

令和 3 年 4 月 28 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05198

研究課題名(和文)パーフルオロアルキル基の特性を利用する新規ハイブリッド化合物の合成

研究課題名(英文) Synthesis of Nobel Hybrid Compounds Using Characteristics of Perfluoroalkyl Group

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) 3,300,000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。本研究ではパーフルオロアルキル基を組み込んだアンモニウム塩をベースにして、環境負荷の低減を可能にする種々の新規ハイブリッド材料の創製を検討した。ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基をもつシリル基をタグとして調製し、これを2つ導入して合成したピロリジニウム、イミダゾリウム塩類は、高いフルオラス性をもつイオン液体として利用できること明らかにした。また、フルオラスなイオン液体の炭素骨格やアニオン部をチューニングして界面活性剤の性質を付与し、新規ハイブリッド型界面活性剤へ応用を検討した。

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。従来、カチオン側の構造のみの調整で高フルオラス性を発現するイオン液体は合成例がなく、グリーンケミストリーに貢献する新規機能性媒体としての可能性を示した。また、側鎖長やアニオン部を調整した結果、界面活性剤として高い機能をもつ材料の合成に成功し、通常の界面活性剤では得られない低い表面張力の実現を可能にした。

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 in anions and/or cations has received growing attention since they will be an alternative to perfluoroalkane based fluorous biphasic systems.

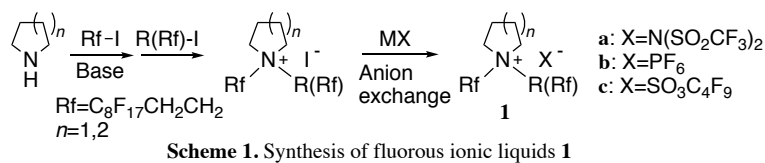
Here, the synthesis of a novel class of fluorous ionic liquids was investigated. The pyrrolidinium and imidazolium ionic liquids possessing two tri(perfluoroalkyl)silyl group have a high fluorophilicity regardless of their structures. Then hybrid type surfactants possessing appropriate length of perfluoroalkyl group and common alkyl group on nitrogen atom of pyrrolidinium salt was prepared by fully using new knowledge about fluorous ionic liquids synthesis.

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 界面活性剤

1. 研究開始当初の背景

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は、環境負荷の低減を可能にする溶媒としてフルオラス溶媒¹やイオン液体²が有用であることが知られている。申請者はこれまでに、これら二つの機能を併せもつフルオラス性を有するイオン液体の創製に成功している(Scheme 1)³。すなわち、ピロリジン($n=1$)またはピペリジン($n=2$)にパーフルオロアルキル基



を1~2つ導入したピロリジニウム、ピペリジニウム塩を合成し、これらをアニオン交換することにより種々のフルオラス性をもつイオン液体 **1** を新規に合成した。一方、パーフルオロアルキル基を導入したボレートアニオン部として用いると、フルオラス性が格段に高いイオン液体 **1d** が得られることを明らかにしている(Figure 1)。しかし、これまでに申請者が合成したフルオラスイオン液体は骨格や官能基(R, Rf)の種類が僅かであり、グリーン媒体として真価を発揮させるには、フルオラス性・イオン液体性の機能改善と新機能発現の余地が大いに残されている。

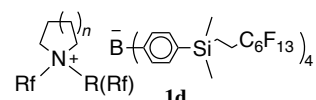
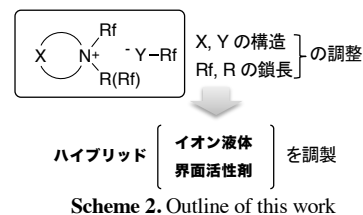


Figure 1. Chemical structure of 1d

2. 研究の目的

本研究の目的は、パーフルオロアルキル基を組み込んだアンモニウム塩をベースにして、環境負荷の低減を可能にする種々の新規ハイブリッド材料を合成することにある。これまでにパーフルオロアルキル基を分子骨格に直接導入したアンモニウム塩の合成例は数例知られているが、アンモニウム塩に直接パーフルオロアルキル基を導入するには、その数が限られるためフルオラス性を示さなかったり、分子骨格が不適切なため融点が高い場合が多い。本研究課題では上述の研究結果で得た知見を基に、分子骨格や官能基を精密に分子設計することにより、(1) 用途に応じた多様なフルオラス性を有するイオン液体、(2) 特異な溶液物性を示す界面活性剤等、様々な機能をもった付加価値の高い新規ハイブリッド(フルオラス部と炭化水素部を併せもつ)材料を創製し(Scheme 2)、グリーンケミストリーへの実用性を問うこととした。



3. 研究の方法

(1) イオン液体のフルオラス性を向上させるためには、単純にパーフルオロアルキル基の導入数を増加させればよいと考えられるが、分子量の増加に伴い融点が増加し、イオン対が液体でなくなる恐れがある。このジレンマを解決するにはパーフルオロアルキル基の導入位置を制御し、分子の対称性を崩して融点を低下させる等の分子設計が必須である。本研究では、ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基をもつシリル基を調製し、これをカチオン部またはアニオン部に導入することにより、分子内に多数のパーフルオロアルキル基をもつイオン液体を合成する(Figure 2)。カチオン部としてピロリジニウム、ピペリジニウム、およびイミダゾリウムを、アニオン部にはアリールボレートを用い、両イオン部へのパーフルオロアルキル基の数を調整したシリル基の導入法を明らかにする。また、イオン液体は、カチオン部分の構造が非対称な場合に融点や粘度が低くなることが知られている。合成した塩類の融点が高い場合には、シリル基のカチオン部への導入位置を変更して対称性を低下させ常温で液体のものを得る。

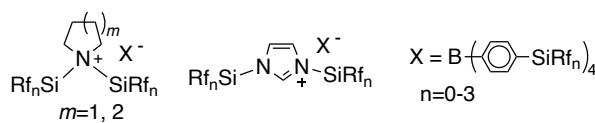


Figure 2. Examples of fluorinated ionic liquids having silyl groups

(2) 疎水基としてパーフルオロアルキル鎖と炭化水素鎖を分子中にそれぞれもった界面活性剤は、ハイブリッド型界面活性剤とよばれており、表面張力が低く、粘性が高い等の特異な物性を示す有用な機能性有機材料である。しかし、ハイブリッド型界面活性剤は、パーフルオロアルキルスルホン酸やカルボン酸を代表とする単純な構造の分子しか知られておらず、ピロリジニウム等のアンモニウム塩の合成例はない。本研究では、我々が合成するパーフルオロアルキル基を導入したピロリジニウム、ピペリジニウム系イオン液体を単に溶媒として用いるのみならず、ハイブリッド型界面活性剤としての機能を付与する。(1)項で合成するアンモニウム塩は、そもそも高フルオラス性をもつイオン液体の合成を目指して作る化合物であり、そのままでは水溶性が低い。そこでパーフルオロアルキル鎖や炭素鎖を減炭して鎖長を短くし疎水性を抑制する。ま

た、アニオン部を臭化物または塩化物イオンへ変換して水溶性の向上を調整する必要がある(**Figure 3**)。これらの方法により、パーフルオロアルキル基と長鎖アルキル基、または2つのパーフルオロアルキル基をもつ二鎖型のハイブリッド型界面活性剤を合成し、通常の界面活性剤では得られない低い表面張力や高い気泡性を実現する。

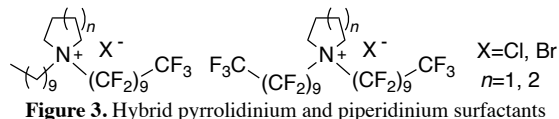
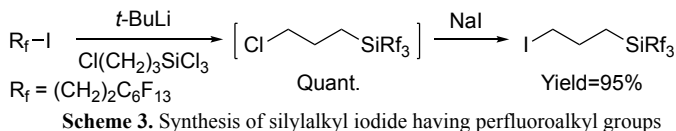


Figure 3. Hybrid pyrrolidinium and piperidinium surfactants

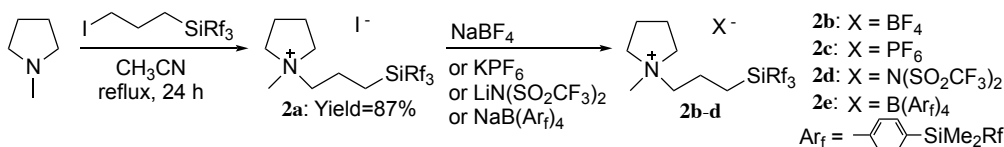
4. 研究成果

トリデカフルオロヨードオクタンを *t*-ブチルリチウム存在下でトリクロロ(3-クロロプロピル)シランと反応させ、引き続きヨウ化ナトリウムで処理してケイ素原子上にパーフルオロアルキル基(R_f)を3つ有するシリル基を持つシリルプロピルヨードを合成し、これをフルオラストグとして用いた(**Scheme 3**)。



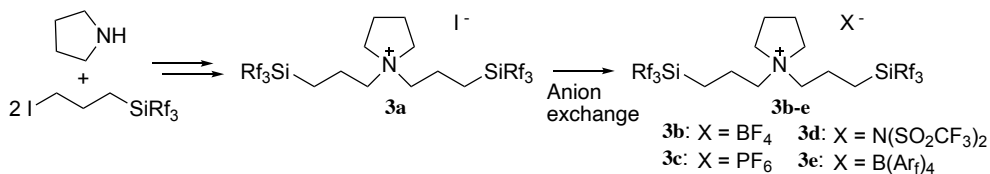
Scheme 3. Synthesis of silylalkyl iodide having perfluoroalkyl groups

1-メチルピロリジンのアセトニトリル溶液にシリルプロピルヨードを加え還流下24時間反応させると窒素原子上にフルオラストグが導入されたピロリジニウム塩 **2a** が高収率で生成した(**Scheme 4**)。得られた **2a** に対して、ナトリウムテトラフルオロボレート、カリウムヘキサフルオロホスフェート、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、ナトリウム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を用いてアニオン交換を行うとそれぞれ対応する塩(**2b-e**)が良好な収率で生成した。ヨード **2a** は蠟状の固体であったが、アニオン交換で生じた **2b-e** は、**2c** を除いて常温常圧で液体であった。



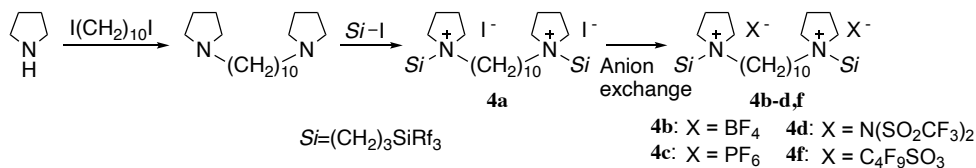
Scheme 4. Synthesis of pyrrolidinium salts **2** having a fluoros tag

フッ素原子の含有率向上による高フルオラス化を目的とし、窒素原子上に2つのフルオラストグをもつピロリジニウム系イオン液体の合成を検討した。ピロリジンのトルエン溶液に水酸化ナトリウム存在下シリルプロピルヨードを加え90°Cで30時間反応させたところ、フルオラストグが窒素原子上に2つ導入されたピロリジニウム塩 **3a** が生成した(**Scheme 5**)。得られた **3a** に対してアニオン交換を行い、対応する塩(**3b-e**)が良好な収率で生成した。



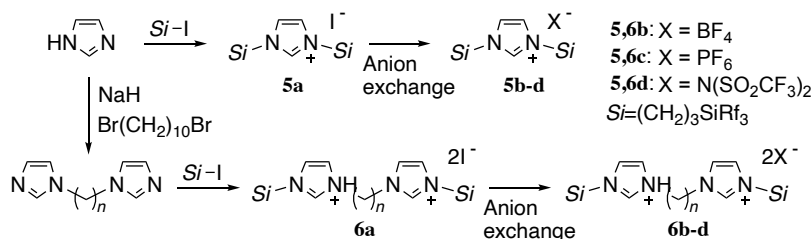
Scheme 5. Synthesis of pyrrolidinium salts **3** having two fluoros tags

さらに、ピロリジンにジブロモドデカンを反応させ、2つのピロリジン環をドデシレン鎖で連結し、これにフルオラストグを導入して R_f 基を多数有するジカチオン型のビスピロリジニウム塩 **4a** を合成した(**Scheme 6**)。引き続きアニオン交換反応により、対応する種々の塩(**4b-d, f**)を得た。これらの塩は、カチオン部およびアニオン部の種類にかかわらずいずれも常温常圧で液体であった。一般にアンモニウム塩の融点は、アニオンとカチオンそれぞれのサイズに依存しており、両イオン間のクーロン相互作用が弱まると低融点を示すことが知られている。従って、本研究で合成したカチオン部に嵩高いシリル基を有する塩は対イオンの種類によらず殆どが常温常圧で液体となったと考えられる。また、分配係数測定によって得られたピロリジニウム塩のフルオラス性を見積もったところ、いずれも **2** に比べて高いフルオラス性を示した。



Scheme 6. Synthesis of bispyrrolidinium salts **4** having two fluoros tags

一方、イミダゾールへのフルオラストグ導入では、2つの窒素原子上にタグを有するイミダゾリウム塩 **5a** を得た(**Scheme 7**)。また、イミダゾールにジブロモドデカンを反応させ、2つのイミダゾール環をドデシレン鎖で連結し、これにフルオラストグを導入して R_f 基を多数有するジカチオン型イミダゾリウム塩 **6a** を合成した。得られた塩 **5a, 6a** に対しリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、ナトリウムテトラフルオロボレート、カリウムヘキサフルオロホス

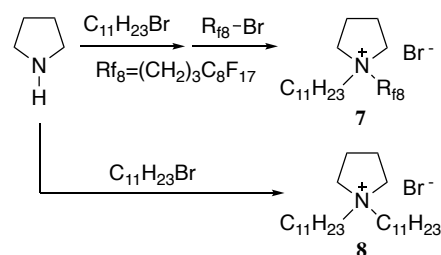


Scheme 7. Synthesis of imidazolium salts **5** and **6** having two fluororous tags

フェートを用いてメタセシス反応を行い、それぞれ対応する塩(**b-d**)を得た。得られた塩は、いずれも常温常圧で液体であり、高いフルオラス性を示した。以上に述べたように、ここまでの研究で、高いフルオラス性と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。カチオン側のみでの調整で高いフルオラス性を発現するイオン液体の合成はこれまでに例がなく、新規材料として、また、合成化学的にも大変意義深い。

次に、合成したフルオラスなイオン液体の炭素骨格やアニオン部をチューニングして界面活性剤の性質を付与し、新規ハイブリッド型界面活性剤へ応用することも検討した。ピロリジンにウンデシルブロミドおよびヘプタデカフルオロヨードを順次反応させ、対応するピロリジニウム塩 **7** を中程度の収率で得た(**Scheme 8**)。対照物質としてウンデシル基を窒素原子上に 2 つ有するピロリジニウム塩 **8** を合成し物性評価を行ったところ、パーフルオロアルキル基をもつ塩 **7** は **8** に比べ臨界ミセル濃度(CMC)が約 4 分の 1 の値を示し、パーフルオロアルキル基の導入によりミセル形成能が大きく向上することが明らかとなった(**Table 1**)。

以上のように、多様なカチオン部をもつフルオラスなイオン液体のライブラリー構築は実現に近づきつつあるものの、今後の実用化のためには大量合成が必要である。一方、フルオラスなイオン液体の側鎖長やアニオン部を調整した結果、界面活性剤として高い機能をもつハイブリッド材料の合成に成功した。機能性が向上することは予想の範疇であり、界面活性剤への応用は端緒についたばかりである。更なる機能化を目指した検討が必要で、通常の界面活性剤では得られない低い表面張力や高い気泡性を実現するために臨界ミセル濃度のみならず、今後ミセルの対イオン解離度、ミセルサイズを計測し、界面活性の評価とそのフィードバックによる分子構造の改善が、今後の展望となる。



Scheme 8. Synthesis of hybrid surfactants

Table 1. Property of surfactants **7** and **8**

Product	m.p. (°C)	CMC ^{a)} (mM)
7	212-214	0.086
8	165-168	0.32

a) Pyrene fluorescence probe method.
I₁/I₃ = 1.88 in H₂O at 25 °C

<引用文献>

1) Gladysz, J. A. et al. *Tetrahedron* **2002**, 58, 3823–3825. 2) Keskin, S. et al. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 43, 150–180. 3) Honda, M. et al. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 3191–3193.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mitsunori Honda, Ryu Nakajima, Ko-Ki Kunimoto, and Masahito Segi	4. 巻 101
2. 論文標題 Synthesis of Novel Fluorous Imidazolium Ionic Liquids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 104-115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3987/COM-19-S(F)17	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Honda Mitsunori, Ashizawa Kohei, Kunimoto Ko-Ki, Segi Masahito	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis of novel fluorous pyridinium ionic liquids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heteroatom Chemistry	6. 最初と最後の頁 e21464 ~ e21464
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/hc.21464	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Asakawa Tsuyoshi, Arai Nao, Fujii Akina, Takahashi Katsunori, Takakuwa Kazuki, Honda Mitsunori, Ohta Akio, Asakawa Hitoshi	4. 巻 67
2. 論文標題 Aggregation Behavior and Thiol-Thioester Exchange for Cationic Surfactants with Propylthioacetate Side Chain	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Oleo Science	6. 最初と最後の頁 969 ~ 976
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5650/jos.ess18032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔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 三枝千紘, 高桑和樹, 本田光典
2. 発表標題 新規ハイブリッド材料の開発を指向したフルオラスアンモニウム塩の合成
3. 学会等名 2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒川侑摩, 山口孝浩, 宮島亮介, 本田光典, 中野正浩, 高橋光信
2. 発表標題 パーフルオロアルキル基を有するチオフェントリマーの電解重合とその pn ドープ特性評価
3. 学会等名 2019年 電気化学北陸支部秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryosuke Miyajima, Tomohiro Hayashi, Takahiro Yamaguchi, Masahito Segi, Mitsunori Honda
2. 発表標題 Synthesis and Utility of 3-Silylthiophenes Having Perfluoroalkyl Groups
3. 学会等名 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中島龍, 芦澤昂平, 本田光典
2. 発表標題 フルオラスな新規イミダゾリウム系イオン液体の合成
3. 学会等名 平成30年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斉藤一駿, 川端健, 宮島亮介, 山口孝浩, 本田光典, 高橋光信
2. 発表標題 シリルペルフルオロアルキル基を有するチオフェンダイマーの電解重合とその電気化学特性
3. 学会等名 電気化学会東海支部・北陸支部合同シンポジウム
4. 発表年 2018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 多段階パルス電解重合法によるp,n-両ドーブ可能なポリシロロジチオフェンの高集積化
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武井 希, 霜田航平, 本田光典
2. 発表標題 高度にフッ素化されたピロリジニウム系イオン液体の合成
3. 学会等名 2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020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
--

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)	

6. 研究組織（つづき）

	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
連携研究者	須田 光広 (Suda Mitsuhiro) (10377400)	金沢大学・物質化学系・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