

論文の内容の要旨

論文題目 「再利用可能なイオン液体担持有機テルル化合物の合成と応用」

学位申請者 三保谷 綾

キーワード：有機テルル化合物 イオン液体 酸化反応 再利用 光増感反応

有機テルル化合物は有用な酸化剤として知られている。なかでも、ジアリールテルロキシドまたはジアリールテルロンはチオール、ホスフィン、チオケトンなどを酸化することが明らかとなっている。

前記のテルロキシドまたはテルロンはジアリールテルリドを酸化することで得られる。先行研究により大場らは、光増感反応下でジアリールテルリドを酸化し、ジアリールテルロキシドまたはジアリールテルロンを得る反応を報告した。つづいて、上述の反応系内でジアリールテルロキシドまたはジアリールテルロンがチオール、ホスファイト、シランを酸化することを明らかにした。

しかしながら、前記の方法では反応後にジアリールテルリドと生成物の精製作業が必要であること、そして、ジアリールテルリドの再利用が不可能な点で問題があった。特に、テルルはレアメタルの一種であり入手が困難であるため、テルル化合物の再利用は重要な課題であった。

これらの課題を解決するために、本研究ではイオン液体に着目した。イオン液体はカチオンとアニオンから成る常温で液体の塩化合物である。イオン液体の特性には難燃性、高極性、不揮発性などがあげられる。特に、高極性であるイオン液体は低極性有機溶媒に溶けず、相分離をする性質がある。その特徴を利用して、イオン液体を溶媒として再利用することが可能である。さらに、イオン液体に機能性を付与した試薬をイオン液体中で反応に利用することで、反応生成物の後処理の簡易化と試薬の再利用が可能である。

そこで、イオン液体にジアリールテルリドとしての機能を付与したイオン液体担持ジアリールテルリドの合成を試みた。次に、光増感反応下、合成したイオン液体担持ジアリールテルリドをイオン液体中で酸化反応に応用することで、反応生成物の後処理の簡易化と前記テルリドの再利用を可能にすることを目指した。

本研究の結果、イオン液体担持ジアリールテルリドの合成経路の確立に成功した。さらに、前記テルリドはチオールとホスファイトの酸化反応において活性が高く、再利用可能な試薬として有用であることが明らかとなった。

以降、本論文の詳細を述べる。

本論文は全5章で構成されている。

第1章では、本研究の背景および目的について詳細を述べた。

第2章では、イオン液体担持ジアリールテルリドの合成を行った。はじめに、NMR解析を容易にする目的で、*p*-トリル基に置換したイオン液体担持ジアリールテルリドの合成を行った。その結果、4-ブロモベンズアルデヒドを出発原料とし、イミダゾリウム骨格の導入を経て7段階で合成する方法を見出した。次に、大場らの先行研究でチオールとホスファイトの酸化反応に活性を示したPh基とTip基に置換したイオン液体担持ジアリールテルリドの合成を行った。その結果、前記*p*-トリル基置換体と同様、4-ブロモベンズアルデヒドから7段階で合成することに成功した。これにより、イオン液体担持ジアリールテルリドの合成経路を確立した。

第3章では、第2章で合成したイオン液体担持ジアリールテルリドをチオールの酸化反応に応用した。チオールの酸化反応は、反応生成物であるジスルフィドが生体内の反応に関与していること、抗酸化作用を有することから重要な反応といえる。本章ではPh基を置換したイオン液体担持ジアリールテルリドを用いてチオールの酸化反応を行った。はじめに、チオフェノールを基質として反応条件の最適化を行った。その結果、イオン液体[bmim]PF₆に光増感剤としてローズベンガル、イオン液体担持ジアリールテルリドを加えた混合溶液に500Wハロゲンランプで3時間照射した条件が最適であった。次に、前記反応条件下で、10種のチオールにおいて、基質一般性の評価を行った。その結果、いずれも高収率で反応生成物のジスルフィドが得られ、イオン液体担持ジアリールテルリドがチオールの酸化反応において活性があることを示した。イオン液体担持ジアリールテルリドの再利用の検討では、前記最適な反応条件下で、チオフェノールの酸化反応を繰り返し行った。その結果、イオン液体担持ジアリールテルリドの酸化活性が減少することなく、5回再利用することに成功した。

第4章では、第2章で合成したイオン液体担持ジアリールテルリドをホスファイトの酸化反応に応用した。ホスファイトを酸化することで得られる亜リン酸エステルは、生理活性を有することや難燃剤に利用されていることから工業的に重要な分子として知られている。本章ではPh基とTip基を置換基としたイオン液体担持ジアリールテルリドを用いてホスファイトの酸化反応を行った。はじめに、反応条件の最適化を検討した。最適な反応条件は、イオン液体[bmim]PF₆に光増感剤としてローズベンガル、Tip基を有するイオン液体担持ジアリールテルリド、トリフェニルホスファイトを加えた混合溶液を、15°Cで2.5時間、白色LEDで照射した条件であった。Ph基を置換基としたイオン液体担持ジアリールテルリドを酸化剤とした反応では亜リン酸エステルの収率が低下したため、本反応は置換基の高さが影響していることがわかった。次に、前記の最適な条件下で、基質一般性の検討を行った。その結果、7種のホスファイトを高収率で酸化し、イオン液体担持ジアリールテルリドがホスファイトの酸化剤として活性があることを示した。イオン液体担持ジアリールテルリドの再利用の検討では、トリフェニルホスファイトを基質とし、最適な反応条件下で、酸化反応を繰り返した。その結果、イオン液体担持ジアリールテルリドの酸化活性が減少することなく、5回再利用することに成功した。

第5章では、本論文の総括および今後の展望について述べた。本研究により、イオン液体担持ジアリールテルリドの合成経路を確立した。さらに、イオン液体担持ジアリールテルリドをチオールおよびホスファイトの酸化反応に応用した。その結果、いずれも高収率で反応生成物が得られ、イオン液体担持ジアリールテルリドが酸化剤として有用であることを示した。最後に、イオン液体担持ジアリールテルリドの再利用の検討では酸化活性が減少することなく、5回再利用することに成功した。

本論文の反応系は、従来のチオール、ホスファイトの酸化反応と比較しても穏和な条件かつ短時間で基質を酸化したことから有用であった。さらに、従来の酸化剤では爆発の危険が伴うことや重金属の利用、再利用が不可能な点で問題があったが、本研究の酸化剤は安全な試薬であり、生成物の後処理の簡易化および5回の再利用を可能にしたことから革新的な試薬である。特に、高い酸化活性を保持しながら酸化剤の再利用を可能にしたことは、グリーンサステイナブルケミストリーの観点でも意義がある。このことから、環境負荷の少ない優れた酸化剤としての実用化が期待される。

今後の展望として、イオン液体担持ジアリールテルリドをアルコールの酸化反応に応用することを考えている。イオン液体担持ジアリールテルリドをアルコールの酸化反応に応用できれば、工業、医薬分野など幅広い分野での展開が期待できる。