

氏名(本籍)	ひゅうがの たけ し 日向野 健 史 (栃木県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第5277号		
学位授与年月日	平成22年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理工学科学研究科		
学位論文題目	Photochemical Study on the Photooxidation of Organochalcogenides (有機カルコゲニド化合物の光酸化反応に関する光化学的研究)		
主査	筑波大学教授(連携大学院)	理学博士	大内 秋比古
副査	筑波大学教授	工学博士	鍋島 達弥
副査	筑波大学教授	理学博士	新井 達郎
副査	筑波大学教授	理学博士	赤阪 健

論文の内容の要旨

光化学反応は自然界では広く起こりそれにより様々な物質が生産されているが人工的な生産手段としては現在の所広く用いられていない。その主な原因の一つとして汎用性の高い反応が少ないことが挙げられる。そこで汎用性の高い光化学反応として、簡便かつ穏やかな反応条件下でカルボニル基に変換できる前駆体の開発を行った。反応はアリールカルコゲニド化合物の光酸素酸化反応で、酸素存在下でのアリールカルコゲニド化合物の照射により効率良くカルボニル化合物を生成するものである。本論文では、アルキルアリールセレンドの光酸素酸化によるカルボニル化合物への変換について、その反応の詳細について明らかにすると共に、反応条件の最適化を行った。次いでその結果を基に、より優れたカルボニル前駆体の開発を目的としたアルキルアリールテルリドの光酸素酸化反応について検討した。

初めにアルキルアリールセレンドの反応の概要を調べるためにベンチルフェニルセレンドを用いた光酸素酸化反応の生成物分析を行い目的とするカルボニル化合物としてペンタナールが主生成物として良い収率で得られた。そこでこの光反応機構について明らかにするために窒素雰囲気下での低圧水銀灯とエキシマレーザを用いた実験を行った所、この反応は溶媒の粘性と照射波長に大きく依存することが明らかとなった。そこで酸素存在下で反応溶媒と照射波長の最適化を行うと共に、反応温度、溶存酸素濃度の効果、アリール基の構造の最適化を行った結果、様々な置換基を有するアルキルセレンドを、置換基の保護をすることなく光酸素酸化により高い収率で対応するカルボニル化合物に変換できることを明らかにした。

セレンドはその毒性の高さが問題となる場合があるので、セレンと同じ16族元素で毒性が低いテルルを用いた、テルリドの光酸素酸化を行った。まず、ベンチルアリールテルリドの光酸化反応を行った所、対応するカルボニル化合物が良好な収率で得られると同時にセレンド類に比べ非常に短時間で効率良く反応が進行することが判った。そこで、更に反応溶媒と照射波長の最適化を行うと共に、アリール基の構造の最適化を行った結果、様々な置換基を有するアルキルセレンドを、置換基の保護をすることなく光酸素酸化により高い収率で対応するカルボニル化合物に変換できることを明らかにした。この反応は光源として太陽光を用いても効率良く進行し、晴天時の10分間の太陽光照射でも高い収率で対応するカルボニル化合物が得られた。

カルボニル基は様々な有機化合物の合成に広く用いられる有用な官能基であり、汎用性の高い前駆体の開発は合成的に重要である。本論文では、穏やかな条件でアリールセレニル基及びテルリル基をカルボニル化合物に効率良く光化学的に変換できることを明らかにした。また、カルボニル基への変換は様々な官能基を保護することなく行えるので、アリールセレニル基及びテルリル基は汎用性の高いカルボニル前駆体といえる。特に、テルリドの光酸化反応は短時間で進行し、非常に身近な光源である太陽光の照射でも良好な収率でカルボニル化合物に変換できることを明らかにした。

審査の結果の要旨

著者は本論文において、有機合成的利用価値と汎用性の高い有機光化学反応の開発として、簡便で穏やかな光反応条件下でカルボニル基に変換できる前駆体の開発を行った。カルボニル基は様々な有機化合物の合成において重要な役割を果たしており、合成の特定の段階でカルボニル基を分子内の任意の位置に導入することは有機合成では不可欠な要素となっている。そのための手法の一つにカルボニル前駆体の利用が有り現在迄に多くのものが開発されてきたが、これらの前駆体をカルボニル基に変換するための反応条件には厳しいものが多く、その利用には多くの制約があった。従って、非常に穏やかな反応条件下で効率良くカルボニル基に変換できる前駆体の開発は合成化学的に重要な研究課題と言える。

著者が開発したカルボニル前駆体はアリールカルコゲニド化合物で、その光化学反応の特徴と、炭素ラジカルと酸素との反応性を効果的に組み合わせるという独自の発想を基に、アリールカルコゲニド化合物に酸素存在下で光照射を行うだけの簡単な操作により対応するカルボニル化合物に変換できることを見出した。また、その反応機構の検討を行い反応を左右する因子を明らかにし、それらの因子を最適化することにより光酸化反応の効率を高め、分子内の官能基の保護を行うこと無く効率良く対応するカルボニル化合物に変換することを可能とした。特にアリールテルリド化合物が短時間の太陽光照射でも良好な収率でカルボニル化合物に変換できることを明らかにしたことは高く評価できる。

この様に著者は独自の発想により、有機カルコゲニド化合物が穏やかな光反応条件下でカルボニル化合物に効率良く変換できるカルボニル前駆体として用いることができることを明らかにした。この前駆体を用いれば分子内の様々な官能基を保護することなく容易にカルボニル基を導入することができるので、独創的で汎用性の高い優れた光化学反応と言える。

論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。