

4D13

シクロアルカンを導入したイミダゾリウム塩の構造とダイナミクス

(¹千葉大院融合,²千葉大分セ) ○万代俊彦¹, 今成司², 西川恵子¹

【緒言】

イオン液体は、室温付近で液体状態を示す『塩』の総称である。イオン液体の相転移挙動や粘度などの物性は構成イオン種間の静電相互作用のみならず、イオンに導入された置換基の構造やフレキシビリティにも強く影響を受けることが知られている。^{1,2} これまでに我々は、最も代表的なシクロアルカンの一つであるシクロヘキサン(Cyh)を導入した新規イミダゾリウム塩について、横緩和時間の観点から置換基としての性質を評価し、Cyh 環がイオン液体中で特徴的な運動性を保持していることを明らかにしている。³ その一方で、粘度や熱物性などの巨視的な物性と、ダイナミクスや結晶構造などの微視的な運動性・構造の相関については、いまだ不明瞭な点が多い。そこで本研究では、Cyh 基を有するイミダゾリウム塩(Fig. 1)を調製し、縦緩和時間(¹³C-T₁)を測定することにより回転的なダイナミクスを評価した。炭素数の対応する直鎖炭化水素をイミダゾリウムに導入したイオン液体と比較することにより、Cyh 基の特徴や物性との相関性の抽出を試みた。さらに単結晶 X 線回折測定から、結晶相における環状炭化水素の構造やパッキングを解析した。

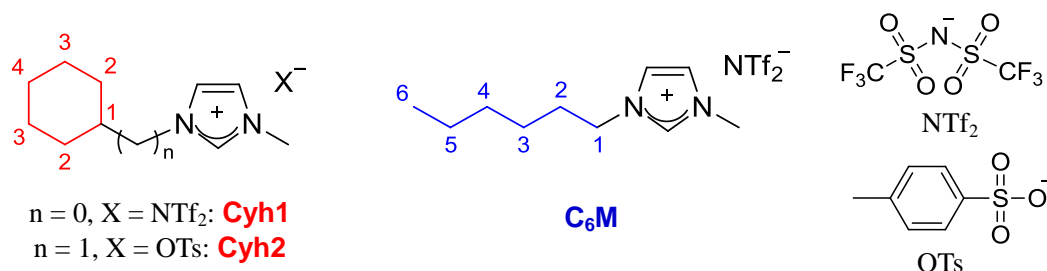


Fig. 1. Chemical Structures of Cyclohexylimidazolium (**Cyh-n**) and *n*-Hexylimidazolium (**C₆M**) salts.

【実験】

シクロヘキシルイミダゾリウム塩は、イミダゾールとシクロヘキサン誘導体を出発物質として合成した。³ アニオン種には NTf₂⁻および OTs⁻を選択し、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。液体として得られた **Cyh1** および **C₆M** は、¹³C-T₁ を 303 K から 393 K の温度範囲で反転回復法により測定した。室温で固体状態の **Cyh2** は、単結晶 X 線回折測定により構造を決定した。

【結果と考察】

種々のイミダゾリウム塩および導入した置換基に対応する分子性液体のガラス転移温度(*T_g*), 融点(*T_m*), 密度(*d*)および粘度(*η*)を Table 1 に示す。分子性液体の物性とイミダゾリウム塩の物性を詳細に比較した結果、これらの塩の *d* および *η* は置換基本来の性質の差異を直接的に反映することが明らかになった。特に **Cyh1** と **C₆M** の粘度の比は、対応する分子性液

Table 1. Physicochemical Properties.

	<i>T_g</i> (K)	<i>T_m</i> (K)	<i>d</i> (g/cm ³)*	<i>η</i> (cP)*
Cyh1	211.8	n. o.	1.446	192.3
C₆M	189.8	265.4	1.372	66.96
C₆H₁₂	—	267	0.774	0.898
C₆H₁₄	—	178	0.656	0.299

*Measured at 298.15 K.

体間の比と良い一致を示した。同体積のカチオン-アニオン間における静電相互作用が同程度と仮定すると、イオン液体の粘度には、ファンデルワールス相互作用と側鎖の運動性が強く影響しているといえる。 C_6H_{12} と C_6H_{14} の化学的性質の類似性から、Cyh基は直鎖アルキル基と比べて側鎖の運動性が低いということが示唆された。

置換基の回転的なダイナミクスを評価するために、 $^{13}C-T_1$ 測定を303 Kから393 Kの温度範囲で行った。炭素に直接結合した水素との双極子-双極子相互作用が主に縦緩和に寄与すると仮定し,² 結合している水素数で規格化した **Cyh1** および **C₆M** の $^{13}C-T_1$ を Fig. 2 に示す。同じ温度での T_1 値を比較すると、**Cyh1-C1** を除き、**Cyh** 環の方が直鎖アルキル基の炭素よりも緩和時間が短く、**Cyh** 環の運動性が低いことが示された。これはマクロな物性である粘度からの予測と矛盾せず、**Cyh** 環の低い運動性がイオン液体に高粘性をもたらす要因の一つであることが明らかになった。また、直鎖アルキル基の運動性はイミダゾール環から離れるにつれて上昇していったのに対し、**Cyh** 環はイミダゾール環から最も離れた位置にある **C4** の運動性が最も低かった(Fig. 2, 矢印)。

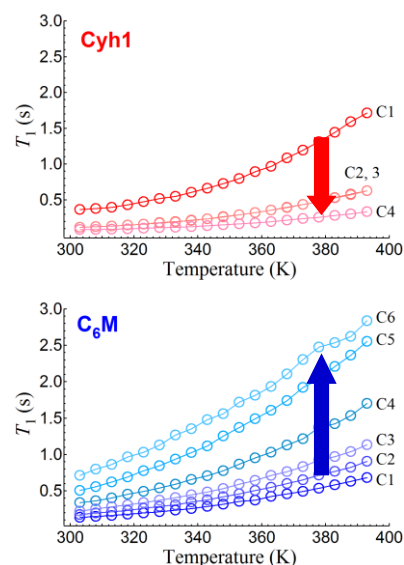


Fig. 2. $^{13}C-T_1$ for **Cyh1** and **C₆M**. Atomic numbering corresponds to the manner in Fig. 1.

この結果は、これらのイミダゾリウム塩は、回転運動の重心が異なるということを示唆している。**Cyh** 環部位の密度や **Cyh** 環同士のファンデルワールス相互作用による非極性部位の凝集、高いアニオンによるイオン部位周辺の自由体積の広がりなどが影響しているものと考えられる。

一方、**Cyh2** の 173 K における結晶構造を Fig. 3 に示す。この塩の結晶系および空間群は三斜晶系で $P\bar{1}$ であった。また Fig. 3 より、イミダゾリウムカチオンに導入した **Cyh** 環は最も安定な椅子形構造をとっていること、カチオン・アニオン両イオンの極性部位と非極性部位がミクロに相分離した結晶構造をとること、そして **Cyh** 環とアニオン由来のベンゼン環がほぼ平行にスタッキングすることが明らかになった。

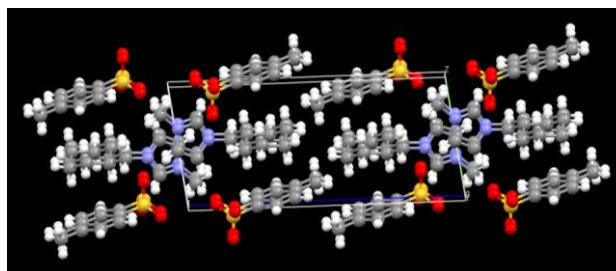


Fig. 3. Crystal Structure (packing) of **Cyh2**.

発表当日は、シクロヘキシルイミダゾリウム塩の結晶構造と融点との相関性について報告するとともに、**Cyh** 環とは異なる環状炭化水素としてシクロペンタンを導入した新規イミダゾリウム塩についても、巨視的な物性と微視的な構造・運動性との相関性の観点から議論する。

【参考文献】

- 1) R. Bini, M. Malvaldi, W. R. Pitner, and C. Chiappe, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 622.
- 2) M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki, and K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2959.
- 3) T. Mandai, M. Imanari, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *507*, 100.