

平成 22 年 6 月 4 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750075

研究課題名 (和文) 蒸留可能なメソイオン液体の開発と合成

研究課題名 (英文) Synthesis of distillable mesoionic liquids

研究代表者

平下 恒久 (HIRASHITA TSUNEHISA)

名古屋工業大学・工学研究科・助教

研究者番号：50345948

研究成果の概要 (和文)：

有機溶媒に替わる高性能電解液などとして、イオンだけから構成されるイオン液体が注目されている。今回分子内塩構造をもつメソイオンに注目し、種々の 1,3-ジアルキルテトラゾリウム-5-オレートとその誘導体の合成を検討したところ、いくつかは室温で粘度の低い液体であり、またこのメソイオン液体は従来の高極性溶媒と同程度の性質を示した。蒸留よっての精製が可能であり、再利用可能な溶媒であることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

A series of 1,3-dialkyltetrazolium-5-olates was prepared from alkyl isothiocyanates and sodium azide, followed by alkylation with dialkyl sulfates. Some of them are liquid with low viscosity at room temperature and can be purified by distillation. 1-Butyl-3-methyltetrazolium-5-olate was converted to the corresponding thiolate and amides, some of which were also found to exist as liquid. The mesoionic liquid serves as a polar solvent for the Mizoroki-Heck reaction and the Miyaura-Suzuki coupling and can be easily recovered and recycled.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：合成化学, 有機工業化学, 触媒-化学プロセス, 環境対応, 環境材料

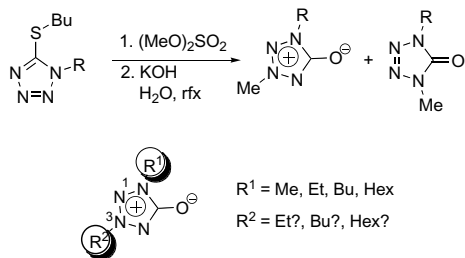


図4 テトラゾリウム系メソイオン化合物の合成の最終段階(上)。ジメチル硫酸によるメチル化は位置選択性が十分でなく、ケトンが副生する。また、3位のアルキル基はジメチル硫酸やトリフルオロサンメチルによるメチル化のみにとどまっている。多様なアルキル基の置換様式をもつメソイオン液体は研究上必須であり、この合成方法の開発が待たれる(下)。

(2) 種々のメソイオン液体の合成と物性評価

合成したメソイオン液体の溶媒としての諸性質の測定を行い、既存の溶媒との比較を行います。

4. 研究成果

(1) メソイオン液体合成方法の確立

メチル化法を詳細に条件検討した結果、ほとんど位置選択性に変化はないことがわかりました。しかし、メソイオンは図4に示す副生成物と比較すると、より水への溶解性が高いことから、酸性条件下でエーテル抽出すると、副生成物が選択的に有機層に移動し、水層を次に塩化メチレンで抽出することによってメソイオンがカラム精製なしで分離できることが可能となりました。

(2) 種々のメソイオン液体の合成と物性評価

① 粘度と溶解度

Viscosity and solubility of 1-butyl-3-methyltetrazolium-5-olate

Viscosity (298 K)		Partition
compound	viscosity (mPa·s)	
[Bmim]BF ₄	118	Et ₂ O < H ₂ O < CH ₂ Cl ₂
[Bmim]PF ₆	272	
1	35	

Easily separation and Reusable

Solubility	
solvent	H ₂ O Hexane Et ₂ O CH ₂ Cl ₂
solubility	○ × ○ ○

図5 粘度と溶解度

まず、本液体メソイオンの粘度を測定したと

ころ、一般的なイオン液体 [Bmim]BF₄, [Bmim]PF₆ と比べメソイオンの粘度はかなり低いことがわかりました(図5)。加えて、本液体メソイオンは水に可溶であり、無極性溶媒のヘキサンに溶けないのですが、エーテル、塩化メチレンなどの極性溶媒には溶けるという性質を持っております。さらにエーテルと水では水に、水と塩化メチレンでは塩化メチレンに溶けるという分配性をもっています。したがって、本液体メソイオンを反応溶媒として用いた場合、反応後水を加えてエーテル抽出することで生成物はエーテル層に移動し、液体メソイオンは水層にとどまります。その水層を塩化メチレン抽出することで液体メソイオンを回収することができるため、生成物との分離が容易で、また、本液体メソイオンの再利用が可能となります。

② 極性の評価

メソイオン液体の極性の評価を一般的な分子溶媒の極性評価にも用いられる方法であるソルバトクロミック色素を用いた極性評価と誘電率の測定で行いました(図6)。これらから液体メソイオンの極性は非プロトン性溶媒の DMF や DMSO と比べるとかなり高く、高極性非プロトン性溶媒であるといえ、イオン液体 [Bmim]PF₆ と同じくらいの極性を有することが示されました。

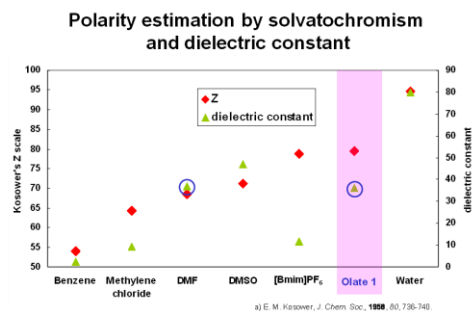


図6 極性の評価

③ 環外アニオン部分の変換

一般に、イオン液体ではカチオンとアニオンの組み合わせによって種々の性質を生み出すことが可能です。そこで、メソイオンにおいてもアニオン部分を変更することで新たな液体メソイオンの合成を試み、液体許容特性を検討しました。メソイオンの場合、前駆体であるクロロテトラゾリウム塩を合成し、構造変換を行いました(図7)。

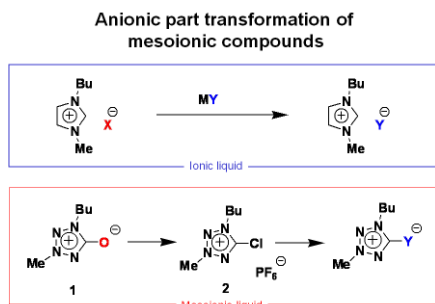


図7 環外アニオン部分の変換

その結果、オレートに加えチオレート、ブチルアミド、メトキシアミドと、新たに3つの液体メソイオンの合成に成功しました。置換基効果として、アニオン部分を安定化させるような電子吸引基を有するものは固体となり、電子供与基では液体になりやすい傾向にあることがわかりました (図8)。

Anionic part transformation

entry	nucleophilic reagent	Y	yield (%)	m.p. (°C)
1	NaSH	S	76	liquid
2	CH ₂ (CN) ₂	C(CN) ₂	88	97-98
3	NH ₂ SO ₂ CF ₃	NSO ₂ CF ₃	99	86-87
4	NH ₂ Ph	NPh	56	52-53
5	NH ₂ Bu	NBu	73	liquid
6	NH ₂ CN	NCN	70	81-83
7	NH ₂ OMe-HCl	NOMe	81	liquid

図8 アニオン部分構造による融点への影響

④ 窒素上へのアルキル置換基

カチオン部分のテトラゾリウム環上の置換基を種々検討し、液体となる限界を検討しました。当初の液体メソイオンを合成する要領で、合成原料であるイソチオシアナートの置換基ならびにアルキル化剤を変更することで対応する種々のメソイオンが合成できました (図9)。

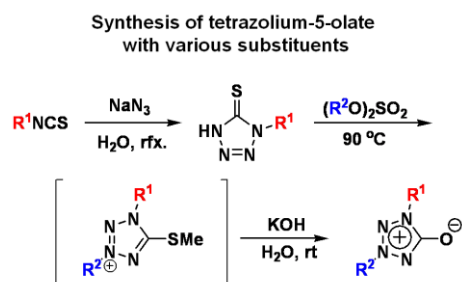


図9 窒素上への種々のアルキル置換基導入

メチル基からオクチル基までは液体であり、炭素鎖が12もしくはフェニル基になると固体となることがわかりました。加えて、アリル基も導入可能であり、ここから種々のメソイオンの合成が期待できます。また、テトラゾリウムの3位のアルキル鎖も変更も可能で、エチル基を有するものも液体として合成できました (図10)。

Tetrazolium-5-olates with various substituents

R ¹	m.p. (°C)
Me	liquid
Et	liquid
hexyl	liquid
octyl	liquid
dodecyl	37
Ph	115
allyl	liquid

図10 窒素上への種々のアルキル置換基導入

(3) 有機反応への利用

液体メソイオンを以下の Heck 反応の反応溶媒として適用したところ、収率 65%で *trans*-スチルベンが得られました (図11)。同様の反応を DMF 中で行うと、収率が 61%と報告されており、このことからメソイオン液体は DMF と同様、有機金属試薬を用いた反応溶媒として使用できることがわかりました。さらに、抽出により (図5)、オレートと反応生成物の分離は容易であり、回収したオレートは蒸留精製することで再利用可能でした。

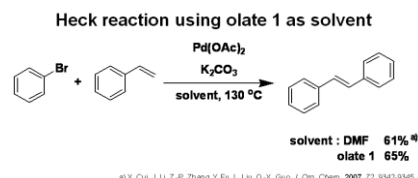


図11 メソイオン液体中の Heck 反応

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)

[学会発表] (計3件)

① 鏡味克之, 平下恒久, 荒木修喜, メソイオン系新規縮合剤の開発, 日本化学会第90春季年会, 平成22年3月26日, 近畿大学, 東大阪市

② Tsunehisa Hirashita, Katsuyuki Kagami, Yoshihito Takami, Yuki Kakumu, Shuki Araki, Mesoionic Liquids as a Novel Polar Solvent, Eleventh International Kyoto Conference

on New Aspects of Organic Chemistry
(IKCOC-11), 平成 21 年 11 月 12 日, リーガ
ロイヤルホテル京都, 京都市

③ 高見佳史・廣瀬智史・各務有紀・平下恒
久・荒木修喜, 液体メソイオン化合物の合成
と機能, 第 38 回複素環化学討論会, 平成
20 年 11 月 22 日, 県民文化センターふくやま,
福山市

[その他]

ホームページ等

<http://www.ach.nitech.ac.jp/~organic/arakiki/arakiken.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平下 恒久 (HIRASHITA TSUNEHISA)
名古屋工業大学・工学研究科・助教
研究者番号: 50345948