

平成 30 年 4 月 16 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05585

研究課題名(和文)フルオラスケミストリーを指向した新規イオン液体の創製

研究課題名(英文) Developments of New Ionic Liquids Directed towards Fluorous Chemistry

研究代表者

本田 光典 (HONDA, MITSUNORI)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：60242533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：グリーンケミストリーを指向した反応プロセスの構築において、フルオラス溶媒やイオン液体を利用する手法が期待されている。本研究ではこれら二つの特性を兼ね備えたフルオラスなイオン液体の創製を検討した。ピロリジンまたはピペリジンの窒素原子上、およびピリジン環の炭素上にトリデカフルオロオクチル基を2つ導入して合成した塩類は、高いフルオラス性をもったイオン液体として利用できること明らかにした。また、ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を3つ有するシリル基を導入するといずれも高いフルオラス性を示した。

研究成果の概要(英文)：Fluorous chemistry has been expected as one of the promising fields of green chemistry. In particular the synthesis of fluorous ionic liquids possessing perfluoroalkyl groups has received growing attention. Here, the synthesis of a novel class of fluorous ionic liquids was investigated. The reaction of pyrrolidine or piperidine with an excess amount of perfluoroalkyl iodide proceeded to give the corresponding iodide salts possessing two perfluoroalkyl groups on nitrogen atom in good yields. On the other hand, the reaction of dibromopyridine with perfluoroalkyl iodide and the following treatment with alkyl iodide gave the corresponding pyridinium salts having two perfluoroalkyl groups on pyridine ring. The anion exchange of the resulting iodides gave the ionic liquids with high fluorophilicity. The pyrrolidinium, piperidinium, and pyridinium ionic liquids possessing tri(perfluoroalkyl)silyl group also have a high fluorophilicity regardless of their structures.

研究分野：化学

キーワード：グリーンケミストリー フルオラスケミストリー イオン液体

## 1. 研究開始当初の背景

本研究者はこれまでに、有機薄膜太陽電池の発電層を形成するための新規材料の開発を検討してきた。高いエネルギー変換効率を達成するためには、発電層のモルフォロジー制御が必須であると考え、発電層の材料であるドナー分子とアクセプター分子の両方にパーフルオロアルキル基を有する有機化合物(ポリチオフェンやフラレンの誘導体)を合成し、これらをブレンドしたところ、パーフルオロアルキル基を持つフルオラス性により、ドナー分子とアクセプター分子間に高い混和性が生じることを明らかにした。一方、有機薄膜の作製にはイオン液体を媒介した真空蒸着法が効果的であるという研究例にならい、汎用的なイミダゾリウム系のイオン液体を用いて、この混合物の薄膜化を検討した。しかし、イオン液体に対してフルオラスな有機化合物の溶解性が低く、モルフォロジー制御と薄膜形成のジレンマに直面する結果となった。上述の問題を解決するには、イオン液体にもフルオラス性を付与する必要があると考え、パーフルオロアルキル基を有するフルオラスイオン液体を新規合成するという着想に至った。

## 2. 研究の目的

種々のフルオラスイオン液体を調製し、その物性を明らかにする。これを有機合成反応の溶媒として、また有機薄膜太陽電池の発電層形成に利用可能か、応用の範囲と限界を明らかにする。

(1) ピロリジニウム系の四級アンモニウム系カチオン部分へのパーフルオロアルキル基の導入を行い、フルオラス性を持つイオン液体の調製法を明らかにする。平面的なイミダゾリウムを避けピロリジニウムカチオンを選択して対称性を低下させ、低融点かを目指す。一方、アルキル基としてパーフルオロアルキル基を2つ導入してビスパーフルオロアルキルピロリジニウムカチオンを合成し、フルオラス性の向上を計る。

(2) 本研究で合成する新規フルオラスイオン液体を用いた有機薄膜太陽電池用のデバイス合成法と構造の制御を可能にするイオン液体を明らかにする。

(3) ピロリジンの窒素上へフルオラスシリル基の導入、およびピロリジンの2位、3位へ導入したピロリジニウムカチオン部を持つイオン液体の合成を行う。また、イミダゾールやピリジンの窒素上および2位、3位の炭素上へフルオラスシリル基を導入したカチオン部を持つイオン液体の合成を行い、イオン液体性、フルオラス性等の物性とその利用法を明らかにする。

(4) 上項で合成したフルオラスイオン液体を有機合成反応の溶媒として用い、新しい反応場の形成や精製法を簡略化する方法を明らかにする。一般的なフルオラスケミストリーへの適用はもちろん、本研究者らが合成法を

見出したフルオラスなアシルシランを用いて、複雑な有機化合物のクリーンな合成法を開発する。

## 3. 研究の方法

(1) N-パーフルオロアルキルピロリジニウム系イオン液体の合成

ピロリジンを出発原料とし、ヨウ化パーフルオロアルキル、ハロゲン化アルキルを順次置換反応させ、対応するアンモニウム塩へと変換する。これをLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、KPF<sub>6</sub>等で処理してイオン交換し、ピロリジニウム塩のライブラリを構築する。得られた化合物群の物性を測定し、イオン液体としての機能をもつか確認するとともに、フルオラス性を見積もる。一方、フルオラス性の向上のために、同一のパーフルオロアルキル基を2つ置換したピロリジニウム塩を合成し、これをイオン交換した化合物群についても、フルオラスイオン液体として機能するか物性を確認する。

(2) 有機薄膜太陽電池の発電デバイスのモルフォロジー制御

パーフルオロアルキル基をもつポリチオフェンとフラレン誘導体の混合物を、フルオラスイオン液体に溶解させ、真空蒸着により有機薄膜太陽電池の発電層を合成する。得られた発電層の表面構造を走査型電子顕微鏡で確認するとともに、これを用いて作成した太陽電池の開放電圧、短絡電流密度、フィルファクタを測定し、エネルギー変換効率を明らかにして、発電層のモルフォロジー制御の評価とそのフィードバックによる改善を検討する。

(3) パーフルオロアルキルシリル基をカチオン部を持つイオン液体の合成

フルオラス性の向上を目指し、パーフルオロアルキルシリル基として、パーフルオロアルキルジメチルシリル基(RfMe<sub>2</sub>Si)、ジパーフルオロアルキルメチルシリル基(Rf<sub>2</sub>MeSi)、トリパーフルオロアルキルシリル基(Rf<sub>3</sub>Si)を用い、パーフルオロアルキル基の数を順次増やす。得られたフルオラスシリル基を持つイオン液体を、有機薄膜太陽電池の発電層形成に用いて、薄膜のモルフォロジー制御を検討する。

(4) フルオラスイオン液体のグリーンケミストリーへの応用

有機合成化学への応用として、フルオラス触媒やフルオラストグを利用した有機反応への利用を検討し、グリーンケミストリーへの適用の範囲と限界を調査する。一方、有用な合成中間体として、パーフルオロアルキルシリル基を有するアシルシランを用いた有機合成反応にもフルオラスイオン液体を用い、クリーンな分子変換を実践する。

(5) パーフルオロアルキル基をカチオン部を持つイオン液体の合成

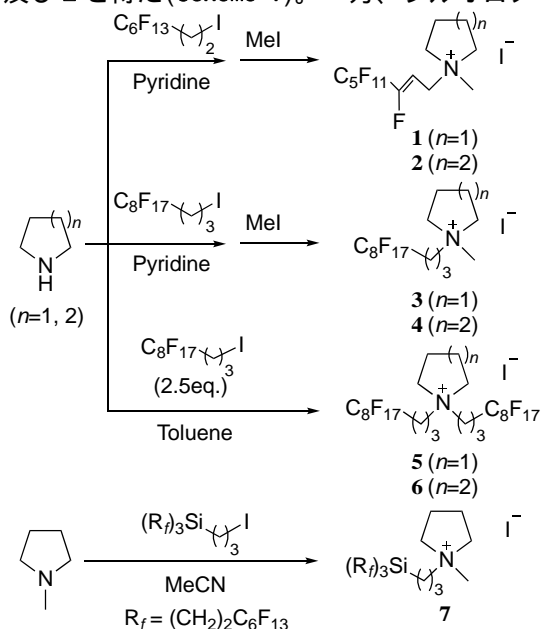
ピロリジンの窒素上以外に2位や3位の炭素上にパーフルオロアルキル基やパーフル

オロアルキルシリル基を導入したフルオラスイオン液体の合成を試みる。ピロリジニウム塩の合成が困難な場合には、汎用的に知られているイミダゾールやピリジンのイオン液体合成を検討し、それぞれの2位や3位の炭素上にパーフルオロアルキル基やパーフルオロアルキルシリル基を導入したフルオラスイオン液体を創製する。ここで得られるフルオラスイオン液体に対しても、有機薄膜太陽電池の発電層形成における薄膜のモルフロジー制御や、有機合成反応のクリーン化への適用を検討し、その範囲と限界を調査する。

#### 4. 研究成果

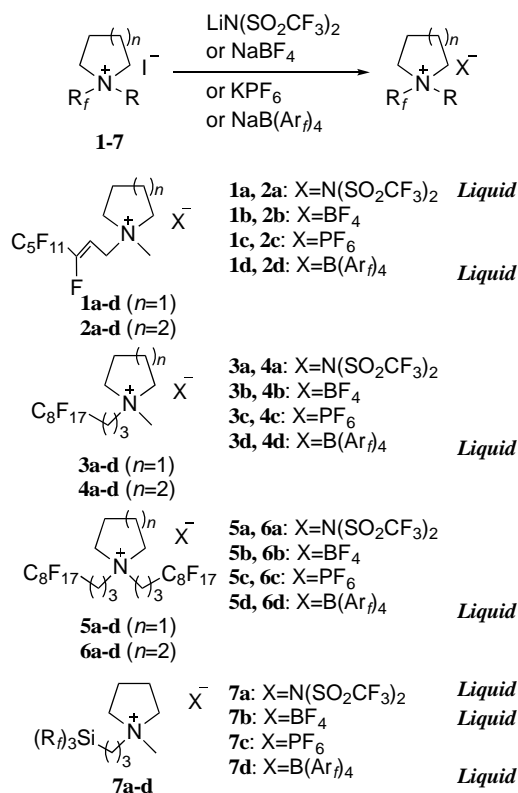
##### (1) ピロリジニウム、ピペリジニウム系フルオラスイオン液体の合成

ピロリジン ( $n=1$ ) またはピペリジン ( $n=2$ ) にピリジン溶液中、トリデカフルオロヨドオクタンを反応させた場合、フッ化水素の脱離により、オレフィン部を有するパーフルオロアルケニル基が導入された。続くヨドメタンとの反応により対応するアンモニウム塩 **1** 及び **2** を得た (Scheme 1)。一方、フルオロア



Scheme 1. Synthesis of ammonium salts.

ルキル基とヨウ素の間にメチレン基が3つ存在するヘプタデカフルオロヨドウンデカンを用いたところ、脱離反応は進行せずパーフルオロアルキル基の導入に成功した。続くメチル基導入によって対応するアンモニウム塩 **3** 及び **4** を得た。また、過剰量のヘプタデカフルオロヨドウンデカンをトルエン溶液中で反応させると、パーフルオロアルキル基を2つ有する塩 **5** 及び **6** が得られた。ケイ素原子上に3つのパーフルオロアルキル基を有するヨードシリルアルカンと1-メチルピロリジンの反応をアセトニトリル中で行い、対応する塩 **7** を得た。得られた塩 **1-7** に対してアニオン交換を行うとそれぞれ対応する塩 (a-d) が得られた (Scheme 2)。ビストリフルロメタンスルホニルアミドアニオ

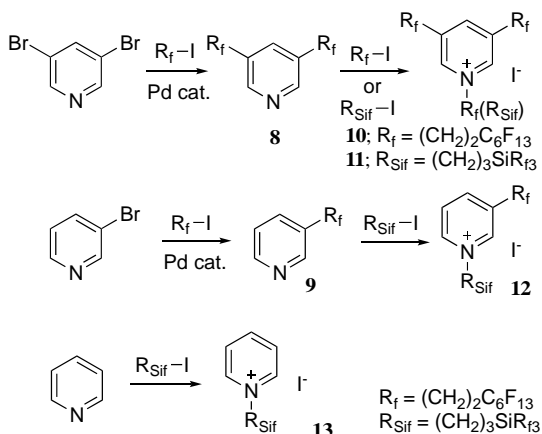


Scheme 2. Anion exchange of iodide salts.

ンをもつ塩 **1a**, **2a**、テトラキスパーフルオロアルキルシリルフェニルボレートアニオンをもつ塩 **1-6d**、および、ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を3つ有するピロリジニウム塩 **7a**, **7b**, **7d** は常温常圧で液体であった。得られたイオン液体のフルオラス性を評価し、カチオン部に1つ、アニオン部に4つのパーフルオロアルキル基をもつ **1d**, **3d**、カチオン部に2つのパーフルオロアルキル基を有する **5d** および、ケイ素原子上に3つのパーフルオロアルキル基を有するピロリジニウム塩 **7a-d** が高いフルオラス性を示すことを明らかにした。

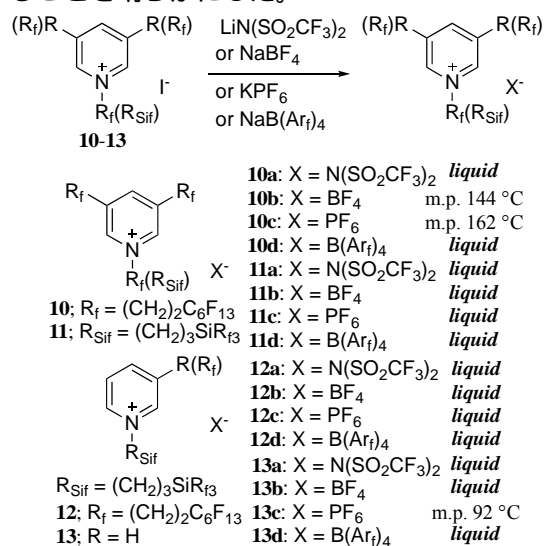
##### (2) ピロリジニウム系フルオラスイオン液体の合成

3,5-ジブromoピリジンを出発原料とし、パーフルオロアルキル基を導入して目的のピリジン誘導体 **8** を合成した (Scheme 3)。 **8** にパーフルオロアルキルヨードを反応させ



Scheme 3. Synthesis of pyridinium salts.

ると、N 原子上にパーフルオロアルキル基をもつピリジニウム塩 **10** が得られた。また、ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を3つ有するシリルアルキルヨード ( $R_{SiF}-I$ ) を **8** に反応させると、カチオン部にパーフルオロアルキル基を5つもつ塩 **11** が得られた。一方、3-プロモピリジンを出発物質としてパーフルオロアルキルヨードを反応させ、パーフルオロアルキル基を3位に導入したピリジン誘導体 **9** を合成した。得られた **9** およびピリジンにシリルアルキルヨードを反応させ、カチオン部にパーフルオロアルキル基をそれぞれ4つまたは3つもつピリジニウム塩 **12**, **13** を合成した。得られた塩 **10-13** のアニオン交換を行い、テトラキスパーフルオロアルキルシリルフェニルボレートアニオン ( $B(Ar_f)_4$ ) をもつ塩 **10d**、ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を3つもつ  $R_{SiF}$  基を有するピリジニウム塩 **11-13** は **13c** を除いて常温常圧で液体であった (Scheme 4)。得られたイオン液体のフルオラス性を評価し、アニオン部にもパーフルオロアルキル基を有する **10d**、およびケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を3つもつ  $R_{SiF}$  基を有するイオン液体 **11-13** は全て高いフルオラス性を有することを明らかにした。



Scheme 4. Anion exchange of **10-13**.

(3) 以上に述べたように本研究では、常温常圧で液性を示し、フルオラス溶媒に高い溶解性をもつフルオラスイオン液体の合成に成功した。これまでにイオン液体のアニオン部にフッ素原子を数多く導入して、フルオラス性を持たせる試みが国内外で報告されているが、カチオン部分には、イミダゾリウムカチオンを用いた研究例が圧倒的に多い。また、パーフルオロアルキル基導入についてイミダゾリウムカチオンやピリジニウムカチオンを用いた報告が幾らか存在するが、融点が高く常温常圧で固体であったり、フルオラス性を示さない場合が多く、本研究の成果は実用的なフルオラスイオン液体の合成法としてインパクトが大きい。今後、本研究で得られた知見を基に、分子骨格や官能基を精密に

分子設計することにより、用途に応じた多様なフルオラス性を有するイオン液体の合成について展開する予定である。なお、申請に対し配当に減額があったため、当初の目的通りに大量にフルオラスイオン液体を生産することが出来ず、これを用いた応用実験 (有機薄膜太陽電池の発電層合成や新しい反応場の創製) に進めなかった。一方、得られたイオン液体は目的の物性を十分に示しており、グリーンケミストリーの実用化においてブレイクスルーに成り得る。

#### <引用文献>

- 本田光典, 千木昌人, 平成 19-20 年度科学研究費補助金研究成果報告書, 基盤研究(C).  
 Takeyama, Y.; Maruyama, S.; Matsumoto, Y. *The Surface Science Society of Japan*, **2013**, *34*, 198-203.  
 Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortacsu, O. *The Journal of Supercritical Fluids*, **2007**, *43*, 150-180.  
 Gladysz, J. A.; Curran, D. P. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 3823-3825.

#### 5. 主な発表論文等

##### [雑誌論文] (計4件)

- Kadidae, L. O.; Usami, A.; Honda, M. Palladium(II) Acetate as Catalyst in Transvinylation Reactions of Hydroxycinnamic Acid and Its Derivatives, *Asian Journal of Chemistry*, **2018**, *30*, 589-593, 査読有.  
 Honda, M.; Taniguchi, Y.; Hayashi, T.; Kunimoto, K.-K.; Segi, M.; Yamaguchi, T., Synthesis and Utility of 3-Silylthiophenes Having Perfluoroalkyl Groups, *Tetrahedron Letters*, **2017**, *58*, 4554-4558, 査読有.  
 Honda, M.; Iwamoto, T.; Ohnogi, T.; Kunimoto, K.-K.; Segi, Synthesis of Fluorous Pyrrolidinium and Piperidinium Ionic Liquids, *Tetrahedron Letters*, **2017**, *58*, 3191-3193, 査読有.  
 Honda, M.; Takatera, T.; Ui, R.; Kunimoto, K.-K.; Segi, Stereoselective Synthesis of Allyl Ethers Using  $\gamma$ -Unsaturated Acylsilanes, *Tetrahedron Letters*, **2017**, *58*, 864-869, 査読有.

##### [学会発表] (計7件)

- 山口孝浩, 本田光典, Electrochemical characterization of both p- and n-dopable poly3-silylperfluoroalkylthiophene, 電気化学会北陸支部秋季大会, 2017.

山口孝浩, 本田光典, 定電位電解重合によるポリ(3-トリエチルシリル)チオフェンの n ドープ繰り返しによる安定性, 電気化学会北陸支部秋季大会, 2017.

山口孝浩, 本田光典, pn 両ドープ可能な 3-シリルペルフルオロアルキルチオフェン電解重合膜の重合構造, 電気化学会第 84 回大会, 2017.

本田光典, フルオラスなイオン液体の合成, 第 46 回複素環化学討論会, 2016.

本田光典, パーフルオロアルキル基を有する 3-シリルチオフェン類の合成とその利用

, 第 46 回複素環化学討論会, 2016.

山口孝浩, 本田光典, 電解重合によるペルフルオロアルキルチオフェンの高分子量化とその電気化学応答評価, 電気化学会北陸支部秋季大会, 2016.

Mitsunori Honda, Ko-Ki Kunitomo, Synthesis of Novel Ionic Liquids Possessing Perfluoroalkyl Groups, 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), 2015.

山口孝浩, 本田光典, 電解重合より得られるペルフルオロアルキル鎖を持つチオフェンポリマーの p-, n-両ドープ繰り返し応答の劣化に対する対イオンの影響, 第 46 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015.

〔その他〕

ホームページ等

<https://kanazawa-u.repo.nii.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

本田 光典 (HONDA, Mitsunori)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号: 6 0 2 4 2 5 3 3

### (2) 研究分担者

国本 浩喜 (KUNIMOTO, Ko-ki)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号: 1 0 2 4 2 5 3 8

### (3) 研究分担者

山口 孝浩 (YAMAGUCHI, Takahiro)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号: 9 0 2 7 2 9 4 7

### (4) 連携研究者

須田 光広 (SUDA, Mitsuhiro)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号: 1 0 3 7 7 4 0 0