

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年12月26日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550042

研究課題名（和文） 蒸留可能なメソイオン型イオン液体の創製と高極性反応媒体としての特性の研究

研究課題名（英文） Study on the syntheses and properties of distillable mesoionic liquids as highly polar reaction media

研究代表者

荒木 修喜 (ARAKI SHUKI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30115670

研究成果の概要（和文）：蒸留可能なメソイオン型イオン液体として、1,3-ジアルキルテトラゾリウムオレートの効率的合成方法を確立した。また、イオン液体ならびにメソイオン型イオン液体中における有機インジウム反応剤の調製と反応を研究した。その結果、イオン液体やメソイオン液体中でインジウム反応剤がアルデヒドを効率よくアリル化することを見出すとともに、反応が通常の有機溶媒中よりも加速され、またメソイオン液体自身が大きな配位性を有するなど、メソイオン液体の反応媒体としての特異性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Efficient synthetic methods for distillable mesoionic liquids, 1,3-dialkyltetrazolium-5-olates, have been developed. The preparations and reactions of organoindium reagents in ionic and mesoionic liquids have been studied, and it has been found that the indium reagents allylate aldehydes more effectively than in conventional organic solvents. The characteristics of mesoionic liquids as reaction media, such as high polarity and enhanced donor ability, have been revealed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：反応有機化学、メソイオン、イオン液体、反応媒体、高極性液体

1. 研究開始当初の背景

(1) メソイオン型イオン液体

イオン液体はイオンのみから構成される化合物である。イオン液体は蒸気圧が高く、実験者への暴露がない、燃えにくいなどの利点があるが、そのために逆に蒸留による精製がきわめて困難であり、対イオンの交換の可能性、水分の除去などが容易ではない

など、使用後の精製が困難であるという問題点がある。またカチオンとアニオンの2つのイオンから構成されているイオン液体は、極めて高いイオン伝導度を示すものの、目的イオンとともにイオン液体を構成するイオン自体も電位勾配にそって移動するという問題がある。カチオンとアニオンを結ぶことで電荷を中和し移動の問題は解決できるが、これらの双性イオン液体は室温で

固体となってしまう。

これらの問題を解決する手段として、分子内塩であるメソイオン型イオン液体について研究する。メソイオンは共有結合構造では書き表すことができず、いくつかの双極構造の共鳴混成体として表現される複素五員環化合物の総称である。窒素4原子と炭素1原子からなる五員環は、負電荷を環外酸素に押し出すことで芳香族性を獲得し、この分極によって分子内塩となる(図1)。通常メソイオン化合物は高融点の結晶であるが、研究代表者は、テトラゾリウム系メソイオン化合物が適切な環外置換基を選択すると室温で液体となり、また容易に減圧蒸留できることを見だし、P T C特許出願した(P T C特許 WO2008056776)。

この化合物は、新しいタイプのイオン液体として代替有機溶媒、バッテリーの電解液などへ応用が考えられる。分子内塩であるため、減圧下で定量的に蒸留生成できるなどの利点の他に、環外酸素原子の塩基性を利用し、pHによっても極性が調整でき、適切な溶媒を選択することで抽出操作によって他の有機化合物と分離できるため精製がきわめて容易であるなど、魅力的な利点を数多く有している。

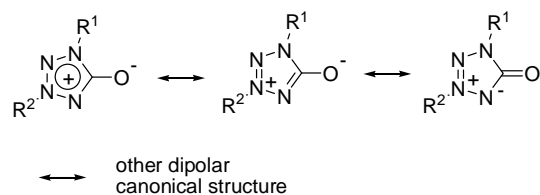


図1. テトラゾリウム型メソイオン液体

(2) 有機インジウム反応剤

一方、研究代表者はインジウム反応剤を他に先駆けて有機合成に導入して以来、これまで一貫して有機インジウム化合物の特長を活用した新規反応剤の創製とその有機合成への応用に関する研究を行ってきた。有機インジウム反応剤は他の金属にはみられない優れた特徴が見いだされており、インジウムを用いた有機反応は最近急速に発展した。インジウム反応剤の特長として、(1)水中でインジウム反応剤を求電子剤と反応させることができること、(2)酸素原子に対する高い親和性のため、水酸基などの酸素官能基とのキレーションに基づいた反応の加速と高立体選択性が発現されることが挙げられる。

例えば、アリルインジウムによるカルボニル化合物のアリル化は、水中、有機溶媒中ともに速やかに進行する。この時、近傍のヒドロキシ基は反応の加速と立体選択性の発現へ大きな寄与があり、水中でもキレート効果は顕著に観測されることを見出した。また、

シクロプロペンのアリルインデーションでは、水中と有機溶媒中では全く逆の選択性を示すことを研究代表者らは報告した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、超極性溶媒であるメソイオン型イオン液体中における有機インジウム反応剤の反応を研究する。とりわけ、反応媒体としてのメソイオン液体の特性を、インジウム反応剤の反応挙動を通して明らかにする。同時に比較のため、通常イオン液体との反応も併せて研究する。具体的には、以下の3点に焦点を絞り研究を進める。

(1) 種々のメソイオン型イオン液体の効率的合成法の開発

極性の異なるメソイオン液体を合成するため、種々のアルキル側鎖を持つメソイオン液体を合成する。

(2) イオン液体およびメソイオン型イオン液体中における有機インジウム反応剤の調製、ならびにカルボニルや不飽和結合へのアリルインデーション反応

従来有機インジウム化合物の調製と反応は有機溶媒や水中において行われてきた。一般的に極性溶媒は反応剤の調製を促進することが知られている。そこで、超極性溶媒としてのイオン液体やメソイオン液体中における反応剤の効率的調製法を確立する。更に、インジウム反応剤によるカルボニル化合物のアリル化ならびに炭素-炭素不飽和結合へのアリルインデーションにおける近傍の置換基の影響をイオン液体やメソイオン液体中で検討することにより、メソイオン液体の反応場としての特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 種々のメソイオン型イオン液体の効率的合成法の開発

これまでジアルキルテトラゾリウム系メソイオン液体は対応するチオンをジアルキル硫酸でアルキル化した後、加水分解してオレートを得るものであった。この方法では利用できるジアルキル硫酸が限定される。種々のアルキル基を有するメソイオン液体を得るために、新規合成法としてチオンのアルコールによるアルキル化を検討する。本方法が成功すると、多様な置換基を持つメソイオン液体の合成が可能となる。

(2) イオン液体およびメソイオン型イオン液体中における有機インジウム反応剤の調製

超極性溶媒としてのメソイオン液体中における反応剤の効率的な調製方法を確立する。研究代表者はこれまでインジウム反応剤を、ハロゲン化アリルと金属インジウムとの直接反応、あるいはパラジウム-インジウムの酸化還元的トランスメタル化などで調製

してきた。これらの手法がイオン液体やメソイオン型イオン液体中でも適用できるか否かを調査する。

(3) カルボニル化合物や炭素-炭素不飽和結合へのアリルインデーション反応

更に、研究代表者がこれまで研究してきたインジウム反応剤によるカルボニル化合物のアリル化ならびに炭素-炭素不飽和結合へのアリルインデーションをイオン液体ならびにメソイオン液体中で検討することにより、メソイオン液体の反応場としての特性を確立する。

4. 研究成果

(1) 種々のメソイオン型イオン液体の効率的合成法の開発

蒸留可能なメソイオン液体として1,3-ジアルキルテトラゾリウムオレートの効率的合成条件を確立し、本化合物の大量合成の途を開いた。図2の中の1位窒素上の置換基R¹は比較的自由に選択できるが、3位窒素上のR²は事実上メチル基かエチル基に限定される。

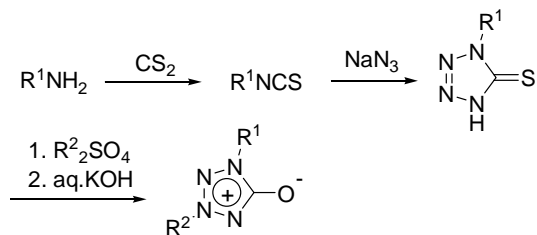


図2. 1,3-ジアルキルテトラゾリウムオレートの一般的合成法

上記の欠点を克服するため、新規合成法を開発することに成功した。即ち、図3に示すように、チオンを濃硫酸中でアルコールと処理すると、一挙にメソイオンチオレートが得られることを発見した。

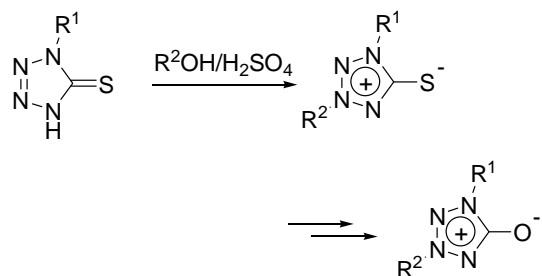


図3. 1,3-ジアルキルテトラゾリウムオレートの新規合成法

一例として、イソプロピルアルコールとの反応では対応するチオレートが収率59%で得られた。このチオレート自身もメソイ

オン型イオン液体として有用である。チオレートから対応するオレートへの変換法は既知であるので、本新手法により3位窒素上のR²の選択自由度が増大した。即ち、従来不可能であった3位にイソプロピル基やシクロヘキシル基などの第2級アルキル基の導入が可能となった。

(2) イオン液体およびメソイオン型イオン液体中における有機インジウム反応剤の調製

イオン液体ならびにメソイオン液体中における有機インジウム反応剤の調製と反応を研究した。まず、有機インジウム反応剤としてアリルインジウムを選び、(A) ハロゲン化アリルと金属インジウムとの直接反応、および(B)パラジウム-インジウムとの酸化還元的トランスメタル化法を検討した。その結果、通常のイミダゾリウム系イオン液体([bmi m][Cl]、[bmi m][BF₄]など)、メソイオン型イオン液体(1,3-ジアルキルテトラゾリウムオレート)とも効率的にアリルインジウム反応剤を生成することができた。この方法は比較的短時間で反応が完結することも明らかとなった(図4)。

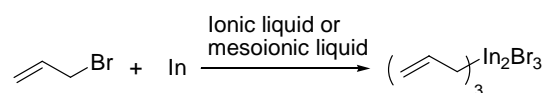


図4. アリルインジウム反応剤の調製

(3) カルボニル化合物アリル化反応

次に、上記で調製したアリルインジウム反応剤とアルデヒドとの反応を検討した(図5)。反応はBarbier法で行った。メソイオン型イオン液体(1-ブチル-3-メチルテトラゾリウムオレート)と同様に、イミダゾリウム系イオン液体やピリジニウム系イオン液体も短時間で収率良くホモアリルアルコールを与え、これらが超高極性溶媒として有用であることが確認できた。なお一部の親油性イオン液体([bmi m][PF₆])中では、生成したホモアリルアルコールが更に反応し、テトラヒドロピランを与えた。これはこのイオン液体中ではルイス酸の酸性度が増大することを示す好例である。

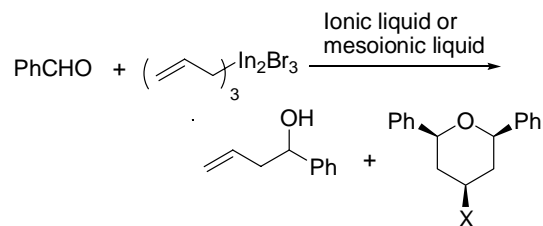
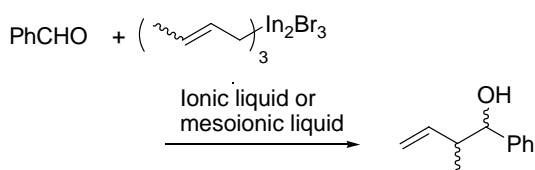


図5. アルデヒドのアリル化反応

次に、クロチルインジウムを用いて反応の立体選択性を検討した(図6)。メソイオン型イオン液体(1-ブチル-3-メチルテトラゾリウムオレート)中では高収率で対応するホモアリルアルコールが得られ、ジアステオ選択性は55/45であった。この選択性は通常の極性有機溶媒中の値と大差ない。興味深いことに、通常のイオン液体([bmi m][BF₄])中では本反応は複雑な混合物を与えるのみであった。しかし、反応系中に当量の塩化リチウムやトリフェニルホスフィンなどの配位性物質を加えると、目的物が良い収率で得られた。この結果は、クロチルインジウム反応剤が配位子の存在によって安定化されることを意味している。



solvent	additive	yield	syn/anti
tetrazolium-olate	none	85	55/45
[bmim][BF ₄]	none	0	-
[bmim][BF ₄]	LiCl	92	59/41
[bmim][BF ₄]	PPh ₃	78	56/44

図6. アルデヒドのクロチル化反応

即ち、イオン液体ではクロチル等のγ位に置換基を有するアリルインジウムは塩化物イオン等の配位子が共存しないと複雑な混合物を与えるのと対照的に、メソイオン型イオン液体では配位子の共存は不要である。本研究でメソイオン型イオン液体自体が強い配位性を有することを初めて発見した。この事実はメソイオン液体が不安定な金属錯体を強く安定化する効果があることを示しており、これまで行えなかった不安定金属錯体を用いる触媒反応がメソイオン型イオン液体中では可能であることを示唆するものである。

(4) 炭素 - 炭素不飽和結合へのアリルインデーション反応

次に、炭素-炭素三重結合へのアリルインジウムの付加反応を研究した。本反応はこれまで有機溶媒中で行われていたが、イオン液体やメソイオン液体中では全く検討されていなかった。そこで、プロパルギルアルコールのアリルインデーションをモデル反応として検討した。本反応は有機溶媒中では図7に示すように、2種の付加生成物を与える。

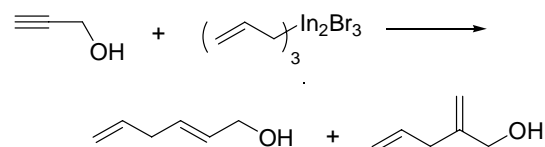


図7. 炭素 - 炭素不飽和結合へのアリルインデーション

メソイオン型イオン液体(1-ブチル-3-メチルテトラゾリウムオレート)を溶媒として種々の反応条件下で検討したが、本メソイオン液体中では反応は全く進行しなかった。本反応はGrignard型でもBarbier型反応でも未反応であり、上述のカルボニル化合物との反応と好対照である。アリルインジウム反応剤による炭素-炭素三重結合のアリルインデーションは、極性有機溶媒中では反応速度が小さいことが知られている。これは溶媒の配位による反応剤の電子的ならびに立体的効果によると解釈されている。今回、メソイオン液体中で反応が進行しなかったことは、メソイオン液体がインジウムに強く配位していることを裏付けるものであり、前述したカルボニル化合物の反応と併せて、メソイオン液体の超高極性溶媒としての特異性を浮き彫りにできた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① Tsunehisa Hirashita, Yuki Sato, Dai Yamada, Fusako Takahashi, Shuki Araki, Ionic liquid-accelerated allylation of carbonyl compounds with a catalytic amount of indium generated from in situ reduction of InCl₃ with aluminum, 審査有, Chemistry Letters, 2011, 40巻, 506-507.

[学会発表] (計5件)

① 高橋総子・平下恒久・荒木修喜、イオン液体中におけるインジウムを用いたアリル化反応、第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成23年11月5日、長野市

② 庄司卓生・鏡味克之・平下恒久・荒木修喜、1,3-ジアルキルテトラゾリウムメソイオンの簡易合成法、第41回複素環化学討論会、平成23年10月20日、熊本市

③ 高橋総子・平下恒久・荒木修喜、イオン液体中におけるアルコールのエーテル化反応、日本化学会第91春季年会、平成23年3月26日、横浜市

④大泉省吾・平下恒久・荒木修喜、新規メソイオン化合物の合成と電気化学的性質、第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成22年11月6日、豊橋市

⑤Tsunehisa Hirashita, Katsuyuki Kagami, Yoshihiro Takami, Yuki Kakumu, Shuki Araki、Mesoionic Liquids as a Novel Polar Solvent、IKCOC-11、平成21年11月9日、京都市

[その他]

ホームページ

<http://www.ach.nitech.ac.jp/~organic/araki/araki ken.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

荒木 修喜 (ARAKI SHUKI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30115670

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし