

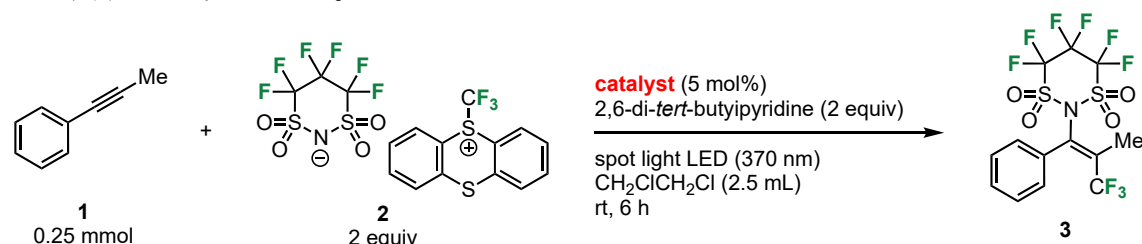
研究成果報告書

研 究 題 目		フッ素置換スルホンアミド型アニオンの有機合成への利用	実 施 年 度
			2023-2024 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院創成科学研究科工学系学域応用化学分野	
	氏 名	川本 拓治	印
1. 研究の目的・背景			
研究の目的			
人類の生活が豊かになるにつれて、廃棄物の量は増加の一途をたどっている。廃棄物から有用成分を抽出・再利用することは持続可能な社会構築のために不可欠な技術である。しかし、製品の根本的な構成が変化し、再利用の用途が失われる場合、廃棄物は再び不要物として扱われる恐れがある。 本研究では、今後需要の増加が見込まれる一方で、将来的に置き換えが予想されるリチウムイオン二次電池中のアミド系電解質に着目する。これを有機化学的手法、特に申請者が得意とするラジカル分子リフォーム技術により変換し、多様な有用分子へと転換することを目的とする。			
背景			
フッ素を含むスルホンアミド型アニオンは、極めて高い安定性を有するため、これまで有機合成においては「反応性に乏しいアニオン」として、反応試薬としての利用はほとんど検討されてこなかった。一方で、これらのアニオンはイオン液体の構成要素として注目されており、電気二重層キャパシタやハイブリッド自動車への応用が進んでいる。 現在、リチウムイオン二次電池には主に LiPF_6 が電解質として用いられているが、電気自動車の普及に伴い、熱安定性に優れるアミド型アニオンを含むフッ素系電解質への移行が加速すると見込まれている。また、次世代の高エネルギー密度デバイスとして注目されている硫黄正極を用いたアルカリ金属-硫黄二次電池においても、アミド型含フッ素イオン液体の利用が検討されている。 さらに、将来的には全固体電池への移行が進むことが予測される。これらの変化により、大量のフッ素系電解質が廃棄される可能性があり、それらを高付加価値化する「ケミカル・アップグレード・リサイクル」の実現は喫緊の課題である。 アミド型フッ素系電解質として代表的なものに、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミドやペルフルオロ環状スルホンアミドアニオンなどがある。これらは有機合成上は不活性とされてきたが、近年、申請者らはこれらアニオンをアルキンへ付加させる新規反応を報告した。この反応は、アルキンのプロトン化によって生成されるビニルカチオンの形成が鍵過程である。 参考となる先行研究として、2015 年に Koike および Akita らは、イリジウム光触媒を用いたアルキンのトリフルオロメチルトリフラート化反応を報告している。この反応では、スルホニウム塩から一電子還元によって生成された CF_3 ラジカルがアルキンに付加し、ビニルラジカルが生成される。続いて、このラジカルが一電子酸化されてビニルカチオンとなり、最終的にトリフラートアニオンが捕捉されて生成物が得られる。 すなわち、本反応はビニルカチオンを鍵中間体とする反応である。この点に着目し、トリフラートアニオンの代わりに、環状スルホニルアミドアニオンを捕捉させることで、安定かつ不活性とされてきたアニオンの新たな反応性を引き出せるのではないかと考えた。人類の生活が豊かになればなるほど、廃棄物は増える。廃棄物から有用成分を抽出・再利用することは不可欠な技術である。しかし、製品の根本が変更され再利用先がなくなれば、再び廃棄物となりうる。需要増大が期待できるものの、いずれ置き換えが進むと予想されるリチウムイオン二次電池のアミド系電解質を有機化学の力で変換し、それを申請者が得意とするラジカル分子リフォーム技術により様々な有用分子へと変換することを目的としている。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

1-フェニル-1-プロピレンに対し、トリフルオロメチル化試薬 **2a**（2.0 当量）、 $\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{bpy})\text{PF}_6$ （5 mol%）、塩基として 2,6-di-*tert*-ブチルピリジン（2.0 当量）を加え、1,2-ジクロロエタン中、スポットライト照射下、室温で 6 時間反応を行った。その結果、目的生成物 **3a** が NMR 収率 60% で得られた。配位子が異なる他の Ir 触媒： $[\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ を使用した場合も同等の収率が得られた。

同様の条件下で、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 触媒および有機光触媒（ベンゾフェノン）を用いた検討も実施したが、いずれも中程度の収率に留まった。なお、触媒を添加しない条件においても、**3a** は 39% の収率で得られた。これは、 $\text{TTCF}_3^+ \cdot \text{OTf}^-$ の光励起によりラジカルが生成することに起因すると考えられる。



触媒非添加条件下での反応が可能であることから、光源および反応時間を中心に最適化を進めた。スポットライトに代わり、高出力 LED 光源（Kessil light）を用いたところ、収率の向上が見られた。過去の時間依存性検討より、反応時間が長くなると **3a** の収率が低下する傾向が確認されていたため、反応時間を 1 時間に短縮した条件で再検討した。その結果、**3a** は 60% の収率で得られた。この条件において単離を試みたが、フッ素 NMR において -62.53 ppm に観測される副生成物の除去が困難であった。副生成物の発生源と考えられる **2a** の当量を変化させたところ、1.2 当量とした場合に -62.53 ppm のピーク強度は 9% まで低下したが、**3a** の収率も減少した。このため、**2a** を 1.2 当量としたまま収率向上を目的に Ir 触媒を再添加したところ、若干の収率改善が見られた。さらに、光源を Kessil light（456 nm）とした場合に、**3a** の収率は 71% まで向上した。加えて、**1a** の当量および溶媒量についても検討を行った。最終的に、**1a** を 1.5 当量、溶媒量を 2.5 mL、光源波長を 456 nm とした条件において、**3a** の収率が最も高く、同時に -62.53 ppm の副生成物は 2% まで抑制された。

成果の一部は複素環化学討論会および日本化学会年会で発表した。また、基質適用範囲の検討を実施しており、後日論文誌にて発表する予定であり、達成度は 9 割を超えている。

また、電子還元戦略における手法では想定していたものとは、異なる機構で生成物が得られた。しかし、学術的かつ産業的に非常に興味深い結果であり、特許の出願・論文投稿を急ぎたい。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備備品費	計画	30 万円	実績	30 万円
消耗品費	計画	80 万円	実績	120 万円
資料費	計画	14 万円	実績	0 万円
旅費	計画	26 万円	実績	0 万円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究により、トリフルオロメチル化試薬 **2a** を用いたラジカル付加反応において、光照射のみで高収率が得られる条件を見出し、Ir 触媒非存在下でも選択的な反応進行が可能であることを示した。光源・当量・反応時間の最適化により、副生成物の抑制と目的物の高収率化を両立できることも確認された。

今後の展開としては、まず医薬・農薬・電子材料の分子設計に向けた、高機能性フッ素化分子の創製が挙げられる。特に、トリフルオロメチル基導入法として本手法を拡張することで、 π 共役系を持つ光・電子材料への応用が期待される。また、フッ素系スルホンアミドアニオン（例：TFSI）を含む廃電解質を化学的にリフォームする技術として、資源循環型プロセスへの応用も有望である。

さらに、短時間かつ強光下で進行する本反応は、連続フロー型光反応プロセスへの展開にも適しており、省エネルギーかつ高効率な合成手法として、プロセス化学やスケールアップにも応用可能である。今後は、ラジカルおよびカチオン中間体の機構解析や理論的反応設計を通じて、より汎用性の高い反応系の構築が期待される。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

久行舞、上村明男、川本拓治

光レドックス触媒を用いたアルキンに対するトリフルオロメチル-ペルフルオロ環状スルホンアミド化反応の開発

第 53 回複素環化学討論会、3P1-14、KDDI 維新ホール（山口）、2024 年 10 月

大徳将司、久行 舞、川本拓治

アルキンのトリフルオロメチル-ペルフルオロ環状スルホンアミド化反応

日本化学会第 105 春季年会(2025)、[F]2403-1am-09、関西大学、2025 年 3 月