

# 論文審査の結果の要旨

氏名 仲 崇民

イオン液体はカチオンとアニオンから成る液体（熔融塩）であり、特に有機アニオンを含む系に関しては、低融点（室温近傍で液体であるものが多い）、低い蒸気圧、高い電気伝導度を示す、ということから、電気化学および有機合成反応における溶媒としての使用が注目されている。単に溶媒としての使用にとどまらず、触媒としての機能を示すためには、金属イオンを含んだイオン液体を合成することが望まれる。アルミニウムハロゲン化物イオンを含む系に関しては、比較的多くの研究がなされているが、酸素、水に対して不安定であり、純度向上が難しい、といった難点が存在する。これに対し、本論文提出者は 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMI]Cl) と 9 種類の金属塩化物を反応させることで、一連の新規な金属イオンを含むイオン液体を合成し、単結晶を作製して X 線構造解析を行い構造を明らかにした。更に、電気伝導度、融点、TGA などのイオン液体の性質を測定し、構造との相関を明らかにした。更に、シリカ担体表面上の水酸基との固定化反応が可能となるようなトリメトキシシリル基を有するイオン液体分子を合成し、シリカ担体への固定化を行い、更に、金属塩化物との反応を行うことにより金属イオンを含む固定化イオン液体を調製することができた。これらについては、EXAFS、拡散反射 UV 測定などにより、金属イオンの配位状態についてもキャラクタライズすることができた。更に、Ni<sup>2+</sup>イオンを含むイオン液体が、Suzuki cross coupling 反応に関する優れた触媒であること、Cu<sup>2+</sup>イオンを含む固定化イオン液体が Kharasch 反応に関する高活性、高選択性を示し、再利用可能な優れた触媒であることを示した。本論文は、金属イオンを含む新規イオン液体の合成、構造決定、物性測定、及び、金属イオンを含む固定化イオン液体の調製とキャラクタリゼーション、更に、それらを有機合成触媒反応に応用した研究をまとめたものである。本論文は 6 章からなる。

第 1 章では、本研究の目的と意義、イオン液体の調製と性質、触媒としての適用例、および Suzuki cross-coupling 反応、Kharasch 反応について述べている。

第 2 章では、[BMI]Cl と 9 種類の金属塩化物を反応させることで、一連の新規な金属イオンを含むイオン液体を合成したことについて述べている。合成したイオン液体は [BMI]<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> (M=Sn, Cu, Zn, Ni, Mn, Co, Pt, Fe) と [BMI]<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> である。アセトニトリルから再結晶した後、組成と構造は、元素分析、<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, EXAFS、単結晶 X 線構造解析、UV-VIS 測定で決定した。単結晶 X 線構造解析により、金属塩化物アニオンの示す構造が、SnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>: pseudotrigonal bipyramidal, CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>: D<sub>2d</sub>, NiCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>: distorted T<sub>d</sub>, MCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> (M=Co, Mn, Zn, Fe): T<sub>d</sub>, PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>: square planar, ZrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>: O<sub>h</sub> と求められた。また、金属塩化物アニオンの塩素原子とイミダゾリウムカチオンのプロトンとの間の水素結合の存在が明らかとなった。合成したイオン液体金属塩について、イオン伝導率の温度依存性を測定した。イオン伝導率の大きさと蒸気圧測定、TGA 測定による熱安定性が確認されたことから、合成したイオン液体金属塩がイオン液体としての性質を備えていることを示した。

第3章では、1-methyl-3-(trimethoxysilylpropyl)-imidazolium chloride を合成し、シリカ担体の水酸基と反応させることで、イオン液体分子を固定化した。さらに、金属塩化物( $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ )と反応させることにより、金属イオンを含む固定化イオン液体の調製を行った。また、EXAFS 測定、拡散反射 UV-VIS 測定により、金属塩化物アニオンの配位状態について情報を得ると共に、TGA-DTA 測定により熱安定性についての結果を示している。

第4章では、第2章で合成した[BMI]NiCl<sub>4</sub>の Suzuki cross coupling 反応への適用について述べている。Suzuki cross coupling 反応はフェニルボロン酸とハロゲン化アリルとの間の反応で、C-C 結合が生成する有用な反応であり、臭化アリルに関しては、Pd が広く用いられている。一方、基質として安価な塩化アリルについては、Pd の活性が高くなく、Ni が高活性を示すということが知られている。本研究で合成した[BMI]NiCl<sub>4</sub>を塩化アリル(4-chlorotoluene)を基質とする Suzuki cross coupling 反応に適用したところ、反応に必要な塩基 ( $\text{Na}^0\text{Bu}$ ) とあらかじめ30分前処理すること、反応中にトリフェニルホスフィンを加えることによって、96%の収率が実現した。更に電子吸引性の置換基を有する塩化アリルについては、100%の収率が実現した。このように、本研究で合成した[BMI]NiCl<sub>4</sub>は Suzuki cross coupling 反応に有効な触媒であることが示された。活性化状態については、EXAFS 測定により、イミダゾリウムカチオンのプロトンが抜けてNiにカルベンとして配位していると考えられる。また、Ni<sup>2+</sup>イオンを含む固定化イオン液体に関してもほぼ同等の高活性が示された。

第5章では、第3章で調製した金属イオンを含む固定化イオン液体をスチレンと四塩化炭素を基質とする Kharasch 反応に適用した研究について述べている。溶媒は使用しない条件で反応を行った。Fe, Co, Ni, Pd の固定化イオン液体は活性をほとんど示さなかったが、Cu の固定化イオン液体は活性を示し、反応条件を最適化することで収率93% 選択率95%の状態が達成された。また、この固定化触媒は5回の再使用を経ても82%の収率を維持している。CuCl<sub>2</sub>をシリカ担持した触媒はまったく活性を示さず、[BMI]CuCl<sub>4</sub>も収率69%が最高であった。この結果は固定化イオン液体の環境が、Kharasch 反応に有効な効果を及ぼしている興味深い結果である。

第6章では、本研究で得られた結果を総括している。

Appendix では、本論文において報告したイオン液体の結晶の X 線構造解析の結晶学的データを示している。

以上、本論文で著者は、一連の新規の金属イオンを含むイオン液体の合成と構造決定を行い、様々な性質を測定した。さらに、金属イオンを含む固定化イオン液体を開発し、キャラクター化することができた。さらに、これらを有機合成触媒反応へ応用し、優れた性能の触媒として利用できることを示した。これらの成果は物理化学、特に触媒化学に貢献するところ大である。また、本論文の研究は、本著者が主体となって考え実験を行い解析したもので、本著者の寄与は極めて大きいと判断する。

従って、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。