

令和 6 年 5 月 8 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05144

研究課題名(和文) グリーン・サステナブルケミストリーを指向した実用的なフルオラスイオン液体の創製

研究課題名(英文) Development of useful fluorous ionic liquids toward green sustainable chemistry

研究代表者

本田 光典 (Honda, Mitsunori)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：60242533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：グリーン・サステナブルケミストリーを指向した新規ハイブリッド材料の創製を目指し、イオン液体とフルオラス溶媒の両方の性質をもつフルオラスなイオン液体の実用化に向け、従来合成した化合物の低粘性化を目的とする分子設計を行った。側鎖としてシロキサン構造をもつタグを合成し、ピロリジンの窒素原子への導入を試みたところ、粘度の低下が確認された。さらにパーフルオロアルキル基をもつタグを調製し、これを用いて対応するピロリジニウム塩を合成した結果、粘度の低いフルオラスなイオン液体となることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高いフルオラス性と低粘性イオン液体としての性質を発現するハイブリッド化合物群の合成に成功した。シロキサン中のケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を導入し、これをフルオラストグとして用いた例は皆無であり、本研究はシリコンとのハイブリッド化による実用的なフルオラスイオン液体調製の先駆的な位置づけになる。末端のシリル基には更なるパーフルオロアルキル基の導入が可能であり、今後その増数や短いパーフルオロアルキル基の導入によるフルオラス性の調整が可能で、高いフルオラス性と環境負荷の低減の両立を達成できる可能性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research was to create novel hybrid materials toward the green sustainable chemistry. For the practical application of fluorous ionic liquids which have the properties of both ionic liquids and fluorous solvents, the molecular design was performed to achieve low viscosity. For this purpose, a tag with a siloxane structure was synthesized. When this tag was introduced into the nitrogen atom of pyrrolidine, a decrease in viscosity was observed. Next, the siloxane tags with perfluoroalkyl groups were prepared. Using this tag, the corresponding pyrrolidinium salt was synthesized. The resultant was found to be a fluorous ionic liquid with low viscosity.

研究分野：化学

キーワード：フルオラスケミストリー グリーンケミストリー イオン液体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グリーン・サステイナブルケミストリーとよばれる分野は持続可能な開発目標 (SDGs) の牽引役と称され、産官学連携の下、世界を変えるべく様々な研究・取り組みがなされてきた。本申請者は、人にも環境にもやさしい溶媒と言われていた「イオン液体」や「フルオラス溶媒」に着目し

(Figure 1 and 2)、これら両方の性質を有する新規ハイブリッド溶媒の合成に組んできた¹⁻³。例えば、ケイ素原子上に3つのパーフルオロアルキル基 (Rf) を有するシリル基 (SiRf₃) をフルオラストグとして調製し、これを導入したピロリジニウム、ピペリジニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム塩を合成した結果、このフルオラストグを導入すれば、いずれも高いフルオラス性を示すことを明らかにした (Figure 3)¹⁻³。しかし、パーフルオロアルキル基特有の凝集性のためにタグの導入により融点が高くなる傾向があり、アニオンの種類によっては常温で固体や蠟状になり、液体であっても粘性が高くなる欠点があった。そこで、高フルオラス性、低融点、低粘性を同時に達成するための分子設計と実用化のための実証研究が必要であった。

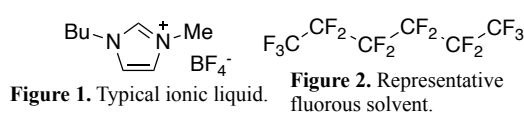


Figure 1. Typical ionic liquid. Figure 2. Representative fluorosolvent.

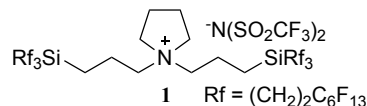


Figure 3. Pyrrolidinium salts having Rf groups.

2. 研究の目的

本研究の目的は、粘性の低いフルオラスイオン液体の合成を検討するとともに、更なるフルオラス性の向上を目指すことである (Figure 4)。フルオラス性を増強するには単純にパーフルオロアルキル基の数を増やせば良いと考えられるが、その特異な凝集作用も同時に強くなるため、単なる増数では粘性が高くなると予想される。これを解決するための新たなフルオラストグの開発を標的とする。従前の通りケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を導入したシリル基をタグとして利用して分子のフルオラス性やパッキングの制御を行う。さらに、新たなフルオラスシリルタグとして Si-O-Si 骨格をもつシロキサン構造を利用して、シリコンがもつ低粘性の付与も目的とする。以上のように、ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を導入したシロキサン構造 (シリコン部) の設計・構築と、イオン液体とのハイブリッド化により先に述べた問題を一気に解消する。

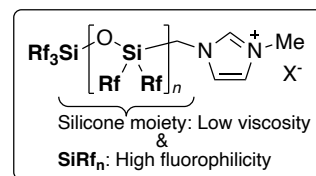
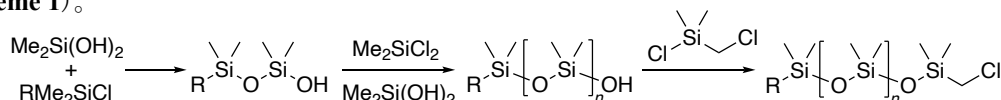


Figure 4. Our new target compound.

3. 研究の方法

以下に示した(1)~(4)の手法で実用性の高いフルオラスイオン液体の合成法を明らかにする。(1) 任意の鎖長をもつシロキサン結合を持つタグの合成: Chang らの方法に倣い⁴、クロロシランとジヒドロキシシランの反応を繰り返し、シロキサン骨格の鎖長を望むままにコントロールする。最後にシリルメチルクロリドでキャップして、シロキサン結合をもつタグの合成を試みる (Scheme 1)。



Scheme 1. Preparation of siloxane tags.

(2) タグを導入したアンモニウム塩類の合成と物性測定: 得られたタグを用い、すでに予備的な知見を得ているピロリジニウム系アンモニウム塩の合成法に応用して、シリコン部をもつイオン液体を合成する (Figure 5)。粘度、融点等を計測し、シロキサン部導入による物性変化を検証するとともにハイブリッド材料としての資質を見極める。

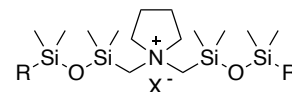
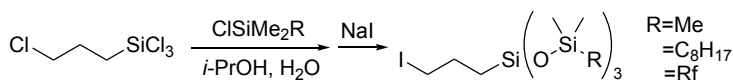


Figure 5. An example of target compound.

(3) 分岐型のシロキサン結合を持つタグの合成: Zhao らの方法⁵に従い、トリクロロ (3-クロロプロピル) シランにイソプロパノール中で、パーフルオロアルキル基を含む種々の置換基をもつクロロシランを反応させ、テトラシロキサン構造をもつタグの合成を試みる (Scheme 2)。



Scheme 2. Preparation of tetrasiloxane tags.

(4) フルオラストグの導入によるアンモニウム塩類の合成と物性測定: 新規合成したフルオラストグをピロリジンと反応させ、対応するイオン液体を合成する (Figure 6)。フルオラス性、粘度、融点等を計測し、目的の性能を持つハイブリッド材料であるか評価する。さらに、イミダゾリウム、ピリジニウム塩の合成に応用し、用途に合ったハイブリッド溶媒のライブラリー

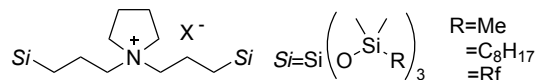
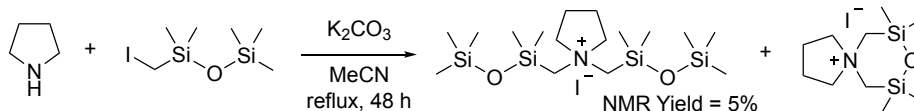


Figure 6. An example of target compound.

を作成する。

4. 研究成果

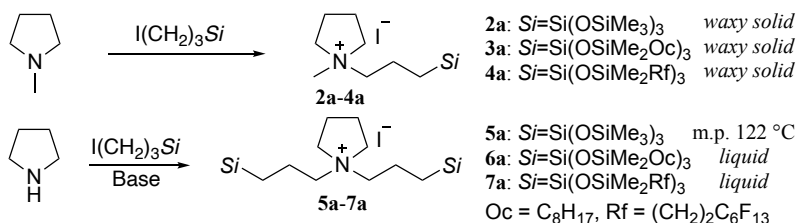
(1) まず、Lee らの方法⁶に従い、ヨードメチルペンタメチルジシロキサンを合成し、Zou らの方法⁷によりピロリジンと反応させて、ジシロキサン構造を2つもつピロリジニウム塩の合成を検討した (Scheme 3)。目的の塩の生成がわずかに確認できたが、2本の側鎖が環を形成した構造の生成物が主に生成しており、本手法では、さらに長い直鎖型のシロキサン結合の導入が困難であることが明らかとなった。今後はシロキサン結合を切断することのない別の経路を利用した合成法を検討する余地がある。



Scheme 3. Synthesis of pyrrolidinium salt having two disiloxane moieties.

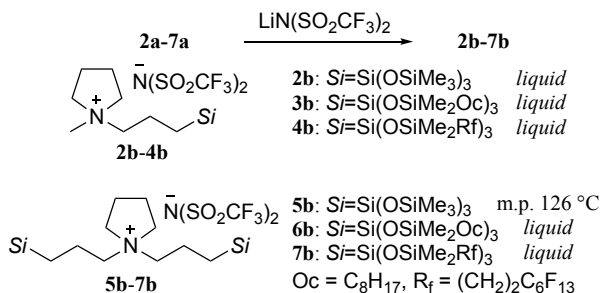
(2) 次にテトラシロキサン構造をもつタグの調製を検討し、末端にトリメチルシリル基、トリオクチルシリル基、ジメチルトリデカフルオロオクチルをもつ 3-ヨードプロピルシラン類を合成した。得られたヨードプロピルシランを、メチルピロリジンまたはピロリジンと反応させ、窒素原子上にシリルプロピル基を1つ、または2つ導入したピロリジニウム塩 (2a-4a および 5a-7a) を合成した (Scheme 4)。これらの塩のうち、カチオン部にオクチル基やパーフルオロアルキル基

などのかさ高い置換基を有するシリルプロピル基を2つ導入した 6a, 7a は液体であった。また、テトラシロキサン構造を導入した塩 6a, 7a は、パーフルオロアルキル基を複数有するピロリジニウム塩 1 と比較して粘性の低い液体であった。



Scheme 4. Synthesis of pyrrolidinium salts having silylpropyl group.

(3) 一般にアンモニウム塩は、かさ高いアニオン部を導入すると融点を低下できることが知られている⁸。そこで得られた塩 2a-7a をリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドと反応させアニオン交換を行い、それぞれ対応する塩 (2b-7b) を合成した (Scheme 5)。得られた塩は、5b を除いて常温常圧で液体であった。シリルプロピル基を1つ導入した塩 2b-4b はケイ素原子上の置換基の種類によらず全てが液体であった。2b-4b は、カチオン部の対称性が低く分子間のパッキングが乱雑になり、結晶性が低下したと考えられる。また、かさ高いシリル基を2つ導入した 6b, 7b はアニオン交換後も液体であった。シリコン部とパーフルオロアルキル基をどちらも有するピロリジニウム塩 4b, 7b は、シリコン部のみを有する塩 2b, 3b, 6b より粘性が高かった。パーフルオロアルキル基の C-F 結合は大きな双極子をもち、パーフルオロアルキル基間には双極子-双極子相互作用が大きく働くことが知られている。そのため 4b, 7b は分子同士が凝集しやすくなったと考えられる。しかし、これらはパーフルオロアルキル基を複数有するピロリジニウム塩 1 より粘性の低い液体であり、シリコン部の導入によりイオン液体の粘性を改善できることが明らかになった。



Scheme 5. Anion exchange of pyrrolidinium salts.

(4) パーフルオロアルキル基を有するシリコンイオン液体 (4, 7) のフルオラス性を評価するために、フルオラス溶媒としてパーフルオロメチルシクロヘキササン (PFMC)、有機溶媒としてトルエンを用いて液-液抽出を行い、その分配係数 P を測定した (Table 1)。フルオラス性は P 値の自然対数 f をもって見積もることができる⁹。パーフルオロアルキル基を複数もつシリコンイオン液体は、シリコン部の導入により 1 より分子量が大きく、分子全体に対するフッ素含有率は低いものの、その f 値は 3.36-3.60 と 1 に近い値を示し、フルオラス溶媒に高い親和性を示した。

Table 1. Fluorous property of ionic liquids

Compound	Fluorine weight ratio (%)	PFMC/Toluene ratio	
		P	f
4a	48	32.3	3.48
4b	50	29.4	3.36
7a	52	36.6	3.60
7b	53	30.7	3.42

(5) 合成したシリコンイオン液体は少量であったため、絶対粘度の測定には至っておらず、溶液を用いて相対粘度の測定を行った¹⁰。その結果、側鎖部分へのテトラシロキサン構造を導入した化合物 2b-7b は、いずれもピロリジニウム塩 1 より粘度が低下することを明らかとなり、低粘性なフルオラスイオン液体の合成を達成したことが示唆された。

シロキサン中のケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を導入し、これをフルオラストグと

して用いた例は皆無であり、本研究はシリコンとのハイブリッド化による実用的なフルオラスイオン液体調製の先駆的な位置づけになる。末端のシリル基には更なるパーフルオロアルキル基の導入が可能であり、今後その増数によるフルオラス性の調整や増強を検討したい。一方、近年、環境負荷の観点からパーフルオロアルキル基を短いものへ置換する動きが進んでおり、短いパーフルオロアルキル基でも高いフルオラス性を示す分子構造の構築が必要である。今後の展望として、パーフルオロアルキル基の長さによるフルオラス性の変化を調査し、より短いパーフルオロアルキル基で高いフルオラス性を示すイオン液体の合成を検討する余地がある。本研究で合成したフルオラスなシリコンイオン液体 (**4b**, **7a**, **7b**) の長鎖パーフルオロアルキル基の代わりに、短鎖のパーフルオロアルキル基を導入したシリコンイオン液体を合成し、高いフルオラス性を保つことができれば、低粘性化と環境負荷の低減の両方の達成が期待できる。

<引用文献>

1. Honda, M. Nakajima, R. Kunimoto, K.-K. and Segi, M. *Heterocycles* **2020**, *101*, 104-115.
2. Honda, M. Ashizawa, K. Kunimoto, K.-K. and Segi, M. *Heteroatom Chem.* **2018**, *29*, e21464.
3. Honda, M. Iwamoto, T. Ohnogi, T. Kunimoto, K.-K. and Segi, M. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3191-3193.
4. Chang, Z. Kung, M. C. and Kung, H. H. *Chem. Commu.* **2004**, 206-207.
5. Zhao, X.; Liang, W.; An, D.; Ye, Z.; *Colloid Polym. Sci.* **2016**, *294*, 491-500.
6. Lee, S. H.; Lim, Y. D.; Seo, D. W.; Hossain, M. A.; Jang, H. H.; Lee, H. C.; Kim, W. G. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 322-326.
7. Zou, G.; Wang, Z.; Zhu, J.; Tang, J.; He, M. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 193-198.
8. (a) Chiappe, C.; Pomelli, C. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 412-423, (b) Hallett, J. P.; Welton T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576.
9. Kiss, L. E.; Kövesdi, I.; Rábai, J. *J. Fluor. Chem.* **2001**, *108*, 95-109.
10. (a) Alcalde, R.; García, G.; Atilhan, M.; Aparicio, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 10918-10924, (b) Thakral, P.; Ingle, J. B.; Raina, R.; Nehra D. *Resonance* **2022**, *27*, 1789-1803.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松澤奨, 武井希, 本田光典
2. 発表標題 フルオラスなシリコンイオン液体の合成
3. 学会等名 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 太田朋佳, 宮下大輝, 林知宏, 山口孝浩, 本田光典
2. 発表標題 パーフルオロアルキルシリル基を有する新規ターチオフェンの合成とその利用
3. 学会等名 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中林優人, 武井希, 太田明雄, 本田光典
2. 発表標題 アミノ酸系ハイブリッド界面活性剤の合成
3. 学会等名 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下澤昂祐, 不破涼佳, 山口孝浩, 本田光典, 中野正浩
2. 発表標題 汎用的利用に向けた多段階電位パルス電解重合法の電解条件の検討
3. 学会等名 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相原咲希花, 本田光典
2. 発表標題 クロロゲン酸とその類縁体の位置選択的合成
3. 学会等名 第9回物質化学専攻フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武井 希, 本田光典
2. 発表標題 パーフルオロアルキル基を有する新規ピロリジニウム系イオン液体の合成
3. 学会等名 第8回物質化学専攻フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀アンリ, 宮下大輝, 山口孝浩, 本田光典, 中野正浩
2. 発表標題 パルス電解重合法の適用によるpoly(3'-dimethylphenylsilyl-2,2':5',2"-terthiophene)の集積化
3. 学会等名 令和3年度 電気化学会北陸支部 秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口孝浩, 米田真由, 金子湧貴, 本田光典, 中野正浩
2. 発表標題 多段階パルス電解によるシロロジチオフェンの高分子量化とその電気化学的特性の評価
3. 学会等名 2021年電気化学会北陸支部春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroki Seki, Takuma Matsui, Mitsunori Honda
2. 発表標題 Stereoselective Synthesis of Theogallin and Its Regioisomers
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相原咲希花, La Ode Kadidae, 松井拓磨, 本田光典
2. 発表標題 クロロゲン酸とその類縁体の位置選択的合成
3. 学会等名 2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 不破涼佳, 堀アンリ, 山口孝浩, 本田光典, 中野正浩
2. 発表標題 多段階パルス電解による新規チオフェン電解重合法の提案
3. 学会等名 令和4年度電気化学会北陸支部春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松澤奨, 本田光典
2. 発表標題 フルオラスなシリコンイオン液体の合成
3. 学会等名 第10回物質化学専攻フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 手嶋悠里, 米田真由, 山口孝浩, 本田光典, 中野正浩
2. 発表標題 電解重合によるポリチオフェン類の電析を容易とする電極表面改質の検討
3. 学会等名 2023年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村圭佑, 相原咲希花, 関 裕基, 本田光典
2. 発表標題 ジカフェオイルキナ酸の位置選択的合成
3. 学会等名 2023年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 手嶋悠里, 米田真由, 山口孝浩, 本田光典
2. 発表標題 電解重合中に電析したポリチオフェンの酸化失活を抑制する電解法の開発
3. 学会等名 令和5年度電気化学会北陸支部秋季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

分子機能解析化学研究室Webページ http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab7/index.html 金沢大学学術情報リポジトリKURA https://kanazawa-u.repo.nii.ac.jp
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山口 孝浩 (Yamaguchi Takahiro) (90272947)	金沢大学・物質化学系・准教授 (13301)	
研究分担者	須田 光広 (Suda Mitsuhiro) (10377400)	金沢大学・理工研究域・技術専門職員 (13301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関