

高次機能発現のための触媒設計：ポリフルオロ置換 ハウ素アート錯体の高脂溶性を利用する触媒効果

小林, 宏
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/6571>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 3 (2), pp.205-216, 1990-12-10. 九州大学機能物質科学
研究所
バージョン：
権利関係：



高次機能発現のための触媒設計

— ポリフルオロ置換ホウ素アート錯体の高脂溶性を利用する触媒効果 —

小林 宏

Molecular design for higher-order functions. Novel catalytic functions caused by high lipophilicity of polyfluorinated tetraphenylboron ate-complexes.

Hiroshi KOBAYASHI

The article describes the molecular design of anionic phase transfer catalysts, which function as cationic-reagent carrier in hydrophobic organic media. Tetraphenylboron ate-complexes modified with polyfluorinated substituents could afford to provide highly lipophilic, chemically stable and bulky organic anions which satisfied requirements for the phase transfer catalysts. Cationic reagent, which is incorporated into hydrophobic organic media in the form of ion pair with the catalyst, can act as it is, or give rise to higher-order cationic reagents for subsequent novel reactions, some examples of which are exhibited.

1. はじめに

相間移動触媒反応(Phase Transfer Catalysis, 以下 PTC 反応と略称する)は、イオン性試剤を用いる有機合成反応の手法として、操作法の簡便さ、使用する反応試剤や溶媒類の経済性、後処理の容易さ等の利点に注目され、実際に、4級アンモニウム塩やクラウンエーテル錯体等の陽イオン種を触媒に用いる PTC 反応系において、陰イオン試剤の求核反応や塩基触媒反応が実験室規模のみならず工業的プロセスでも行われて、その有用性が実証されている¹⁾。

PTC 反応法は、非プロトン性疎水性有機溶媒を用いる液相反応系において溶媒和の少ない、いわゆる“裸の陰イオン種”を作り出すことによって陰イオン試剤に本来の求核能を発現させ、合成反応を促進しようとする手法である。この反応法では、陰イオン試剤と組み合わせた場合に高脂溶性でしかも解離し易いイ

オン対を形成するような陽イオン種を触媒に用いることによって、水溶液相あるいは固相の状態に加えられた陰イオン試剤をイオン対の形で反応溶媒中に定常的に抽出して反応系に供給する点が特長である。

PTC 反応法は、原理的にはイオン種電荷の正負の符号には関係無く 安定イオン型試剤を用いるあらゆる化学反応に適用できるはずであるが、陰イオン種を触媒に用いて陽イオン試剤の求電子反応や酸触媒反応を行う PTC 反応系は、触媒としての必要条件を満足する陰イオン種が知られていなかったために実現していなかった。

高脂溶性でかさ張りの大きい安定陰イオン種を創製できれば、このものは陽イオン試剤と組み合わせた場合に高脂溶性でしかも解離し易いイオン対を形成し、従って非配位性疎水性有機溶媒中で溶媒和の少ない、いわゆる“裸の陽イオン種”を作り出せることが期待できる。このことは、陽イオン試剤に固有の求電子性や脱溶媒和された陽イオン試剤の挙動を溶液系において観測できることを意味するばかりではなく、有効な PTC 触媒として陽イオン試剤の求電子反応や酸触媒

受理日 平成2年8月28日

本論文は、1989年機能物質科学研究所講演会(1989年12月8日)に於ける講演内容をまとめたものである。

反応の合成化学的応用への利用を期待させる。

2. 疎水性有機溶媒中で機能する触媒物質の分子設計

2.1. PTC反応系において触媒に要求される機能

上述のように、水溶液相あるいは固相の形で存在する親水性陽イオン試剤を非配位性疎水性有機溶媒相中にイオン対抽出するためには、十分に大きな脂溶性を備えた陰イオン種が必要である。

この条件に適合する陰イオン種として、既に重アルカリ金属イオン用分析試薬に用いられ、安定陰イオン種としてよく知られているテトラフェニルホウ素アート錯体(TPB) [図1(a)]に着目した。すなわち、TPBの化学構造の特徴は、(1)負電荷の局在する分子中心のホウ素に4個のフェニル基が正四面体対称型に配位し、親水的な荷電中心を疎水的でしかもかさ高い配位子が立体的に遮蔽している点、及び(2)中心ホウ素は配位飽和であり、陽イオン試剤との結合的相互作用においては静電的效果のみが作用する点である。これらの特徴は、電荷の符号が逆であることを除けば、陽イオン型相間移動触媒である4級オニウム [図1(b)及び(c)]のそれらを連想させ、テトラフェニルホウ素アート錯体には4級オニウムイオンに類似する脂溶性を期待できる。さらに、分子全体の立体的かさ張りが大きく、そのために分子表面の電荷密度が低いので、対イオン種との静電的結合においては、4級オニウムイオンの場合と同様に、解離し易い、いわゆる、“緩いイオン対”を形成することが期待される。

陽イオン種の脂溶化には、クラウンエーテルのような脂溶性配位子、あるいはジメチルホルムアミド

(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等のような配位性溶媒を用いて目的を達成する例が見られるが、これらの方法で脂溶化した陽イオン種は、例えばクラウンエーテル金属錯体 [図1(d)]のように、配位子あるいは極性溶媒分子で被覆された形で溶液相に存在する。一方、TPBのように、荷電中心の周囲を無極性の殻で厚く覆われた陰イオン種は配位能に欠けるので、この型の脂溶性陰イオン種によって強制的に非配位性有機溶媒中に連れ込まれた陽イオン種は、解離し易いイオン対を形成して溶液相に存在し、溶媒和のない“裸”の状態に保たれる。脂溶性陰イオン種を分子設計する意図は、正にこの“裸”の陽イオン種を溶液相に実現する所にある。

2.2. ホウ素アート錯体触媒に要求される化学的安定性

陽イオン試剤は、一般に酸性条件下に創製される場合が多く、また求電子置換反応における脱離基は多くの場合プロトンあるいはプロトン性化学種である。また、陽イオン性求電子試剤には酸化能を有する場合が多い。従って、ホウ素アート錯体がPTC触媒として機能するためには、プロトン酸及び酸化剤に対する十分な安定性が要求される。さらに、PTC反応操作では、試剤イオン種の水溶液相あるいは固相から疎水性有機溶媒相への相間移動と同時に、反応の進行により生成する脱離イオン種の逆向きの相間移動を促進するために高速攪拌を行うが、この攪拌に伴って空気中から有機溶媒相に取り込まれる酸素に対しても安定性が要求される。

2.3. ホウ素アート錯体合成反応条件に伴う必要条件

ホウ素アート錯体をPTC触媒として用いる場合に要求される上述の条件に対して、既存のテトラアリアルホウ素アート錯体は必ずしも満足できる性能を備えていない。特に基本骨格に相当するTPBは、プロトン酸及び空気酸化によって速やかに分解する。これらの分解反応については既に反応機構が提示されているが²⁾、それらの知見に従えば、フェニル基上への電子求引基の導入によってプロトン酸及び酸化剤に対する安定性の向上の可能性が示唆される³⁾。

一方、テトラアリアルホウ素アート錯体の合成は、アリアルグリニアル試薬、アリアルリチウム等のアリアル金属試剤とボラン、トリハロゲンホウ素あるいはホウ酸トリエステルとの反応による方法が最も一般的であり、また容易である⁴⁾。従って、上述の基本骨格修飾に用いる電子求引基は、有機金属試剤を用いるホウ素アート錯体合成反応条件に対して不活性であ

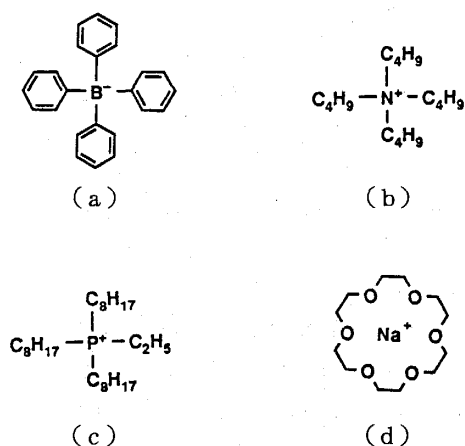


Fig. 1. Lipophilic ionic species. (a) Tetraphenylborate (TPB), (b) tetrabutylammonium, (c) trioctylethylphosphonium, (d) 18-crown ether-sodium complex.

り、合成反応の過程を通じて安定に保持されなければならないから、その選択範囲は自ずと限定される。

2.4. ポリフルオロ置換ホウ素アト錯体の分子設計

上述のような置換ホウ素アト錯体に要求される脂溶性、PTC 反応条件における安定性並びに合成反応上の制約を考慮して置換基を検索すると、TPB の基本骨格修飾に使用できる最有力候補として、化学的に安定で強い電子求引性を有し、しかも疎水性の高いペルフルオロアルキル基に帰着する。表1には芳香環炭素上の置換基の電子求引効果の指標である Hammett の置換基定数について、炭化水素系置換基と対応するペルフルオロ炭素系置換基との比較を若干例示する⁵⁾。通常アルキル基が等しく電子供与的であるのと対照的にペルフルオロアルキル基はニトロ基あるいはシアノ基の場合に匹敵する大きな電子求引効果を有している。また、表2には表1で電子の効果と比較した置換基について、水相-有機溶媒相間の2相分配における置換基の疎水効果の指標である Hansch の置換基定数の比較を示す⁶⁾。分子構造中へのペルフルオロ炭素系置換基の導入は、いずれの場合にも溶質分子に大きな脂溶性を付与することを示している。

ここでは、ペルフルオロアルキル基の中で最も単純なトリフルオロメチル基を TPB 基本骨格のフェニル基炭素上あるいはその側鎖上に多数導入することによって、PTC 触媒機能の誘導を計画した。合成原料の入手の容易さも考慮に入れて設計したテトラキス-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ素アト

Table 1. Comparisons of electronic parameters (Hammett's σ -constants) of substituents on aromatic nucleus.

Hydrocarbon subst.	σ -Constant		Halogen analogue	σ -Constant	
	meta	para		meta	para
H	0.00	0.00	F	0.34	0.06
			Cl	0.37	0.23
			Br	0.39	0.23
CH ₃	-0.07	-0.17	CF ₃	0.43	0.54
C(CH ₃) ₃	-1.00	-0.20	C(CF ₃) ₃	0.35	0.52
C ₆ H ₅	0.06	-0.01	C ₆ F ₅	0.34	0.41
			C ₆ Cl ₅	0.25	0.24
OCH ₃	-0.02	-0.27	OCF ₃	0.38	0.35
SCH ₃	0.15	0.00	SCF ₃	0.40	0.50
			SF ₅	0.61	0.68
NO ₂	0.71	0.78			
CN	0.56	0.66			

Table 2. Comparisons of hydrophobic parameters (Hansch's π -constants) of substituent, X.

$$\pi_x = \log(P_{RX}) - \log(P_{RH}) / \text{octanol-water}$$

Hydrocarbon subst., X	π -Constant		Halogen analog., X	π -Constant	
	arom.	aliph.		arom.	aliph.
H	0.00	0.00	F	0.14	-0.17
			Cl	0.17	0.39
			Br	0.86	0.60
			I	1.12	1.00
CH ₃	0.56	0.50	CF ₃	0.88	1.02
CH ₂		0.5	CF ₂	0.6	~ 0.9
OCH ₃	-0.02	-0.47	OCF ₃	1.04	
SCH ₃	0.61	0.45	SCF ₃	1.44	
			SF ₅	1.23	
NO ₂	-0.28	-0.85			
CN	-0.57	-0.84			

錯体(TFPB)⁶⁾およびテトラキス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)フェニル]ホウ素アト錯体(HFPB)⁷⁾の化学構造を図2(a)及びbに示す。また、図3及び4には、それぞれの化合物のMM2計算法で求めた最適立体構造を豆細工式及びCPK模型式表示法で示すが、中心のホウ素原子の周囲の空間がフェニル基によって遮蔽されている様子が伺える。

図5(a)及び(b)には、それぞれ TFPB 及び HFPB の合成反応経路を示すが、目的化合物の分子設計や合成反応経路の選択に際して、ポリフルオロ化合物合成の場合には出発物質の入手方法が限られているので、出発物質の選択及び反応操作法や精製法の容易さは特に考慮すべき重要な条件である。

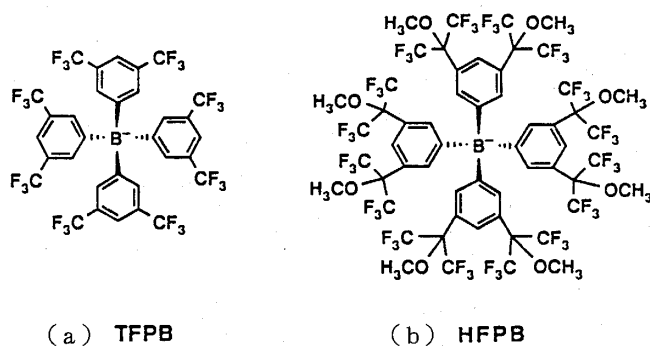


Fig. 2. Chemical structures of (a) tetrakis-3,5-bis(trifluoromethyl)phenylboron-(TFPB) and (b) tetrakis-3,5-bis-(1,1,1,3,3,3 hexafluoro-2-methoxy-2-propyl)phenyl-boron ate-complexes (HFPB)

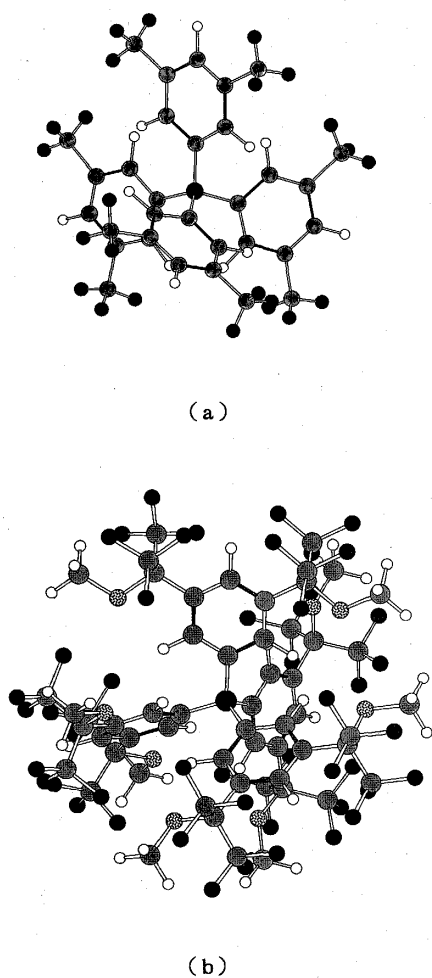


Fig. 3. Stick-and-ball model representations of conformers of (a) TFPB (optimized by molecular dynamics calculations) and (b) HFPB.

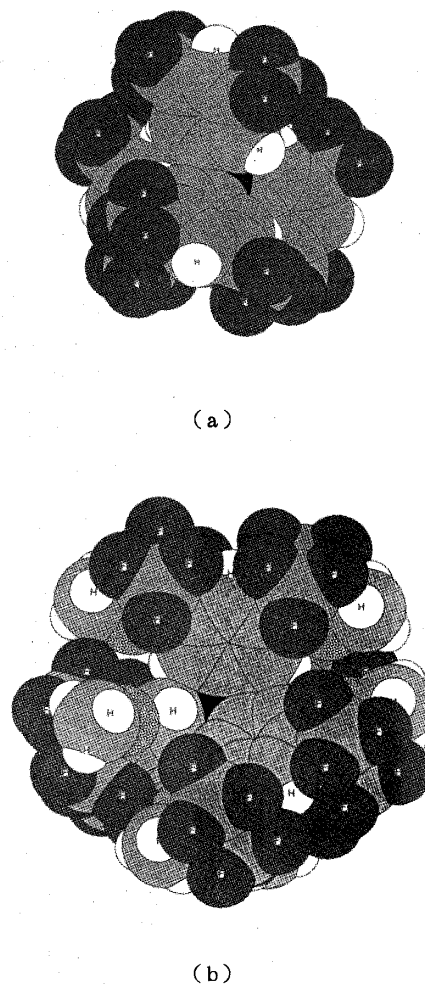
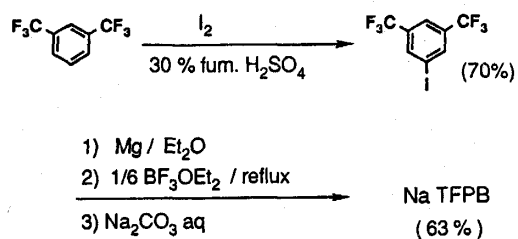


Fig. 4. Space-filling model representations of conformers of (a) TFPB (optimized by molecular dynamics calculations) and (b) HFPB.

(a) TFPB



(b) HFPB

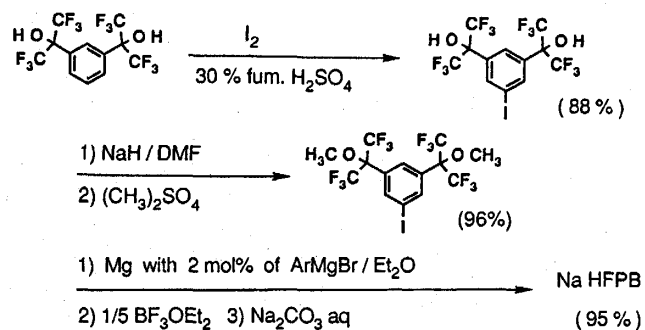


Fig. 5. Synthetic schemes of (a) TFPB and (b) HFPB.

陽イオン種の中で最も親水性の大きいアルカリ金属イオンとのイオン対を用いて測定した TFPB 及び HFPB イオン対の水への溶解度は無視小である。また表 3 に示す各種有機溶媒への溶解度の値及び表 4 に示す溶液状態における酸分解反応速度の比較は、母核 TPB に比較して疎水性及び耐酸性の飛躍的な向上を示唆している。

Table 3. First-order rate constants of decomposition of tetraaryborates in dichloromethane-aqueous sulfuric acid two-phase system at 27°C.

aq. H ₂ SO ₄ / mol dm ⁻³	k ₁ '(s ⁻¹) × 10 ⁴		
	TPB	TFPB	HFPB
0.5	a)	b)	1.45
3.0	a)	b)	5.23
5.1	a)	b)	8.71
10.3	a)	b)	a)

a) decomposed immediately. b) remained intact.

Table 4. Solubilities of TFPB and HFPB salts in hydrophobic organic solvents.

Solvent	Dielectric const. (ε) /Debye	Solubility/mol dm ⁻³	
		TFPB	HFPB
Dichloromethane	8.93	7.5 × 10 ⁻³ ^{a)}	8.6 × 10 ⁻³ ^{a)}
Chlorobenzene	5.62	2.0 × 10 ⁻⁴ ^{a)}	2.6 × 10 ⁻⁴ ^{a)}
Toluene	2.38	1.2 × 10 ⁻⁴ ^{a)}	3.2 × 10 ⁻⁴ ^{a)}
1,2-Dibromotetra- fluoroethane	2.34	- ^{a) b)}	1.3 × 10 ⁻⁴ ^{a)}
Hexane	1.88	7.0 × 10 ⁻⁶ ^{c)}	8.5 × 10 ⁻⁶ ^{c)}

^{a)} sodium salt. ^{b)} less than 1.0 × 10⁻⁵ mol dm⁻³

^{c)} tetramethylammonium salt.

なお、TPB の 4 個のフェニル基のホウ素 p⁻ 位あるいは m⁻ 位にそれぞれトリフルオロメチル基を 1 個導入したテトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ホウ素アート錯体は既に知られていたが⁸⁾、本研究の目的に対して化学的安定性と脂溶性が満足すべき段階に及ばないことが確かめられた。

3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基を配位子とするホウ素アート錯体, TFPB [図 2(a)], の安定性は、その電子求引効果の大きさ⁹⁾ から予測された所であったが、フェニル基側鎖上に sp³-炭素 1 個を介して複数個のトリフルオロメチル基を導入した HFPB [図 2(b)] の場合にも、ペルフルオロアルキル基の電子的及び疎水の効果並びに化学的安定性を活用する TPB の特性の改造は、予測を満足する結果を与え、イ

オン対抽出触媒としての機能発現が期待された。

3. 高脂溶性ポリフルオロ置換 ホウ素アート錯体の触媒的応用

PTC 反応系における反応加速効果は、水溶液相にあるイオン性試剤が脂溶性触媒によって非配位性有機溶媒相に取り込まれ、疎水性環境中で脱水和及び脱溶媒和によって試剤に固有の反応活性を発現すること起因する。陽イオン試剤を疎水性有機溶媒相に取り込み、求電子置換反応に用いるのは、PTC 触媒としての TFPB 及び HFPB の直接的な応用であるが、これらに加えてさらに、疎水性有機溶媒相に取り込まれた活性陽イオン種から高次の不安定中間体型試剤を in situ に誘導して反応に利用したり、活性陽イオン種を触媒的に利用する等、イオン対抽出の多面的な応用を展開することができる。本稿では高脂溶性ポリフルオロ置換ホウ素アート錯体触媒の特性を利用して疎水性溶媒相で 2 次的に誘導された反応活性種の挙動とそれらの応用について述べる。

3.1. 疎水性有機溶媒中におけるプロトン酸の創製

ジクロロメタン-含水硫酸二相系において TFPB ナトリウム塩はほぼ定量的にイオン交換し、オキソニウムイオン(H₃O⁺)を疎水性有機溶媒相に可溶化するが、これはオキソニウムイオンを明確に遊離の形で非配位性溶媒中に抽出することに成功した最初の系である。疎水性有機溶媒中で脱水和により活性化されたオキソニウムは、適当な前駆体 EOH が得られれば、式(1)のような EOH の酸触媒の脱水反応によって原理的にはあらゆる陽イオン試剤(E⁺)を誘導し、この試剤を in situ に用いる新規の求電子反応系を構成することができる。

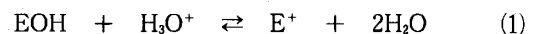


図 6 には、ベンジルアルコール類, ROH, から式(1)の形式によりジクロロメタン中で創製した炭素陽イオン中間体(R⁺)を Friedel-Crafts 型炭素-炭素結合形成反応に応用した例を示す¹⁰⁾。例示した反応はいずれも同じジクロロメタン-2.5%硫酸水溶液の 2 相系条件下に行っている。同様の 2 相系のジクロロメタン相で亜硝酸, HNO₂, から誘導したニトロニウムイオン, NO⁺, を用いる N-及び C-ニトロソ化¹¹⁾, あるいは芳香族 1 級アミンのジアゾ化¹²⁾ 等もこの分類に入る応用例である。

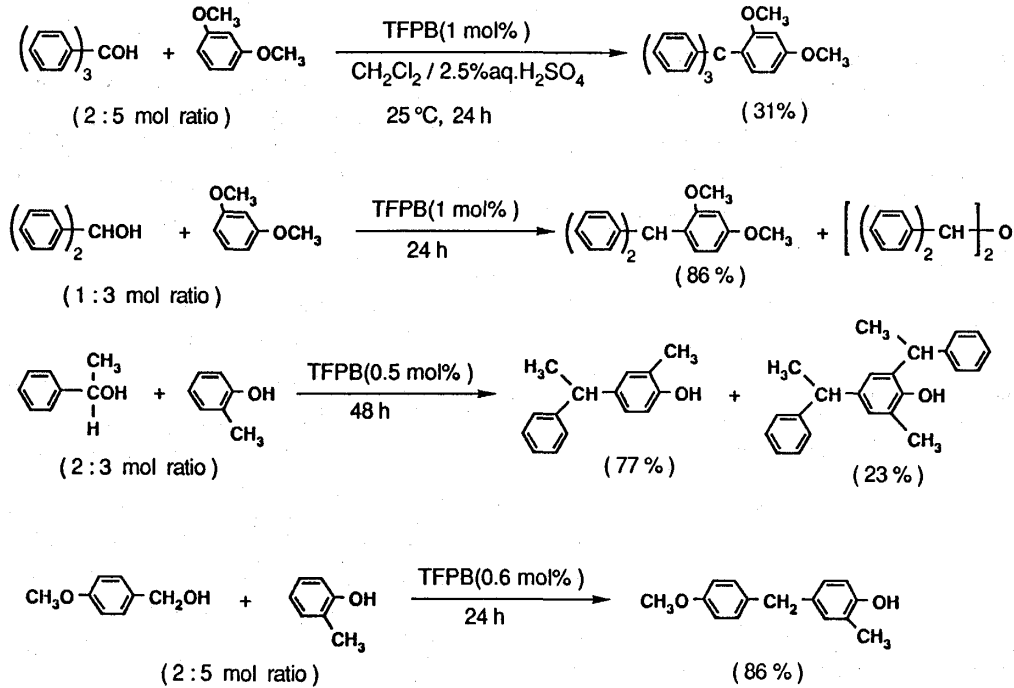
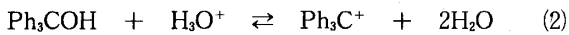


Fig. 6. TFPB-catalyzed Friedel-Crafts alkylations under PTC conditions in dichloromethane-aqueous sulfuric acid two-phase system.

3.2. 疎水性有機溶媒相における酸活量の定量化

オキソニウムイオンは疎水性有機溶媒相で脱水和され、水溶液相に存在する場合に比較して大幅に活性化される。しかし、疎水性有機溶媒相に存在する場合でも平衡濃度に分配されている水分によって水和の程度が変わり、従って、イオン対、 $\text{H}_3\text{O}^+\text{TFPB}^-$ 、の分析濃度が一定に保たれても、その活量は有機溶媒相中の水分含量によって変化する。



トリフェニルメチルアルコールのプロトン授受反応は、式(2)に示すように、酸の存在によって可逆的に進行し、生成するトリフェニルメチル陽イオン、 Ph_3C^+ 、は特徴的な吸収スペクトル [図7] を示す。TFPB のジクロロメタン溶液を濃度の種々異なる含水硫酸と分配平衡に達せさせ、これらのジクロロメタン溶液中で式(2)の反応を行うと、溶液相において吸光光度法で求めた両辺の分配比、 $c_{\text{R}^+}/c_{\text{ROH}}$ 、は用いた水相の硫酸濃度によって図8に示すように大きく変化する。ここで、 c_{A} は成分Aの濃度を表し、 Ph_3C^+ および Ph_3COH を、それぞれ、 R^+ 及び ROH と略記している。

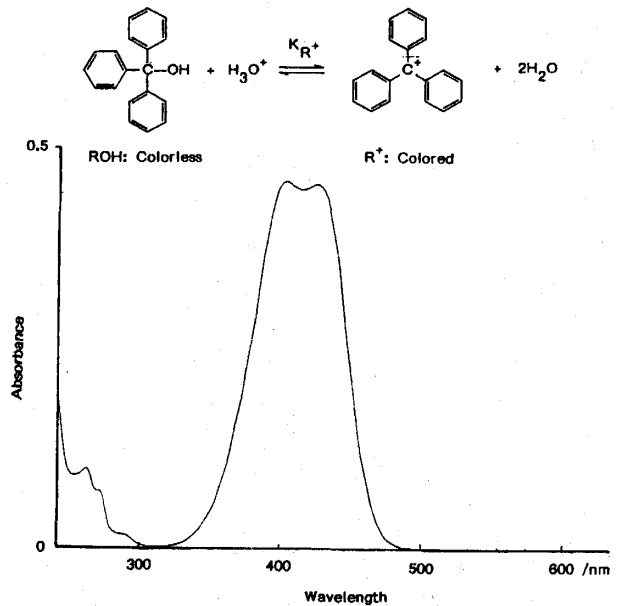


Fig. 7. Electronic spectrum of triphenylmethyl cation in dichloromethane derived from triphenylmethanol in the presence of TFPB treated in acid medium.

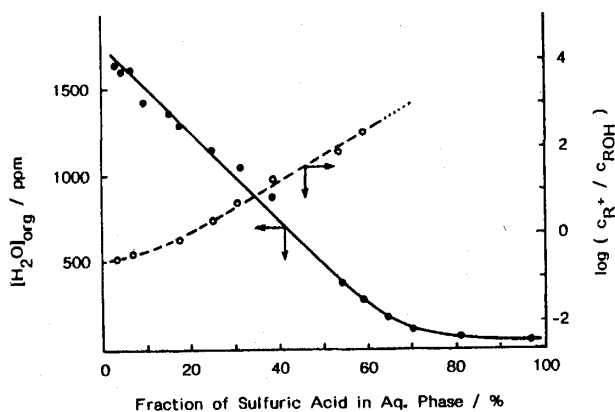


Fig. 8. Water content (ppm) and $\log (c_{R^+}/c_{ROH})$ in dichloromethane equilibrated with aqueous sulfuric acid (%) in the presence of TFPB.

水含量の異なる有機溶媒相中のオキソニウムの活量を定量化するために、式(2)の反応における平衡定数、 $K_{R^+} (= \alpha_{ROH} \alpha_{H_3O^+} / \alpha_{R^+} \alpha_{H_2O})$ 、の関数関係を用いると、有機溶媒相におけるオキソニウムの活量の指標となる酸度関数、 C_{org} 、を式(3)のように定義することができる。

$$C_{org} = pK_{R^+} - \log(c_{R^+}/c_{ROH}) \\ = -\log \alpha_{H_3O^+} + \log \alpha_{H_2O} + \log(\gamma_{R^+}/\gamma_{ROH}) \quad (3)$$

ここで、 α_A 及び γ_A は、それぞれ、成分Aの活量及び活量係数を表し、 $pK_{R^+} = -\log K_{R^+}$ を示す。有機溶媒相における pK_{R^+} の値は知られていないが定数であるから、 (c_{R^+}/c_{ROH}) の測定値から水含量変化による酸度関数、 C_{org} 、の変化量を評価することができる。

ジクロロメタン-含水硫酸二相系において水相酸濃度を0%から60%まで増すと、有機溶媒相中の水濃度は、図8に示すように、1750ppmから400ppmまで単調に減少するが、この水濃度の減少によって (c_{R^+}/c_{ROH}) は 10^3 倍変化する。このことは、有機溶媒中の酸濃度が一定であっても水分含量が変わると、プロトン化能は大きく変化することを指示しており、酸度関数 C_{org} はその変化の定量的な指標の一つとなるものである。

反応速度が酸活量に一次依存する反応について C_{org} の効用を検討した。すなわち、安息香酸ジフェニルメチルの酸触媒の加水分解反応は、水分濃度の低い条件下ではエステル酸素-アルキル炭素結合開裂を伴う A_{AL1} 機構によって炭素陽イオン中間体を經由して進

行すると予測される¹³⁾。この加水分解反応を含水硫酸と触媒量のTFPBの共存下にジクロロメタン溶液で行った時の見かけの2次反応速度定数は、水相硫酸濃度によって変化するが、速度定数の対数を C_{org} に対してプロットすると、図9に示すように、勾配がほぼ1の直線関係を与え、有機溶媒相中でのオキソニウムイオン活量を定義した C_{org} の妥当性を示唆している。

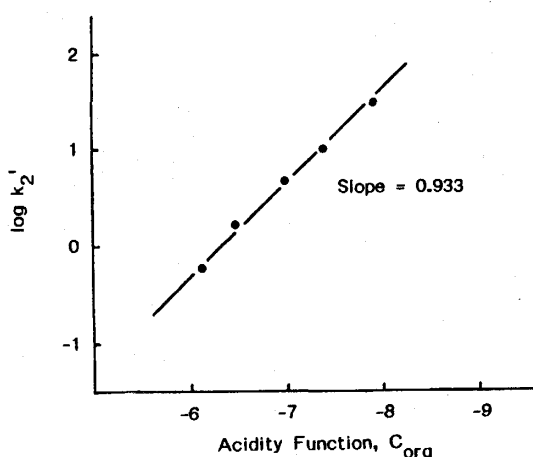
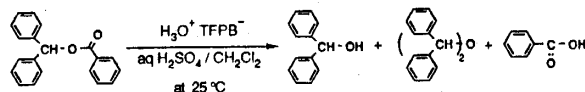


Fig. 9. Plotting of $\log k_2'$ against acidity function, C_{org} , where k_2' being apparent second-order rate constant of acid-catalyzed hydrolysis of diphenylmethane benzoate.

Denoらは、多種類のトリアリルメタノール類のプロトン授受反応を用いて硫酸水溶液均一相における酸度関数(C_0)を式(3)と同じ形式で定義しているが¹⁴⁾、硫酸水溶液と分配平衡にある疎水性有機溶媒相で定義した $H_3O^+TFPB^-$ の酸度関数、 C_{org} 、は、対応する硫酸濃度の水相の C_0 と広い硫酸濃度範囲で高い相関係数を持つ直線関係を示し、両相の酸活量がオキソニウムの分配平衡で関係付けられていることを示唆している。

3.3. 疎水性有機溶媒中におけるルイス酸の創製

TFPBあるいはHFPBとのイオン対の形で疎水性有機溶媒相に可溶化された金属イオン種(M^+)は、脱水和されて求電子性を増大し、配位性官能基に対してルイス酸として作用する。例えば、塩化トリフェニルメチルのジクロロメタン溶液は、そのままでは無色であるが、ナトリウムTFPB(M^+TFPB^- , ($M^+=Na^+$))を添加すると黄色に着色し、図7と全く同じ特徴を有する吸収スペクトル[図10]が観測される。この呈色反応

は、疎水性溶媒中で活性化したアルカリ金属イオンがクロロ置換基に求電子的に攻撃して、塩素-炭素結合の開裂を促すと共に、TFPBは生成したトリフェニルメチル陽イオンをイオン対($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{TFPB}^-$)の形で安定に保持することを示唆している。

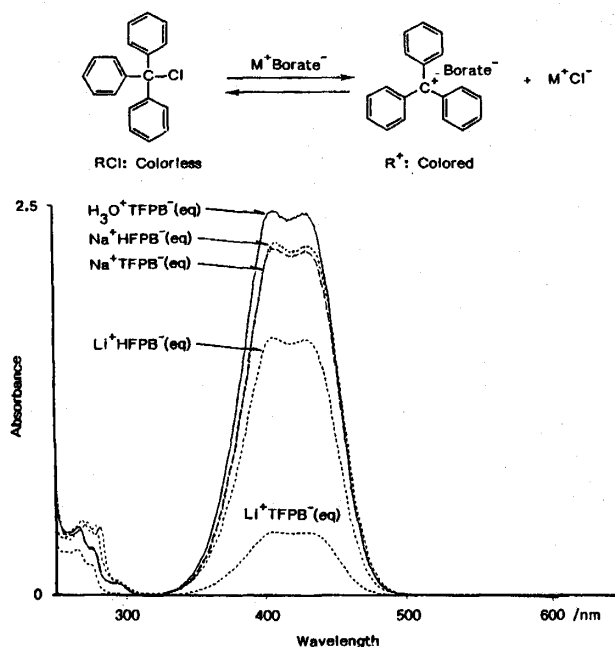


Fig. 10. Electronic spectrum of triphenylmethyl cation in dichloromethane derived from triphenylchloride in the presence of sodium TFPB.

同様に、スピロピラン(SP)型化合物はジクロロメタン中では可視部吸収を示さないが、ナトリウムTFPB(Na^+TFPB)を添加すると、図11に示すように、スピロ炭素-酸素結合が開裂して生成するメロシアン(MC)構造に帰属できる新しい可視部吸収帯を示す。溶媒の水分含量によって吸光度は変わるが、呈色は安定に保持される。また、リチウムイオンについてもスピロピラン系色素について同様の現象が観測される。SP及びMC構造の間の環開裂及び環形成反応は、図12に示すように、光照射条件下に可逆的に進行することがよく知られている。非極性溶液相では双極型のMC構造は不安定であり、熱反応によってSP構造に自発的に異性化するが、極性溶媒相で溶媒分子の溶媒和効果によってMC構造が安定化され、SP構造への熱反動的な異性化が抑制される。一方、非極性溶液相であっても M^+TFPB^- が溶存すると、溶液中に多数の局部的双極場が形成されて、極性溶媒の溶媒和効果と同様に、イオン対形成によって双極型のMC構造を安定

化する効果果す。

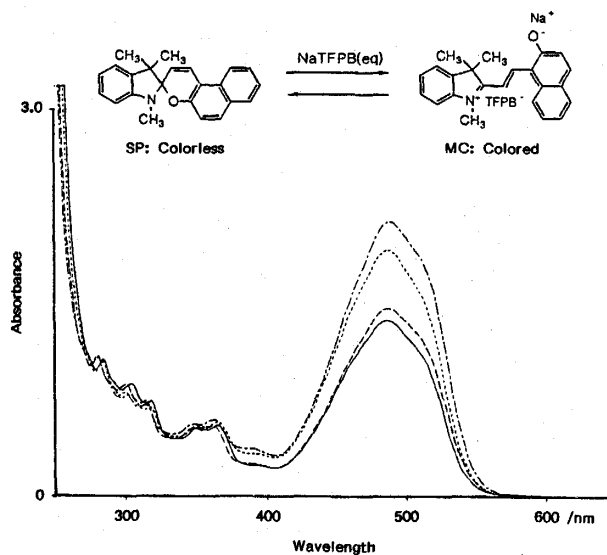


Fig. 11. Electronic spectrum of tautomeric mixture of spiropyran and merocyanine in dichloromethane in the presence of equimolar sodium TFPB.

これらの反応では、図13の反応スキームに示すように、配位能のない陰イオン種であるTFPBによって疎水性溶液相に取り込まれ脱水とされたアルカリ金属イオンが、塩素や酸素等のヘテロ元素官能基に強く配位して、隣接位炭素との結合のイオニックな開裂を促進すると共に、生成した両イオン中心は、それぞれ、アルカリ金属イオン及びTFPBイオンとイオン対を形成してHASB則による安定化が得られることが大きな駆動力になっていると考えられる。また、塩基性を全く示さず、疎水性溶媒中で陽イオン種を安定に保持できることも、強酸共役塩基であるTFPBの特筆すべき特長である。

3.4. 液膜型電子伝達触媒系の構成

1,1'-ジアルキル-4,4'-ビピリジニウム (アルキルビオロゲン, RV^{2+}) は、式(4)に示すように、1電子還元によって生じる安定なラジカル陽イオン($\text{RV}^{+\cdot}$)との間で可逆的な1電子授受を行い、電子伝達機能を備えた有用なイオン種として色々な応用分野で注目されているが、表5に示すように、アルキル基の炭素数が

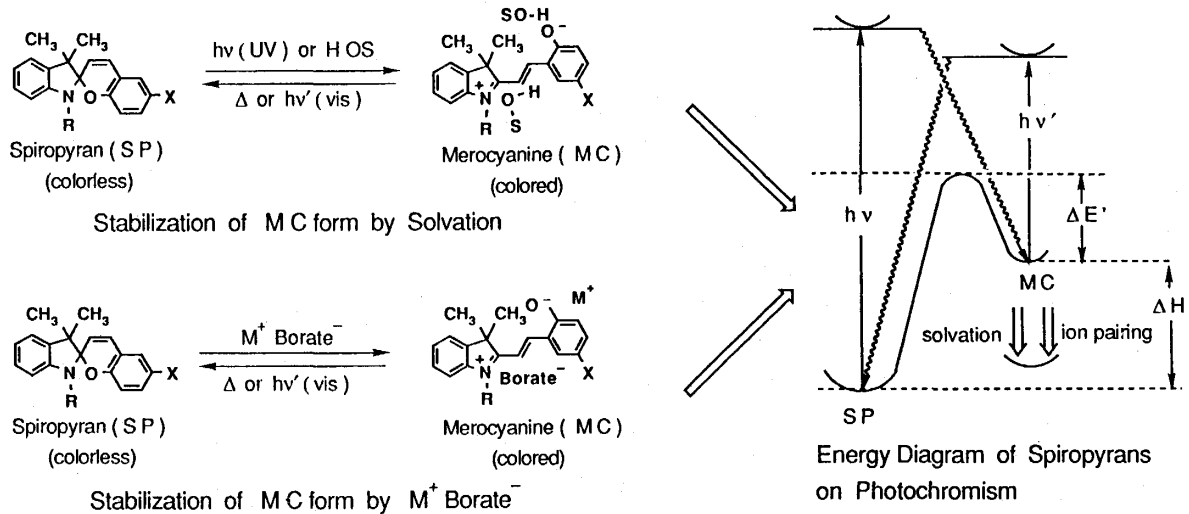


Fig. 12. Schemes of stabilization of merocyanine form by solvation in polar solvent and ion-pairing with lipophilic TFPB salt in hydrophobic medium.

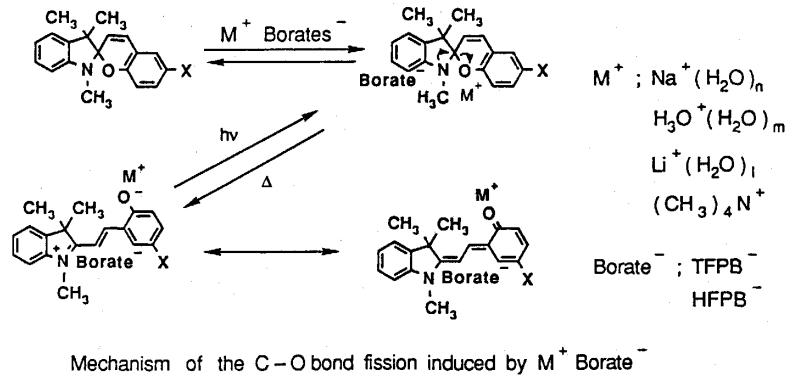
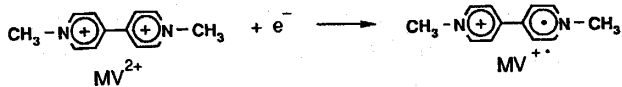


Fig. 13. Mechanism of isomerization of spiropyran to merocyanine promoted by TFPB salt in hydrophobic medium.

少ないものは一般に親水性が大きく、有機溶媒に難溶である。しかし、反応媒体として非水系が必要な場合が多く、長鎖アルキル基をピリジニウム窒素上に導入することによって脂溶性を増大させ、疎水性有機溶媒相で電子伝達反応を行う工夫が種々試みられている¹⁵⁾。



(4)

Table 5. Partition of 1,1'-dialkyl-4,4'-bipyridinium (RV^{2+}) into organic phase under dichloromethane-water two-phase conditions¹⁵⁾.

Alkyl group, R	Fraction partitioned into org. phase/%	
	Divalent cation form, RV^{2+}	Radical cation form, $RV^{+•}$
methyl	0	7
propyl	0	21
hexyl	0	88
octyl	1	95
dodecyl	19	99

TFPB はアルキルピオロゲンと疎水性安定イオン対を形成し、疎水性有機溶媒相に定量的に抽出する。

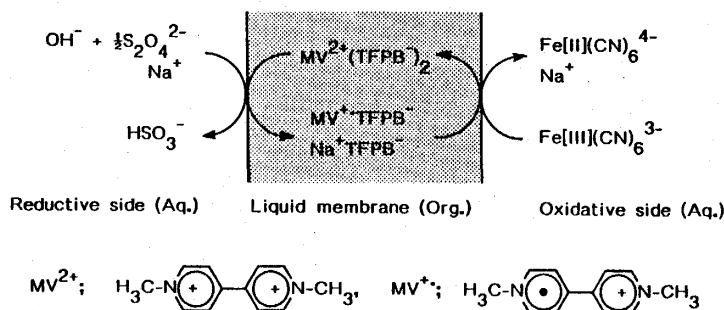


Fig. 14. Schematic representation of redox reaction catalyzed by electron mediator in the liquid membrane system.

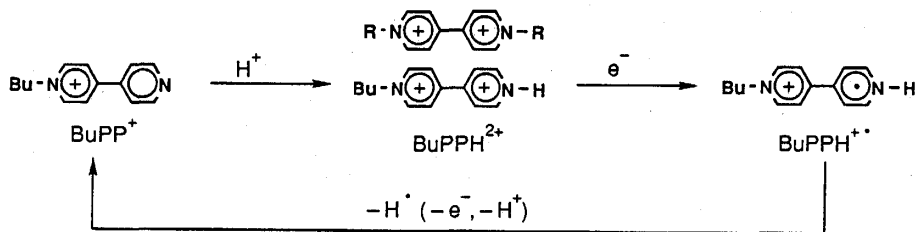


Fig. 15. Structure of 4-butyl-4,4'-bipyridinium, and its function of concurrent transportation of electron and proton.

触媒量のメチルピオロゲン-TFPB イオン対を含むジクロロメタン溶液を液膜に用いて、それぞれ還元剤と酸化剤を含む2つの水相で液膜を挟むと、メチルピオロゲン陽イオンラジカル(MV⁺)-TFPB イオン対が2つの水相の間の電子移動を媒介する電子伝達体として働き、図14に示す液膜型電子伝達触媒系を構成することができる¹⁶⁾。

この液膜型電子伝達触媒系において注目されることは、負電荷を有する電子の輸送に付随して、当量の陽イオンが同じ方向に移動する点である。換言すれば、液膜を通して電子と陽イオンの同時輸送、すなわち、形式上のラジカル等価体の伝達が行われている。図14の例では、陽イオンとしてナトリウムイオンが運ばれているが、ナトリウムイオンの代わりにプロトンを送ることができる。電子-プロトンの同時伝達、すなわち、形式上の水素ラジカルによる還元反応を行うことができる。

電子-プロトン同時輸送機能を有する触媒構造として、アルキルピオロゲンのN-アルキル基の一つをプロトン性水素に置換した類似体が考えられる。このものは、図15に示すように、アルキルピオロゲン構造類似のラジカル陽イオンの形を介して電子の授受が可能で

あると同時に、電子の授受に際してプロトン性水素の授受をピリジン窒素上で行うことが期待できる。実際、1-ブチル-4-(4-ピリジル)ピリジニウムイオン(BuPP⁺)は、pH<3の範囲ではプロトン化して、1-ブチル-4,4'-ビピリジニウムイオン(BuPPH²⁺)の形で存在するが、このものはNHEに対して-0.48Vのredox電位を示し、MV²⁺に匹敵する還元能を有している¹⁷⁾。

ピリジルピリジニウム臭化物(BuPP⁺Br⁻)を酸性条件下に亜鉛で還元すると、アルキルピオロゲンラジカル陽イオン類似の特徴的な青色を呈し、嫌気条件下では長時間安定に保持されるので、安定な長寿命のラジカル陽イオン体(BuPPH⁺)の生成が示唆される。ジクロロメタン-緩衝水溶液2相系で調製したラジカル陽イオンハロゲン化物(BuPPH⁺X⁻)は専ら水相側に分配するが、2相系にTFPBを加えると、青色のBuPPH⁺は完全にジクロロメタン相に抽出される。

イオン対、BuPPH⁺TFPB⁻、の水素供与能を検証する目的で、(E)-1,4-ジフェニルブテン-1,4-ジオン(1)及びmeso-1,2-ジブromo-1,2-ジフェニルエタン(2)をモデル基質に選び、両基質に対する還元反応の選択性と効率を非水系均一相において観測した。図16に示

すように, vic-ジブロミド(2)は2電子供与を受けると, 臭化物イオンを脱離してスチルベンを生成する¹⁸⁾。一方, エンジオン(1)は2電子と2プロトンの供与を受けて1,4-ジフェニルブタン-1,4-ジケトンを生成するが, 後者の反応は, 図17に示すように, 電子とプロトンを交互に受け取って段階的に還元され, 反応の完結に2個のプロトンの受容が不可欠である点がこの基質の特徴である。

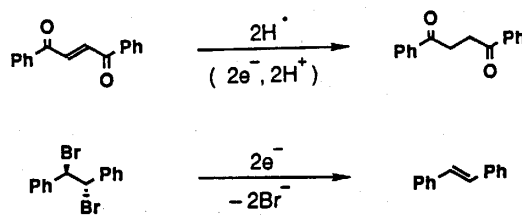


Fig. 16. Electron-mediated reactions of (E)-1,4-diphenylbuten-1,4-dione (1) and meso-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane (2) in dichloromethane.

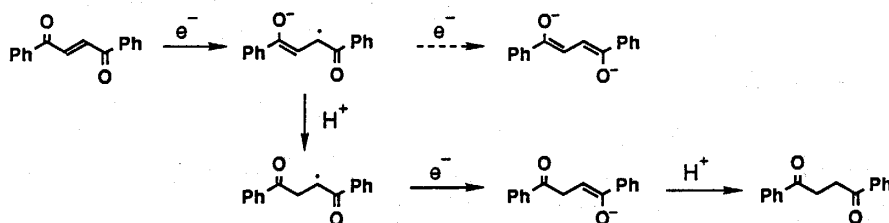


Fig. 17. Reduction scheme of (E)-1,4-diphenylbuten-1,4-dione (1).

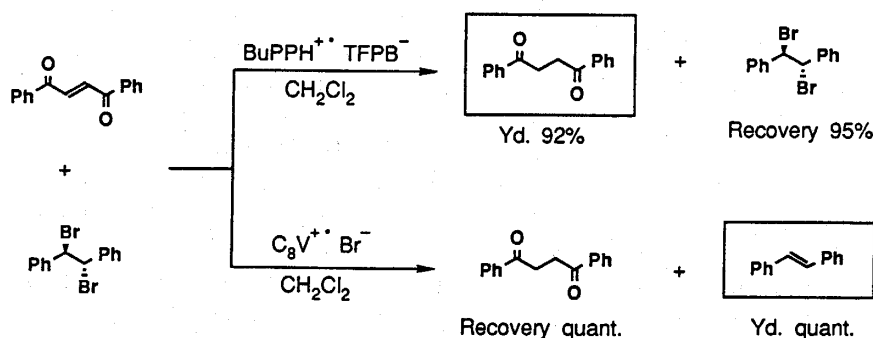


Fig. 18. Competitive reactions of equimolar mixture of (E)-1,4-diphenylbuten-1,4-dione (1) and meso-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane (2) in dichloromethane with 4-butyl-4,4'-bipyridinium TFPB (above) and octylviologen (below).

また, 図18に示すように, (1)及び(2)の等モル混合物のジクロロメタン溶液を当量より稍過剰の $\text{BuPPH}^+\cdot\text{TFPB}^-$ で処理すると, エンジオン(1)のみが選択的に還元されて1,4-ジケトンを経由して92%以上の高収率で与え, vic-ジブロミド(2)はほぼ定量的に回収される。比較の為に電子供与能のみを有する脂溶性のオクチルビオロゲン($\text{C}_8\text{V}^+\cdot\text{X}^-$)を用いて同じ反応を行うと, 上の場合とは逆に, ジブロミド(2)は消失して, スチルベンを定量的に与え, エンジオン(1)は定量的に回収される。

上述の電子-プロトン同時伝達反応を液膜型触媒系に構成することには未だ成功していないが, 触媒物質

の分子設計の工夫によって電子-陽イオン同時伝達系の構成が可能であることが, BuPPH^+ によるエンジオン(1)の選択的かつ効率的な水素化によって例示された¹⁹⁾。

イオン性試剤を脂溶化する場合, 試剤の化学構造を修飾するのが従来の方法であり, そのために元の試剤の反応活性が変性する場合も少なくない。TFPBは, 種々の陽イオン性試剤をそのままの形で疎水性有機溶媒中に強制的に取り込むことのできるのが特徴であり, 疎水的环境を利用して一次試剤から誘導された高次試剤を用いて新規反応系の構成を可能にする触媒物質である。本稿には若干を例示したが, 今後さらに新規応

用分野への斬新な展開を期待するものである。

以上に述べた研究成果は、物質合成部門 光機能分子研究分野の助教授 園田 高明 博士，同 元助手 詫摩啓輔 博士，同 元助手 西田 洋 修士，同助手 市川淳士 博士，同 元技官 岩本 尚子 氏，並びに同研究室で大学院学生として論文課題研究に従事された大学院総合理工学研究科分子工学専攻の岩本 英壽 博士，吉村 正司，鬼塚 一高，清水 智信，柏木 光義，苑田晃成，宮本 秀幸の各修士のご尽力に負うところ多大であり，各氏への衷心よりの謝辞をもって本稿を結ぶ。

参 考 文 献

- 1) C. M. Starks, Ed., "Phase Transfer Catalysis," American Chemical Society, Washington, D. C., (1987); W. E. Keller, "Phase Transfer Reactions. Fulka Compendium," Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Vol. 1 (1986), Vol. 2 (1987); E. A. Dehmlow, S. S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis," Verlag Chemie, Weinheim (1983); C. M. Starks, C. L. Liotta, "Phase Transfer Catalysis, Principles and Techniques," Academic Press, New York (1978); W. P. Weber, G. W. Gokel, "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis," Springer Verlag, Berlin (1977).
- 2) J. N. Cooper, R. E. Powell, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1590 (1965); G. Wittig, G. Keicher, A. Rueckert, P. Raff, Justus Liebigs Ann. Chem., **563**, 110 (1949); D. H. Geske, J. Phys. Chem., **63**, 1062 (1959); J. J. Eisch, R. J. Wilscek, J. Organomet. Chem., **71**, C-21, (1974); J. L. R. Williams, J. C. Doty, P. J. Grisdale, R. Searle, T. H. Regan, G. P. Happ, D. P. Maier, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5153 (1967).
- 3) H. G. Kuivila, K. V. Nahabedian, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2159, 2164, 217 (1961).
- 4) A. G. Massey, A. J. Park, J. Organomet. Chem., **5**, 218 (1966); J. L. W. Pohlmann, F. E. Brinckmann, Z. Naturforsch., **20-B**, 5 (1965).
- 5) C. Hansch, A. Leo, S. H. Unger, K. H. Kim, D. Nikaitani, E. J. Lien, J. Med. Chem., **16**, 1207 (1973); C. Hansch, S. D. Rockwell, P. Y. C. Jow, A. Leo, E. E. Steller, J. Med. Chem., **20**, 304 (1977).
- 6) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 796 (1984).
- 7) 柏木光義, 市川淳士, 園田高明, 小林 宏, 第11回フッ素化学討論会講演要旨集, p.72, (1986).
- 8) J. T. Vandenberg, C. E. Moore, F. P. Cassaretto, H. Posvic, Anal. Chim. Acta, **44**, 175 (1969); M. Meisters, C. E. Moore, F. P. Cassaretto, Anal. Chim. Acta, **44**, 287 (1969); M. Meisters, J. T. Vandenberg, F. P. Cassaretto, H. Posvic, C. E. Moore, Anal. Chim. Acta, **49**, 481 (1970).
- 9) P. G. Gassman, A. F. Fentiman, Jr., J. Am. Chem. Soc., **92**, 2549 (1970).
- 10) H. Kobayashi, T. Sonoda, H. Iwamoto, Chem. Lett., **1982**, 1185.
- 11) H. Iwamoto, T. Sonoda, H. Kobayashi, Tetrahedron Lett., **24**, 4703 (1983).
- 12) H. Iwamoto, T. Sonoda, H. Kobayashi, J. Fluorine Chem., **24**, 535 (1984).
- 13) K. Yates, Acc. Chem. Res., **4**, 136 (1971).
- 14) N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3044 (1955).
- 15) 田伏 岩夫, 光化学, **7**, 39 (1983); I. Tabushi, A. Yazaki, N. Koga, k. Iwasaki, Tetrahedron Lett., **21**, 373 (1980).
- 16) K. Takuma, T. Sonoda, H. Kobayashi, Chem. Lett., **1984**, 243.
- 17) T. Shimizu, K. Takuma, T. Sonoda, H. Kobayashi, Rep. Inst. Adv. Mat. Stud., **1**, 11 (1987).
- 18) R. Maidan, I. Willner, J. Am. Chem. Soc., **108**, 1080 (1986); T. Endo, Y. Saotome, M. Okawara, ibid., **106**, 1124 (1984).
- 19) J. Ichikawa, T. Sonoda, H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, 2923 (1988).