

2P137

1,1',3-トリアルキル-2,2'-ビイミダゾリウム塩の合成ならびに物性

(京大院理) 馬場修, 吉田幸大, 齋藤軍治

【序】

表題物質群は陽イオンの 共役系の拡張により、イオン間静電相互作用の抑制、さらには会合体形成の抑制によるキャリア数の増加が期待され、従来のイミダゾリウム系イオン液体よりも低い融点、ならびに高いイオン伝導性を示すことが予想される。また陽イオンの対称性を低下させることで、系統的な融点の減少が期待できる。

これまで、J. M. Shreeve らによりイミダゾール環を 2 位で結合させた 2,2'-ビイミダゾリウム+1 価陽イオンを用いた NTf_2 塩や PF_6 塩のイオン液体が報告されている[1]ものの、陽イオンの対称性を考慮した塩は少なく、またイオン伝導性に関する報告はなされていない。一方、当研究室ではイミダゾリウム系イオン液体 $[\text{C}_2\text{MI}][\text{N}(\text{CN})_2]$ が、単純型イオン液体としては最も高いイオン伝導度 ($2.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) をもつことを報告しており[2]、低分子量かつ電荷が非局在化した $\text{N}(\text{CN})_2$ 陰イオンを用いることで、高いイオン伝導性をもつビイミダゾリウム系イオン液体が作製できると考えられる。

今回、我々は表題物質の $\text{N}(\text{CN})_2$ 塩とその前駆体となるヨウ素塩 ($[\text{R}^1_2\text{R}^2\text{BIM}]\text{X}$; $\text{X} = \text{N}(\text{CN})_2$, I) を合成した。低対称 ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) 陽イオンのヨウ素塩は、高い対称性 ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) をもつ塩より融点 (T_m) が低くなる傾向を示す。

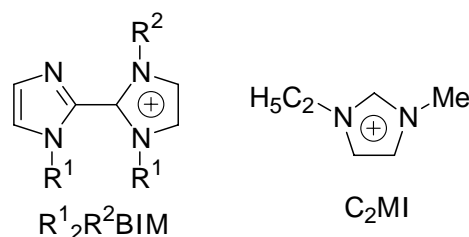


Fig.1 (左) $\text{R}^1_2\text{R}^2\text{BIM}$ 陽イオンと(右) C_2MI 陽イオンの分子構造

【実験】

Scheme 1 に従って表題物質群を合成した。Shreeve らの方法[1]に準じて合成したが、一般にこの物質群の精製は困難なため、途中段階で昇華・減圧蒸留を取り入れることにより、高純度の物質を得た。

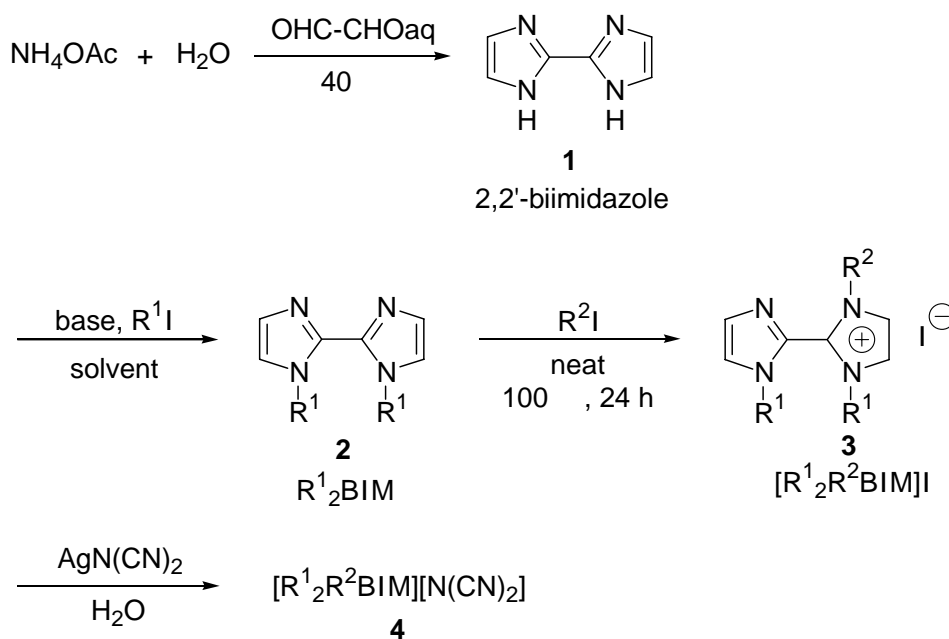
(i) 40 に加熱した酢酸アンモニウム水溶液に 20% グリオキサール水溶液を滴下して 2,2'-ビイミダゾール(1)を合成し、再結晶・昇華により精製した。

(ii) 1 を DMF 等の溶媒中で塩基と攪拌し、さらにヨードアルカン (R^1I : $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Bu}$) を加えて 1,1'-ジアルキル-2,2'-ビイミダゾール(2: R^1_2BIM)を合成した。塩基としては水酸化ナトリウムや水素化ナトリウムを用いた。合成された 2 は $\text{R}^1 = \text{Me}$ では昇華で、 $\text{R}^1 = \text{Et}, \text{Bu}$ では減圧蒸留で精製した。

(iii) 2 と等量のヨードアルカン (R^2I : $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$)とのメンシュトキン反応により 1,1',3-トリアルキル-2,2'-ビイミダゾリウムヨウ素塩(3: $[\text{R}^1_2\text{R}^2\text{BIM}]\text{I}$)を合成した。アルキル鎖の短い

ものは室温で固体であり再結晶で精製した。一方、アルキル鎖の長いものは室温で粘性の液体であり、抽出により精製した。**3** の物質群は吸湿性をもつため、精製後ヘリウム雰囲気下グローブボックス中で乾燥させた。同定は元素分析および $^1\text{H NMR}$ により行なった。

(iv) **3** と $\text{AgN}(\text{CN})_2$ の複分解法により $\text{N}(\text{CN})_2$ 塩(**4**: $[\text{R}^1_2\text{R}^2\text{BIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$)を合成し、**3** と同様に精製・乾燥後、同定を行なった。



Scheme 1 $\text{R}^1_2\text{R}^2\text{BIM}$ 塩(**3**, **4**)の合成経路

【結果と考察】

ヨウ素塩について比較した場合、アルキル鎖が長いものや対称性の低いもの($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$)の方が、アルキル鎖の短いものや対称性の高いもの($\text{R}^1 = \text{R}^2$)より低い融点を示した。例えば対称性の高い $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ では $T_m = 261$ 、 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ では $T_m = 161$ であるのに対し、対称性の低い $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ では $T_m = 134$ である。アルキル鎖が長くなるとさらに融点が低くなる傾向が見られ、室温溶融塩($[\text{Bu}_2\text{EtBIM}]\text{I}$ など)が得られる。

$\text{N}(\text{CN})_2$ 塩では、 $[\text{Et}_3\text{BIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ において高い対称性をもつにも関わらず $T_m = 65$ を示し、同じ陽イオンのヨウ素塩に比べ **96** の融点の低下が見られた。これは陰イオン上の電荷の非局在化により、イオン間相互作用がより抑制された結果だと考えられる。当日は $\text{N}(\text{CN})_2$ 塩のイオン伝導性や粘性に関して詳細に報告する。

【参考文献】

- [1] J. C. Xiao, J. M. Shreeve, *J. Org. Chem.*, **70**, 3072 (2005).
- [2] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.*, **43**, 1458 (2004).