

3P024

アルキル末端に置換基を導入したイミダゾリウム系イオン液体の構造と物性の相関：

置換基効果およびアルキル鎖長依存性

(千葉大院融合) ○松村明子・万代俊彦・西川恵子

【緒言】 1,3-ジアルキルイミダゾリウムは最も典型的なイオン液体構成カチオン種であり、イオン液体の構造と物性の相関について広く研究が行われている。近年、アルキル基の末端に種々の機能基を導入した機能性イオン液体が、触媒や特定のイオンの抽出溶媒などへの応用展開の観点から注目を浴びている¹。しかしながら、アルキル末端置換によるイオン液体の物性変化とイオンの構造の相関性については、報告が少ないこともあり未知な点が多い。イオン液体を様々な用途に応用する上で、構成イオンの構造と基礎物性の相関を明らかにすることは、基礎・応用研究の両面にとって重要である。そこで本研究では、構造は似通っているものの、化学的性質が大きく異なる2種類の官能基をアルキル末端に導入した新規イミダゾリウム系イオン液体を設計し(Chart 1)、末端置換種がイオン液体の物性に及ぼす効果を評価した。また、末端置換基とイミダゾリウム環に挟まれたリンカーアルキル鎖およびイミダゾリウム環3位のアルキル鎖に関して、これらのイオン液体の物性に及ぼす鎖長効果についても詳細に検討した。

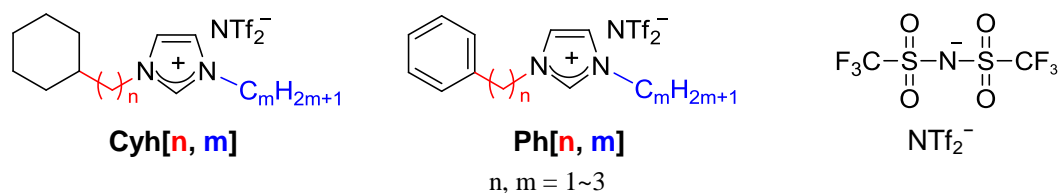


Chart 1. アルキル末端にシクロヘキサン/ベンゼンを導入したイミダゾリウム塩の化学構造。

【実験】 **Cyh[n, m]**および**Ph[n, m]**は既存の報告を参考に^{2,3}、アルキルイミダゾール、シクロヘキサン誘導体およびベンゼン誘導体を出発物質として合成した。試料の構造および純度は、二次元 NMR および元素分析により確認した。これらのイミダゾリウム塩は全て室温で液体状態であり、40 °C で 72h 以上真空加熱乾燥した後、密度および粘度を測定した。縦緩和時間(¹³C-T₁)は 30 °C から 120 °C の温度範囲で、反転回復法により測定した。

【結果と考察】 **Cyh[1, 1]**、**Ph[1, 1]**、および末端置換種であるシクロヘキサン、ベンゼン(Ph) の 25 °C における密度(*d*)、体積充填率(*V_{vdw}*/*V*)、粘度(*η*)を Table 1 に示す。その結果、**Cyh[1, 1]**は**Ph[1, 1]**よりも低密度、高粘度を示すことが明らかになった。これは末端に導入された分子種の物性における

Table 1. **Cyh[1, 1]**、**Ph[1, 1]**、およびシクロヘキサン、ベンゼンの密度、体積充填率、粘度。

	<i>d</i> (g/cm ³)	<i>V_{vdw}</i> / <i>V</i>	<i>η</i> (cP)
Cyh[1, 1]	1.415	0.6292	316.41
Ph[1, 1]	1.489	0.6292	125.00
シクロヘキサン	0.779	0.5667	0.972
ベンゼン	0.879	0.5422	0.652

at 25 °C

差異と同様の傾向であり、アルキル末端を置換したイオン液体の物性は、置換種の性質を直接的に反映することが示唆された。また、シクロヘキサンとベンゼンの *V_{vdw}*/*V* には有意な差が見られ

たが、**Cyh[1, 1]**および**Ph[1, 1]**は同等の値を示した。このことから、これらの末端置換種は、イオン液体の自由体積に対して同様に振る舞うことが示唆された。

次に、**Cyh[n, m]**および**Ph[n, m]**の 25 °C における粘度のアルキル鎖長依存性をそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す。Fig. 2 より **Cyh[n, m]** は伸長箇所に依らず、鎖長 1 から 2 への伸長で粘度が低下し、さらに伸長すると上昇するという V 字型の鎖長依存性を示した。これは、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム塩と同様の傾向であり⁴、リンカー部位が 3 位アルキル鎖と同様の鎖長依存性を示したことは興味深い結果である。一方、**Ph[n, m]** のリンカー部位は、粘度に関して **Cyh[n, m]** とは異なる鎖長依存性を示し (Fig. 3)、鎖長増大に従い粘度が増大した。1,3-ジアルキルイミダゾリウム塩の鎖長増大に伴う粘度変化には、アルキル鎖の運動性やアルキル鎖同士のファンデルワールス相互作用が強く影響することが知られている。そこでリンカーアルキル鎖の運動性を検討するために、**Cyh[n, m]** を構成するそれぞれの炭素について ¹³C-T₁ を評価した。その結果、リンカー部位の ¹³C-T₁ は 3 位アルキル鎖と比較して短く運動性が低いこと、そしてリンカーアルキル鎖を伸長してもリンカー部位の運動性は上昇しないことが明らかになった。リンカー部位に鎖長依存性が確認できなかった一方で、末端置換したシクロヘキサン環の ¹³C-T₁ はリンカー鎖長 1 から 2 への伸長で大きく変化し、運動性が上昇した。このことから、**Cyh[n, m]** の粘度においてリンカー鎖長依存性が 3 位アルキル鎖と同様の傾向を示したのは、リンカー部位の運動性ではなく、末端に導入されたシクロヘキサン環の運動性が多大な寄与を及ぼすことが示唆された。

またシクロヘキサン環は柔軟な環状炭化水素であるが、ベンゼン環(Ph)は剛直な環構造を有しており、末端置換基の運動性の相違が鎖長依存性の違いに関与しているものと考えられる。

【まとめ】 化学的性質の異なる 2 種類の官能基をアルキル末端に導入した種々のイオン液体について、諸物性に及ぼす置換基効果を検討した結果、密度および粘度は置換種自身の性質を強く反映することが明らかになった。また、**Cyh[n, m]** と **Ph[n, m]** は粘度に対して異なる鎖長依存性を示し、これは置換種の運動性の差異が影響しているということが示唆された。

【参考文献】 1) S. Lee, *Chem. Commun.*, **2006**, 1049. 2) S. V. Dzyuba, *et al.*, *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 161. 3) M. P. Stracke, *et al.*, *Energy&Fuels*, **2007**, 21, 1695. 4) P. Bonhôte, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.

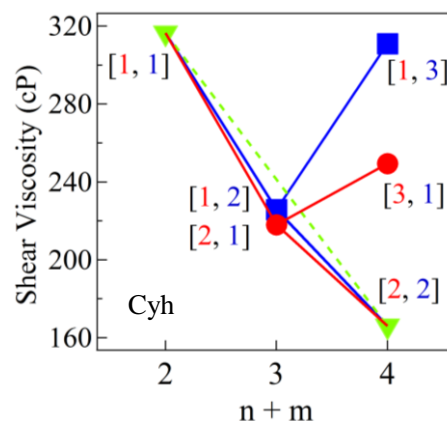


Fig. 2. **Cyh[n, m]** の粘度のアルキル鎖長依存性. ● : n > m, ■ : m > n, ▼ : n = m

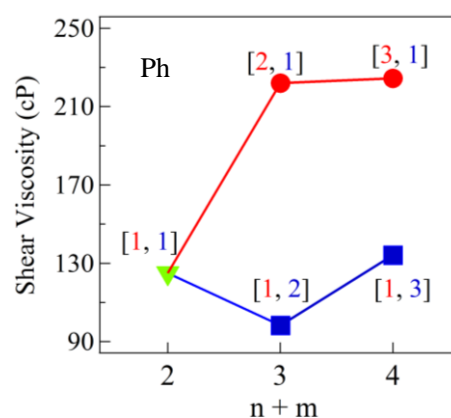


Fig. 3. **Ph[n, m]** の粘度のアルキル鎖長依存性. ● : n > m, ■ : m > n, ▼ : n = m