

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月30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

研究成果の概要（和文）： イオン液体は不揮発性、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ことから究極の非水系電解液とみなすことができる。従って、イオン液体を電解溶媒兼支持電解質として用いれば環境調和型の有機電解合成が可能になるはずである。そこで、本研究では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フッ化水素塩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プロセスの開発を行い、所期の目的をほぼ達成した。

研究成果の概要（英文）： Ionic liquids are ideal non-aqueous electrolytic solution since they are nonvolatile, inflammable, highly conductive, and recyclable. Therefore, if ionic liquids are used as both solvent and supporting electrolyte, environmentally friendly organic electrosynthesis would be possible. In this work, a supporting electrolyte recyclable anodic fluorination system was attempted, and a solvent free anodic fluorination process was successfully developed using HF salt ionic liquids as a fluorine source and solvent.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2011年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

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：イオン液体・選択的電解フッ素化・脱硫フッ素化・キサントゲン酸エステル・間接電解・リサイクル・ジフッ素化・メデイエーター

1. 研究開始当初の背景

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

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。イオン液体中での有機合成や電気化学的デバイスの創製に関する研究は盛んに行われていた

が、有機電解合成に関する研究例は以外に少なかった。一方、フッ化物塩イオン液体を支持塩兼フッ素源とする有機溶媒中での直接的電解フッ素化やメデイエーターを用いた電極触媒の電解フッ素化に関する研究が盛んに行われてきたが、電解終了後に支持フッ化物塩イオン液体やメデイエーターは廃棄され、回収再利用されることはなかった。

2. 研究の目的

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。

3. 研究の方法

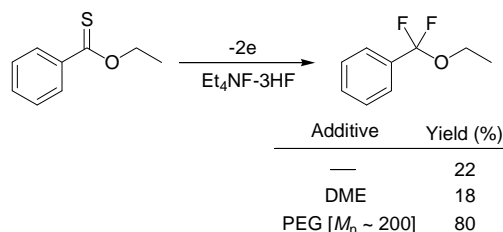
ポリマー塩基のポリ HF 塩を支持電解質とする新規選択的電解フッ素化システムの開発では有機溶媒を用いて電解を行ったが、それ以外の研究では、有機溶媒を用いずに種々のポリ HF 塩イオン液体を溶媒として用い、電解反応および電気化学的測定を行った。電解槽は一室型のものを使用し、主として白金陽陰極により定電流電解を行った。なお、HF 含量の少ないイオン液体の場合には硝子製電解槽を、HF 含量の多いイオン液体の場合にはテフロン製電解槽を用いた。また、超音波発振装置を用い、外部から超音波を照射しながら電解およびサイクリックボルタムメトリー測定を行った。フッ素化体の収率は ^{19}F NMR を用いて、モノフルオロベンゼンを内部基準として算出した。

4. 研究成果

(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%) を用いアセトニトリル中で有機硫黄化合物の電解フッ素化を試みたところ、フッ素化が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。そこで、溶媒をジクロロメタンなどの極性の低いものに変えて反応を試みたが、収率は僅かに向上したものの 10% 程度と低かった。また、HF の溶媒中への溶出は一部抑制はできたものの再利用に耐えうる回収はできなかった。

(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 (式 1)。



式 1

さらに、分子内にエーテル酸素を 2 つ有する 4 級アンモニウムイオン液体を HF 塩イオン液体中に添加するとフッ素化の収率が大幅に向上することも見出した。これらは、いずれも HF 塩イオン液体のカチオン部位にエーテル酸素が強く配位し、フッ化物イオンの求核性が向上したためと思われる。

(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 (Med 1) (図 1) 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 (図 2)。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。

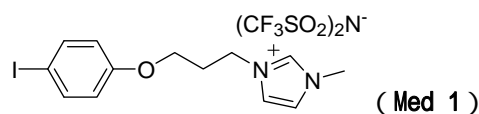


図 1. 分子内にイオン液体構造を有するヨードベンゼン誘導体メデイエーター

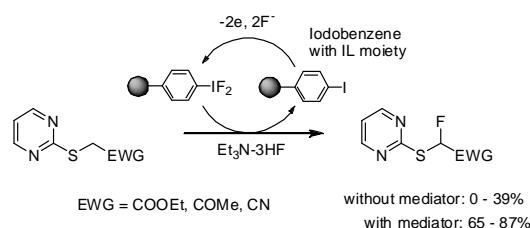


図 2. Med1 を用いる間接的電解フッ素化

(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(PSIB)(図3)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(図4)。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10回も再利用できることも示した。

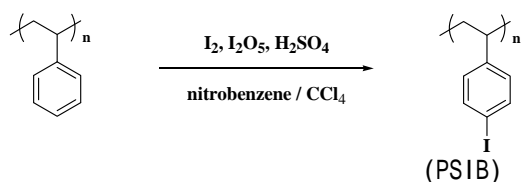


図3 . ポリマー担持ヨードベンゼンメデイエーター(PSIB)

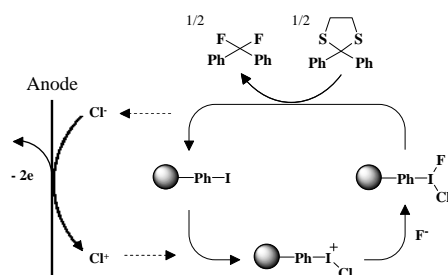


図4 . PSIBと塩化物イオンをメデイエーターとするジチオアセタール類の電解脱硫フッ素化

(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。例えば、図5に示すように酸化され易いEt₃N-3HFイオン液体を含むアセトニトリル溶液中では化合物Bの電解ジフッ素化は困難であり、まずモノフッ素化体を単離し、さらなる電解フッ素化によりジフッ素化体を得ていたが、溶媒を使用せず、Et₃N-3HFイオン液体中で超音波を照射しながら、Bを電解酸化すると一段階でしかも65%という好収率でジフッ素化体が見出された。

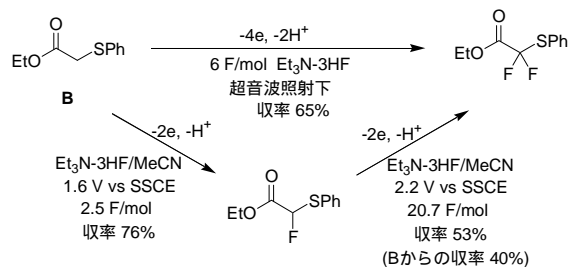
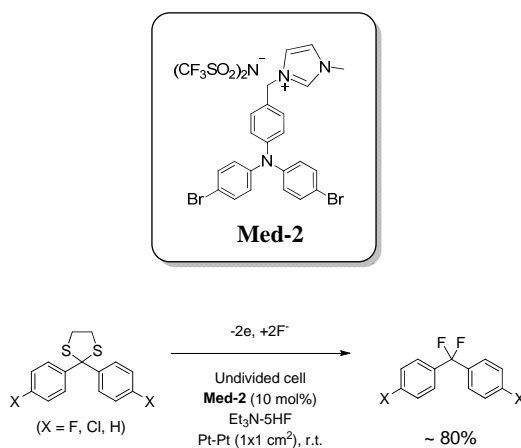


図5 . 超音波照射下でのHF塩イオン液体中での一フェニルチオ酢酸エステルの無溶媒系電解フッ素化

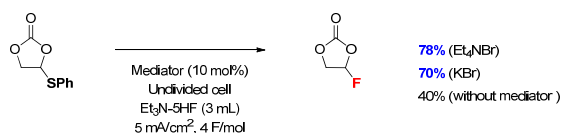
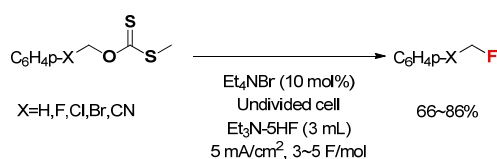
(6) 回収再利用可能なトリアリールアミンメデイエーターを用いるイオン液体中での電極触媒的電解フッ素化：トリアリールアミンメデイエーターは電解酸化のメデイエーターとして知られているが、回収再利用された例はこれまでに皆無であった。そこで、これを回収再利用可能にすべく、トリアリールアミンのフェニル基上にイミダゾリニウム塩や4級アンモニウム塩などのイオン液体部位を有するものを合成した。ついで、これらの化合物の電解酸化的脱硫反応に対する電極触媒能をCV測定により確認した。ついで、これらをメデイエーターとして用いたポリHF塩イオン液体中でジチオアセタール類の電解脱硫フッ素化を達成した(式2)。電解終了後、生成したフッ素化体はヘキサン有機溶媒で抽出でき、メデイエーターを含むイオン液体が繰り返し電解フッ素化に再利用できることを例示した



式2

(7) ハロゲンメデイエーターによるイオン液体中での電解フッ素化：無溶媒系ポリHF塩イオン液体中でハロゲン化物イオンをメデイエーターとする電解フッ素化について検討した。様々なジチオアセタール類を

基質とし、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンをメデイエーターに用いた電解脱硫フッ素化について電気化学的測定やマクロ電解により検討した。その結果、臭化物イオンがメデイエーターとして最適であることが分かった。臭化物イオンイオンメデイエーターを用い、鎖状および環状ジジオセター類の電解酸化を行ったところHF塩イオン液体のHF含量の多いイオン液体中でジフッ素化体が高収率で生成することを見出した。さらに、本メデイエーター系を利用することにより、キサントゲン酸エステル類からのモノフルオロ化体合成(式3)やフェニルチオ基を有するエチレンカーボネートからの脱硫フッ素化(式4)にも成功した。



(8) 本研究の集大成として国際学術雑誌に総合論文として世界に研究成果発信: インパクトファクターの高い国際学術雑誌である Chemical Communications に Feature Article (招待論文) に本基盤研究の成果をまとめて発表した。

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)

〔雑誌論文〕(計43件)

T. Sawamura, K. Takahashi, S. Inagi, T. Fuchigami, Electrochemical Fluorination Using Alkali Metal Fluorides, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 4414-4416 (2012), 査読有

T. Fuchigami, S. Inagi, Selective Electrochemical Fluorination of Organic Molecules and Macromolecules in Ionic Liquids, *Chemical Communications*, 47, 10211-10223 (2011), 査読有

T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, Recyclable Polymer-

Supported Iodobenzene-Mediated Electro-catalytic Fluorination in Ionic Liquid, *Organic Letters*, 12, 644-646 (2010), 査読有

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

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

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

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117件)

T. Sawamura, S. Inagi, T. Fuchigami, Highly Selective Electrochemical Fluorination of Organic Molecules Using Alkali-Metal Fluorides, 10th International Symposium on Organic Reactions (ISOR 10), November 23, 2011, Yokohama, Japan

T. Sawamura, S. Inagi, T. Fuchigami, Selective Electrochemical Fluorination Using Recyclable Hypervalent Iodoarene Derivative in Ionic Liquid, *Pacificchem 2010*, December 18, 2010, Honolulu, USA

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

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

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

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5件)

T. Fuchigami, S. Inagi, Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, 2nd Edition, H. Ohno (ed.). John Wiley & Sons (2011), pp101-127

瀧上壽雄、稲木信介、三共出版、フッ素化学入門2010 - 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

瀧上壽雄、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)

名称: 導電性高分子化合物の電気化学的改質法

発明者: 瀧上壽雄、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>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀧上 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