

平成 25 年度 学内研究助成金 研究報告書

| | | |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 研究種目 | ■奨励研究助成金 | □研究成果刊行助成金 |
| | □21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金) | □21世紀教育開発奨励金 (教育推進研究助成金) |
| 研究課題名 | 電子求引性基導入を鍵とするイオン液体の低粘性化 | |
| 研究者所属・氏名 | 研究代表者：工学部化学生命工学科 助教 北岡賢 共同研究者： | |

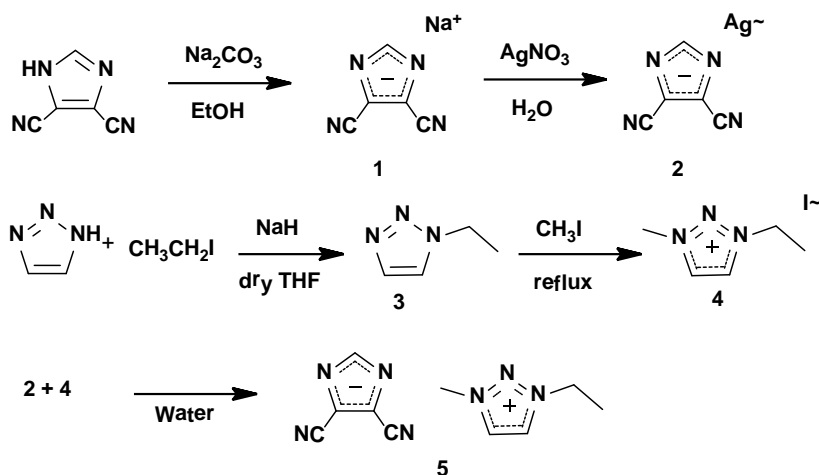
1. 研究目的・内容

イオン液体の粘度低下には、カチオン-アニオン相互作用の低下が有効である。本研究では、カチオン-アニオン相互作用を低下させるために、アニオンのへ電子求引性の置換基を導入することで、アニオンの電荷密度を大幅に下げ的手法を確立する。具体的には、イミダゾールアニオンに二つのシアノ基が導入されたイオン液体を開発する。

2. 研究経過及び成果

近年、有機溶媒の代わりとなる次世代型の溶媒としてイオン液体が注目されている。イオン液体は室温で液体の塩である。特徴として、難燃性や難揮発性を示す。また、イオン電導性を示すため、安全に使用できる電解質としての応用が期待されている。例えば、リチウムイオン電池では電解液を有機溶媒からイオン液体に代替することで、発火の恐れが無くなり安全性を高める事ができる。しかし、イオン液体は高粘度の物質であり、幅広く使用するためには粘度を低下させる必要がある。本研究では、これまでイオン液体の低粘性化に対して、アニオンへの電子求引性基導入が有効であることを示してきた。これはアニオン電荷が電子求引性基上に非局在化することで、電荷密度が低下し、カチオン-アニオン間相互作用が低下することで粘度が低下すると考えられる。本研究ではアニオンに4,5-ジシアノイミダゾレートを選択した。これは環状のイミダゾレートに非局在化したアニオン電荷を電子求引性のシアノ基上にさらに非局在化させることを意図している。また、カチオンには1,2,3-トリアゾリウムを選択した。通常、カチオンはイミダゾリウムとするが、イミダゾリウムでは構造がアニオンと酷似しているため、融点が上昇すると考えられたためである。

合成法としては、銀塩を経由したイオン交換により目的物を合成した(スキーム1)。これは、銀塩は水に溶解しないため、反応により副生した塩の分離を容易にさせるためである。



スキーム1 目的化合物の合成スキーム

目的化合物のアニオン部分の合成は次のように行った。エタノール中に炭酸ナトリウムを懸濁し、4,5-ジシアノイミダゾールを加え、室温で5時間攪拌することで、イミダゾールが脱プロトン化した化合物1を得た(62%)。次いで、水中で化合物1と硝酸銀を混ぜることで、白色沈殿として、4,5-ジシアノイミダゾレート銀塩(化合物2)を得た(80%)。また、カチオン部の合成は次のとおり行った。水素化ナトリウムを懸濁した乾燥 THF 中で 1,2,3-トリアゾールとヨードエタンを4時間還流することで1-エチルトリアゾール(化合物3)を得た(86%)。次いで、化合物3をヨウ化メチルを溶媒として還流することで化合物4を得た(28%)。この場合、化合物4は得られたが、トリアゾールの反応性が低く、収率は低かった。最後に、化合物2と化合物4を水中で混ぜる事で、目的化合物5が生成した。反応により生成する銀塩は、沈殿するため、ろ過のみで分離することが可能であった。目的物5は無色液体として収率41%で得られた。

目的化合物5の粘度を測定した(図1)。温度が上昇するにつれ粘度が低下していき、75℃付近から粘度の低下がほとんど見られなくなった。この温度依存性はニュートン流体に見られる傾向であり、通常のイオン液体と同じ傾向であった。また25℃における粘度は147cPであった。なお、測定したサンプルの含水率は0.0061%であり、十分水分が除去された状態での測定値といえる。

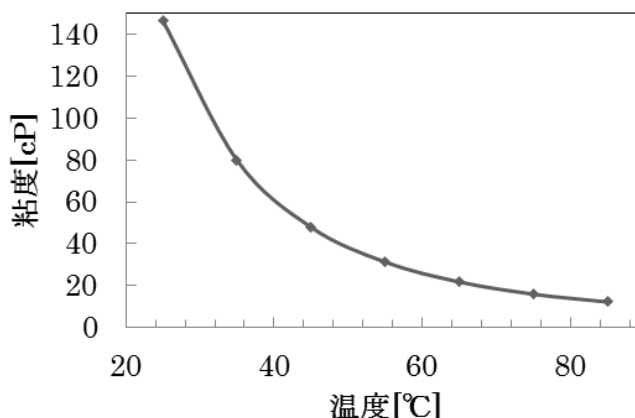


図1 目的化合物の粘度の温度依存性

次に合成したイオン液体5の粘度を、本研究室で過去に合成した構造の類似したイオン液体6、7の粘度と比較した(図2)。化合物5は室温で液体であった。一方、カチオンがイミダゾリウムであった化合物6は室温で固体であった。化合物5はカチオンがトリアゾリウムであることで、分子の対称性がイミダゾリウムの化合物6より若干低いことで、室温で液体状態を示したと考えられる。また、化合物7はカチオンがイミダゾール、アニオンがトリアゾールで構成されており、カチオンがトリアゾール、アニオンがイミダゾールで構成された化合物5と比較すると、カチオンとアニオンが逆になったような構造をしている。この二つの粘度を比較すると、化合物5より化合物7のほうが、粘度が低くなっている。化合物5と7の違いはアニオンまたはカチオンがトリアゾリウムかイミダゾリウムかという違いなので、これが粘度に影響したのではないかと考えられる。カチオン骨格のトリアゾリウムがイミダゾリウムより粘度が高い可能性がある。

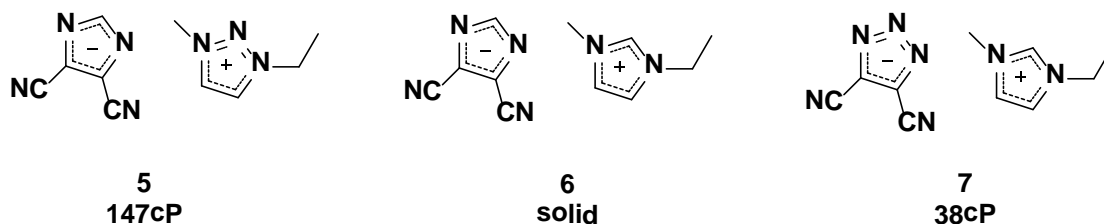


図2 本研究で合成したイオン液体と構造が類似したイオン液体の物性比較

3. 本研究と関連した今後の研究計画

本研究により、アニオンに 4,5-ジシアノイミダゾレート、カチオンに 1-エチル-3-メチルトリアゾリウムにより構成されるイオン液体 5 を合成した。この化合物の粘度は 147cP であり、それほど低粘性にはならなかった。しかし、構造が非常に似通った化合物 (6,7) との物性が大きく異なり、イオン液体の低粘性化、低融点化の手がかりとなる知見が得られた。今後は、カチオン骨格として、イミダゾリウムが重要であるところが明らかとなったことから、アニオン骨格 (トリアゾレート) に電子求引性基、カチオン骨格 (イミダゾリウム) に電子供与性基を導入し、イオン液体の更なる低粘性化を目指す。

4. 成果の発表等

| 発表機関名 | 種類 (著書・雑誌・口頭) | 発表年月日(予定を含む) |
|--------------------|---------------|--------------|
| 2013 年日本化学会中国・四国大会 | 口頭 | 2013 年 11 月 |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |