

クラバヤシ ヒデアキ

氏 名 倉林 秀明

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 博第1228号

学位授与の日付 2022年3月31日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 メソイオン性溶媒及び配位子に関する研究
(Studies on mesoionic liquids and ligands)

論文審査委員 主査 准教授 平下 恒久
教授 山村 初雄
教授 中村 修一
教授 松儀 真人
(名城大学)

論文内容の要旨

本論文は、zwitterionic compound の一種で分子内塩であるメソイオン化合物の溶媒、及び配位子としての利用について述べたものである。

第2章では1-ブチル-3-メチルテトラゾリウム-5-オレートの溶媒としての機能について述べている。有機合成化学において重要な炭素-炭素結合形成反応の一つに Heck 反応が知られている。Heck 反応はオレフィン水素とハロゲン化アリール、ハロゲン化ビニルをパラジウム触媒により置換オレフィンを与える反応であり、DMF といった高極性溶媒中で行われる。高極性な溶媒である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム・BF₄ ([bmim][BF₄]) のようなイオン液体を用いた Heck 反応が知られており、再利用性や反応速度に優れていると報告されている。しかしながら、イオン液体はその性質上、蒸留ができないため、精製法には制限がある。そこで本章ではイオン液体と類似の構造を持つメソイオン液体の溶媒として利用について検討を行なった。ヨードベンゼンとアクリル酸エチルを Pd(OAc)₂ を触媒として用い、塩基として NEt₃ を加え、各種溶媒中で反応を行った。反応追跡を行うと、40 °C では、DMF を溶媒として用いると反応はほとんど進行しなかった。イオン液体中では4割程度まで反応が進行した。オレート **1** 中では、反応は最も進行し、**1** の反応促進効果を示した。オレート **1** を配位子として添加しても促進効果は見られなかったが、溶媒として用いると、少量でも効率的に反応が進行することを見出した。さらにホスフィン配位子を加えること

により、少なくとも5回の溶媒と触媒の再利用が可能であった。また、1-エチル-3-sec-ブチルテトラゾリウム-5-オレートも同様に、Heck反応において反応促進効果を示した。さらに5位環外原子が硫黄である1-ブチル-3-メチルテトラゾリウム-5-チオレートの合成を行なったが、チオレートは固体であり溶媒として用いることはできなかった。Heck反応のほかに炭素-炭素結合を形成する重要な反応のひとつであるSuzuki反応においても同様に、促進効果を検討した。ハロアールとフェニルボロン酸とのSuzuki反応においてもオレート1中では反応は定量的に進行したが、DMFよりはやや劣る促進効果であった。Zwitterionic compoundであるオレートの溶媒としての利用について述べ、パラジウム触媒反応において有用な溶媒となり、特にHeck反応において高い反応促進効果があることを示した。

第3章ではメソイオン化合物を配位子及びそのパラジウム錯体について述べた。メソイオン化合物は、環外原子に形式負電荷を書き表すことができ、金属中心を電子豊富にする良い配位子となることが期待される。しかしながら、メソイオン化合物の環外原子が配位した例は少なく、特にテトラゾリウム系メソイオン化合物においては、有機合成において重要な金属であるパラジウムを中心金属とする錯体は1例しか知られていない。本章では、環外原子が酸素、或いは窒素であるメソイオン化合物、及びそのパラジウム錯体を合成し、その構造及び、配位子、触媒としての働きについて検討を行なった。5位環外原子が酸素であるメソイオン性オレートと5位環外原子が窒素であるメソイオン性アミドの合成を行い、その構造を単結晶X線構造解析にて明らかにした。いずれも5位炭素-環外原子結合は2重結合性であることを示唆した。また、NBO解析によりこの結果を支持した。配位子としての機能の検討のため、メソイオン性アミド化合物のSuzuki反応やCu触媒空気酸化反応の配位子として用いたが反応促進効果は見られなかった。種々のメソイオン性配位子をパラジウム塩と反応させ、配位子がどの様に配位するかを検討した。メソイオン性オレートの場合には4位窒素が配位し、3位Ph基o位でパラレーションした錯体を与えた。DFT計算を行い、環外酸素より、環内4位窒素が配位した場合の方が安定であることを示した。メソイオン性アミド配位子の場合には環外窒素が配位し、テトラゾリウム環上1位にフェニル基を有する場合には、1位フェニル基でパラレーションしたパラダサイクルを、アルキル基を有する場合には、ジカチオン性パラジウム錯体を与えた。いずれのパラジウム錯体も単結晶X線構造解析にてその構造を明らかにした。1,3-ジフェニルテトラゾリウム-5-メチルアミドを配位子とするパラダサイクルがSuzuki反応及びHeck反応の触媒前駆体となることを明らかにした。Suzuki反応では反応促進効果は見られなかった。Heck反応においては極めて少ない触媒量で反応は良好に進行し、本パラダサイクルは優れた触媒前駆体となることを示した。

論文審査結果の要旨

本研究は、テトラゾリウムメソイオン性液体とテトラゾリウムメソイオン化合物をパラジウム錯体の配位子とした研究についてまとめたものであり、各章は以下のように要約される。

第1章では、メソイオン化合物に関するこれまでの研究をまとめている。メソイオン化合物とは双性イオン分子の一種で、正、負電荷が非局在化しており、単一の極性構造では満足に表現できない双極性の複素5, 6員環化合物である。第2章では、メソイオン液体中のMizoroki-Heck反応について述べている。Mizoroki-Heck反応はオレフィン水素とハロゲン化アリール、ハロゲン化ビニルをパラジウム触媒により置換オレフィンを与える有機合成上、重要な反応の一つである。高極性な溶媒であるイオン液体を用いたMizoroki-Heck反応では、再利用性や反応速度に優れていると報告されている。メソイオン化合物の多くは固体であったが、最近テトラゾリウム系オレートメソイオン化合物のテトラゾリウム環上に直接アルキル鎖を導入することにより粘性が大きく低下したメソイオン液体1-ブチル-3-メチルテトラゾリウム-5-オレートが報告された。本研究では、このメソイオン液体をMizoroki-Heck反応の溶媒として用いて検討を行ったところ、ホスフィンなどの配位子を加えることなく円滑に反応が進行し、従来の有機溶媒やイオン液体よりも優れた溶媒として機能することを明らかにした。またメソイオン液体のアルキル基の影響についても検討している。第3章では、メソイオン化合物とパラジウムの反応、ならびメソイオン型アミドパラジウム錯体の合成について述べている。1,3-アリールテトラゾリウム-5-オレートメソイオン化合物の環外のアニオン性酸素原子を配向基として利用し、パラジウム触媒を用いた1位のフェニル基のオルト位官能基化を検討したところ、予想に反してテトラゾリウム環4位の窒素原子が配向基として機能し、3位のフェニル基オルト位にパラデーションが進行した。このパラダサイクルを単離し、X線により構造を解析するとともに反応挙動を研究した。次に環外のアニオン性原子を窒素とした種々のテトラゾリウムアミドを合成し、パラジウム(II)種の反応を検討したところ、この場合には環外のアミド窒素原子が配向基として機能し、1位フェニル基のオルト位に効率よくパラデーションが進行し、種々の安定なパラジウム錯体が得られた。これらテトラゾリウムアミド配位子ならび単離した種々のパラダサイクルをX線により構造を解析した。またこれらパラダサイクルをMizoroki-Heck反応ならびSuzukiカップリングの触媒前駆体として検討したところ、極微量において反応を進行させることを明らかにした。

これらの結果は3編の有審査論文にまとめられており、博士(工学)に十分値するものと判定した。