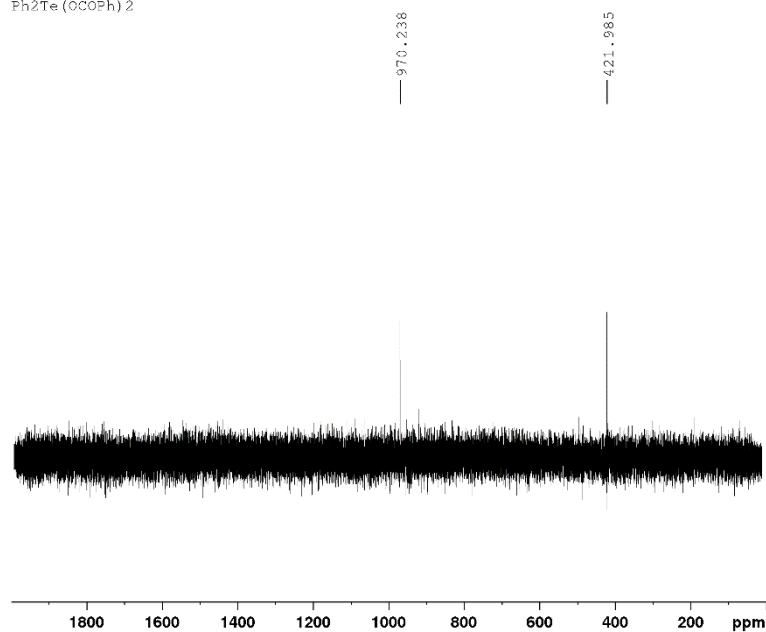


¹³C NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium dibenzoate (1-3a)



^{125}Te NMR of Diphenyl- λ^4 -tellurium dibenzoate (1-3a)

Ph₂Te(OCOPh)₂



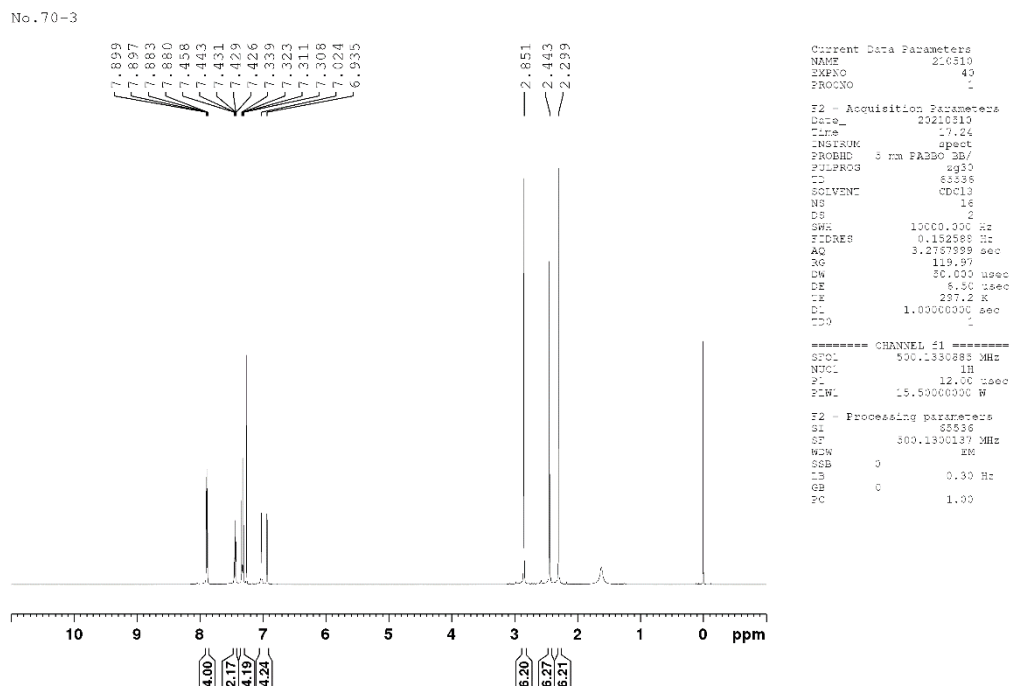
```
Current Data Parameters
NAME      2.0512
EXPNO     10
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210312
Time      19.18
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB/
PULPROG   zg
TD         1562456
SOLVENT   CDCl3
NS         54
DS         0
SWH        312500.000 Hz
FIDRES     0.200004 Hz
AQ         2.4999487 sec
RG         185.39
SN         1.830 usec
DE         8.50 usec
TE         297.2 K
DQ         10.0000000 sec
DDO        1

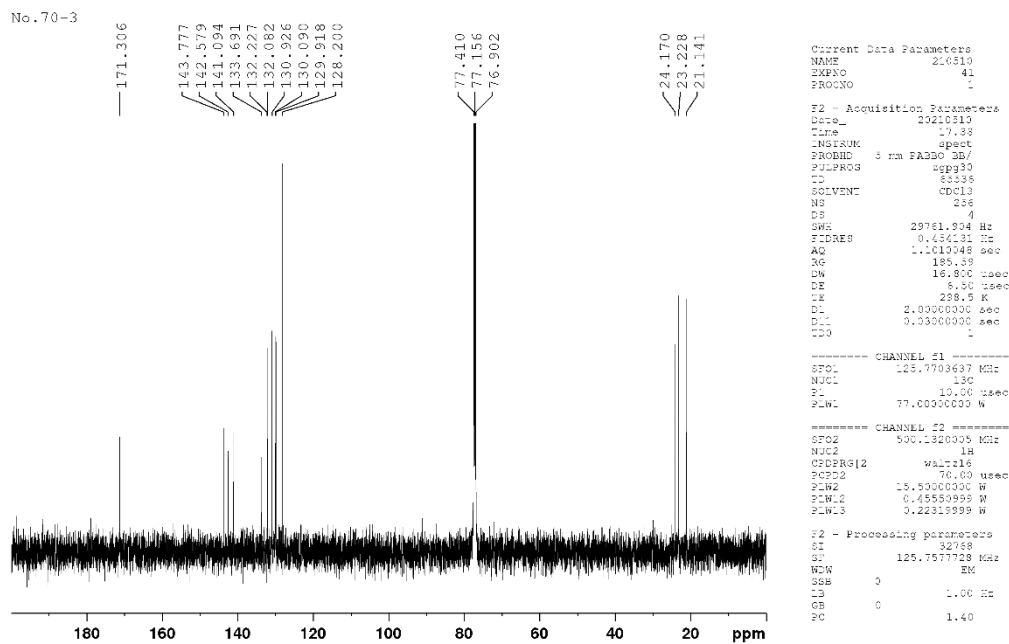
===== CHANNEL f1 =====
SFO1      157.9476309 MHz
NUC1      125Te
P1        12.00 usec
PLW1      100.0000000 W

F2 - Processing parameters
SI        52538
SF        157.7592578 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0 Hz
GB         0
PC         1.00
```

¹H NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium dibenzoate (1-3b)

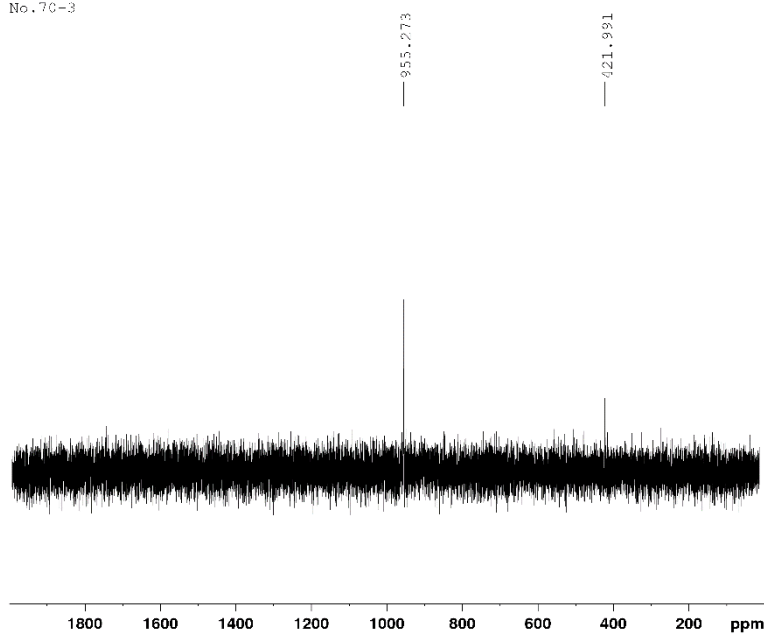


¹³C NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium dibenzoate (1-3b)



¹²⁵Te NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium dibenzoate (1-3b)

No. 70-3



```

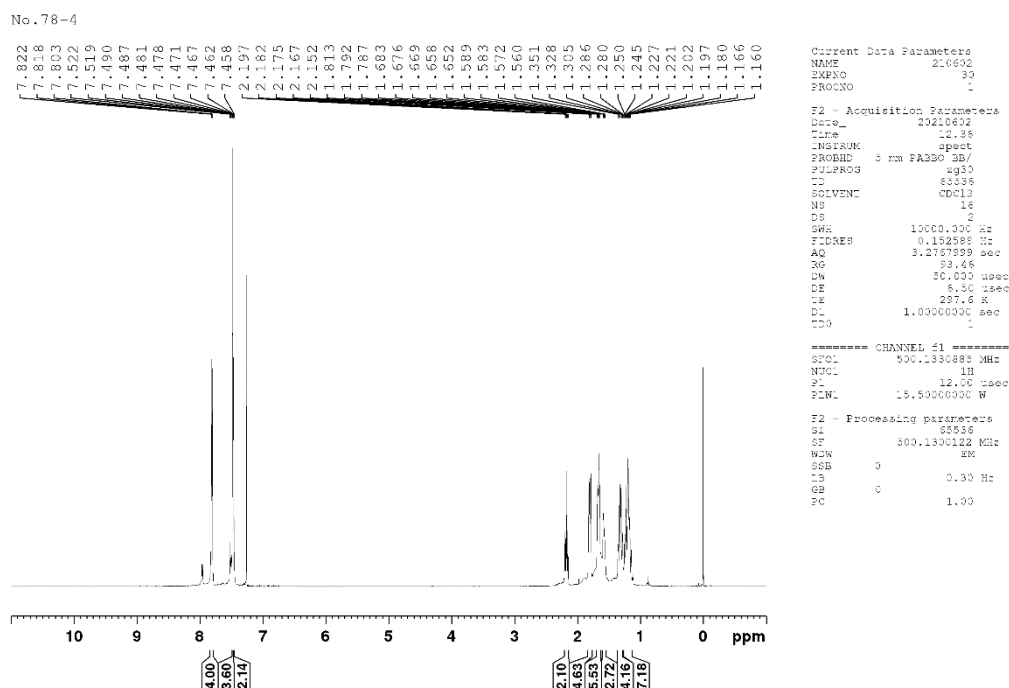
Current Data Parameters
NAME          210013
EXPNO         50
PROCNO        1

F2 Acquisition Parameters
Date_         20210513
Time         15.06
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm PABBO BB/
PULPROG       zgpg30
RG            1569488
SOLVENT       CDCl3
NS            64
DS            3
SWH           372500.000 Hz
FIDRES        0.2000094 Hz
AQ            2.4933087 sec
RG           181.138
AQ           1.6000000 usec
DE            8.50 usec
TE            297.3 K
D1            10.00000000 sec
D10           1

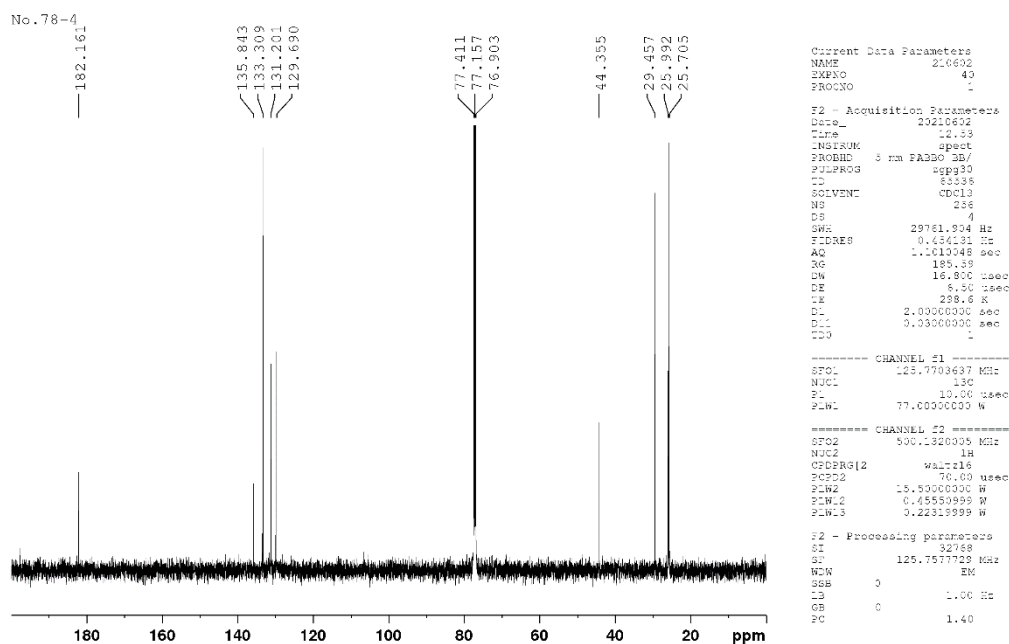
CHANNEL f1
NUC1          125Te 157.9476500 MHz
NUC2           13C 12.5000000 MHz
P1           100.00000000 W

F2 Processing parameters
SI            65536
SF            57.7884439 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0 Hz
GB            0
PC            1.00
    
```

¹H NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4a)

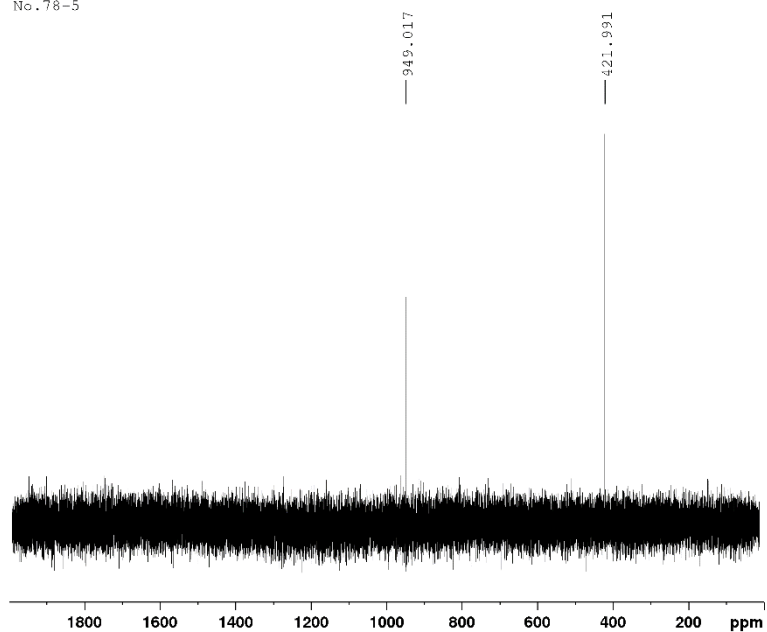


¹³C NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4a)



^{125}Te NMR of Diphenyl- λ^4 -tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4a)

No. 78-5



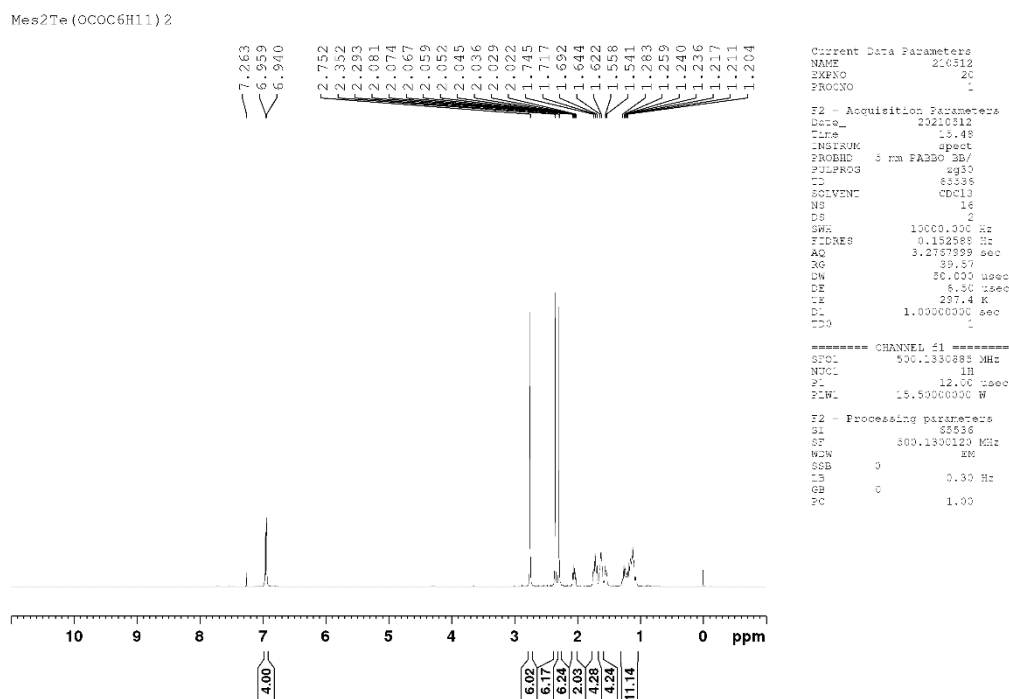
```
Current Data Parameters
NAME      2.0693
EXPNO     80
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210603
Time      17.39
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F4BBO BB/
PULPROG   zg
TD         1862468
SOLVENT   CDCl3
NS         54
DS         0
SWH        312500.000 Hz
FIDRES     0.200004 Hz
AQ         2.4999487 sec
RG         185.39
SN         1.830 usec
DE         8.50 usec
TE         297.0 K
DQ         10.0000000 sec
DDO        1

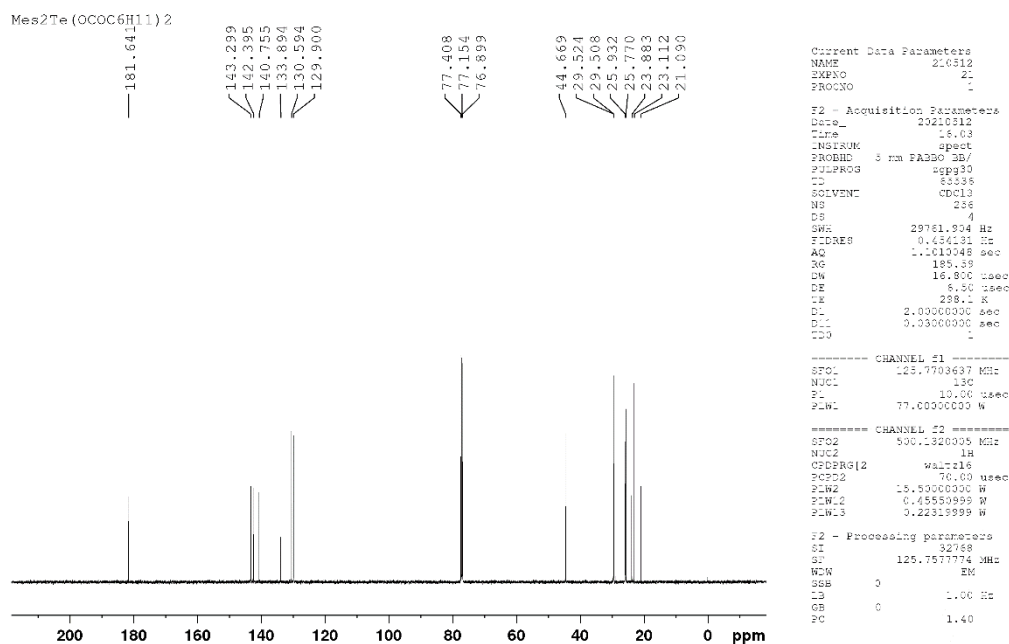
===== CHANNEL f1 =====
SFO1      157.947809 MHz
NUC1      125Te
P1        12.00 usec
PLW1      100.0000000 W

F2 - Processing parameters
SI         52538
SF         157.7592578 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0 Hz
GB         0
PC         1.00
```

¹H NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4b)

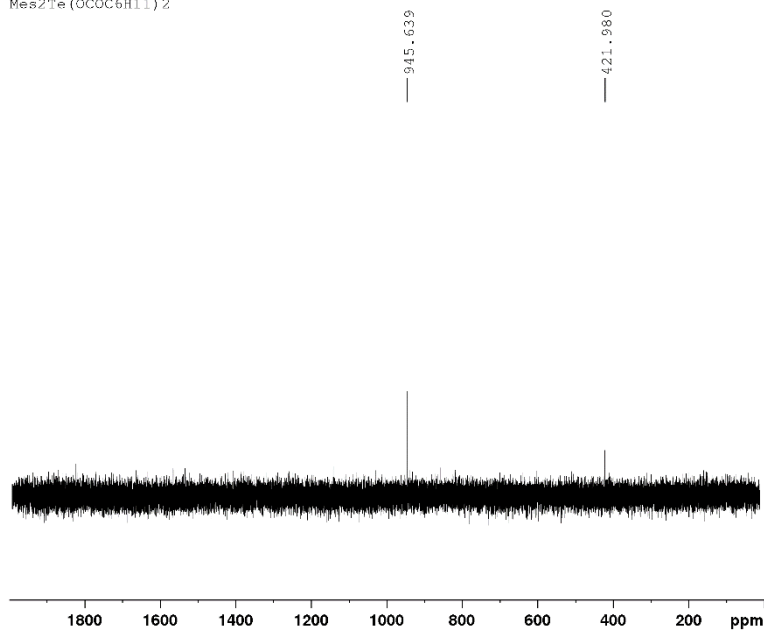


¹³C NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4b)



^{125}Te NMR of Dimesityl- λ^4 -tellurium dicyclohexanecarboxylate (1-4b)

Mes2Te (OCOC6H11) 2



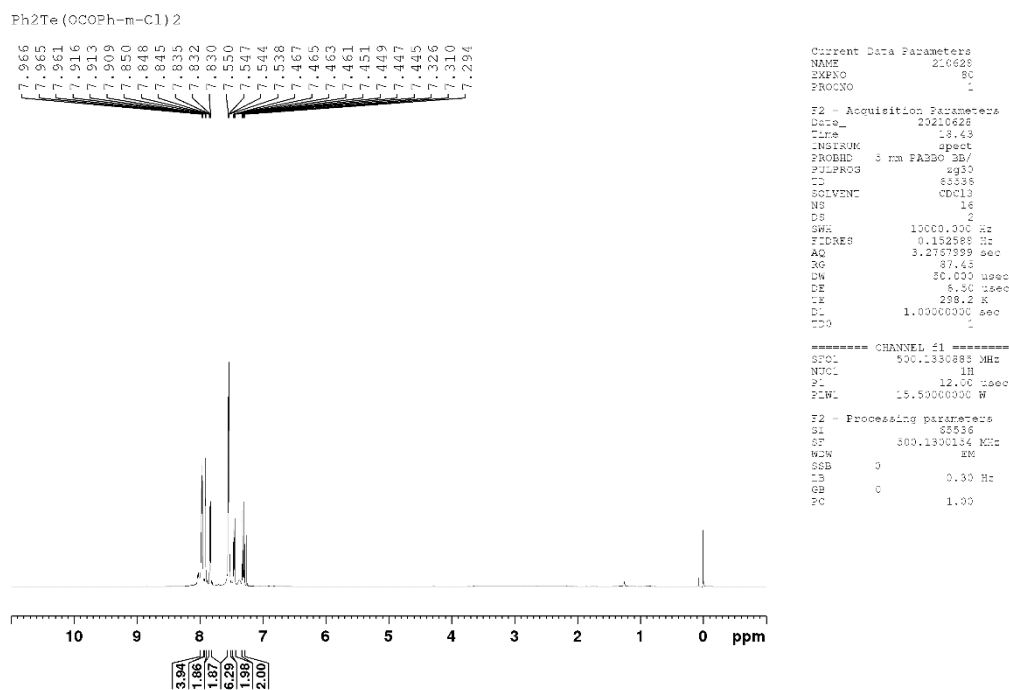
```
Current Data Parameters
NAME      2.0512
EXPNO     30
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210512
Time      7.18
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F4BBO BB/
PULPROG   zg
TD         1562456
SOLVENT   CDCl3
NS         54
DS         0
SWH        312500.000 Hz
FIDRES     0.200004 Hz
AQ         2.4999487 sec
RG         185.39
SN         1.830 usec
DE         8.50 usec
TE         297.1 K
DQ         10.0000000 sec
DDO        1

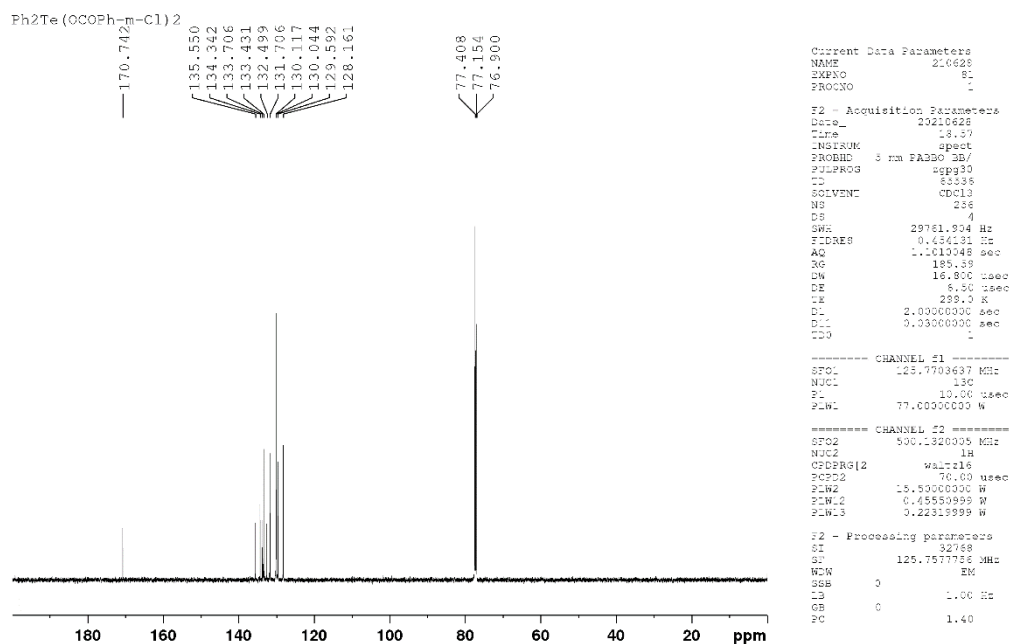
===== CHANNEL f1 =====
SFO1      157.9476309 MHz
NUC1      125Te
P1        12.00 usec
PLN1      100.0000000 W

F2 - Processing parameters
SI         52538
SF         157.9476313 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0 Hz
GB         0
PC         1.00
```

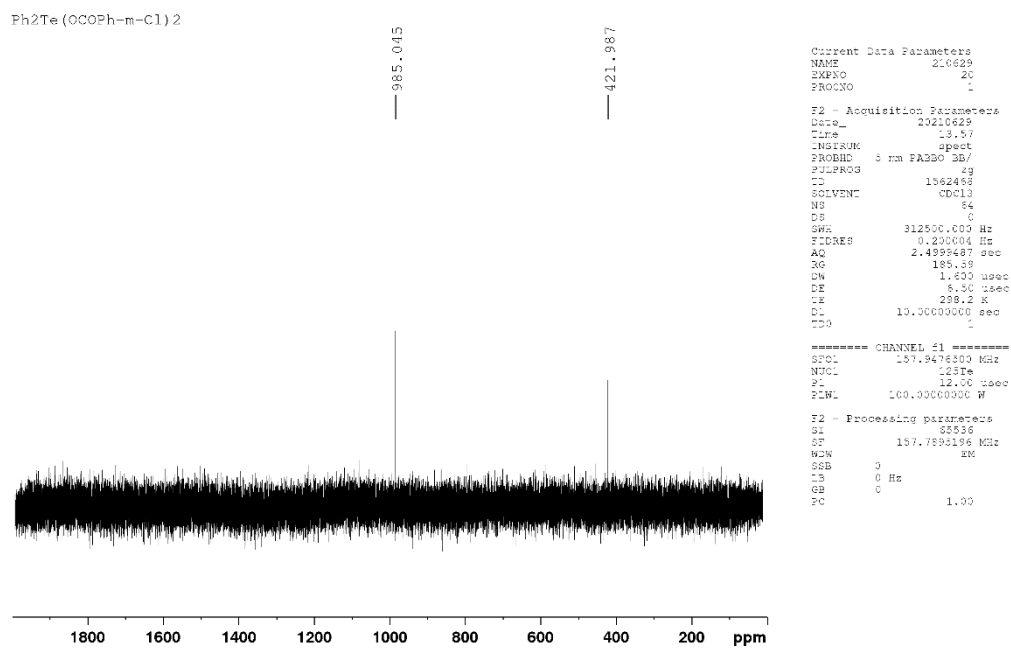
¹H NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5a)



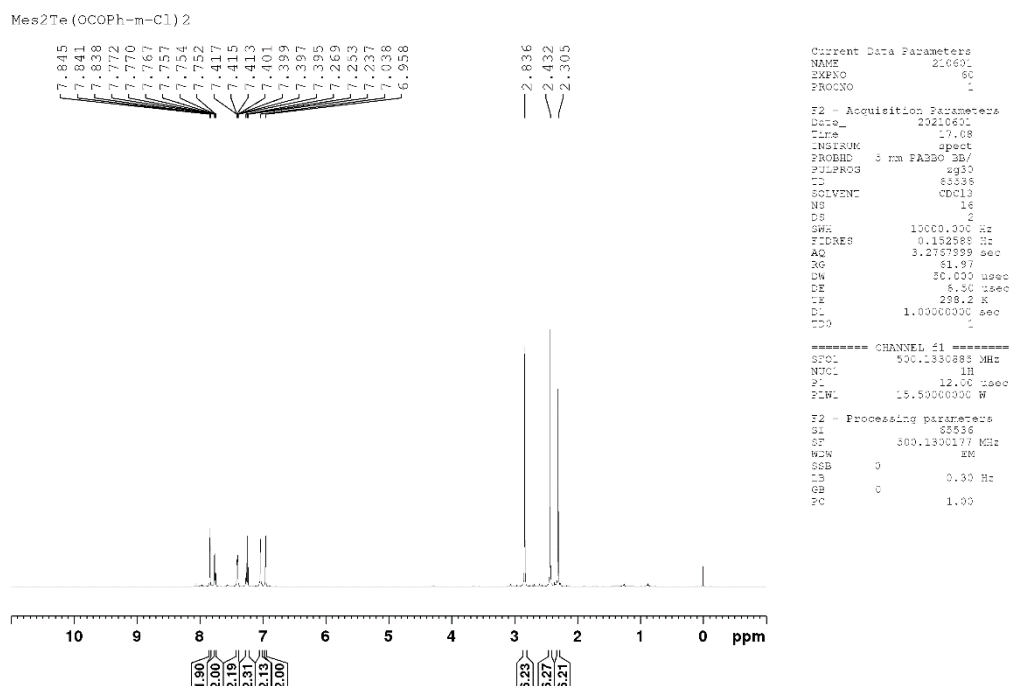
¹³C NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5a)



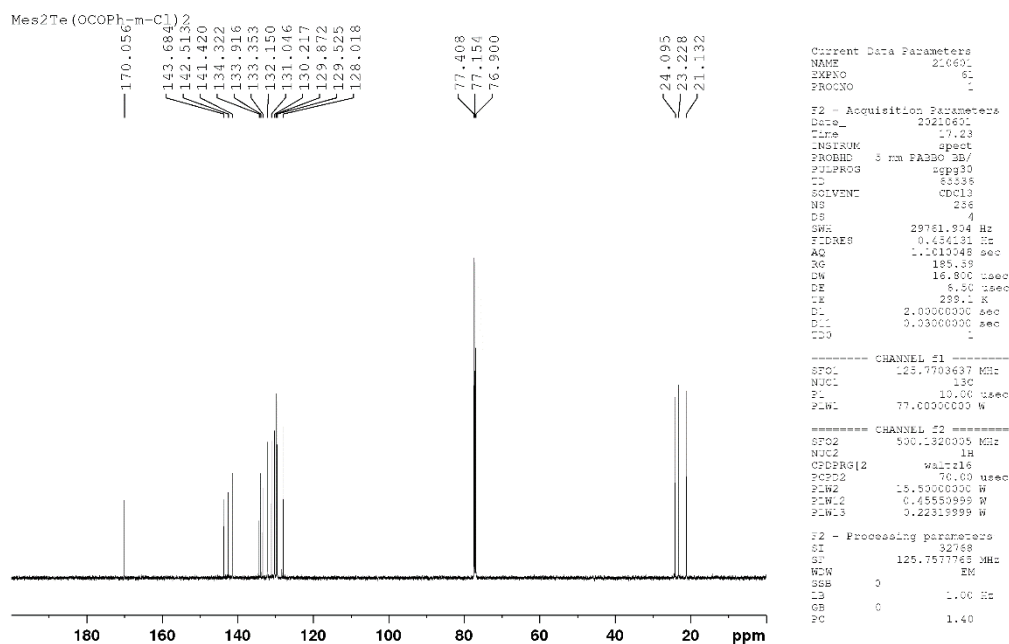
^{125}Te NMR of Diphenyl- λ^4 -tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5a)



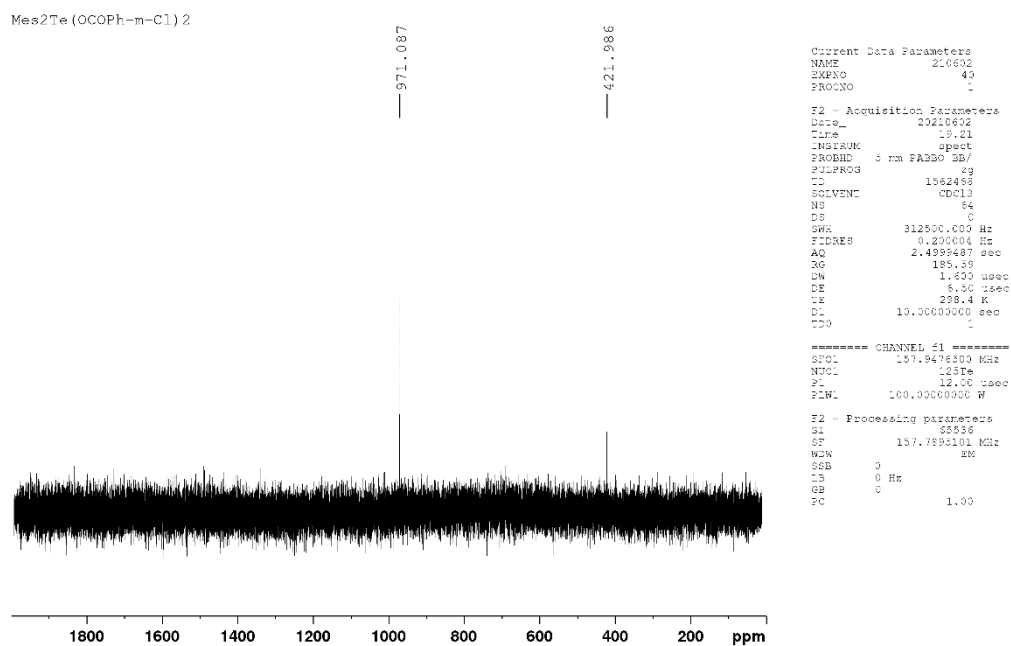
¹H NMR of Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5b)



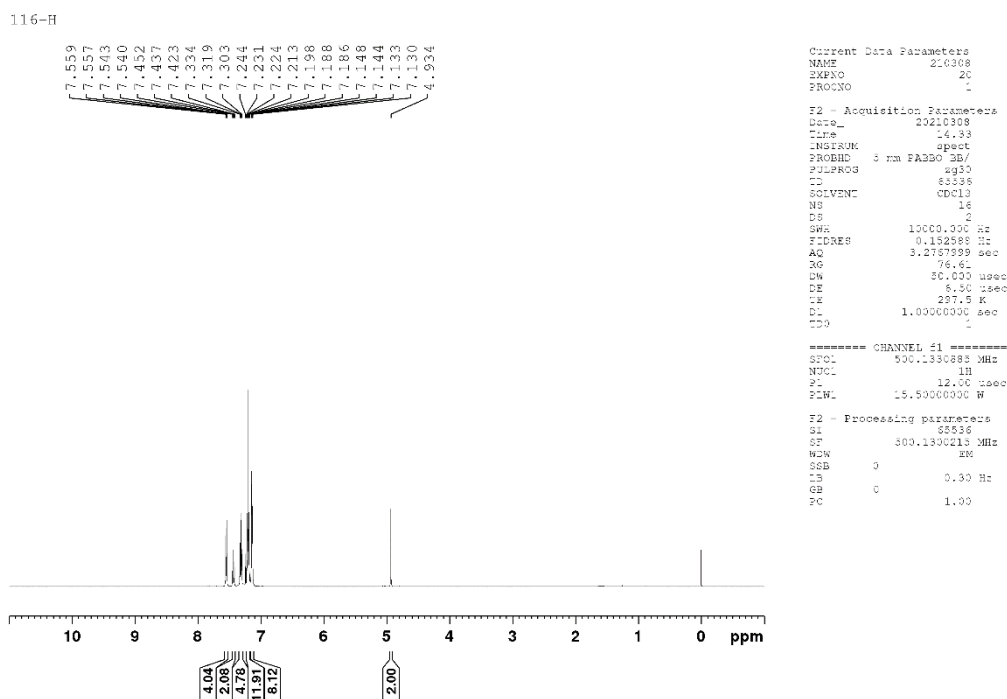
¹³C NMR of Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5b)



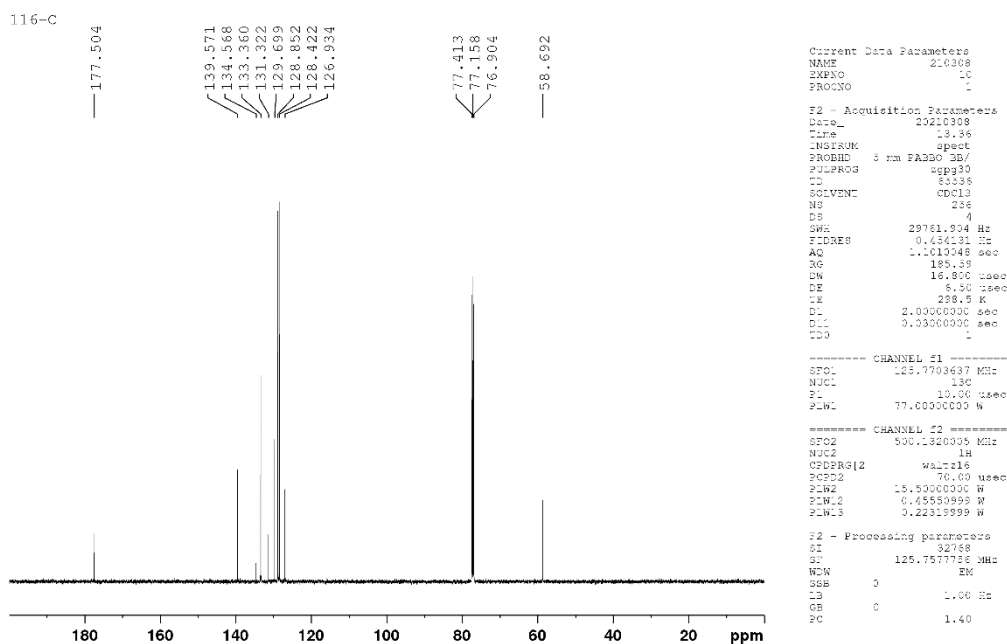
^{125}Te NMR of Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(3-chlorobenzoate) (1-5b)



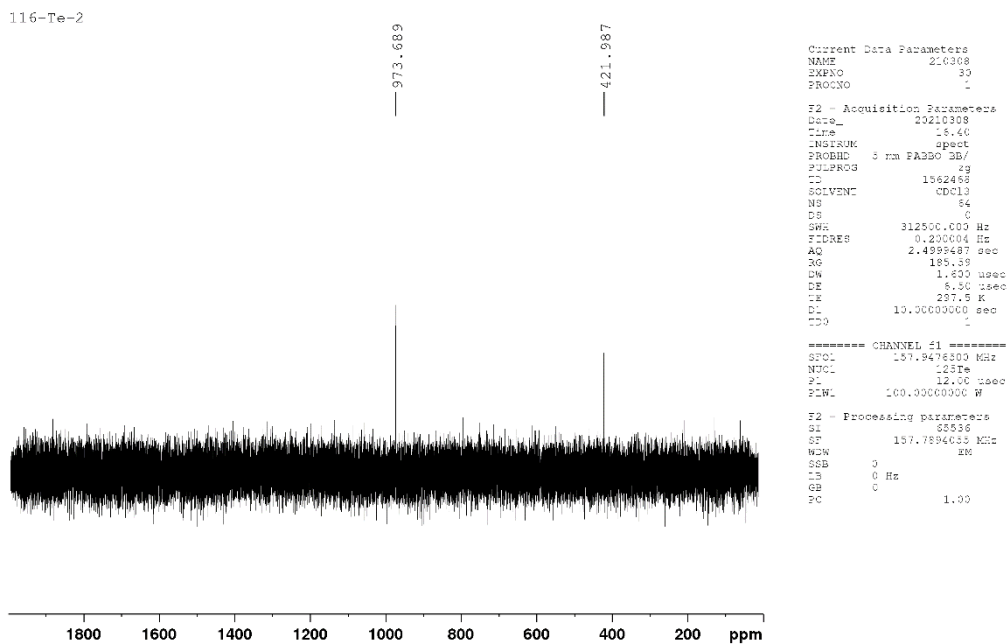
¹H NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6a)



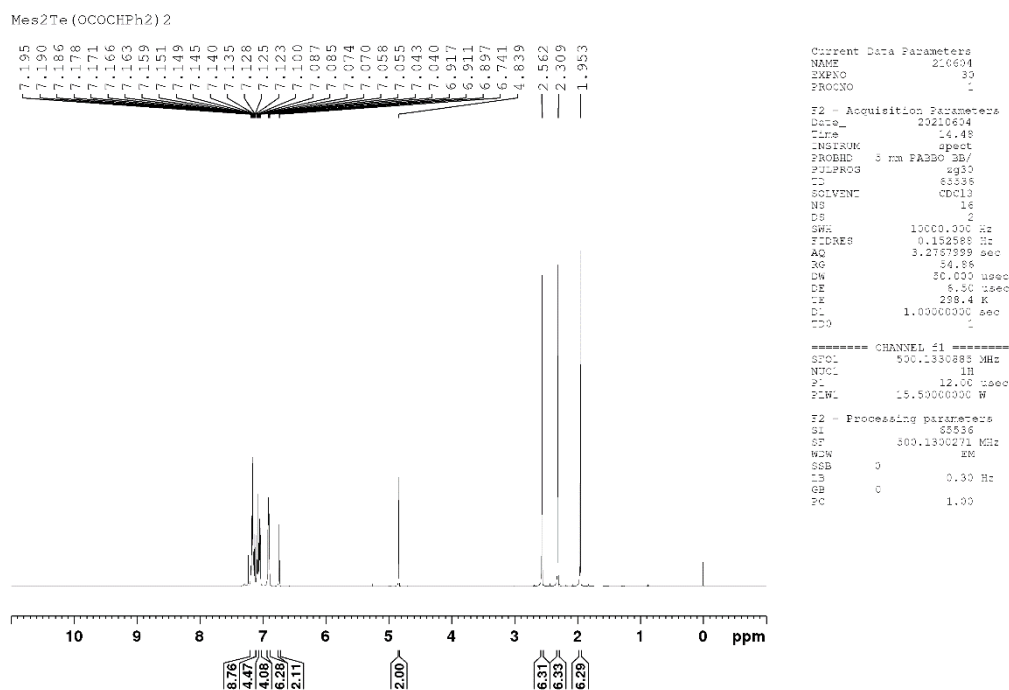
¹³C NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6a)



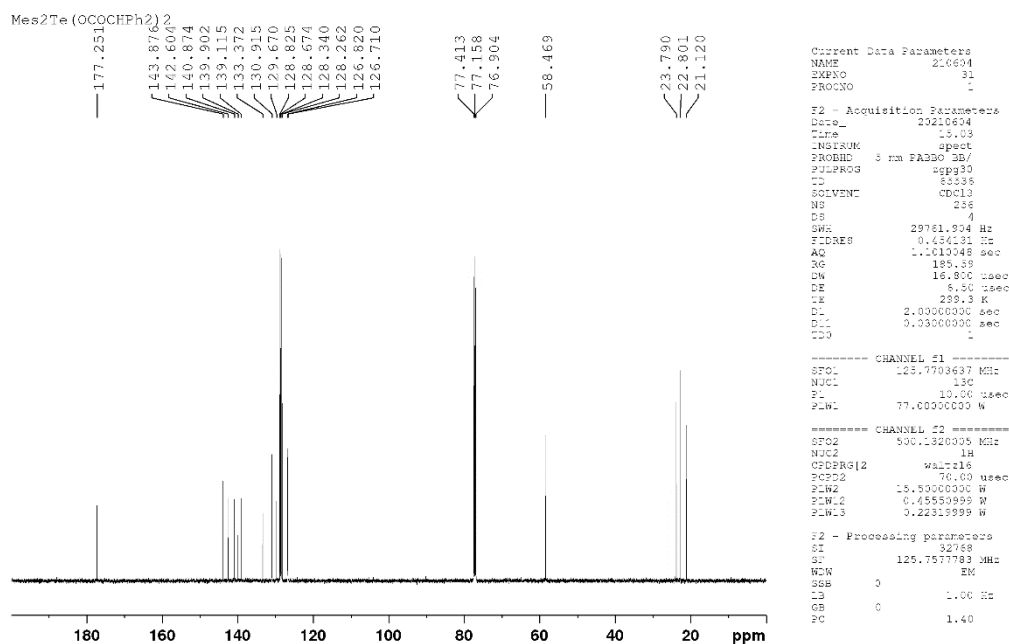
¹²⁵Te NMR of Diphenyl-λ⁴-tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6a)



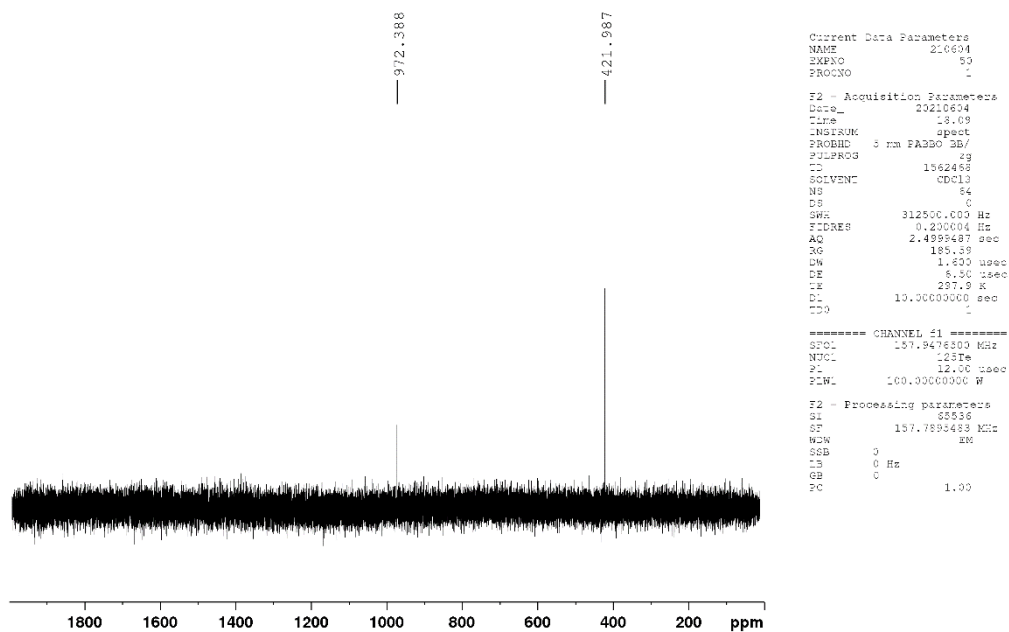
¹H NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6b)



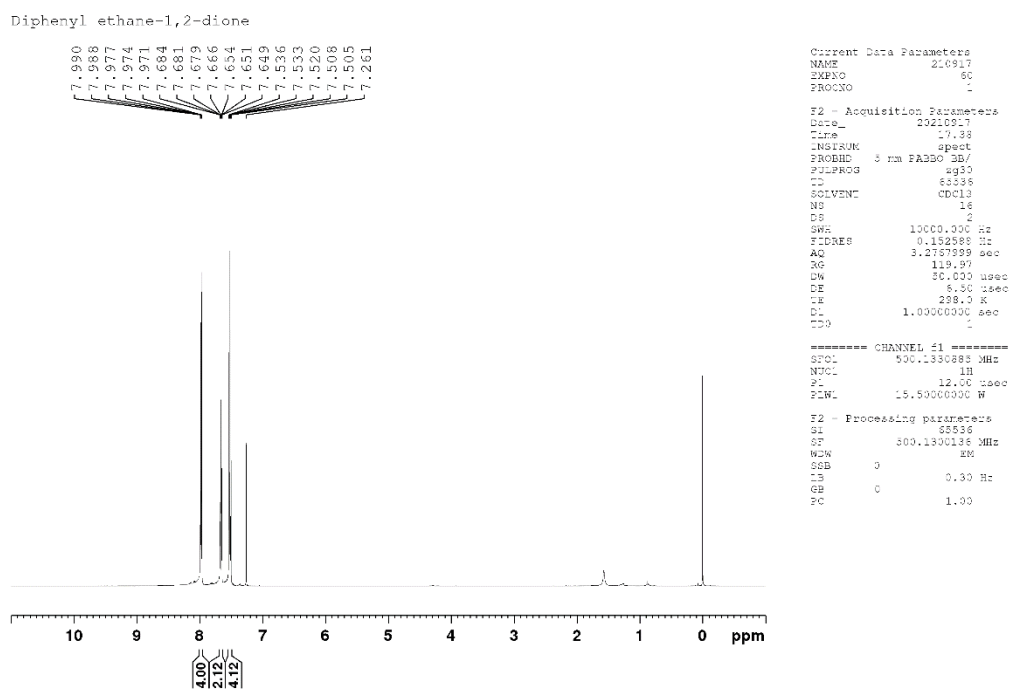
¹³C NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6b)



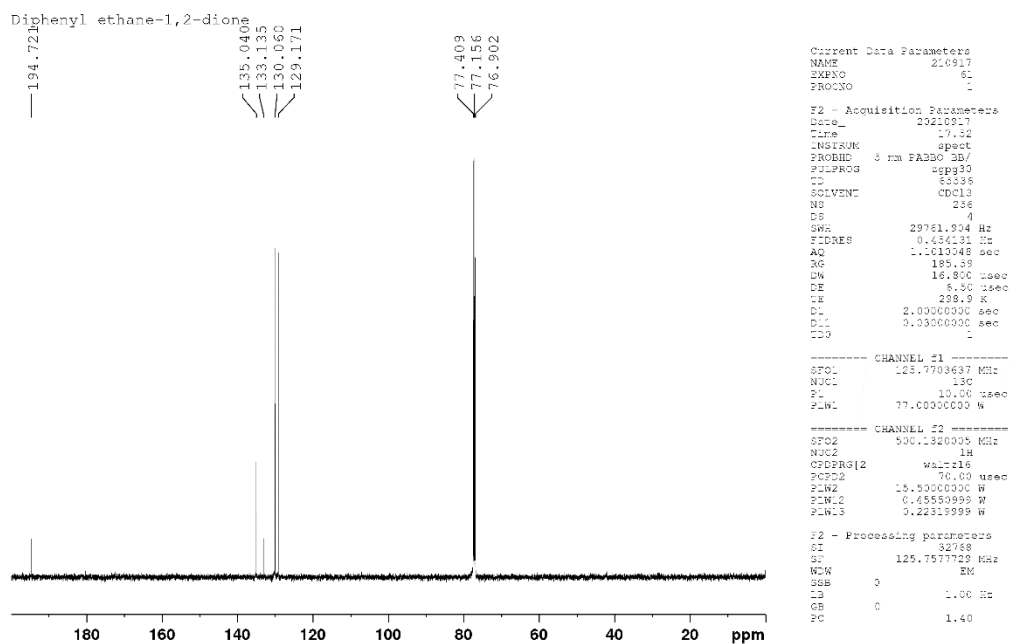
¹²⁵Te NMR of Dimesityl-λ⁴-tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6b)



¹H NMR of 1,2-Diphenylethane-1,2-dione (2-1)

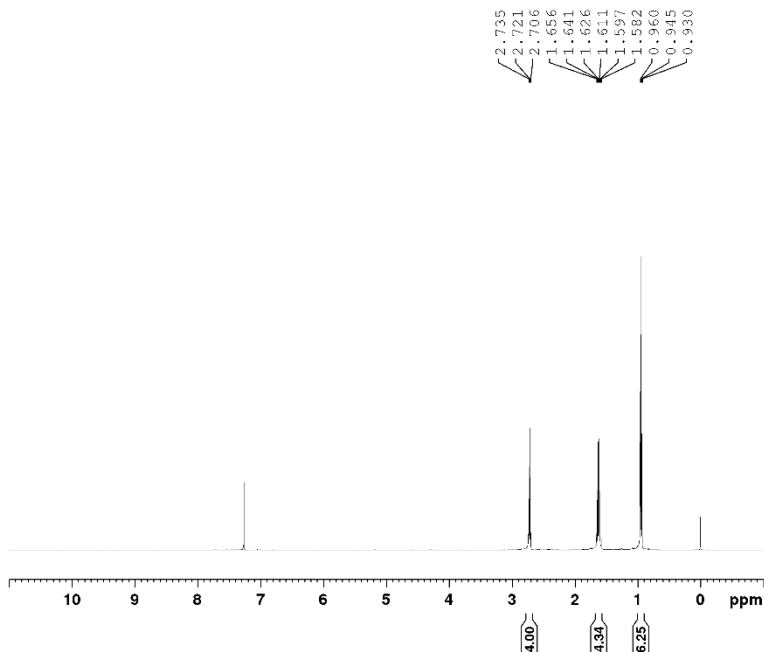


¹³C NMR of 1,2-Diphenylethane-1,2-dione (2-1)



¹H NMR of Octane-4,5-dione (2-2)

No.740-main



```
Current Data Parameters
NAME      2.0918
EXPNO     90
PROCNO    1

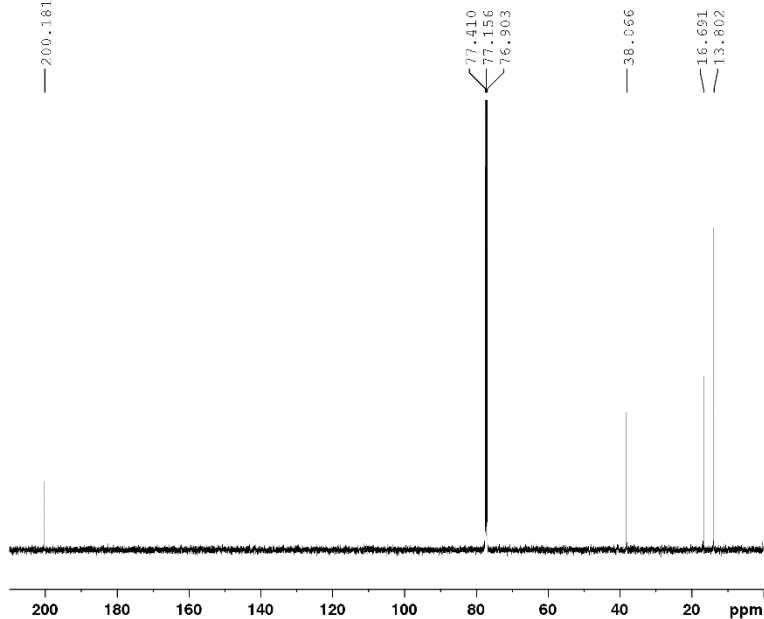
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210818
Time      15.59
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F4BBO BB/
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         2
SWH        10000.300 Hz
FIDRES     0.182888 Hz
AQ         3.2757999 sec
RG         37.45
DW         30.000 usec
DE         5.50 usec
TE         298.0 K
D1         1.0000000 sec
DDO        1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      500.130088 MHz
NUC1       1H
P1         12.00 usec
PLW1      15.5000000 W

F2 - Processing parameters
SI         35536
SF         500.1300104 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
```

¹³C NMR of Octane-4,5-dione (2-2)

No.740-CNMR



```
Current Data Parameters
NAME      2.0918
EXPNO     100
PROCNO    1

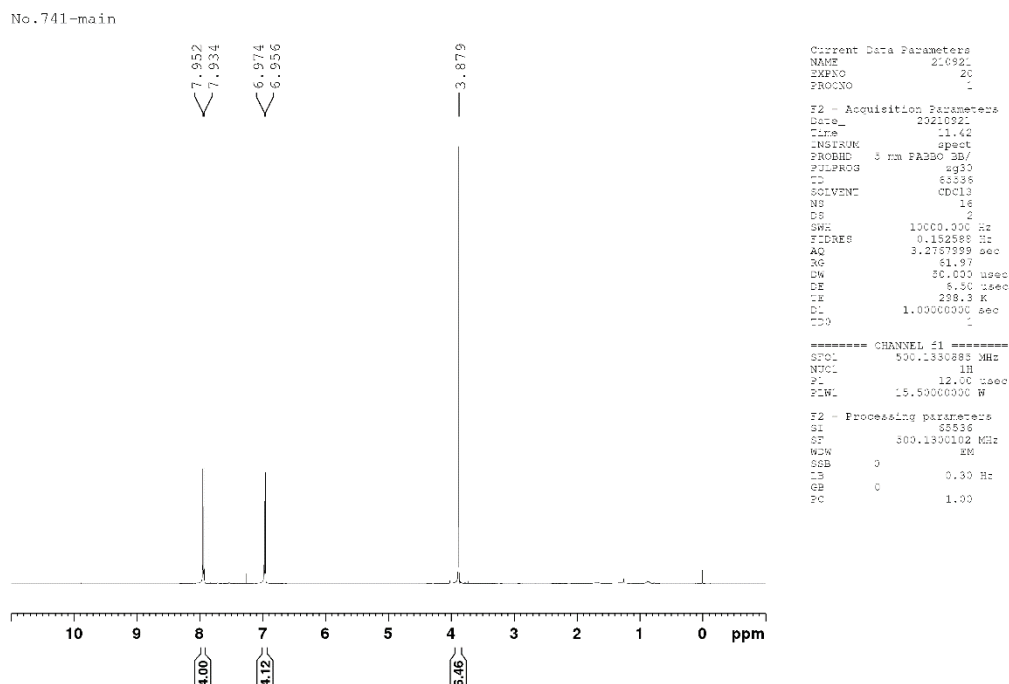
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20210818
Time      15.17
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm F4BBO BB/
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         236
DS         4
SWH        29761.934 Hz
FIDRES     0.454131 Hz
AQ         1.1010048 sec
RG         185.39
DW         16.800 usec
DE         5.50 usec
TE         298.0 K
D1         2.0000000 sec
D11        0.0300000 sec
DDO        1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      125.7703637 MHz
NUC1       13C
P1         10.00 usec
PLW1      77.0000000 W

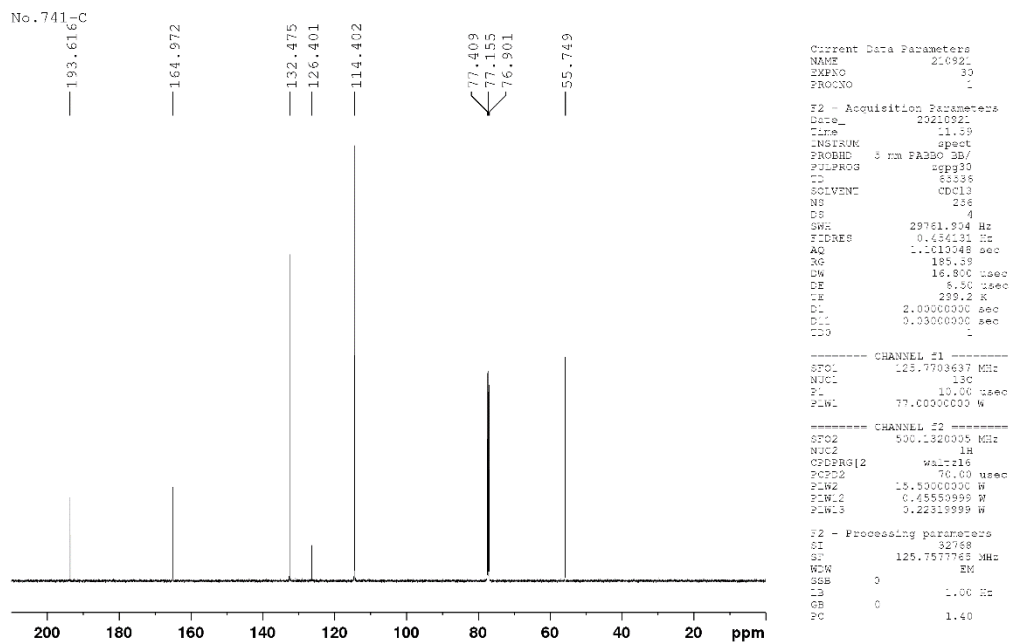
===== CHANNEL f2 =====
SFO2      500.1320005 MHz
NUC2       1H
CPDPRG12  waltz16
PCPD2     76.00 usec
PLW2      15.5000000 W
PLW3      0.25559999 W
PLW4      0.22319999 W

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         125.7577720 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
```

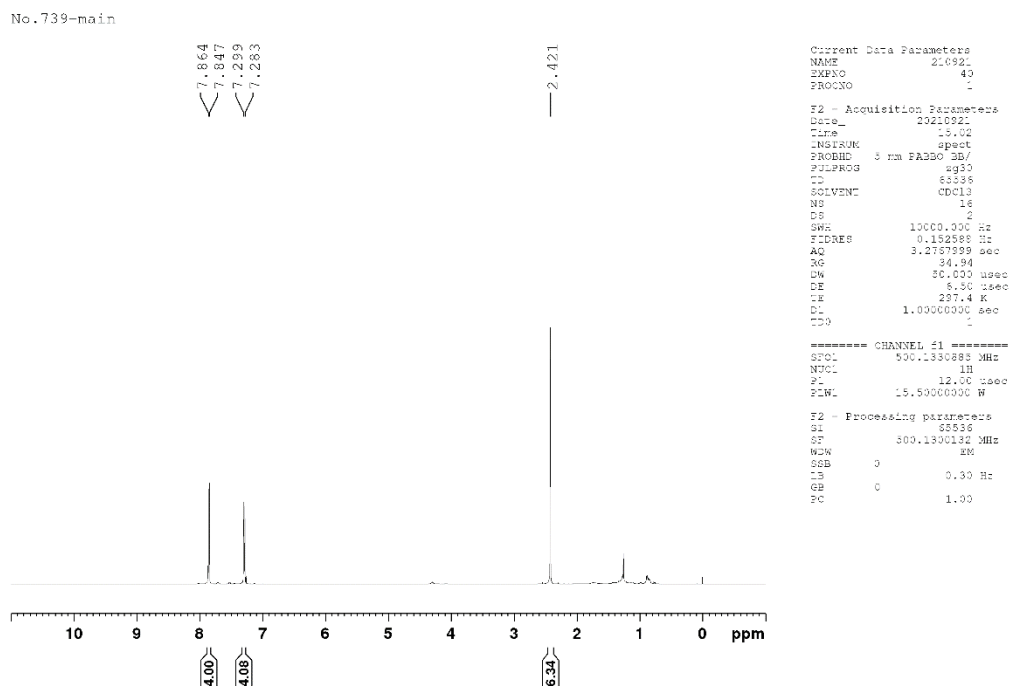
¹H NMR of 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethane-1,2-dione (2-3)



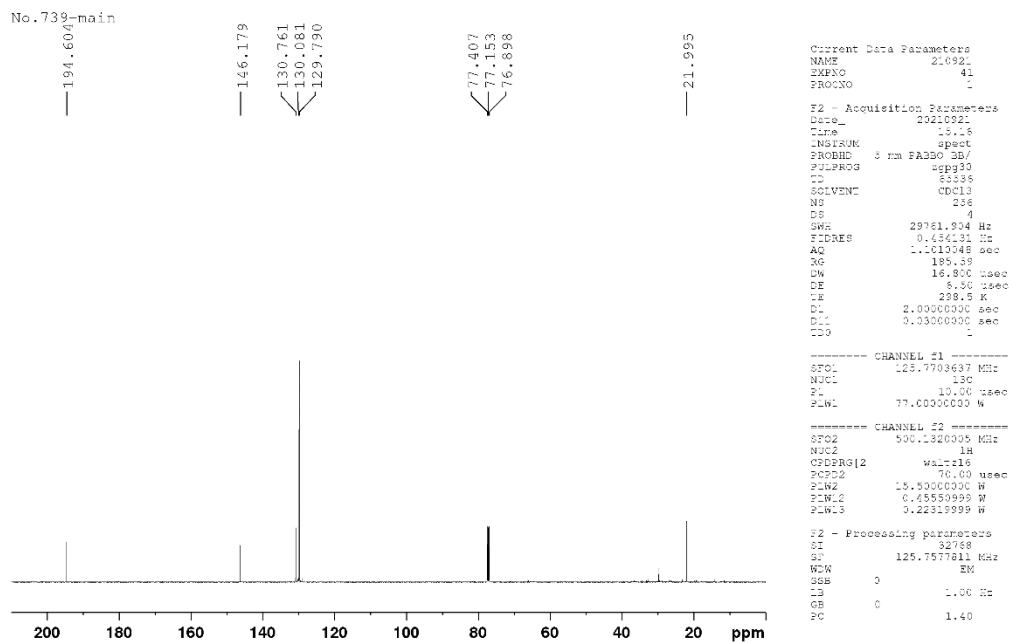
¹³C NMR of 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethane-1,2-dione (2-3)



¹H NMR of 1,2-Di-*p*-tolylethane-1,2-dione (2-4)

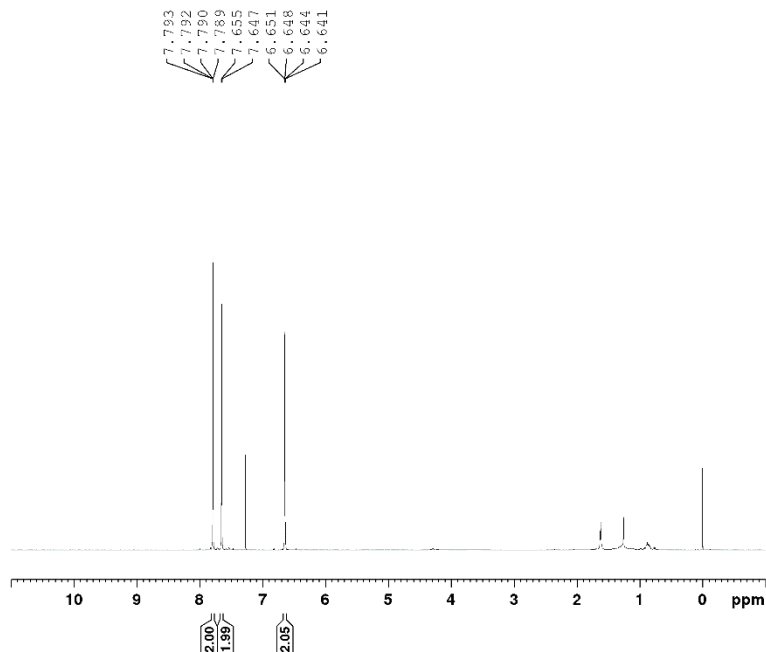


¹³C NMR of 1,2-Di-*p*-tolylethane-1,2-dione (2-4)



¹H NMR of 1,2-Di(2-furyl)ethane-1,2-dione (2-5)

No. 742-main



```

Current Data Parameters
NAME      2:0922
EXPNO    40
PROCNO   -1

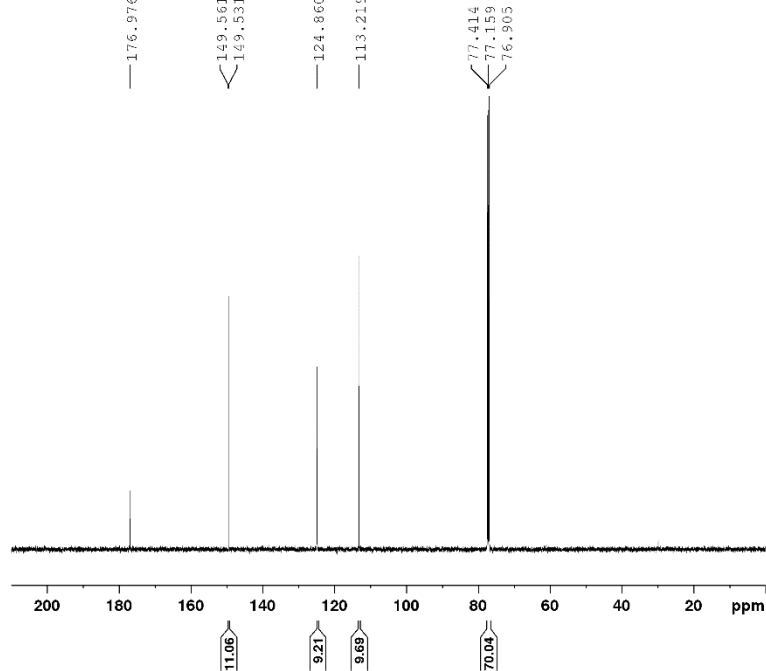
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20210922
Time     13.03
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm F400 3B/
PULPROG  zg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        16
DS         2
SWH       10000.300 Hz
FIDRES    0.182888 Hz
AQ         3.2757999 sec
RG         106.4
RW         30.000 usec
DE         5.50 usec
TE         298.1 K
D1         1.0000000 sec
DDO        1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1     500.130088 MHz
NUC1      1H
P1        12.00 usec
PLW1     15.5000000 W

F2 - Processing parameters
SI         35536
SF         500.130079 MHz
WDW        EM
SSB         0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```

¹³C NMR of 1,2-Di(2-furyl)ethane-1,2-dione (2-5)

No. 742-main



```

Current Data Parameters
NAME      2:0922
EXPNO    41
PROCNO   -1

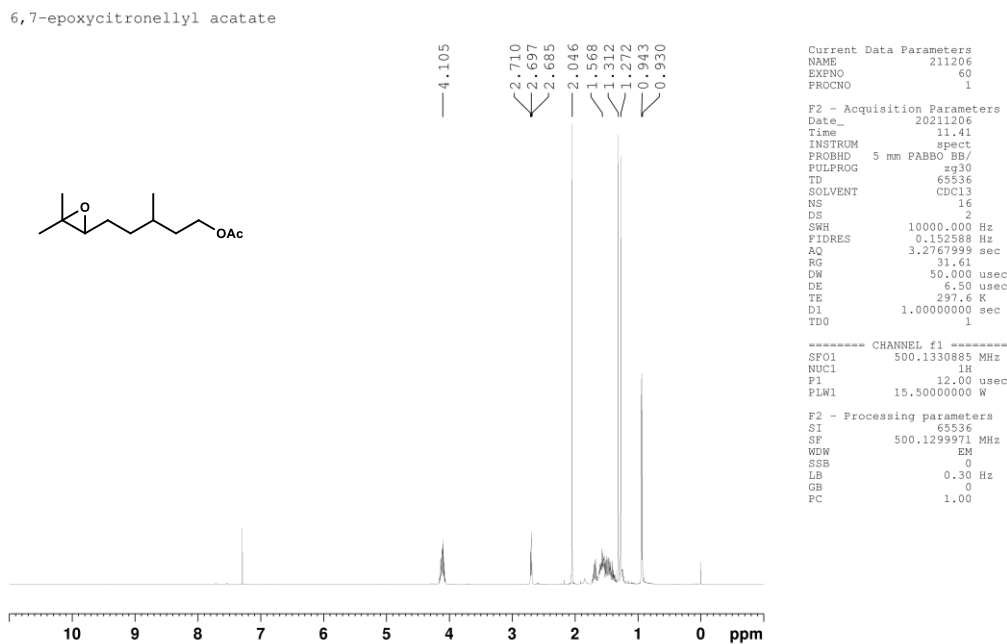
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20210922
Time     13.17
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm F400 3B/
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        236
DS         4
SWH       29761.904 Hz
FIDRES    0.454131 Hz
AQ         1.1010048 sec
RG         185.39
RW         16.800 usec
DE         5.50 usec
TE         298.9 K
D1         2.0000000 sec
D11       0.0300000 sec
DDO        1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1     125.7703637 MHz
NUC1      13C
P1        10.00 usec
PLW1     77.0000000 W

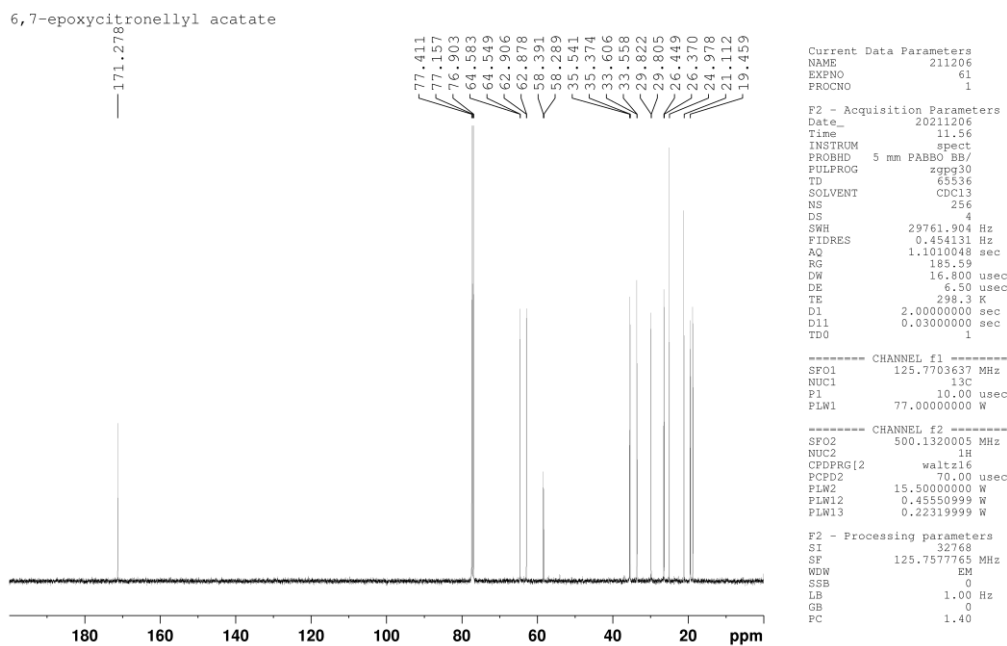
===== CHANNEL f2 =====
SFO2     500.1320005 MHz
NUC2      1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    76.00 usec
PLW2     15.5000000 W
PLW2.2   0.25559999 W
PLW3     0.22319999 W

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         125.7577738 MHz
WDW        EM
SSB         0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
    
```

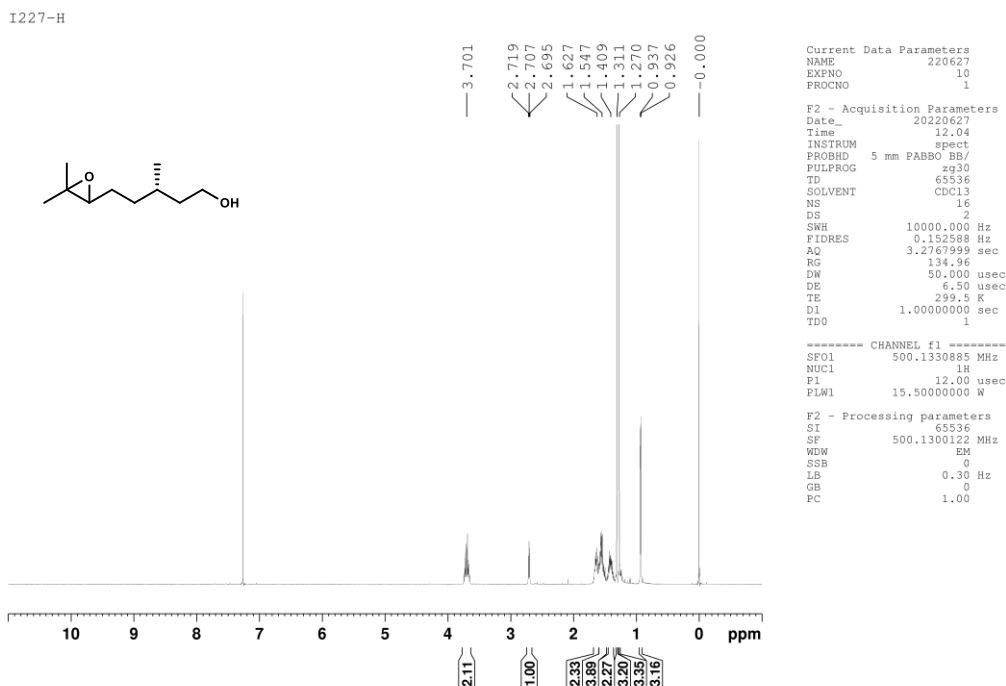
¹H NMR of (±)-6, 7-epoxycitronellyl acetate (3-1b)



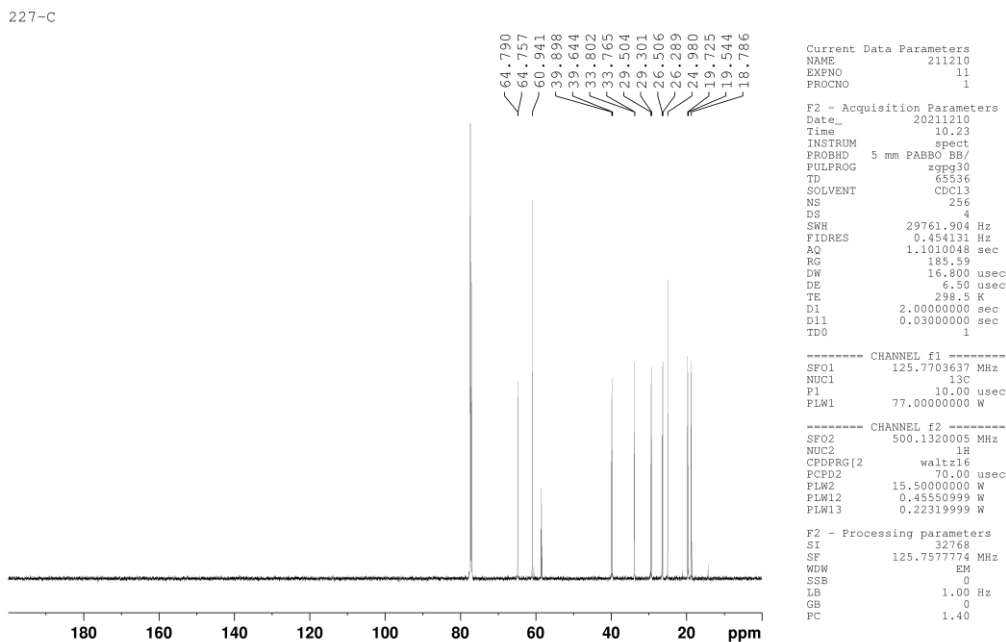
¹³C NMR of (±)-6, 7-epoxycitronellyl acetate (3-1b)



¹H NMR of (±)-6, 7-epoxycitronellol (3-2b)

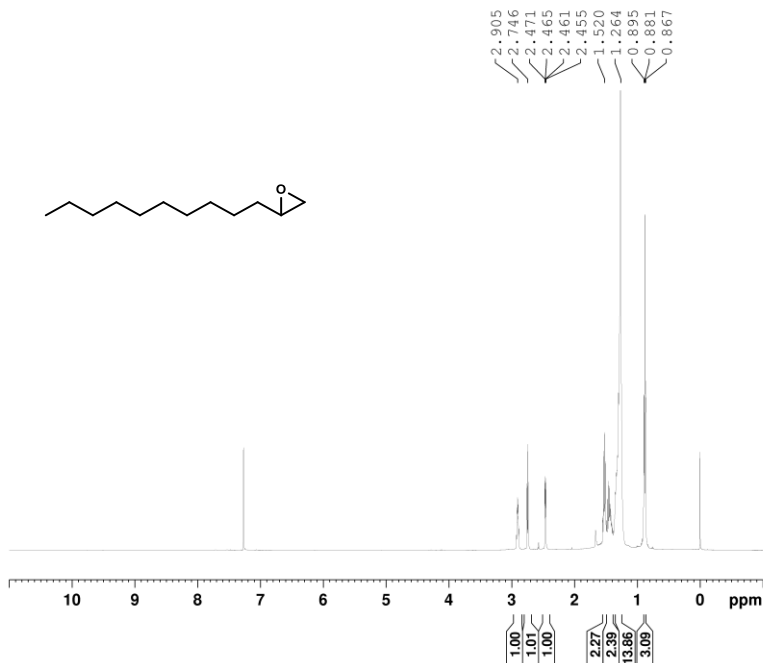


¹³C NMR of (±)-6, 7-epoxycitronellol (3-2b)



¹H NMR of 1,2-epoxydodecane (3-3b)

No.192-3



```

Current Data Parameters
NAME          211005
EXPNO        20
PROCNO       1

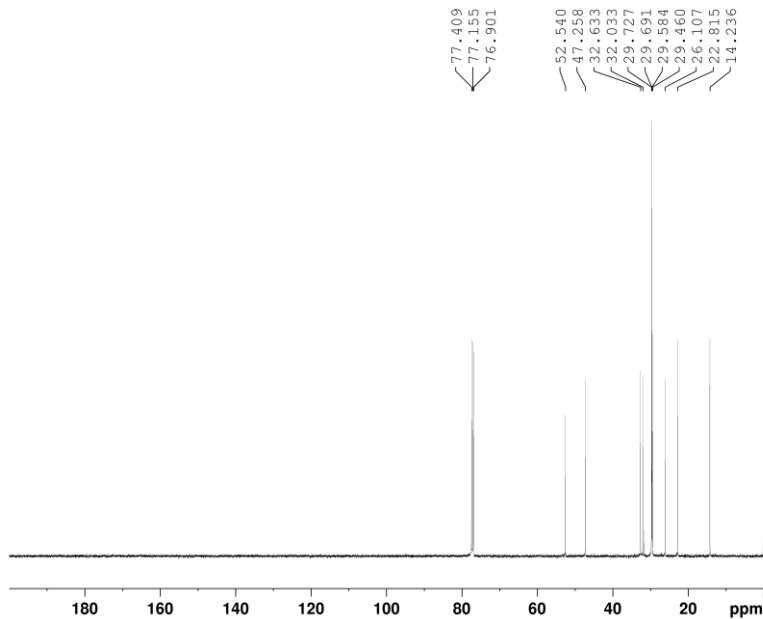
F2 - Acquisition Parameters
Date_        20211005
Time         12.57
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm PABBO BB/
PULPROG      zg30
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           16
DS           2
SWH          10000.000 Hz
FIDRES       0.152588 Hz
AQ           3.2767999 sec
RG           34.94
DW           50.000 usec
DE           6.50 usec
TE           297.9 K
D1           1.00000000 sec
TD0          1

----- CHANNEL f1 -----
SF01         500.1330885 MHz
NUC1          1H
P1           12.00 usec
PLW1         15.50000000 W

F2 - Processing parameters
SI           65536
SF           500.1330083 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           0.30 Hz
GB           0
PC           1.00
    
```

¹³C NMR of 1,2-epoxydodecane (3-3b)

No.192-3



```

Current Data Parameters
NAME          211005
EXPNO        21
PROCNO       1

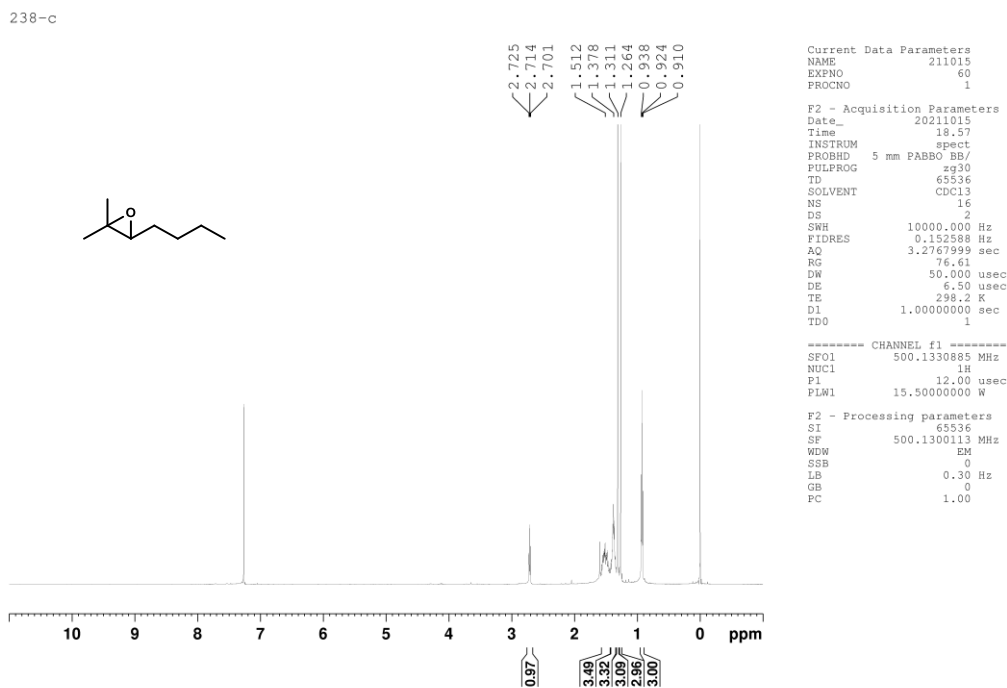
F2 - Acquisition Parameters
Date_        20211005
Time         13.12
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm PABBO BB/
PULPROG      zgpg30
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           256
DS           4
SWH          29761.904 Hz
FIDRES       0.454131 Hz
AQ           1.1010048 sec
RG           185.59
DW           16.800 usec
DE           6.50 usec
TE           298.5 K
D1           2.00000000 sec
D11          0.03000000 sec
TD0          1

----- CHANNEL f1 -----
SF01         125.7703637 MHz
NUC1          13C
P1           10.00 usec
PLW1         77.00000000 W

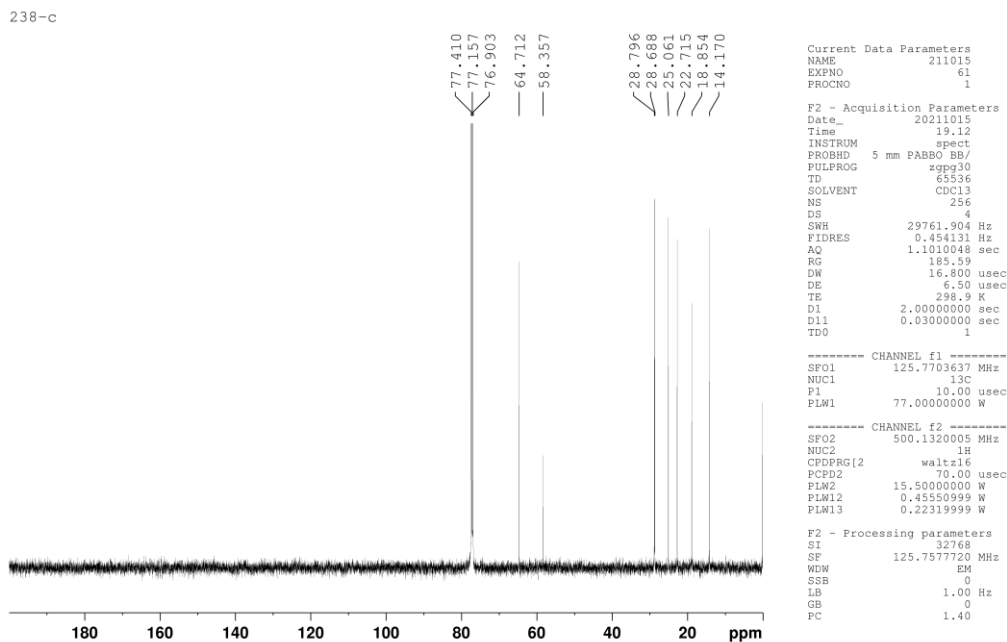
----- CHANNEL f2 -----
SF02         500.1320005 MHz
NUC2          1H
CPDPRG[2]    waltz16
PCPD2        70.00 usec
PLW2         15.50000000 W
PLW12        0.45509999 W
PLW13        0.22319999 W

F2 - Processing parameters
SI           32768
SF           125.7577728 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           1.00 Hz
GB           0
PC           1.40
    
```

¹H NMR of 2-methyl-hept-2-ene oxide (3-4b)

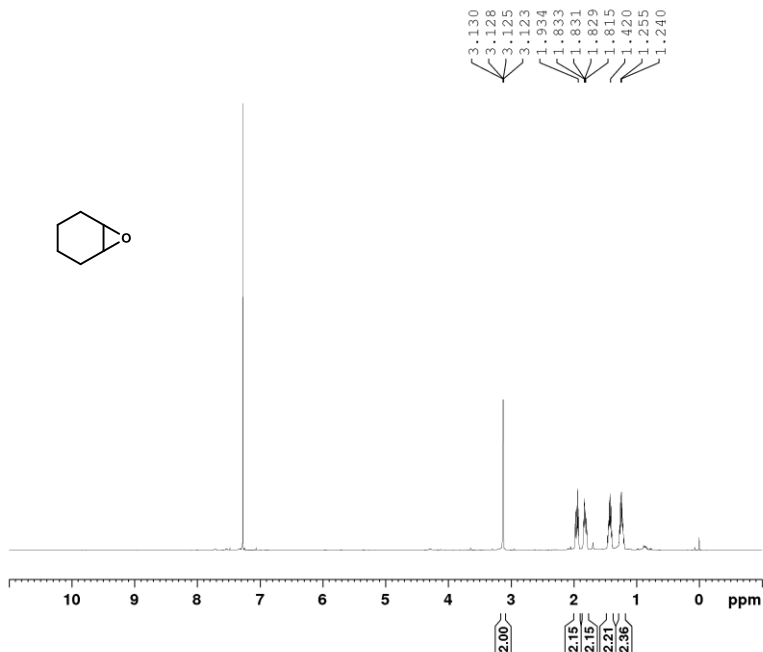


¹³C NMR of 2-methyl-hept-2-ene oxide (3-4b)



¹H NMR of cyclohexene oxide (3-5b)

No. 769-m2



```
Current Data Parameters
NAME      211110
EXPNO    40
PROCNO    1

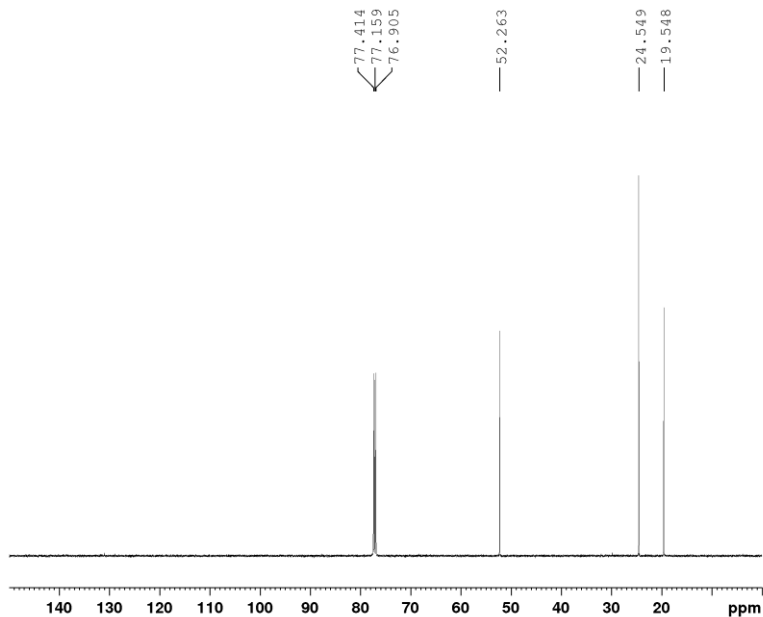
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20211110
Time     13.28
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      10000.000 Hz
FIDRES   0.152588 Hz
AQ       3.2767999 sec
RG       61.97
DW       50.000 usec
DE       6.50 usec
TE       297.4 K
D1       1.00000000 sec
ID0      1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1    500.1330885 MHz
NUC1     1H
P1      12.00 usec
PLW1    15.50000000 W

F2 - Processing parameters
SI      65536
SF      500.1300059 MHz
WDW     EM
SSB     0
LB      0.30 Hz
GB      0
PC      1.00
```

¹³C NMR of cyclohexene oxide (3-5b)

No. 769-m2



```
Current Data Parameters
NAME      211110
EXPNO    41
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20211110
Time     13.43
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       256
DS       4
SWH      29761.904 Hz
FIDRES   0.454131 Hz
AQ       1.1010048 sec
RG       185.59
DW       16.800 usec
DE       6.50 usec
TE       298.3 K
D1       2.00000000 sec
D11      0.03000000 sec
ID0      1

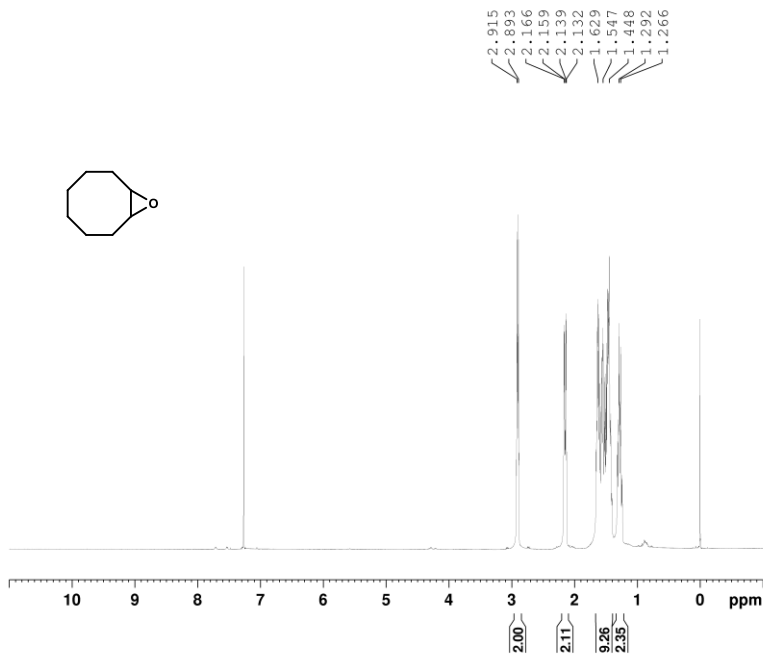
===== CHANNEL f1 =====
SFO1    125.7703637 MHz
NUC1     13C
P1      10.00 usec
PLW1    77.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2    500.1320005 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    70.00 usec
PLW2    15.50000000 W
PLW12   0.255503899 W
PLW13   0.223198999 W

F2 - Processing parameters
SI      32768
SF      125.7577738 MHz
WDW     EM
SSB     0
LB      1.00 Hz
GB      0
PC      1.40
```

¹H NMR of cyclooctene oxide (3-6b)

No.187-3



```
Current Data Parameters
NAME      210924
EXPNO    20
PROCNO    1

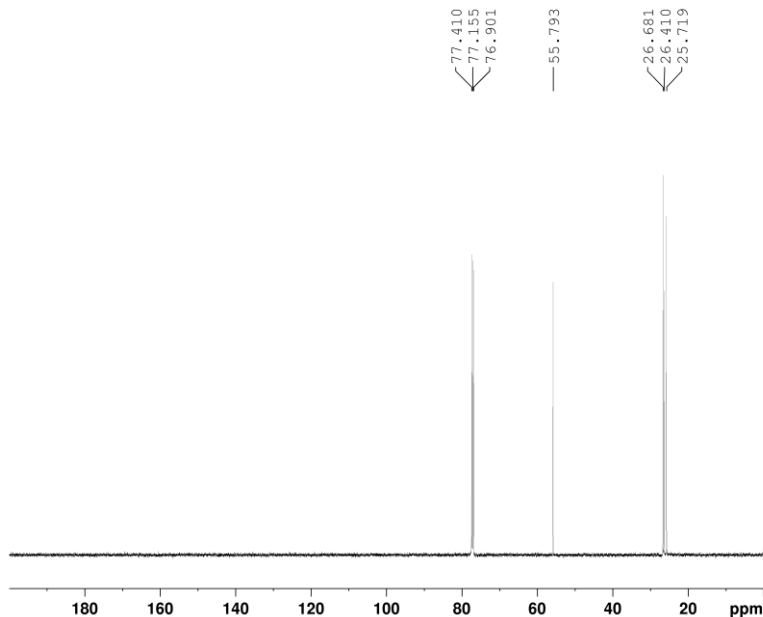
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20210924
Time     17.16
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      10000.000 Hz
FIDRES   0.152588 Hz
AQ       3.2767999 sec
RG       61.97
DW       50.000 usec
DE       6.50 usec
TE       297.8 K
D1       1.00000000 sec
TD0      1

----- CHANNEL f1 -----
SF01    500.130885 MHz
NUC1     1H
P1       12.00 usec
PLW1    15.50000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       500.1300097 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
```

¹³C NMR of cyclooctene oxide (3-6b)

No.187-3



```
Current Data Parameters
NAME      210924
EXPNO    21
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20210924
Time     17.31
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       256
DS       4
SWH      29761.904 Hz
FIDRES   0.454131 Hz
AQ       1.1010048 sec
RG       185.59
DW       16.800 usec
DE       6.50 usec
TE       298.7 K
D1       2.00000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1

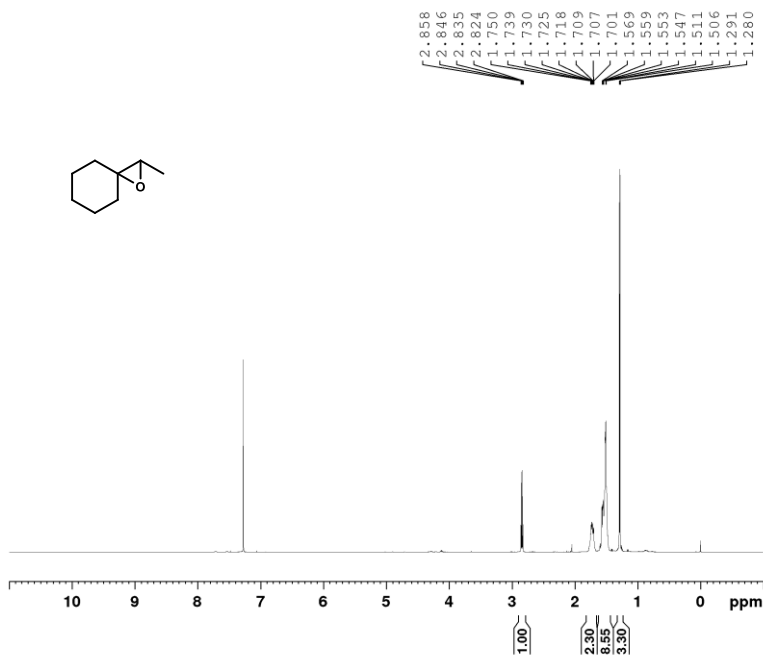
----- CHANNEL f1 -----
SF01    125.7703637 MHz
NUC1     13C
P1       10.00 usec
PLW1    77.00000000 W

----- CHANNEL f2 -----
SF02    500.1320005 MHz
NUC2     1H
CPDPRG[2] waltz16
PCPD2   70.00 usec
PLW2    15.50000000 W
PLW12   0.45509999 W
PLW13   0.22319999 W

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       125.7577736 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40
```


¹H NMR of 2-methyl-1-oxaspiro[2.5]octane (3-7b)

No. 771-H



```
Current Data Parameters
NAME          211112
EXPNO         30
PROCNO        1

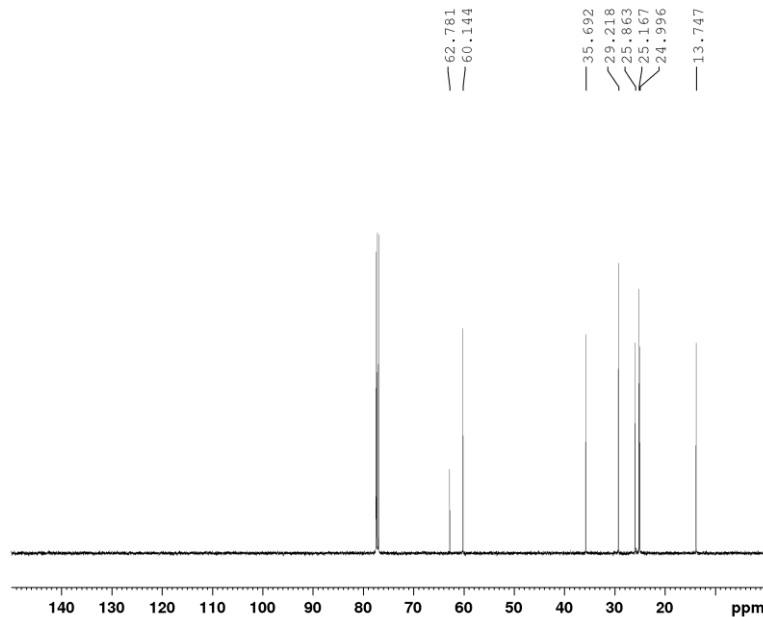
F2 - Acquisition Parameters
Date_         20211112
Time          14.19
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm PABBO BB/
PULPROG       zg30
TD            65536
SOLVENT       CDCl3
NS            16
DS            2
SWH           10000.000 Hz
FIDRES        0.152588 Hz
AQ            3.2767998 sec
RG            61.97
DW            50.000 usec
DE            6.50 usec
TE            297.5 K
D1            1.00000000 sec
TDO           1

----- CHANNEL f1 -----
SF01          500.1300885 MHz
NUC1          1H
P1            12.00 usec
PLM1          15.50000000 W

F2 - Processing parameters
SI            65536
SF            500.1300063 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0
PC            1.00
```

¹³C NMR of 2-methyl-1-oxaspiro[2.5]octane (3-7b)

No. 771-C



```
Current Data Parameters
NAME          211112
EXPNO         50
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20211112
Time          15.23
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm PABBO BB/
PULPROG       zgpg30
TD            65536
SOLVENT       CDCl3
NS            256
DS            4
SWH           29761.904 Hz
FIDRES        0.454131 Hz
AQ            1.1010048 sec
RG            185.59
DW            16.800 usec
DE            6.50 usec
TE            298.1 K
D1            2.00000000 sec
D11           0.03000000 sec
TDO           1

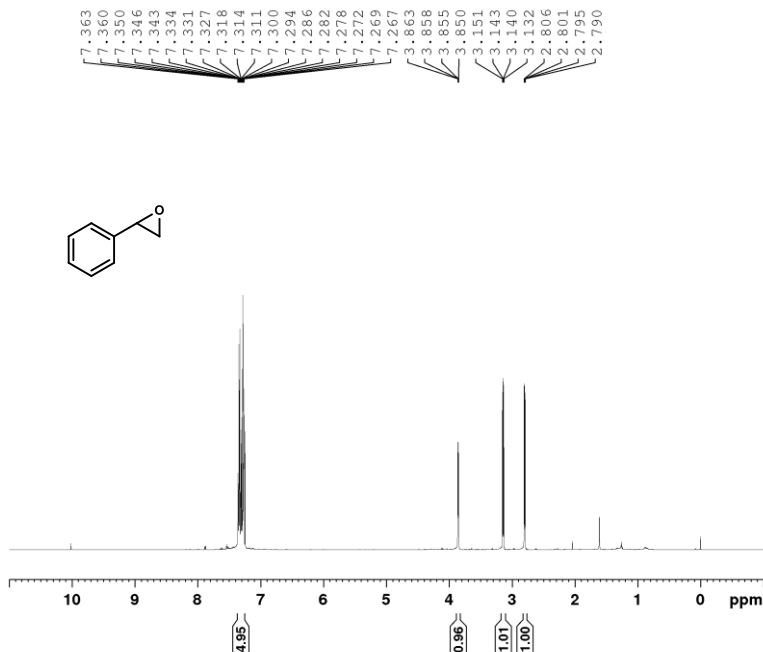
----- CHANNEL f1 -----
SF01          125.7703637 MHz
NUC1          13C
P1            10.00 usec
PLM1          77.00000000 W

----- CHANNEL f2 -----
SF02          500.1320005 MHz
NUC2          1H
CPDPRG[2]    waltz16
PCPD2         70.00 usec
PLM2          15.50000000 W
PLM12         0.455509998 W
PLM13         0.223199999 W

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            125.7577733 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            1.00 Hz
GB            0
PC            1.40
```

¹H NMR of styrene oxide (3-8b)

No. 774-HC



```
Current Data Parameters
NAME      211116
EXPNO    20
PROCNO    1

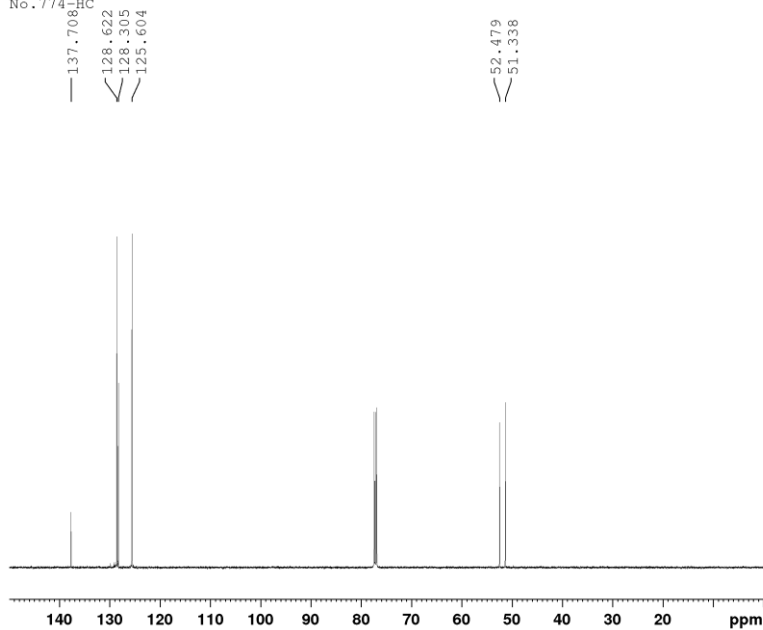
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20211116
Time      12.12
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB/
PULPROG   zg30
TD        65536
SOLVENT   cdcl3
NS        16
DS        2
SWH       10000.000 Hz
FIDRES    0.152588 Hz
AQ        3.2767999 sec
RG        69.85
DW        50.000 usec
DE        6.50 usec
TE        297.4 K
D1        1.0000000 sec
TDO       1

----- CHANNEL f1 -----
SF01     500.130885 MHz
NUC1      1H
P1        12.00 usec
PLW1     15.5000000 W

F2 - Processing parameters
SI        65536
SF        500.1300209 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        0.30 Hz
GB        0
PC        1.00
```

¹³C NMR of styrene oxide (3-8b)

No. 774-HC



```
Current Data Parameters
NAME      211116
EXPNO    21
PROCNO    1

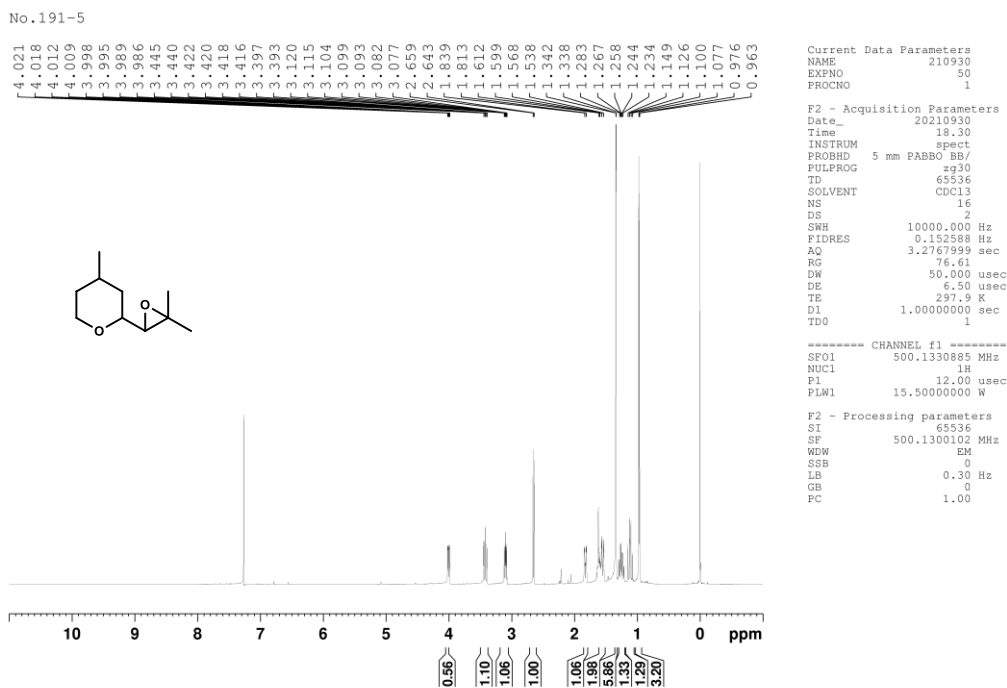
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20211116
Time      12.26
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB/
PULPROG   zgpg30
TD        65536
SOLVENT   CDCl3
NS        256
DS        4
SWH       29761.904 Hz
FIDRES    0.454131 Hz
AQ        1.1010048 sec
RG        185.59
DW        16.800 usec
DE        6.50 usec
TE        298.5 K
D1        2.0000000 sec
D11       0.0300000 sec
TDO       1

----- CHANNEL f1 -----
SF01     125.7703637 MHz
NUC1      13C
P1        10.00 usec
PLW1     77.0000000 W

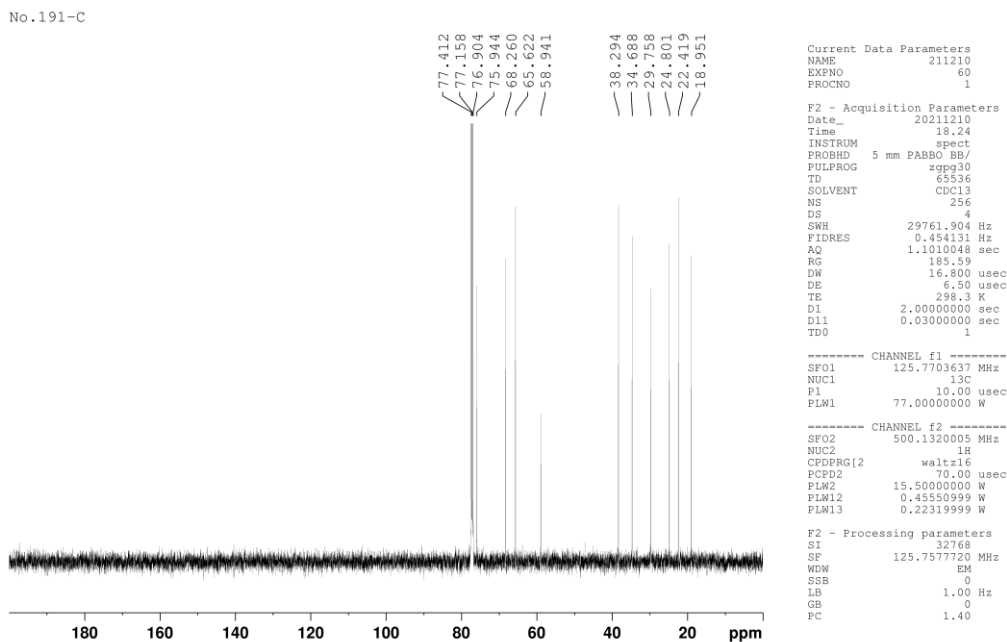
----- CHANNEL f2 -----
SF02     500.1320005 MHz
NUC2      1H
CPDPRG[2] waltz16
PCPD2     70.00 usec
PLW2     15.5000000 W
PLW12    0.4550999 W
PLW13    0.22319999 W

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        125.7577774 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        1.40
```

¹H NMR of 2-(3,3-dimethyl-2-oxiranyl)tetrahydro-4-methyl-2H-pyran (3-9b)

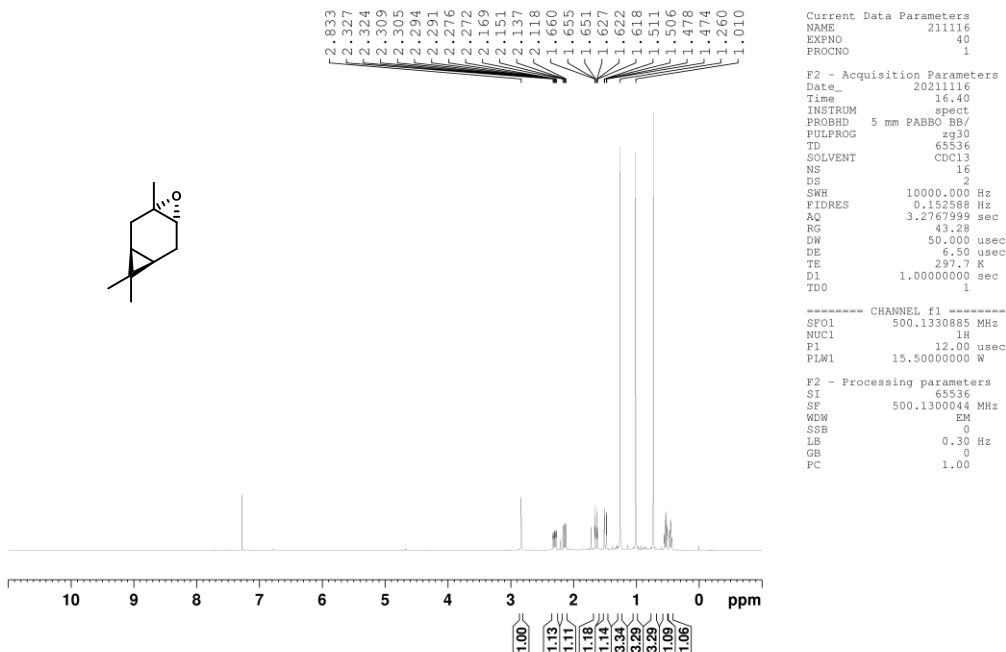


¹³C NMR of 2-(3,3-dimethyl-2-oxiranyl)tetrahydro-4-methyl-2H-pyran (3-9b)



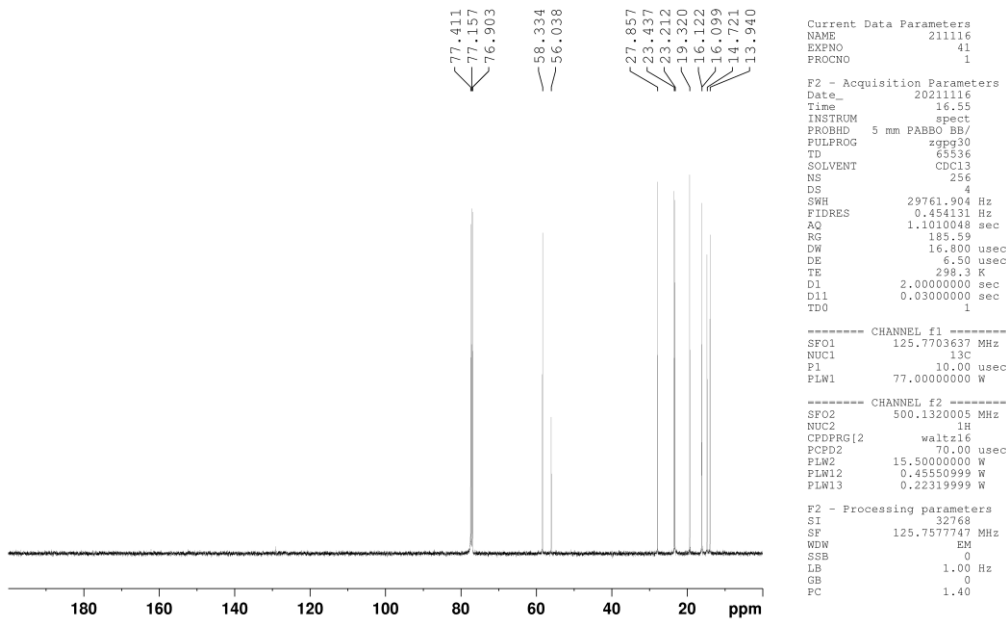
¹H NMR of α-3,4-epoxycarene (3-10b)

No.193-3



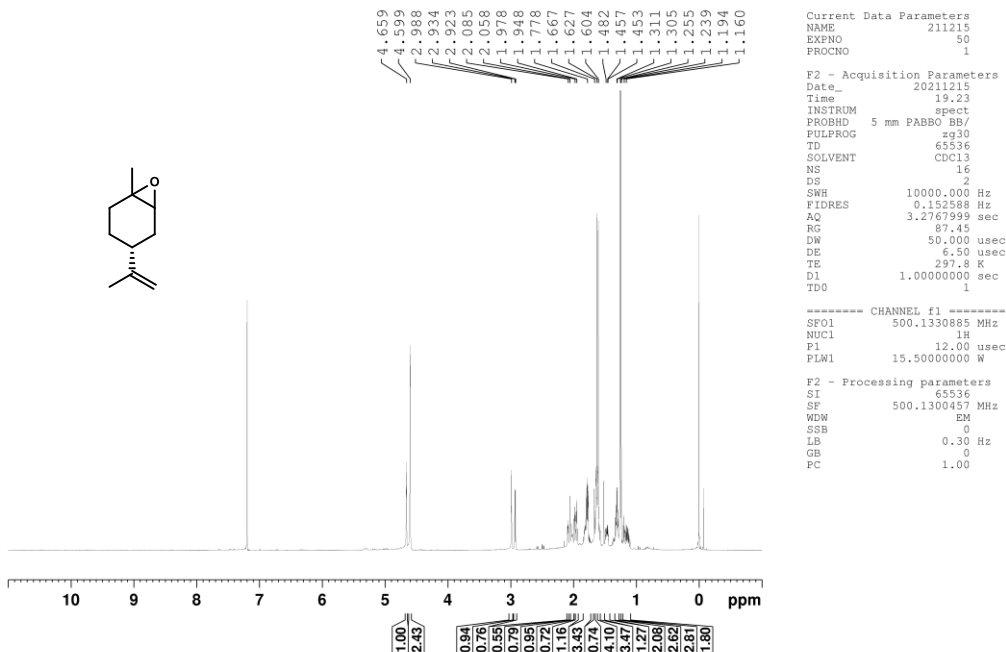
¹³C NMR of α-3,4-epoxycarene (3-10b)

No.193-3



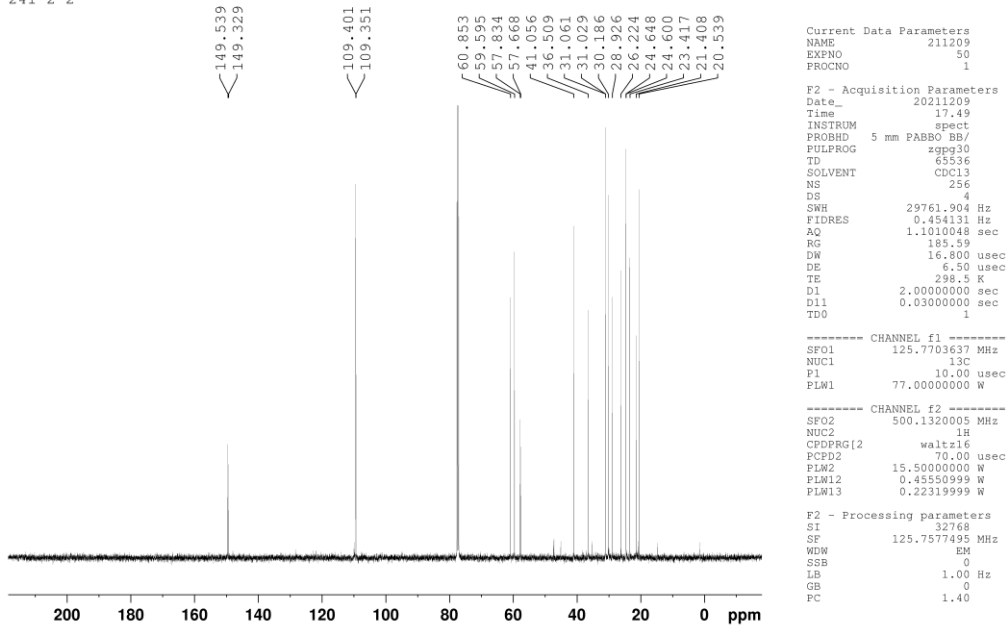
¹H NMR of (R)-2-methyl-2-((R)-4-methylcyclohex-3-en-1-yl)oxirane (3-11b)

244-2



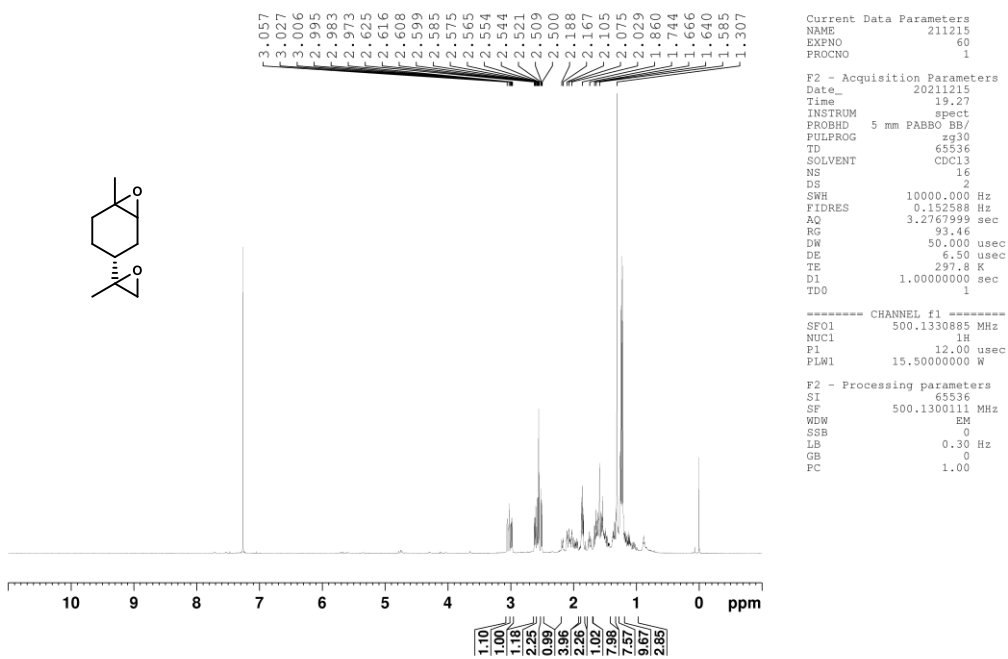
¹³C NMR of (R)-2-methyl-2-((R)-4-methylcyclohex-3-en-1-yl)oxirane (3-11b)

241-2-2



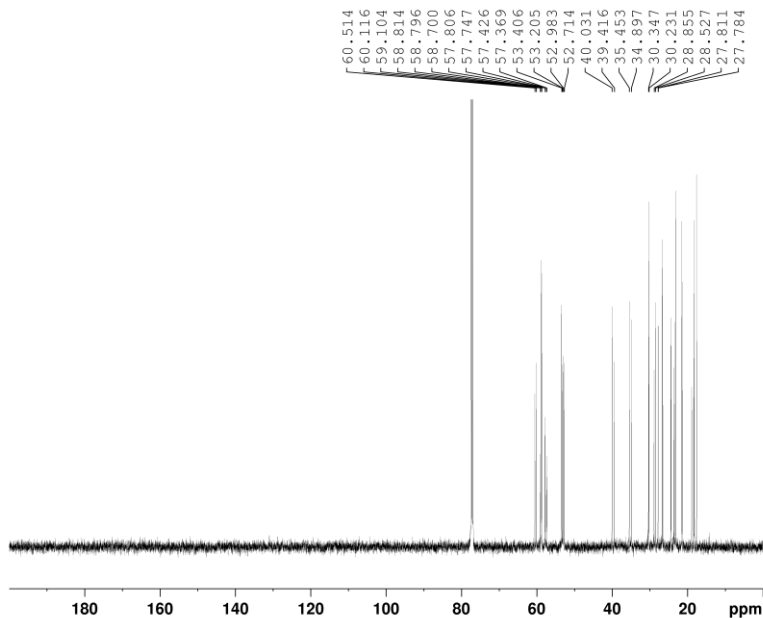
¹H NMR of (4R)-1-methyl-4-((R)-2-methyloxiran-2-yl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane (3-11c)

244-3



¹³C NMR of (4R)-1-methyl-4-((R)-2-methyloxiran-2-yl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane (3-11c)

241-3-2



```

Current Data Parameters
NAME      211209
EXPNO     91
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20211209
Time      19.20
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB/
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         256
DS         4
SWH        29761.904 Hz
FIDRES     0.454131 Hz
AQ         1.1010048 sec
RG         185.59
DW         16.800 usec
DE         6.50 usec
TE         298.4 K
D1         2.0000000 sec
D11        0.8300000 sec
TD0        1

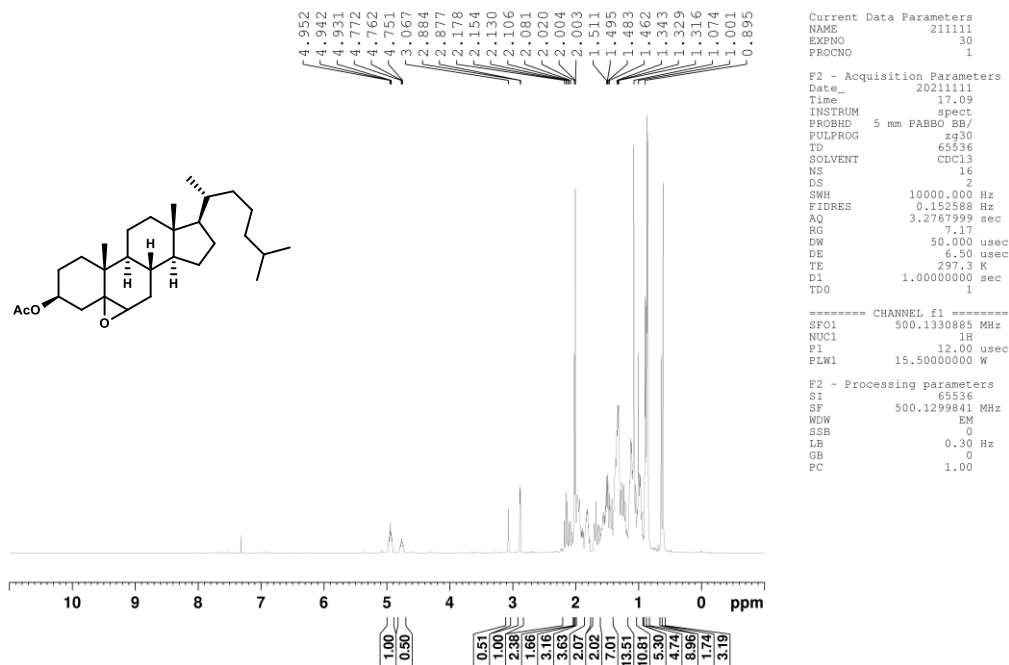
----- CHANNEL f1 -----
SFO1      125.7703637 MHz
NUC1       13C
P1         10.00 usec
PLW1       77.00000000 W

----- CHANNEL f2 -----
SFO2      500.1320005 MHz
NUC2       1H
CPDPRG[2]  waltz16
PCPD2      70.00 usec
PLW2       15.50000000 W
PLW12      0.45530999 W
PLW13      0.22319999 W

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         125.7577775 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
    
```

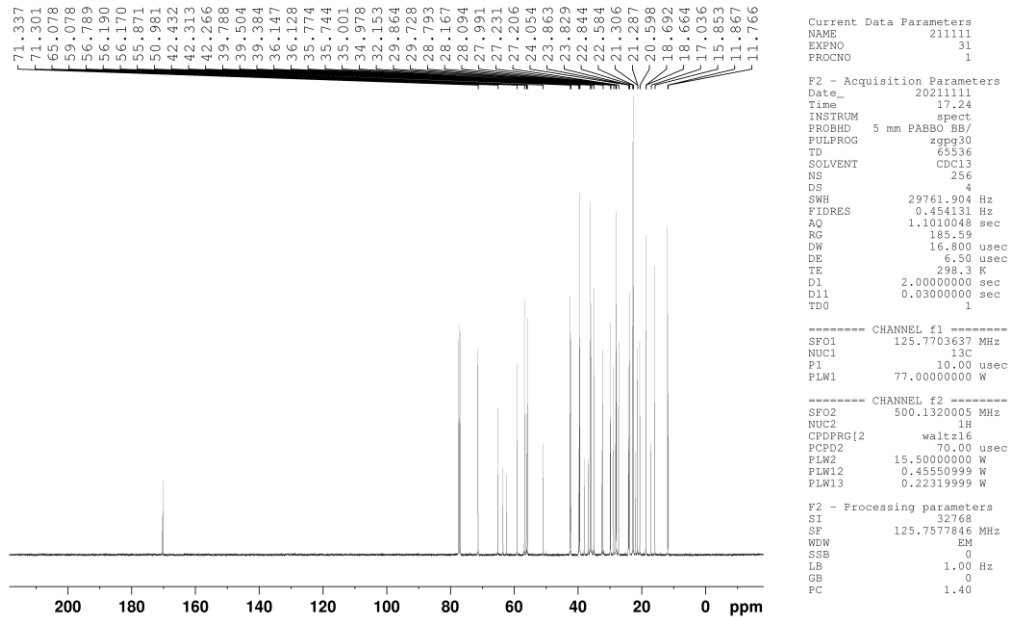
¹H NMR of (5 α ,6 α)-and(5 β ,6 β)-epoxycholestan-3 β -yl acetate (3-14b)

No. 768-H



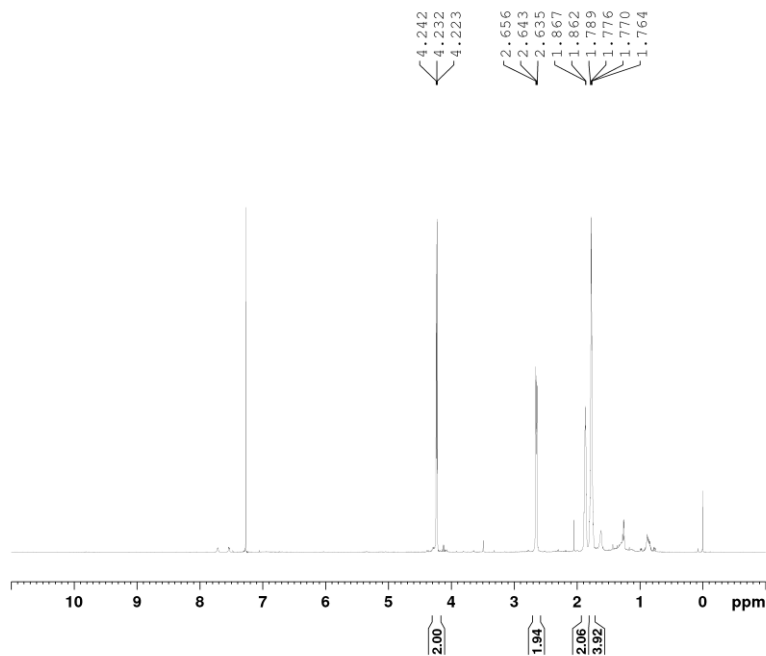
¹³C NMR of (5 α ,6 α)-and(5 β ,6 β)-epoxycholestan-3 β -yl acetate (3-14b)

No. 768-C



¹H NMR of ε-Caprolactone (4-1b)

799-1



```
Current Data Parameters
NAME      211221
EXPNO    40
PROCNO   1

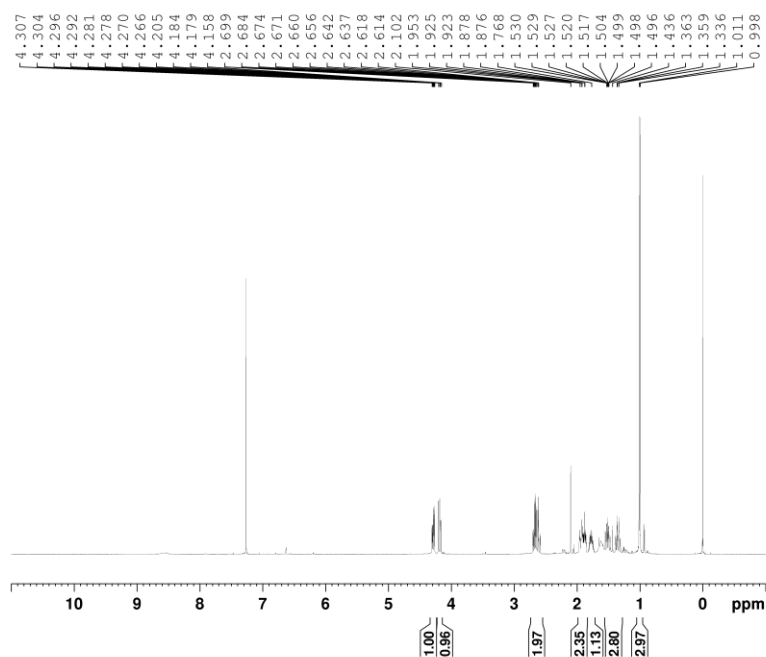
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20211221
Time     16.36
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      10000.000 Hz
FIDRES   0.152588 Hz
AQ       3.2767999 sec
RG       93.46
DW       50.000 usec
DE       6.50 usec
TE       297.7 K
D1       1.00000000 sec
TD0      1

===== CHANNEL f1 =====
SF01    500.130885 MHz
NUC1     1H
P1       12.00 usec
PLW1    15.50000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       500.1300093 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
```

¹H NMR of 4-Methylcaprolactone (4-2b)

No. 846-m1



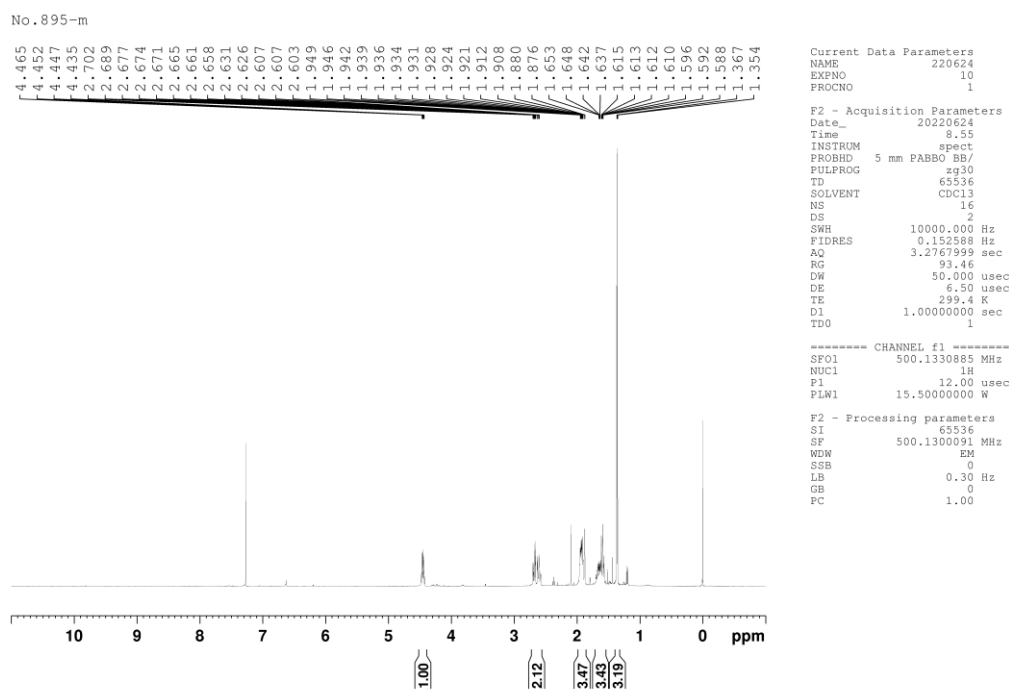
```
Current Data Parameters
NAME      220518
EXPNO    10
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20220518
Time     13.39
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      10000.000 Hz
FIDRES   0.152588 Hz
AQ       3.2767999 sec
RG       119.97
DW       50.000 usec
DE       6.50 usec
TE       297.9 K
D1       1.00000000 sec
TD0      1

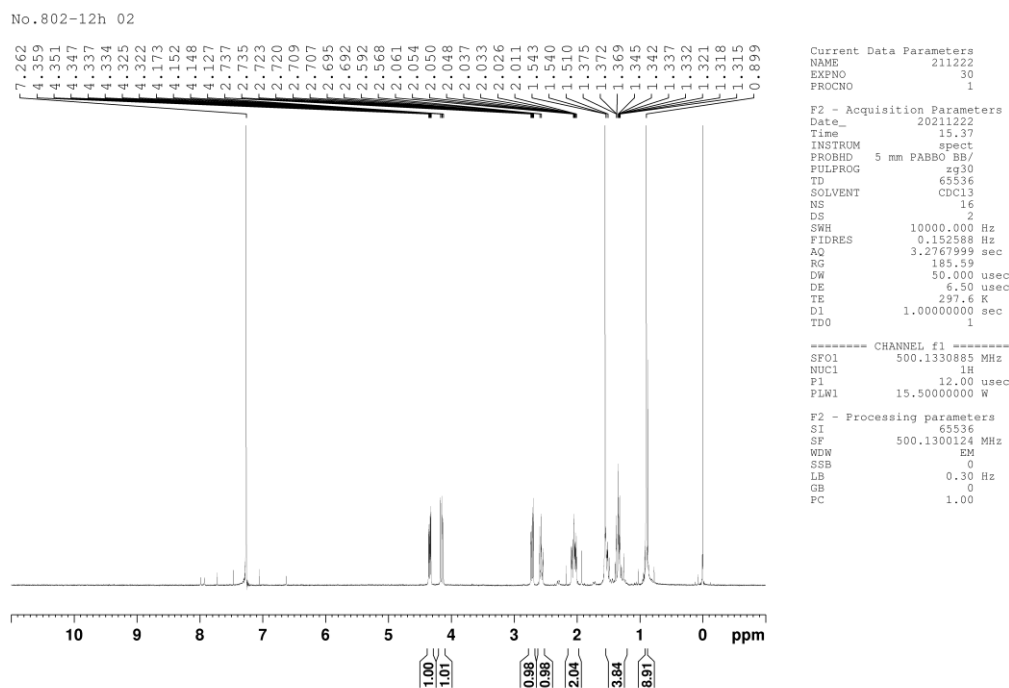
===== CHANNEL f1 =====
SF01    500.130885 MHz
NUC1     1H
P1       12.00 usec
PLW1    15.50000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       500.1300110 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
```

¹H NMR of 2-Methylcaprolactone (4-3b)

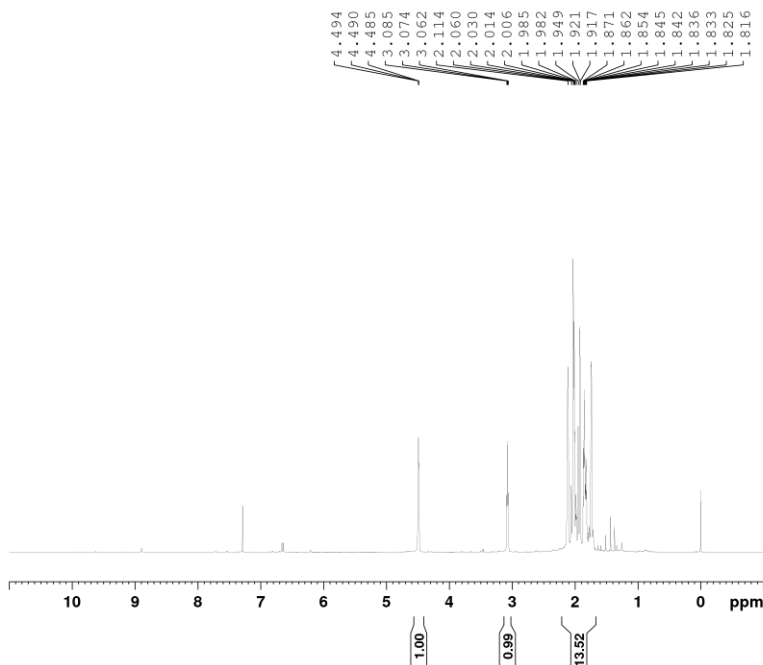


¹H NMR of 4-tert-Butylcaprolactone (4-4b)



¹H NMR of 4-Oxatricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-5-one (4-5b)

No. 847-m2



```
Current Data Parameters
NAME      220517
EXPNO     50
PROCNO    1

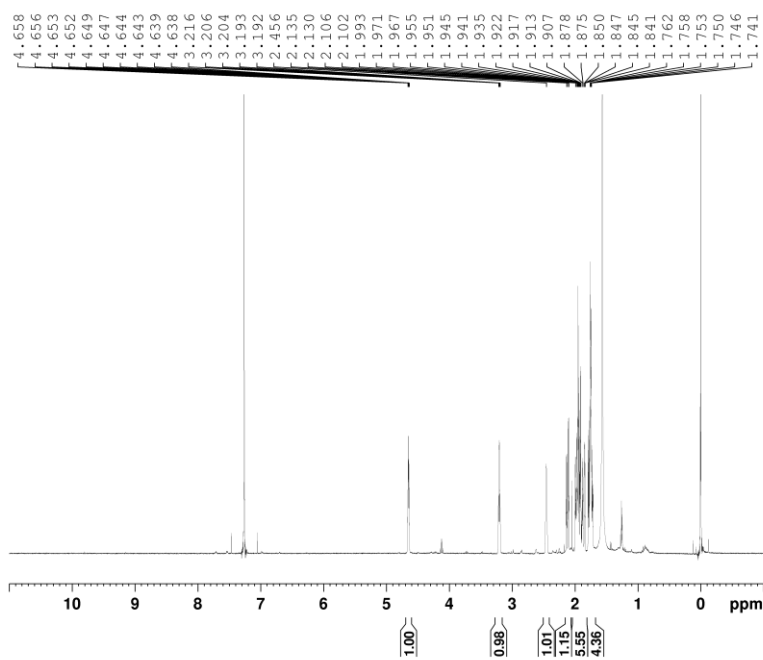
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20220517
Time      16.54
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB/
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         2
SWH        10000.000 Hz
FIDRES     0.152588 Hz
AQ         3.2767999 sec
RG         54.86
DW         50.000 usec
DE         6.50 usec
TE         297.8 K
D1         1.00000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
SF01      500.1330885 MHz
NUC1       1H
P1         12.00 usec
PLW1       15.50000000 W

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         500.1299989 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
```

¹H NMR of 1-Hydroxy-4-oxatricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-5-one (4-6b)

No. 879-m



```
Current Data Parameters
NAME      220614
EXPNO     10
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20220614
Time      10.16
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB/
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         2
SWH        10000.000 Hz
FIDRES     0.152588 Hz
AQ         3.2767999 sec
RG         189.59
DW         50.000 usec
DE         6.50 usec
TE         298.1 K
D1         1.00000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
SF01      500.1330885 MHz
NUC1       1H
P1         12.00 usec
PLW1       15.50000000 W

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         500.1300123 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
```

Xray データ

Diphenyl- λ^4 -tellurium diacetate (1-1a)

Dimesityl- λ^4 -tellurium diacetate (1-1b)

Bis(4-fluorophenyl)- λ^4 -tellurium diacetate (1-1c)

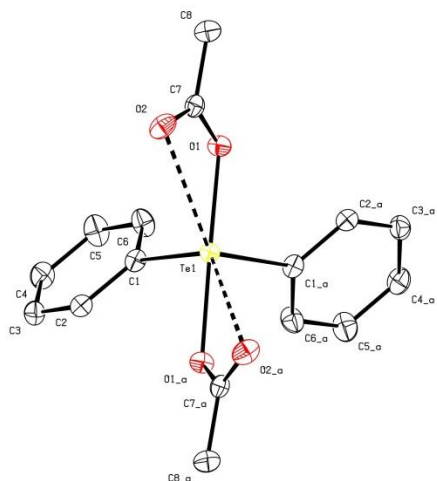
Bis(4-methoxyphenyl)- λ^4 -tellurium diacetate (1-1d)

Diphenyl- λ^4 -tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2a)

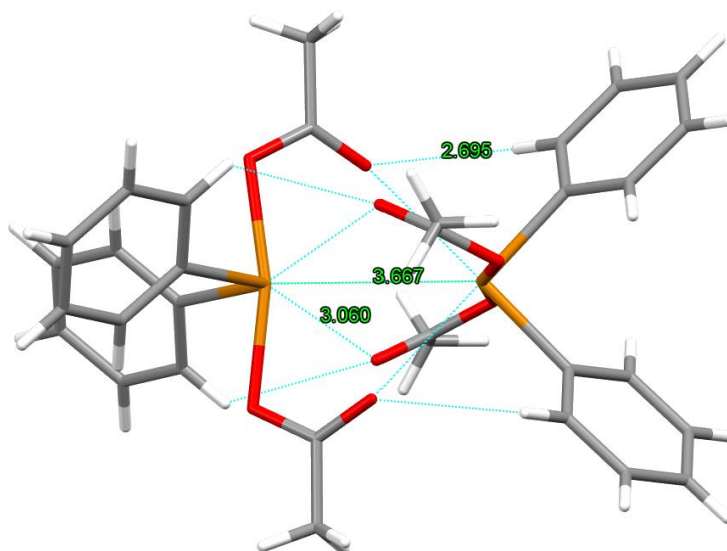
Dimesityl- λ^4 -tellurium bis(trifluoroacetate) (1-2b)

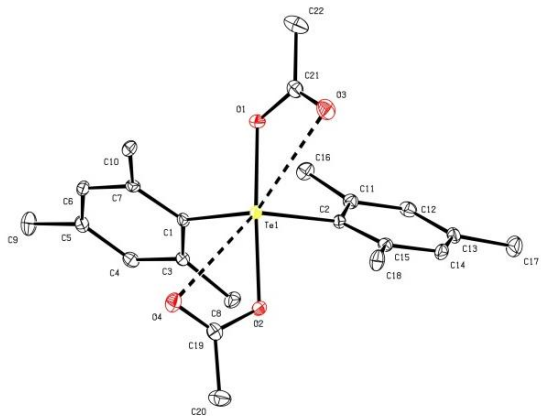
Diphenyl- λ^4 -tellurium bis(2,2-diphenylacetate) (1-6a)

Crystallographic Data for 1-1a, 1-1b, 1-1c, 1-1d, 1-2a, 1-2b, 1-6a

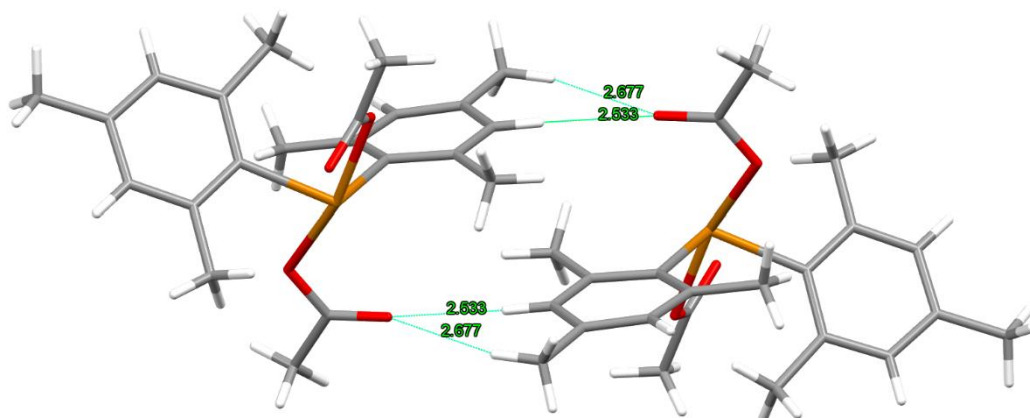


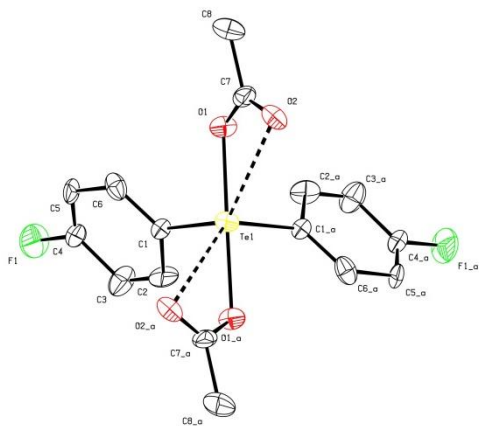
| Compound | 1-1a |
|--|--|
| Empirical formula | C ₈ H ₈ O ₂ Te _{0.5} |
| F. W. (g/mol) | 199.94 |
| Crystal system | Tetragonal |
| Space group | <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> |
| <i>a</i> (Å) | 15.9927(4) |
| <i>b</i> (Å) | 15.9927(4) |
| <i>c</i> (Å) | 12.1188(4) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3099.58(19) |
| <i>Z</i> | 16 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| <i>T</i> (K) | 101 |
| <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0399 |
| <i>wR</i> ₂ (all) | 0.0997 |



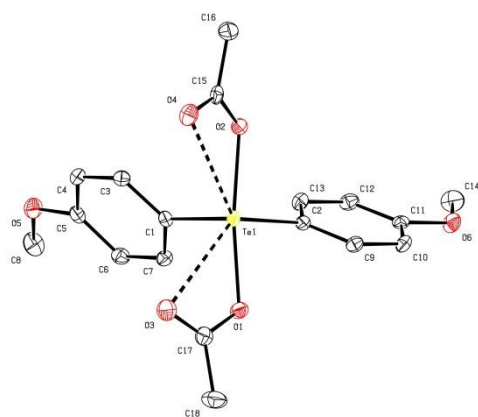


| Compound | 1-1b |
|----------------------------|---|
| Empirical formula | C ₂₂ H ₂₈ O ₄ Te |
| F. W. (g/mol) | 484.04 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | $P\bar{1}$ |
| a (Å) | 9.5423(3) |
| b (Å) | 11.0370(3) |
| c (Å) | 11.4973(3) |
| α (°) | 115.288(3) |
| β (°) | 104.367(3) |
| γ (°) | 91.682(2) |
| V (Å ³) | 1047.86 |
| Z | 2 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| T (K) | 108 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0232 |
| wR_2 (all) | 0.0455 |

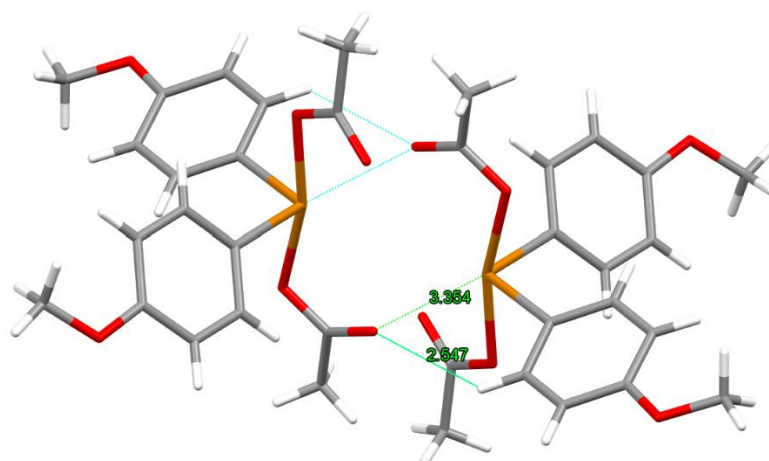


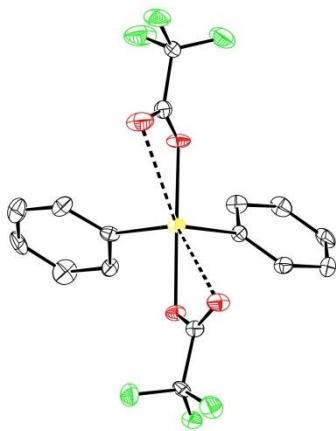


| Compound | 1-1c |
|----------------------------|--------------------------|
| Empirical formula | $C_8 H_7 F O_2 Te_{0.5}$ |
| F. W. (g/mol) | 217.94 |
| Crystal system | Tetragonal |
| Space group | $I4_1/a$ |
| a (Å) | 16.7448(2) |
| b (Å) | 16.7448(2) |
| c (Å) | 11.7851(3) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 3304.4(1) |
| Z | 16 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| T (K) | 114 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0186 |
| wR_2 (all) | 0.0414 |

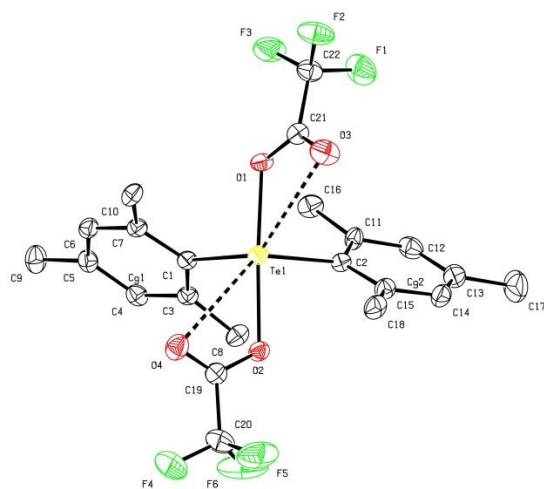


| Compound | 1-1d |
|--|---|
| Empirical formula | C ₁₈ H ₂₀ O ₆ Te |
| F. W. (g/mol) | 459.94 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> (Å) | 9.4353(3) |
| <i>b</i> (Å) | 11.8064(4) |
| <i>c</i> (Å) | 16.9075(5) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 101.416(3) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1846.18(10) |
| <i>Z</i> | 4 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| <i>T</i> (K) | 114 |
| <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0286 |
| <i>wR</i> ₂ (all) | 0.0668 |

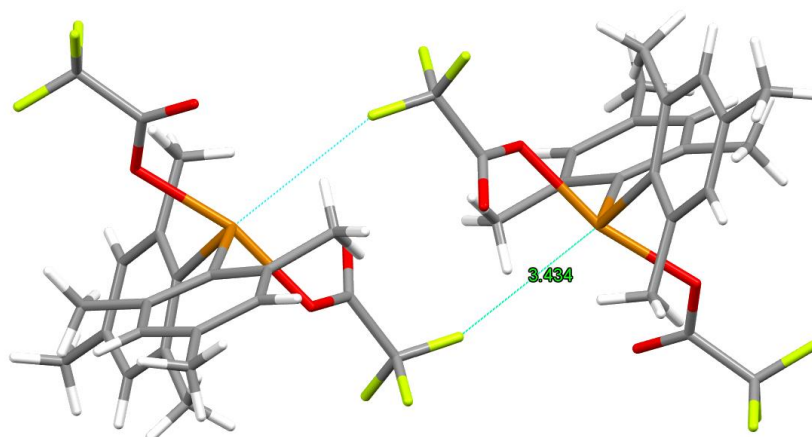


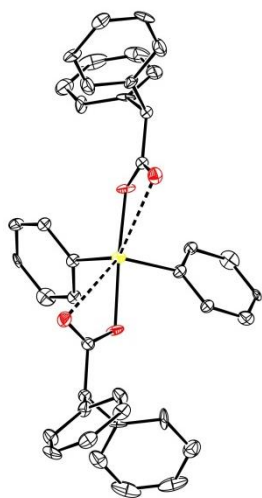


| Compound | 1-2a |
|---|---|
| Empirical formula | C ₆₄ H ₄₀ F ₂₄ O ₁₆ Te ₄ |
| F. W. (g/mol) | 2031.36 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | <i>Pc</i> |
| <i>a</i> (Å) | 19.5971(8) |
| <i>b</i> (Å) | 10.3078(2) |
| <i>c</i> (Å) | 19.7804(8) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 117.086(5) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3557.5(3) |
| <i>Z</i> | 2 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| <i>T</i> (K) | 108 |
| <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0333 |
| <i>wR</i> ₂ (all) | 0.1201 |



| Compound | 1-2b |
|----------------------------|--|
| Empirical formula | C ₂₂ H ₂₈ F ₆ O ₄ Te |
| F. W. (g/mol) | 591.99 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | $P\bar{1}$ |
| a (Å) | 9.6945(6) |
| b (Å) | 11.7224(7) |
| c (Å) | 11.8645(7) |
| α (°) | 116.648(6) |
| β (°) | 106.361(5) |
| γ (°) | 90.992(5) |
| V (Å ³) | 1139.96(13) |
| Z | 2 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| T (K) | 108 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0386 |
| wR_2 (all) | 0.0909 |





| Compound | 1-6b |
|-------------------------------------|---|
| Empirical formula | C ₄₀ H ₃₂ O ₄ Te |
| F. W. (g/mol) | 704.25 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | C 2 |
| a (Å) | 28.4494(4) |
| b (Å) | 11.2159(2) |
| c (Å) | 20.2540(3) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 103.1360(10) |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 6293.65(17) |
| Z | 8 |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| T (K) | 103 |
| R ₁ ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0264 |
| wR ₂ (all) | 0.0560 |

参考文献

- [1] Chad E. Davis, Jessica L. Bailey, Jonathan W. Lockner, and Robert M. Coates, Regio- and Stereoselectivity of Diethylaluminum Azide Opening of Trisubstituted Epoxides and Conversion of the 3° Azidoalcohol Adducts to Isoprenoid Aziridines. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 75-82.
- [2] Christine I. Altinis Kiraz, Luis Mora, Leslie S. Jimenez, Oxidation of Alkenes by Oxodiperoxomolybdenum: Trialkyl(aryl)phosphine Oxide Complexes. *SYNTHESIS*, **2007**, *1*, 92-96.
- [3] Shih-Yuan Liu, Daniel G. Nocera, A simple and versatile method for alkene epoxidation using aqueous hydrogen peroxide and manganese salen catalysts. *Tetrahedron Letters*, **2006**, *47*, 1923-1926.
- [4] Charlotte Wiles, Marcus J. Hammond and Paul Watts, The development and evaluation of a continuous flow process for the lipase-mediated oxidation of alkenes. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2009**, *5*, No.27.
- [5] Raffaele Saladino, Alessia Andreoni, Veronica Neri and Claudia Crestini, A novel and efficient catalytic epoxidation of olefins and monoterpenes with microencapsulated Lewis base adducts of methyltrioxorhenium. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 1069-1075.
- [6] Derek Steiner, Lacie Iverson, Christian T Goralski, Robert B Appell, Jasna R Gojkovic, Bakthan Singaram, A facile and efficient method for the kinetic separation of commercially available *cis*- and *trans*-limonene epoxide. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, *13*, 2359-2363.
- [7] Louis Schutz, Forouzan Kazemi, Elby Mackenzie, Jean-Yves Bergeron, Eric Gagnon, Jerome P. Claverie, *Trans*-limonene dioxide, a promising bio-based epoxy monomer. *J Polym Sci.*, **2020**, *59*, 321-328.
- [8] (a) Susana L. H. Rebelo, Mário M. Q. Simões, M. Graca P.M.S. Neves, Artur M. S. Silva, José A. S. Cavaleiro, Andreia F. Peixoto, Mariette M. Pereira, Manuela R. Silva, José A. Paixão, and Ana M. Beja, Oxidation of Δ^4 - and Δ^5 -Steroids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Porphyrin Complexes of Mn^{III} and Fe^{III}. *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**,

4778-4787.

(b) João F.S. Carvalho, M. Manuel Cruz Silva, M. Luisa Sã e Melo, Highly efficient epoxidation of unsaturated steroids using magnesium bis(monoperoxyphthalate) hexahydrate. *Tetrahedron*, **2009**, *14*, 2773-2781.

(c) João F.S. Carvalho, M. Manuel Cruz Silva, João N. Moreira, Sérgio Simões, and M. Luisa Sã e Melo, Efficient Chemoenzymatic Synthesis, Cytotoxic Evaluation, and SAR of Epoxysterols. *J. Med. Chem.*, **2009**, *52*, 4007-4019.

[9] Benjamin H. Brodsky and J. Du Bois, Oxaziridine-Mediated Catalytic Hydroxylation of Unactivated 3° C–H Bonds Using Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15391-15393.

[10] Zhi-wang Yang, Leng-yuan Niu, Xiao-jie Jia, Qiao-xiang Kang, Zhen-hong Ma, Zi-qiang Lei, Preparation of silica-supported sulfate and its application as a stable and highly active solid acid catalyst. *Catalysis Communications*, **2011**, *12*, 798-802.

[11] Radka Snajdrova, Ingbert Braun, Thorsten Bach, Kurt Mereiter, and Marko D. Mihovilovic, Biooxidation of Bridged Cycloketones Using Baeyer–Villiger Monooxygenases of Various Bacterial Origin. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 9597-9603.

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、ご助言をいただきました。深く感謝申し上げます。

東海大学総合理工学研究科 大場真 教授には、本研究を行うにあたり丁寧なご助言、ご教示をいただきました。厚くお礼申し上げます。

東海大学研究推進部技術職員 小田慶喜 博士、 蟹江善美 博士には、本研究の分析にあたり、多くのご助言、ご協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

三保谷綾 博士をはじめ小口研究室の皆様方には、多くのご支援、ご協力をいただきました。心から感謝申し上げます。

ありがとうございました。

本論文は以下の学術論文を基に作成しました

Yuga Shibuya, Anna Toyoda, Shiori Ohmura, Go Higashikawa and Shinichi Koguchi.
One-pot synthesis, structural analysis, and oxidation applications of a series of diaryltellurium dicarboxylates. *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 32837

Yuga Shibuya, Shiori Ohmura, Akane Ito, Makoto Oba and Shinichi Koguchi.
Epoxidation of olefins using diaryltellurium dicarboxylates. *Org. Biomol. chem.*, **2022**, *20*, 6528-6531.