

自己評価報告書

平成23年 4月14日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20350071

研究課題名（和文）フッ化物塩イオン液体およびそのポリマー誘導体を用いる環境調和型選択的電解フッ素化

研究課題名（英文）Environmentally Friendly Selective Electrochemical Fluorination Using Fluoride Salt Ionic Liquids and Their Polymer Derivatives

研究代表者

淵上 壽雄 (FUCHIGAMI TOSHIO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：10016701

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：グリーンケミストリー

1. 研究計画の概要

有機電解合成は、酸化剤や還元剤を必要としない環境調和型の有機合成プロセスと言える。しかしながら、電解液にイオン電導性を付与するために支持電解質が必須であり、電解後、支持電解質は廃棄物問題を引き起こす要因ともなっていた。一方、イオンのみから成り、難燃性かつ良好な導電性を有し、しかもリサイクル可能なイオン液体は究極の非水系電解液とみなすことができる。

本研究はこのような背景に基づき、支持塩が回収再利用可能な新規電解フッ素化システムの構築や HF 系イオン液体を反応溶媒兼支持電解質とする完全無溶媒系新規電解フッ素化など先端フッ素系医薬品やフッ素系有機材料創製に必要な環境調和型選択的電解フッ素化プロセスを開発することを主な目的とした。

2. 研究の進捗状況

(1) ポリマー塩基のポリ HF 塩を支持電解質とする新規選択的電解フッ素化システムの開発：市販のポリビニルピリジンのポリ HF 塩 (HF 含量 40%) を用い有機硫黄化合物の電解フッ素化を試みたところ、フッ素化は低収率ながら進行することが分かった。ポリビニルピリジンそのものはろ過により容易に分離可能であったが、含有 HF が一部電解液に溶出してしまい、繰り返し利用はできなかった。

(2) HF 塩イオン液体中での無溶媒系フッ素化：HF 塩イオン液体中に少量のポリエチレングリコール (PEG) を添加することにより電解フッ素化の効率が劇的に向上することを見出し、この添加効果の発現機構を解

明した。さらに、この添加効果が電解フッ素化に広汎に応用できることが分かった。

(3) HF 塩イオン液体中での間接電解フッ素化：分子内にイオン液体構造を有するヨードベンゼン誘導体を開発するとともに、これをメデイエーターとする HF 塩イオン液体中での間接電解フッ素化に成功した。本電解系によりメデイエーターはイオン液体相に固定されることから、メデイエーターを繰り返し電解フッ素化に再利用できることが分かった。

(4) ポリマー担持ヨードベンゼンをメデイエーターとする HF 塩イオン液体中での間接電解フッ素化：ポリスチレンにヨードベンゼンを担持させた新たなメデイエーターを開発した。このメデイエーターはイオン液体に不溶のため塩化物イオンを第 2 のメデイエーターとして系中に存在させて、ダブルメデイエーター系とすることによりポリ HF 塩イオン液体中で、様々な化合物の脱硫フッ素化を達成した。電解終了後に電解液をを濾過するだけでメデイエーターが回収でき、電解フッ素化に再利用できることも示した。

(5) 超音波照射下での HF 塩イオン液体中での無溶媒系電解フッ素化：イオン液体は分子性液体に比べ粘性が高いため電解反応では基質の電極表面への輸送が遅くなり、これが反応律足となることが多い。ポリ HF 塩イオン液体中で物質移動が超音波照射により顕著に促進されることを CV 測定により明らかにするとともに超音波照射が電解フッ素化の選択性と効率を飛躍的に向上させることが分かった。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

理由：計画のうち、「ポリマー塩基のポリHF塩を支持電解質とする新規選択的電解フッ素化システムの開発」はポリマー塩基に塩として含有されていたポリHF塩が有機電解溶媒中かなり溶解してしまい、回収再利用できないことが判明し、計画の一部が未完成で終わったが、これ以外の計画は全て所期の目的を達成できたことから上記自己評価を決定した。

4. 今後の研究の推進方策

イオン液体中で作動するタスク型イオン液体メディエーターはこれまで殆ど知られていないことから、今後さらに分子設計を通して、新規メディエーターを開発し、これを用いた環境調和型電解フッ素化システムの構築を行うとともに4年間の研究の集大成として国際学術雑誌に総合論文のような形で世界に研究成果を発信する予定である。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計37件)

① T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, Recyclable Polymer-Supported Iodobenzene-Mediated Electrocatalytic Fluorination in Ionic Liquid, *Organic Letters*, 12, 644-646 (2010), 査読有

② T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, Use of Task-specific Ionic Liquid for Selective Electrocatalytic Fluorination, *Organic Letters*, 12, 644-646 (2010), 査読有

③ T. Sunaga, M. Atobe, S. Inagi, T. Fuchigami, Highly Selective Electrochemical Fluorination of Organosulfur Compounds in Et₃N·3HF Ionic Liquid Under Ultrasonication, *Chemical Communications*, 956-958 (2009), 査読有

④ T. Sawamura, S. Inagi, T. Fuchigami, Anodic Fluorination and Fluorodesulfurization in Ionic Liquid Hydrogen Fluoride Salts with Polyether Additives, *Journal of The Electrochemical Society*, 156, E26-E28 (2009), 査読有

⑤ S. Inagi, T. Sawamura, T. Fuchigami, Effects of Additives on Anodic Fluorination in Ionic Liquid Hydrogen Fluoride Salts, *Electrochemistry Communications*, 10, 1158-1160 (2008), 査読有

[学会発表] (計107件)

① T. Sawamura, S. Inagi, T. Fuchigami,

Selective Electrochemical Fluorination Using Recyclable Hypervalent Iodoarene Derivative in Ionic Liquid, Pacificchem 2010, December 18, 2010, Honolulu, USA

② T. Fuchigami, T. Sawamura, S. Hayashi, S. Inagi, H Direct and Indirect Anodic Fluorination of organic Molecules and Conducting Polymers in Ionic Liquids, 61st Annual Meeting of ISE, September 28, 2010, Nice, France

③ T. Fuchigami, Highly Selective Fluorination of Organic Molecules and Macromolecules in Ionic Liquids, International Symposium on Green Sustainable Chemistry in Tottori, November 14, 2009, Tottori, Japan

④ T. Sawamura, S. Inagi, T. Fuchigami, Mediator Use of Task-specific Ionic Liquid for Selective Electrochemical Fluorination, 216th ECS Meeting, October 4, 2009, Vienna, Austria

⑤ T. Fuchigami, Organic Electrode Processes toward Green Sustainable Chemistry, 6th Asian Conference on Electrochemistry in Taipei, May 11-14, 2008, Taipei, Taiwan

[図書] (計3件)

① T. Fuchigami, S. Inagi, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, 2nd Edition, H. Ohno (ed.). John Wiley & Sons (2011) in press.

② 浏上壽雄、稲木信介、三共出版、フッ素化学入門2010ー基礎と応用の最前線(日本学術振興会・フッ素化学第155委員会編)(2010)、pp192-204

③ 浏上壽雄、稲木信介、技術情報協会、太陽電池に用いられるフィルム、樹脂の高機能化とその応用(2010)、pp392-397

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

①

名称：導電性高分子化合物の電気化学的改質法

発明者：浏上壽雄、稲木信介、林正太郎

権利者：東京工業大学

種類：特許権

番号：2008-230160

出願年月日：2008年9月8日

国内外の別：国内

○取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ

<http://www.echem.titech.ac.jp/~fuchi/index.html>