

## 2C04 ハロゲン結合を形成する 1-アルキル-4,5-ジハロ-3-メチルイミダゾリウム塩の 各種物性に及ぼす置換ハロゲン種の効果

(千葉大院融合)

○向井知大, 西川恵子

【序】有機イオン液体への官能基の化学修飾は、物性チューニングや新規機能発現につながるため大きな注目を集めている<sup>1</sup>。我々は、代表的なイオン液体であるイミダゾリウムカチオンと、これに修飾する官能基としてハロゲンに着目した。有機ハロゲンの反結合性軌道とルイス塩基との相互作用はハロゲン結合と呼ばれ、水素結合よりも直線性高い分子間相互作用であることが知られている<sup>2</sup>。ハロゲン結合を形成するイミダゾリウム塩は、秩序性の高いネットワーク構造、高極性イオン液体を得るために有効であると期待できる。これまでに我々は、1-ブチル-4,5-ジブromo-3-メチルイミダゾリウムブロマイドの結晶中で、強固なハロゲン結合、水素結合ネットワークの形成と、これに伴う特徴的なパッキング構造の形成を見出している。しかし、この塩は熱分解まで融解しない結晶であったため、化学構造と物性の相関に関する検討は困難であった。

ハロゲン結合の強さはハロゲン原子上の表面電子密度に依存するため、結合エネルギーは  $I > Br > Cl$  となる。ハロゲン修飾したイミダゾリウム塩の各種物性は、この傾向を強く反映すると期待できる。そこで今回は、4,5 位に導入したハロゲン種が融点に及ぼす効果について検討するために、静電相互作用力の弱いアニオンであるヘキサフルオロリン酸アニオン( $PF_6^-$ )と組み合わせた種々の 4,5-ジハロイミダゾリウム塩 **X-n** (Chart 1) を合成した。また、**Br-4** の結晶構造解析を行い、 $C-Br \cdots PF_6^-$  ハロゲン結合の特徴について検討した。

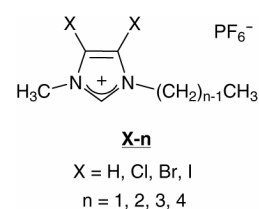


Chart 1 **X-n** の構造

【実験】種々の 1-メチル-4,5-ジハロイミダゾールをアルキルハライドで四級化することで 1-アルキル-4,5-ジハロ-3-メチルイミダゾリウムハライドを得た。アニオン交換は、 $NaPF_6$  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。DSC を昇・降温速度  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  で行い、融点を評価した。**Br-4** の結晶構造解析は  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  で得た X 線回折データを用いた。

【結果と考察】**Br-4** の ORTEP 図を Fig. 1 に示す。原子間距離と van der Waals 半径<sup>3</sup> (vdW) からカチオン-アニオン相互作用部位を検討した。Table 1 に示すように、**Br-4** の結晶中では、 $C-H \cdots F$  水素結合、 $C \cdots F$  クーロン相互作用、 $C-Br \cdots F$  ハロゲン結合が働いていることがわかった。

Table 1 カチオン-アニオン相互作用

Contact	$d_{A \cdots F}$ (Å)	$d / \text{vdW}$	$\angle_{C-A \cdots F}$ (°)	Symmetry code
$C(2)-Br(1) \cdots F(5)$	2.940	0.886	168.40	$x, -1+y, 1+z$
$C(3)-Br(2) \cdots F(4)$	2.917	0.879	165.53	$x, y, 1+z$
$C(1)-H(1) \cdots F(1)$	2.443	0.989	135.77	$x, y, z$
$C(1)-H(1) \cdots F(2)$	2.456	0.994	157.22	$x, y, z$
$C(4)-H(4C) \cdots F(5)$	2.562	0.960	141.41	$1-x, 1-y, 1-z$
$C(5)-H(5A) \cdots F(3)$	2.457	0.920	137.04	$-x, 2-y, 1-z$
$C(2) \cdots F(4)$	3.063	0.945	-	$1-x, 1-y, 1-z$

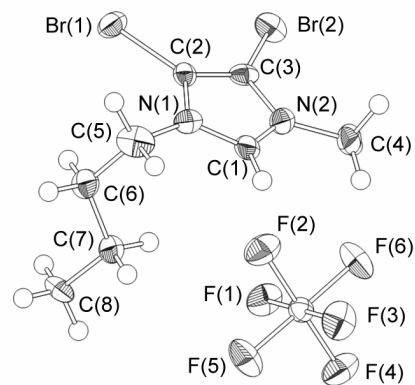


Fig. 1 **Br-4** の ORTEP 図

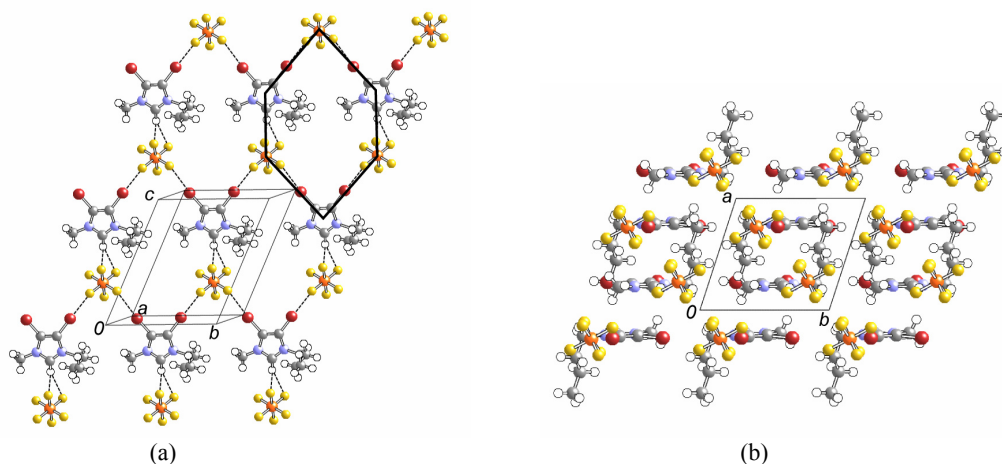


Fig. 2 **Br-4**のパッキング構造。(a)  $bc$ 面と平行なシート状構造( $x=0 \sim 1/2$ )とその面内のハニカム様構造(太線)  
(b) アルキル鎖の入れ子構造による層状構造の形成 ( $x=-1/2 \sim 3/2$ )

特に、2つのハロゲン結合は、いずれも大きな近接と高い直線性を示した。PF<sub>6</sub><sup>-</sup>は、イミダゾリウム環2位の水素原子よりも4,5位の臭素原子と強く相互作用することが示唆された。

**Br-4**は既報の **H-4**<sup>4</sup>と同様に三斜晶系、空間群  $P\bar{1}$  で結晶化したが、ハロゲン結合の直線性を反映した特徴的なパッキング構造を形成した。Fig. 2に示すように、イミダゾリウム環平面は結晶格子  $bc$  面に対してほぼ並行であり、アニオンもその面内に配置することでシート状構造を形成した。このシート内の相互作用は2つのハロゲン結合と、2位の水素原子とアニオンの水素結合であった。また、3分子でハニカム様構造を形成するように分子が配列した(Fig. 2(a))。a軸方向に伸びたアルキル鎖は、点対称関係にあるイミダゾリウムカチオンの-a軸方向に伸びたアルキル鎖と入れ子になることで(Fig. 2(b))ハニカム様構造の内側にできる空間を埋め、層状構造を形成した。

DSC測定の結果、**Br-4**は143℃に融点を示した。

**H-4**の融点は11℃であり<sup>5</sup>、イミダゾリウム環4,5位への臭素置換によって、融点は132℃上昇した。また、Fig. 3に示すように、**X-4**の融点は **H-4** < **Cl-4** < **Br-4** < **I-4** であった。これは、置換ハロゲン種の電子受容性と同様の傾向である。**Br-n**の融点に及ぼすN-アルキル鎖長依存性は、**H-n**と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、アルキル基の高い運動性は低融点の発現に有効であった。

以上のように、イミダゾリウム環4,5位に導入したハロゲン原子はPF<sub>6</sub><sup>-</sup>と強く相互作用し、その電子受容性と融点の間には良い相関があった。

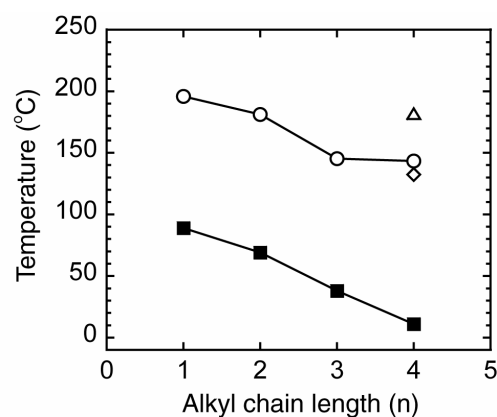


Fig. 3 **H-n**, **Br-n**の融点に及ぼすアルキル鎖長依存性と **X-4**の融点に及ぼす置換ハロゲン種効果  
(■: X = H, ◇: X = Cl, ○: X = Br, △: X = I)

#### 【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. P. Metrangolo, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 386.
3. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441.
4. A. R. Choudhury, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16792.
5. Ionic liquids in synthesis, P. Wasserscheid, T. Welton, Eds; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.