

テルル化水素—新しい還元剤としての利用



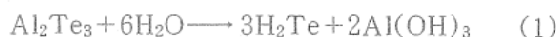
若者

神戸宣明*

1. 序

テルルは硫黄、セレンと同じ酸素族に属し、カルコゲン元素（造鉱石元素）の一つである。テルルはこれらの同族元素にくらべ、有機化学における利用は大きく遅れているが、1980年ごろからその基礎的な反応性に関する研究が盛んになり、種々の有機および無機テルル化合物を用いた新反応が開発されつつある。著者らはテルルおよびその誘導体の反応を検討し、テルル化水素が有機反応における還元試剤として興味ある挙動を示すことを見いだした¹⁻⁵⁾

テルル化水素はテルル化アルミニウムと水との反応により、室温またはそれ以下の温度で容易に発生させることができることから、還元反応は簡便に行うことができ、また水の代りに重水を用いることにより、簡便な重水素化還元法として利用できる。



一方、テルル化水素のアルカリ金属塩であるテルル化水素ナトリウム (NaTeH)⁶⁾ またはテルル化リチウム⁷⁾ およびナトリウム⁸⁻¹²⁾ (M_2Te , $\text{M}=\text{Li}$ or Na) に関しても、簡便な調製法が開発され、還元反応および有機テルル化合物の合成反応に利用されている。本稿では、代表的な反応例を示しながら、テルル化水素による還元反応を紹介する。

2. テルル化水素の性質とその調製法

カルコゲン元素と水素との化合物はいずれも H_2X ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$) の分子式を有す

Table 1. Physical properties of hydrogen chalcogenides

H_2X	mp(°C)	bp(°C)	ΔH_f (kcal/mol)	Bond E. (kcal/mol)	Bond L. (Å)	pKa
H_2O	0	100	-68	119	0.96	14.0
H_2S	-86	-61	-5	91	1.35	7.0
H_2Se	-66	-41	+8	73	1.46	3.7
H_2Te	-51	-2	+24	64	1.69	2.6
H_2Po	-36(?)	37(?)				

るが、各元素の特性を反映してこれらの化合物の物理的および化学的性質は大きく異なる。

Table 1 におもな物理特性を示した。テルル化水素の沸点は-2°Cであり、常温では気体である。その生成エネルギーは+24kcal/mol とかなり大きい。このことはテルル化水素が還元剤として作用し得ることを示唆していると同時に、不安定な物質であることを示している。事実、テルル化水素は熱および光に対してかなり不安定であり、その保存は困難である。同族化合物であるセレン化水素が、ボンベに詰めて市販されているのと大きく事情が異なる。水素化ポロニウムは、生成したという報告はあるものの、その性質はほとんど明らかにされていない。硫化水素、セレン化水素、テルル化水素はいずれも酸であり、その酸性はこの順で強くなる。

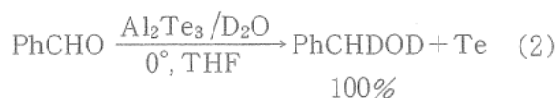
テルル化水素は、テルル化アルミニウムに過剰の水または希塩酸を作用させることにより発生する。しかしテルル化水素は不安定であるため、合成反応に利用するには反応系中で発生させ単離することなく、直接利用するのが望ましい。そこで実際の反応は、基質、テルル化アルミニウム、溶媒の混合物に所定量の水を加えることにより行った。

3. 各種化合物の還元反応

芳香族アルデヒドとテルル化水素との反応で

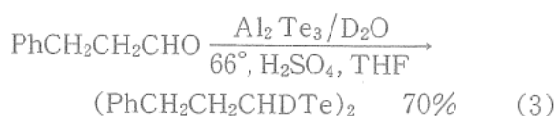
*神戸宣明 (Nobuaki KAMBE), 大阪大学工学部, 応用精密化学科, 園田研究室, 助手, 工学博士

は、0℃以下の温和な条件下還元反応が進行し定量的に対応するアルコールを与える。脂肪族のアルデヒドおよびケトンでは還元反応の速度が遅く、テルル化水素の分解反応が同時に起こるため、過剰のテルル化水素を必要とする。これらの反応は、別途発生させたテルル化水素を反応系に導入することによっても行うことができるが反応効率は悪くなる。また、式1から示唆されるように水の代わりに重水を用いるとテルル化重水素 (D₂Te) が生成し、簡便な重水素化還元法となる。本反応では式2で示すよう



に金属テルルが副生するが、これは加水分解で生成する水酸化アルミニウムとともにろ過により簡単に除去することができる。また、THF溶媒中0℃における競争反応から、ベンズアルデヒドおよびその誘導体の還元反応におけるハメットのρ値は+1.6であり、本反応はアニオン性中間体を経て進行するものと考えられる。

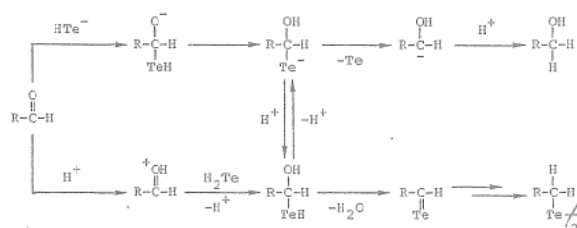
興味あることに、脂肪族アルデヒドとの反応を酸共存下行うと還元反応が抑制され、対応するジテルリドが得られる(式3)。塩基性条件下ではジテルリドはまったく生成しない。



反応機構に関しては、還元反応、ジテルリド生成とも明らかでない点を残すが、系の酸性度により生成物が異なることなど、Scheme 1 に示す反応経路により大凡説明される。すなわち

Scheme 1

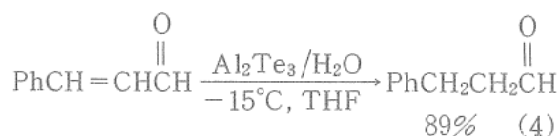
Under Neutral or Basic Conditions



Under Acidic Conditions

性条件下では酸触媒脱水反応が進行し、生成する不安定中間体テルロアルデヒドが還元されることによりジテルリドへ至るものと考えられる。また塩基性条件下では、付加中間体のTe-H結合はほとんど解離しており、脱水は起こらず還元生成物を与える。本還元反応の機構としては、ここに示したもの他、付加中間体のC-Te結合のラジカル開裂機構、電子移動機構等いくつか考えられるが、いずれもテルルの反応性の特徴をよく表しており、今後の本反応機構の解明に興味をもたれる。

本還元系を利用して、α, β-不飽和カルボニル化合物の炭素-炭素二重結合の選択的還元を行うことができる。



その他の基質への応用として、イミンおよびエナミンのアミンへの還元、ニトロおよびヒドロキシアミノ基のアミノ基への還元、ニトロソ、アゾ、アゾキシ基のヒドラゾ基への還元のほか、エポキシ化合物の脱酸素によるオレフィン生成、カルボニル化合物をアルキル化剤とするアミンの還元的アルキル化等、テルル化水素を還元試剤とする幾つかの新しい還元反応を見いだした。

4. ま と め

本研究では、今までほとんど知られていなかったテルル化水素の化学的反応性を明らかにし、テルル化水素を用いる含酸素および含窒素官能基の新しい還元反応を開発した。本反応は、水の水素が形式上ヒドリドとして生成物に導入される特徴を有し、重水を用いることにより簡便な重水素化還元法となる。

以上のように、本反応は操作が極めて簡単であり、かつテルル化水素が特徴的な還元挙動を示すことから、テルル化水素の有機合成化学における新しい還元剤としての利用が期待される。

[参 考 文 献]

- 1) N. Kambe, K. Kondo, S. Morita, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19, 1009 (1980).
- 2) N. Kambe, K. Kondo, N. Sonoda, *ibid.*, 19, 1009(1980).
- 3) N. Kambe, T. Inagaki, N. Miyoshi, A. Ogawa, N. Sonoda, *Chem. Lett.*, 1987, 1171.
- 4) N. Kambe, T. Inagaki, N. Miyoshi, A. Ogawa, N. Sonoda, *ibid.*, 1987, 1275.
- 5) N. Kambe, T. Inagaki, N. Miyoshi, A. Ogawa, N. Sonoda, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1987, 1152.
- 6) D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1975, 1574.
- 7) M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.*, 47, 1354(1982).
- 8) L. Tschugaeff, W. Chlopin, *Ber.*, 47, 1269(1914).
- 9) J. Bergman, L. Engman, *Z. Naturforsch.*, 35b, 217(1980).
- 10) D. J. Sandman, J. C. Stark, L. A. Acampora, P. Gegne, *Organometallics*, 2, 549(1983).
- 11) H. Suzuki, H. Manabe, M. Inoue, *Chem. Lett.*, 1985, 1671.
- 12) H. Suzuki, M. Inoue, *ibid.*, 1986, 403.