

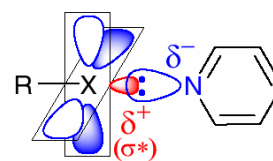
### 3C05 ハロゲン結合部位を有するイミダゾリウム塩の結晶構造解析と熱物性評価

(千葉大院融合)

○向井知大, 西川恵子

【序】イミダゾリウム、ピリジニウムのような有機カチオンと特定の対アニオンを組み合わせることで、室温で液体状態を示す「イオン液体」が得られる。イオン液体は不揮発性、不燃性、高いイオン伝導率などの多くの優れた性質を示すため、イオニクスデバイスやグリーンな反応・抽出溶媒などへの応用が期待されている<sup>1</sup>。また、様々な官能基の化学修飾が可能な有機イオンから構成されているため、物性値のチューニングや、新しい機能の付与が可能である。

我々は、イオン液体への機能性導入の一環として、ハロゲン結合に着目した。ハロゲン結合とは、炭素-ハロゲン結合の反結合性軌道 $\sigma^*$ (電子受容性 $\delta^+$ )とヘテロ分子の対電子(電子供与性 $\delta^-$ )との相互作用である(Fig. 1)。ハロゲン結合は水素結合と同程度の結合エネルギーを有し、水素結合よりも直線性の高い相互作用であることが知られている<sup>2</sup>。強いハロゲン結合の形成には、ハロゲン原子上の電子密度を下げるのが重要であるため、電気陰性度の高いフッ素原子を修飾



X = Cl, Br, I

Fig. 1 ハロゲン結合の模式図

したペルフルオロアルキルイオダイドや 2,3,4,5,6-ペントフルオロイodobenzenが電子受容体として広く用いられている。代表的なイオン液体の構成イオンであるイミダゾリウムカチオンは環上に正電荷が非局在化している。そのため、イミダゾリウム環上のハロゲン置換は、強い電子受容性部位の導入につながると期待できる。本研究では、ハロゲン結合性イオン液体の創製を目的として、種々の 1-アルキル-3-メチル-4,5-ジブromoイミダゾリウム塩(Chart 1)を合成した。1-ブチル-3-メチル-4,5-ジブromoイミダゾリウムブロマイドの単結晶 X 線構造解析を行い、相互作用部位を確認した。また、熱重量・示差熱測定(TG-DTA)を行い、融点と熱分解温度を評価した。

【実験】種々の 1-アルキル-3-メチル-4,5-ジブromoイミダゾリウム塩(**a-n-X**)は 1-メチル-4,5-ジブromoイミダゾールをアルキルハライドで四級化することで得た。PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>へのアニオン交換は、それぞれのアルカリ金属塩を用いて水中で行った。<sup>1</sup>H NMR 測定と元素分析を行い構造確認した。TG-DTA を昇温速度 10 °Cmin<sup>-1</sup>で行い、融点、熱分解温度を評価した。

**a-4-Br** の単結晶 X 線構造解析は-100 °C で行った。

【結果と考察】**a-4-Br** の ORTEP 図を Fig. 2 に示す。原子間距離からカチオンとアニオンの相互作用部位について検討した。その結果、イミダゾリウム環 2 位(C3, C11)の水素原子とアニオンが近接しており、多くのイミダゾリウム塩で観測される水素結合が確認できた。さらに、環 4, 5 位の臭素原子(Br1~4)もアニオンと近接しており、ハロゲン結合を形成することがわかった。ハロゲン結合角は水素結合角よりも 180°に近い値を示した。たとえば、C1-Br1...Br5(アニオン)は 172.99°、C3-H3...Br5(アニオン)は 166.27°であり、臭素原子と

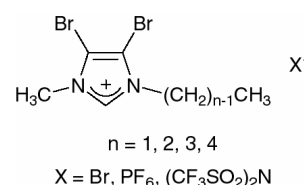


Chart 1 1-アルキル-3-メチル-4,5-ジブromoイミダゾリウム塩(**a-n-X**)

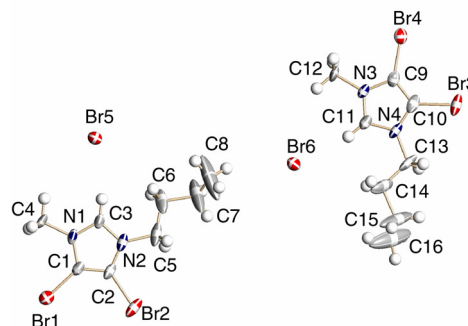


Fig. 2 **a-4-Br** の ORTEP 図

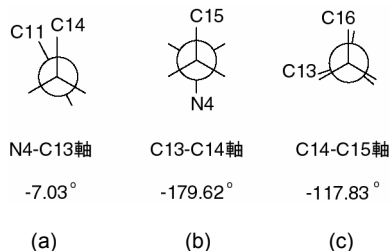


Fig. 3 **a-4-Br** のブチル基(C13, C14, C15, C16)のニューマン投影図

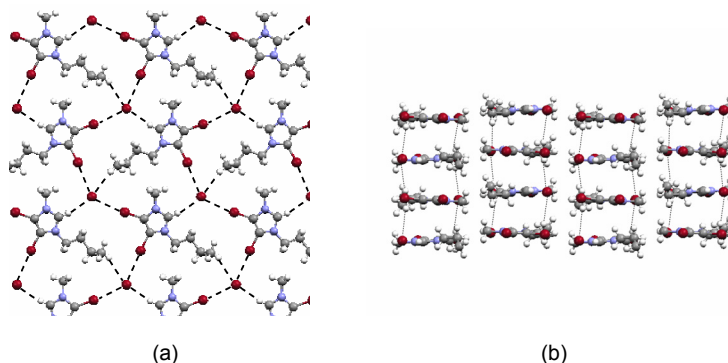


Fig. 4 **a-4-Br** の結晶相における水素、ハロゲン結合ネットワーク構造(bc 面)(a)とレイヤー構造(ac 面)(b)

臭素アニオンのハロゲン結合も直線性の高い相互作用であることが明らかになった。一方、ブチル基は特徴的なコンフォメーションを形成し、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムブロマイド<sup>3</sup>と大きく異なる結晶構造を形成した。ブチル基末端以外の炭素原子はイミダゾリウム環とほぼ同一平面内に配置していることがわかった[Fig. 3(a), (b)]。さらに、C13-C14-C15-C16のねじれ角は $-117.83^\circ$ であり、エクリップス配座であった[Fig. 3(c)]。このエネルギー的に不利なコンフォメーションの形成は、ハロゲン結合と水素結合によって強固で規則性の高いネットワーク構造[Fig. 4(a)]とこれが積層したレイヤー構造[Fig. 4(b)]が形成され、その隙間にブチル基が充填されたためであると考えられる。

TG-DTAの結果、**a-4-Br**は融解することなく $191^\circ\text{C}$ で熱分解(10%の重量損失温度)した。これは、ハロゲン結合が十分に強い結合エネルギーで相互作用していることを示唆している。一方、アニオン交換した**a-4-PF<sub>6</sub>**は $142^\circ\text{C}$ に融点を示し、**a-4-(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N**は室温で液体として得られた。**a-4-(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N**は熱分解温度を $333^\circ\text{C}$ に示し、高い熱安定性を有していることがわかった。

1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩<sup>4</sup>と**a-4-PF<sub>6</sub>**の融点に及ぼすN-アルキル鎖長依存性をFig. 5に示す。その結果、臭素置換によって $100^\circ\text{C}$ 以上融点が上昇したが、アルキル鎖長依存性は同様の傾向を示した。カチオンに強い相互作用部位を導入した系においても、アルキル基の運動性が低融点の発現に重要であることがわかった。

以上のように、イミダゾリウム環上に導入したハロゲン原子はアニオンと直線性高く相互作用し、特徴的な結晶構造を形成した。これらのイミダゾリウム塩は、ハロゲン結合によって高い融点を示すが、カウンターアニオン種によっては高い熱安定性を有するイオン液体として得られた。

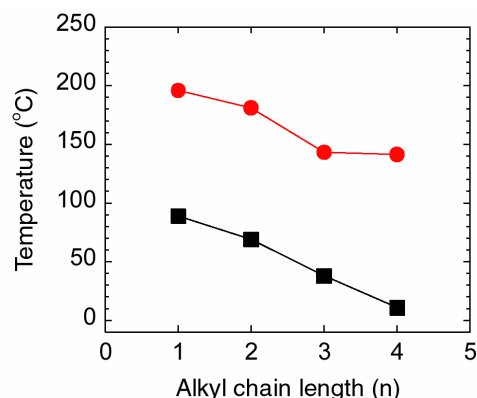


Fig. 5 **a-n-PF<sub>6</sub>** (●)と1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩(■)<sup>4</sup>の融点に及ぼすアルキル鎖長の効果

#### 【参考文献】

1. イオン液体 II -驚異的な進歩と多彩な未来- (監修: 大野弘幸), シーエムシー出版, 2006.
2. A. C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 2686.
3. R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 948.
4. Ionic liquids in synthesis, P. Wasserscheid, T. Welton, Eds; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.