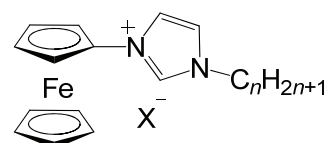


フェロセニルイミダゾールを用いた イオン液体の合成と物性

(神戸大院・理)

○三浦祐嗣、持田智行

【序】イオン液体はカチオン・アニオンのみで構成された低融点 (100 °C未満)の塩で、高極性、高導電性、不揮発性等の特徴がある。中でもアルキルイミダゾリウム塩は代表的なイオン液体として知られている。本研究では、酸化還元活性、光誘起分子内電子移動を示す機能性イオン液体の実現を目的として、フェロセンが導入されたアルキルイミダゾリウム塩 (Fig. 1)を合成した。これらの塩では、かさ高い置換基の導入による熱物性への影響にも興味を持たれる。本発表では、これらの塩の合成と物性について報告する。また、類似物質である 1-アルキル-3-フェロセニルトリアゾリウム塩を合成し、比較を行った。



X = TFSI 塩: $n = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16$

X = PF₆ 塩: $n = 1, 2, 4, 8, 12, 16$

Figure 1. 1-アルキル-3-フェロセニルイミダゾリウム塩

【実験】1-アルキル-3-フェロセニルイミダゾリウム塩 (Fig. 1)は、ヨード- n -アルカンとフェロセニルイミダゾールを反応させ、さらにメタセシス反応を行うことで合成した。これらの塩の示差走査熱分析、粘度、UV-vis スペクトルの測定を行った。さらに Reichardt 色素を用いて溶媒としての極性を評価した。1-アルキル-3-フェロセニルトリアゾリウム塩も同様の反応経路で合成した。数種類の塩および原料のフェロセニルイミダゾールについて、低温で X 線構造解析を行った。

【結果・考察】

1. 合成と性質

目的の塩は、かさ高いフェロセニル基を有しているにもかかわらず、その多くがイオン液体となった。ただし、対応する 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム (Rmim)塩と比較すると、いずれの塩も高融点であった。TFSI 塩 ($n = 1-16$)は融点が 35–50 °Cであり、室温では褐色の過冷却液体であった。また、PF₆ 塩は融点が 67–147 °Cの黄色固体であり、 $n = 1, 2, 16$ 以外の塩は融点が 100 °C以下であった。

Fig. 2に TFSI 塩、PF₆ 塩の融点 (T_m)およびガラス転移温度 (T_g)のアルキル鎖長依存性を示した。TFSI 塩では炭素数の増加に伴い融点が上昇した ($n = 1-4$)。これは Rmim-TFSI 塩とは逆の傾向である。また一般に T_g は融点と同様の傾向を示すが、TFSI 塩の T_g は、融点とは逆に炭素数の増加に伴って低下した。PF₆ 塩の融点は、炭素数の増加に伴って $n = 8$ までは低下し、以降は上昇した。これは Rmim 塩の傾向とほぼ同様である。一方、 T_g は炭素数の増加に伴って低下した。これらの塩の多くは、融解状態から冷却すると、結晶化せずガラス転移のみを示した。

2. 粘度

TFSI 塩の 25 °C における粘度は、 $n = 1, 2, 6, 8$ の順に 3.50、1.27、1.16、1.38 Pa s であった。いずれもニュートン流体であり、アレニウス近似で求めた活性化エネルギーは各々 91.9、77.2、59.1、67.1 kJ mol⁻¹ となった。Rmim 塩と比べて非常に高粘度であり、活性化エネルギーも大きかった。VFT 近似で求めた D 値は炭素数の減少に伴い低下しており、この順に fragility が増大していると考えられる。

3. 極性と UV-vis スペクトル

極性の指標となる E_T^N 値は、TFSI 塩 ($n = 1-8$) では 0.66–0.57 であり、炭素数の増加に伴い減少した。これらの値は、アルコールや一般的なイミダゾール系イオン液体と同程度である。また、ジクロロメタン中で PF₆ 塩 ($n = 1$) の UV-vis スペクトルを測定したところ、328 nm に電荷移動吸収帯が観測された。1-フェロセニル-3-メチルトリアゾリウム塩では、電荷移動吸収帯はより長波長側の 332 nm に観測された。これはカチオン部の電子受容性の増加と対応している。

4. 結晶構造

TFSI 塩 ($n = 4$) の結晶構造を Fig. 3 に示す。結晶内では、アニオンとカチオンが交互に配置していた。アニオンの酸素と、イミダゾリウム環の 4 位の水素、Cp 環の水素との間に水素結合的な相互作用が存在し、ファンデルワールス距離より顕著に短い接触が認められた。

他の塩の多くにおいて、アゾリウム環とアニオンの間に、ファンデルワールス距離より短い接触が存在した。こうした相互作用により、PF₆ 塩 ($n = 1$)、I 塩 ($n = 1$)、およびトリアゾリウム-I 塩 ($n = 4$) ではアゾリウムカチオン部位とアニオンが近接した二次元構造が形成されており、これらがフェロセンどうしからなる中性層によって隔てられた層状構造をなしていた。トリアゾリウム-I 塩 ($n = 1$) ではこうした構造は見られず、アニオンとカチオンが結晶内で交互に配置していた。

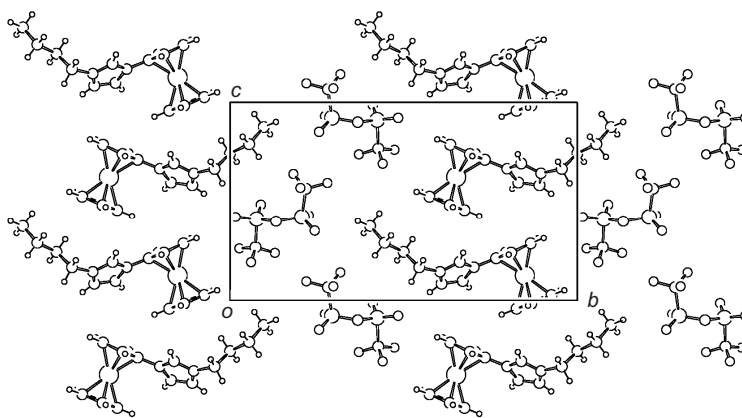


Figure 3. TFSI 塩 ($n = 4$) の a 軸投影図

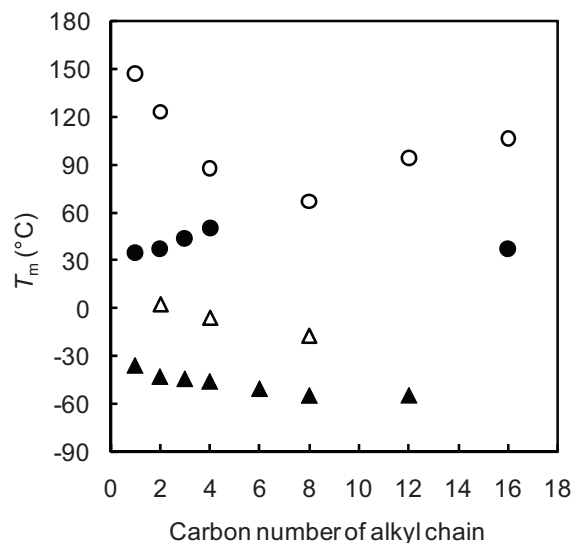


Figure 2. 融点 T_m とガラス転移温度 T_g のアルキル鎖長依存性 [TFSI 塩; T_m (●), T_g (▲)、PF₆ 塩; T_m (○), T_g (△)]