

## 置換基導入がアゾール型イオン液体の粘度に及ぼす影響

北岡賢, 藤本泰徳, 西中信之祐

### Substituent effects on the viscosity of azole based ionic liquids

Satoshi KITAOKA, Yasunori FUJIMOTO, and Shinnosuke NISHINAKA

#### Abstract

We investigated the substituent effects on the viscosity of azole based ionic liquids. Introducing some electron-withdrawing groups to the azole anion and some electron donating groups to the azole cation decreased the viscosity of ionic liquids. In these substituent effects to azole anion and azole cation, the anion and cation charge are delocalized over substituent groups. The decrease in the anion and cation charge density weakens the cation-anion interaction of ionic liquids. As a result, the viscosity of ionic liquids becomes lower. The present method of delocalizing anion and cation charges in azole-based ionic liquids by means of substitutions may be applicable to other ionic liquids to reduce their viscosity, thus making them promising reactive media and electrolytes.

Key Words: ionic liquids, Substituent effects, Viscosity

#### 1. 緒言

イオン液体はイオンのみで構成された興味深い液体である。イオン液体は蒸発し難い、燃え難いなどのグリーン物性から、電解質<sup>1)</sup>、反応溶媒<sup>2)</sup>などへの応用が期待されている。しかしながら、イオン液体は粘度が高く、応用のためにイオン液体の性質を十分に発揮するには粘度の低下が必要とされる。イオン液体の粘

近畿大学工学部化学生命工学科

度を低下させるには、アニオンへの電子求引性基の導入が有効であると考えられる。例えば、フッ素を導入した  $\text{NTf}_2$ <sup>3)</sup>、 $\text{BF}_4$ <sup>3b, 4)</sup>を有するイオン液体や、シアノ基を導入した  $\text{N}(\text{CN})_2$ <sup>5)</sup>、 $\text{C}(\text{CN})_3$ <sup>6)</sup>、 $\text{B}(\text{CN})_4$ <sup>7)</sup>などを有するイオン液体は粘度が低いことが報告されてきている。これはアニオン電荷が電子求引性基で非局在化さ

Department of Biotechnology and Chemistry,  
Faculty of Engineering, Kinki University

れている点が要因と考えられる。電荷密度が低下すると、カチオン-アニオン間相互作用が低下し、粘度が低下すると予想される。また、アゾールアニオンなどのような芳香環の電荷非局在化を利用したイオン液体も低粘度であることが示されている。例えば、1,2,4-トリアゾレートや 1,2,3,4-テトラゾレートをアニオンとする [emim][1,2,4-triazolate]、[emim][1,2,3,4-tetrazolate]の粘度は 60.2 cP、42.5 cP であった<sup>8)</sup>。そこで、筆者らは芳香族性アニオンを有するイオン液体を更に低粘性化のために、アニオン電荷に電子求引性基の導入が有効であると考えた。芳香環上に分散した電荷を電子求引性の置換基上に更に非局在化することで、イオン液体の更なる低粘度化を期待した。我々は 1,2,3-トリアゾールの 4,5 位に二つのシアノ基が導入されたアニオンを有する [emim][DCT](図 1)を合成した。このイオン液体は室温で液体であり、その粘度は 38 cP であった<sup>9)</sup>。これはシアノ基をもたない [emim][1,2,4-triazolate]の粘度 (60.2 cP) と比較すると半分近くの粘度であり、シアノ基導入の効果であると考えられる。そこで、本研究では、芳香族性イオン液体への置換基効果を明らかにするために、電子供与性基 (アルキル基) と電子求引性基 (シアノ基) 導入の効果を調査した。また、この置換基効果はアニオン、カチオンに対して、真逆の効果を示すと予想し、アニオン、カチオン両方の置換基効果を調査した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

合成に用いた試薬は和光純薬工業 (株)、東京化成工業 (株) より購入したものをそのまま使用した。

### 2.2 合成

#### 1-butyl-4,5-dicyanoimidazole (1)の合成

4,5-ジシアノイミダゾール 2.0 g (16 mmol)を乾燥 THF 10 ml に懸濁し、トリエチルアミン 2.2 ml (16 mmol)を加え 1 時間還流した。室温に戻し、ブロモブタン 3.44 ml (32 mmol)を加え一晩還流した。溶媒を減圧留去し、残渣にトルエン 20 ml を加えた。吸引ろ過により不溶物を除去し、RO 水 10 ml で 2 回洗浄し

た。芒硝乾燥した後、溶液を減圧留去すると 2.04 g (11.7 mmol, 粗収率 73%)の薄黄色液体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.95 (t, 3H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.37 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.25 (t, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.37 (s, 1H, C2-H)。

#### 1-butyl-3-methyl-4,5-dicyanoimidazolium iodide,

#### [bmdcim][I] の合成

化合物 1 0.50 g (2.87 mmol)をヨウ化メチル 0.89 ml (14.4 mmol)に溶解し、48 時間還流した。RO 水(5 ml×2)で目的物を抽出し、酢酸エチル 2.5 ml で 2 回洗浄した。活性炭処理を行った後、溶液を減圧留去すると、0.15 g (0.48 mmol, 17%)の黄色固体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 0.93 (t, 3H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.84 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.05 (s, 3H, N3-CH<sub>3</sub>), 4.43 (t, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.81 (s, 1H, C2-H)。

#### 1-butyl-3-methyl-4,5-dicyanoimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide, [bmdcim][NTf<sub>2</sub>]の合成

[bmdcim][I] 0.10 g (0.32 mmol)を RO 水 1 ml に溶解し、LiNTf<sub>2</sub> 0.11 g (0.38 mmol)を加え 4 時間攪拌した。ジクロロメタン 5 ml を加え、RO 水 1 ml で 5 回洗浄した。溶液を減圧留去し、残渣にメタノール 5 ml を加え活性炭処理を行った。溶液を減圧留去し、60℃で一晩真空乾燥すると 0.08 g (0.17 mmol, 53%)の薄黄色固体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 0.93 (t, 3H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.84 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.05 (s, 3H, N3-CH<sub>3</sub>), 4.43 (t, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.79 (s, 1H, C2-H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.3, 18.8, 30.8, 37.2, 50.8, 106.3, 114.7, 116.4, 118.1, 121.3, 124.5, 142.5。

#### 1-butyl-4,5-dicyano-1,2,3-triazole (2)の合成

3,4-ジシアノ-1,2,3-トリアゾール 0.40 g (3.36 mmol)を乾燥 THF 2 ml に懸濁し、トリエチルアミン 0.44 ml

(3.36 mmol)を加え1時間還流した。室温に戻し、プロモブタン 0.73 ml (6.72 mmol)を加え一晩還流した。溶媒を減圧留去し、残渣にジクロロメタン 10 mlを加えた。吸引ろ過により不溶物を除去し、RO水 5 mlで5回洗浄した。芒硝乾燥した後、溶液を減圧留去した。シリカカラム (内径 2 cm, 高さ 15 cm, 展開溶媒; ジクロロメタン:ヘキサン=1:1)により Rf 値 0.4 の成分を分取した。溶液を減圧留去し、60°Cで一晩真空乾燥すると 0.092 g (0.53 mmol, 粗収率 16%)の薄黄色液体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.00 (t, 3H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.04 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.60 (t, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.1, 19.4, 31.6, 51.6, 105.5, 108.5, 116.6, 126.1.

1-butyl-3-methyl-4,5-dicyano-1,2,3-triazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [bmdeTr][NTf<sub>2</sub>] の合成

化合物 2 0.22 g (1.25 mmol)をトルエン 3 mlに溶解し、トリフルオロメタンスルホン酸メチル 0.14 ml (1.25 mmol)を加え96時間攪拌した。RO水(5 ml ×2)で目的物を抽出し、水相に RO水 10 mlに溶解した LiNTf<sub>2</sub> 0.36 g (1.25 mmol)を加え一晩攪拌した。酢酸エチル(10 ml×5)で目的物を抽出し、RO水 5 mlで5回洗浄した。溶液を減圧留去し、残渣にメタノール 20 mlを加え活性炭処理を行った。溶液を減圧留去し、60°Cで一晩真空乾燥すると 0.10 g (0.21 mmol, 17%)の白色固体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 0.93 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.64 (s, 3H, N3-CH<sub>3</sub>), 4.98 (t, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 13.3, 18.7, 30.3, 42.3, 56.1, 104.0, 114.9, 118.1, 121.3, 122.0, 123.11, 124.5.

*n*-butylazide (3)の合成

アジ化ナトリウム 2.0 g (30 mmol)を RO水 25 mlに溶解し、プロモブタン 1.1 ml (10 mmol)を加え14時

間還流した。ジクロロメタン(40 ml×2)で抽出し、芒硝乾燥、減圧留去すると 0.86 g (8.7 mmol, 87%)の薄黄色液体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.95 (t, 3H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.58 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.26 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

1,4-dibutyl-1,2,3-triazole (4)の合成

化合物 3 0.2 g (2.0 mmol)を *t*-ブタノール/RO水=2 ml/2 mlに溶解し、硫酸銅 16 mg (0.1 mmol)、アスコルビン酸ナトリウム 40 mg (0.2 mmol)、1-ヘキシシン 0.23 ml (2.0 mmol)を加え24時間攪拌した。反応液に RO水 10 mlを加え、酢酸エチル(10 ml×3)で抽出した。芒硝乾燥した後、溶液を減圧留去した。シリカカラム (内径 1 cm, 高さ 5 cm, 展開溶媒; 酢酸エチル:ヘキサン=1:3)で精製し、溶液を減圧留去すると 0.13 g (0.70 mmol, 34%)の薄黄色液体が得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.97 (t, 6H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.37 (m, 4H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (m, 2H, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.87 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.71 (t, 2H, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.31 (t, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.24 (s, 1H, C5-H).

1,4-Dibutyl-3-methyl-1,2,3-triazolium iodide, [b<sub>2</sub>m Tr][I]の合成

化合物 4 0.12 g (0.66 mmol)をヨウ化メチル 2 mlに溶解し、24時間還流した。RO水(5 ml×2)で抽出し、トルエン 2.5 mlで2回洗浄した。その後溶液を減圧留去し、60°Cで一晩真空乾燥すると 0.20 g (0.62 mmol, 93%)の薄黄色液体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 0.94 (m, 6H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 2H, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (m, 2H, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.83 (t, 3H, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.19 (s, 3H, N3-CH<sub>3</sub>), 4.56 (t, 3H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.79 (s, 1H, C5-H).

1,4-Dibutyl-3-methyl-1,2,3-triazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>] の合成

化合物 **24** 0.19 g (0.54 mmol)を RO 水 10 ml に溶解し、RO 水 10 ml に溶解した LiNTf<sub>2</sub> 0.17 g (0.54 mmol) を加え一晩攪拌した。ジクロロメタン(10 ml ×3)で抽出し、RO 水 5 ml で 3 回洗浄した。溶液を減圧留去し、残渣にメタノール 20 ml を加え活性炭処理を行った。その後溶液を減圧留去し、60°Cで一晩真空乾燥すると 0.20 g (0.42 mmol, 78%)の薄黄色液体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 0.94 (m, 6H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 2H, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.38 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (m, 2H, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.82 (t, 3H, C4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.18 (s, 3H, N3-CH<sub>3</sub>), 4.55 (t, 3H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.77 (s, 1H, C5-H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 13.3, 13.7, 18.9, 21.7, 22.4, 28.4, 30.8, 37.4, 52.9, 114.9, 118.1, 121.3, 124.5, 128.2, 144.4.

1-butyl-1,2,3-triazole (5)の合成

乾燥 THF に水素化ナトリウム 0.35 g (8.7 mmol)を懸濁し、氷浴下で 1H-1,2,3-トリアゾール 0.34 ml (5.8 mmol)を滴下した。そのまま 20 分攪拌し、ヨードブタン 0.62 ml (5.8 mmol)を加え 48 時間還流した。反応液に RO 水 10 ml を加え、ジクロロメタン 5 ml で 5 回抽出した。傍証乾燥した後、溶液を減圧留去した。シリカカラム(内径 2 cm, 高さ 7 cm, 展開溶媒 ; 酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 3)により、R<sub>f</sub> 値 0.2 の成分を分離した。溶液を減圧留去すると 0.35 g (2.8 mmol, 48%)の薄黄色液体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.96 (t, 3H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.35 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.90 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.40 (t, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.57 (d, 1H, C5-H), 7.69 (d, 1H, C4-H).

1-butyl-3-methyl-1,2,3-triazolium iodide, [bmTr][I] の合成

化合物 **5** 0.30 g (2.4 mmol)をヨウ化メチル 5 ml に懸

濁し、24 時間還流した。RO 水(10 ml×2)で抽出し、トルエン 5 ml で 2 回洗浄した。その後溶液を減圧留去し、60°Cで一晩真空乾燥すると 0.61 g (2.2 mmol, 92%)の薄黄色液体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 0.90 (t, 3H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.30 (s, 3H, N3-CH<sub>3</sub>), 4.61 (t, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.81 (d, 1H, C5-H), 8.88 (d, 1H, C4-H).

1-butyl-3-methyl-1,2,3-triazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [bmTr][NTf<sub>2</sub>] の合成

[bmTr][I] 0.60 g (2.2 mmol)を RO 水 10 ml に溶解し、RO 水 10 ml に溶解した LiNTf<sub>2</sub> 0.65 g (2.2 mmol) を加え一晩攪拌した。ジクロロメタン(10 ml×3 回)で抽出し、RO 水 5 ml で 3 回洗浄した。溶液を減圧留去し、残渣にメタノール 20 ml を加え活性炭処理を行った。溶液を減圧留去し、60°Cで一晩真空乾燥すると 0.71 g (1.7 mmol, 77%)の無色透明液体が得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 0.90 (t, 3H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88 (m, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.29 (s, 3H, N3-CH<sub>3</sub>), 4.61 (t, 2H, N1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.81 (d, 1H, C5-H), 8.87 (d, 1H, C4-H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 13.4, 19.0, 30.9, 40.0, 53.0, 114.9, 118.1, 121.3, 124.5, 130.9, 131.9.

2.1 DSC 測定

S II の EXSTAR 6100DSC に冷却システムとして液化窒素冷却ユニットを用いて行った。試料 2~5mg をアルミニウム製のパンに量り取り、シールし、リファレンスには空のアルミニウムパンを用いて測定した。冷却・昇温速度は 2°C/分とした。

2.2 粘度測定

東機産業(株)の VISCOMETER TV-25 typeL コーン/プレート型粘度計を用い、スピンドルに CORD-1 (1'34'×R24) を用いて行った。試料 1 mL を量り取り、このときの測定温度は低温恒温水槽を用いて

調節した。

### 2.3 水分率測定

京都電子工業（株）のカールフイッシャー水分率計（電量滴定）MCU-610 を用いて行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 アゾール型アニオンおよびカチオンへのシアノ基導入効果

アゾール型アニオンへのシアノ基導入効果を評価するために、我々が以前合成した[emim][DCT](図 1)とシアノ基が導入されていない[emim][1,2,4-Tri]の物性を比較することとした。また、アゾール型カチオンへのシアノ基導入効果については、[bmim][NTf<sub>2</sub>]と、そのイミダゾリウム 4,5 位にシアノ基が二つ導入された[bmdcim][NTf<sub>2</sub>]を比較した(図 1)。

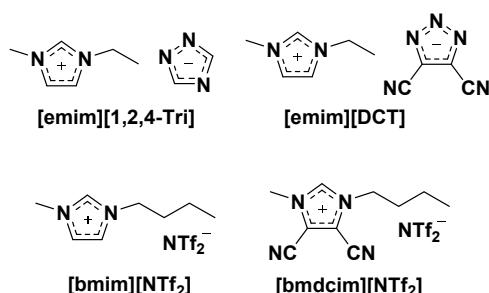
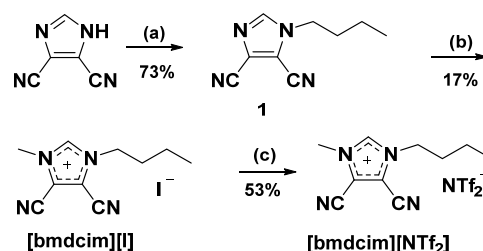


図 1 [emim][DCT], [emim][1,2,4-Tri], [bmim][NTf<sub>2</sub>], [bmdcim][NTf<sub>2</sub>]の構造式

[bmdcim][NTf<sub>2</sub>]は次のように合成した。4,5-ジシアノイミダゾールを乾燥 THF に懸濁し、塩基としてトリエチルアミンを加え 1 時間還流した。その後プロモプタンを加え一晩還流することで、薄黄色の液体として、化合物 1 が得られた(粗収率 73%)。得られた化合物 1 をヨウ化メチルに溶解し、一晩還流することで、黄色の固体として[bmdcim][I]が得られた(17%)。次いで、[bmdcim][I]を水中で、LiNTf<sub>2</sub> とのアニオン交換反応により、薄黄色の固体として[bmdcim][NTf<sub>2</sub>]得られた(53%)。

表 1 にアゾール型アニオンへのシアノ基導入効果を示した。[emim][DCT]は室温で液体の塩であり、その粘性は 25℃において 38 cP であった。この値は



スキーム 1 [bmdcim][NTf<sub>2</sub>]の合成 (a) Et<sub>3</sub>N, *n*-butyl bromide, dry THF, 60°C, 1d, (b) CH<sub>3</sub>I, neat, 40°C, 1d; (c) LiNTf<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, rt, 4h

[emim][1,2,4-Tri](60 cP)と比較し、大幅に低粘性化していることが明らかとなった。これはシアノ基上にアニオン電荷が非局在化したためだと考えられる。

表 1 アゾール型アニオンへのシアノ基導入効果

イオン液体	$T_m (T_g) / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{cP}^{a)}$
[emim][1,2,4-Tri] <sup>b)</sup>	(-76)	60
[emim][DCT]	-26	38

<sup>a)</sup>25℃の値, <sup>b)</sup>文献 8

表 2 にアゾール型カチオンへのシアノ基導入効果を示した。[bmdcim][NTf<sub>2</sub>]は室温で固体の塩であり、その融点は 79℃であった。この値は[bmim][NTf<sub>2</sub>](−4℃)と比較し、大幅に高い融点を示した。これは分子量の増加に加え、シアノ基によりアゾール環の電子密度が低下し、カチオン性が増加したことが要因であると考えられる。アゾール環への直接的な置換基の導入は、コアに及ぼす影響が大きく、イオン液体の物性に密に関係していることが示唆された。

表 2 アゾール型カチオンへのシアノ基導入効果

イオン液体	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{cP}^{a)}$
[bmim][NTf <sub>2</sub> ] <sup>b)</sup>	-4	51
[bmdcim][NTf <sub>2</sub> ]	79	—

<sup>a)</sup>25℃の値, <sup>b)</sup>文献 3(a)

### 3-2 アゾール型カチオンへの電子求引性基および電子供与性基導入効果

これまで電子求引性基であるシアノ基の効果を説明

してきたが、ここでは電子供与性基にも着目し、アゾール型イオン液体のカチオンへの置換基導入効果を総合的に議論する。骨格としてトリアゾリウムを選択し、電子求引性基としてシアノ基をカチオンに二つ導入した[bmcdcTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、電子供与性基としてブチル基を導入した[b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>と置換基を導入していない[bmTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>を合成し、物性の評価を行った。

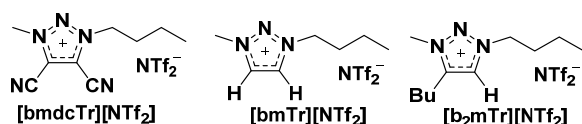
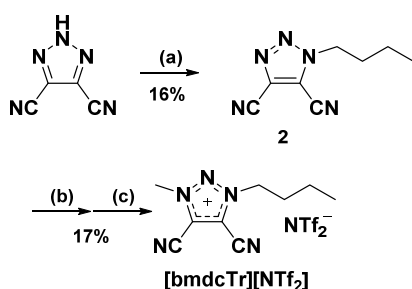


図 2 [bmcdcTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [bmTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の構造式

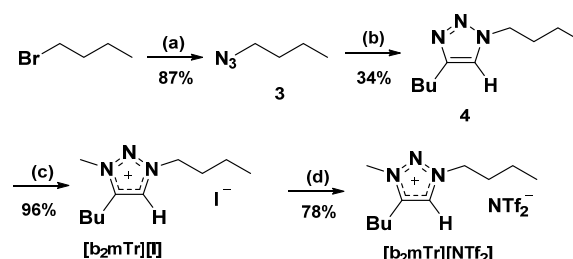
最初に、[bmcdcTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の合成を行った(スキーム 2) 4,5-ジシアノ-1,2,3-トリアゾールを乾燥 THF に溶解し、塩基としてトリエチルアミンを加え 1 時間還流した。その後プロモブタンを加え一晩還流することで薄黄色の液体として化合物 2 が得られた(粗収率 16%)。得られた化合物 2 をトルエン中で、トリフルオロメタンスルホン酸メチルでメチル化し、次いで、LiNTf<sub>2</sub>によりアニオンを交換することで、白色の固体として[bmcdcTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>が得られた(17%)。



スキーム 2 [bmcdcTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の合成 (a) Et<sub>3</sub>N, *n*-butyl bromide, dry THF, 60°C 1d; (b) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, toluene, rt, 4d; (c) LiNTf<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, rt, 1d.

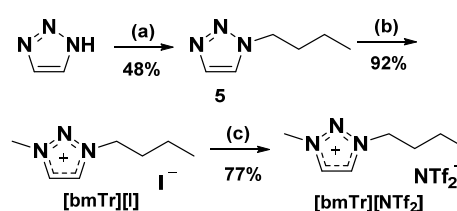
次に、[b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の合成を行った(スキーム 3)。アジ化ナトリウムを RO 水に溶解し、プロモブタンを加え一晩還流することで化合物 3 を得た(87%)。次いで、合成した化合物 3 を *t*BuOH / H<sub>2</sub>O = 1 : 1 に溶解し、1-ヘキシリン、硫酸銅(II)、アスコルビン酸ナトリウムを加え一晩室温にて攪拌することで、化合物 4 が得られ

た(34%)。化合物 4 をヨウ化メチルでメチル化することで、[b<sub>2</sub>mTr][I]<sup>+</sup>が得られた(96%)、水中で LiNTf<sub>2</sub> とのアニオン交換により薄黄色液体として[b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>が得られた(78%)。



スキーム 3 [b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の合成 (a) NaN<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, 100°C, 1d, (b) 1-hexyne, CuSO<sub>4</sub>, sodium ascorbate, *t*-BuOH / H<sub>2</sub>O (1 / 1), rt, 1d, (c) CH<sub>3</sub>I, neat, 40°C, 1d; (d) LiNTf<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, rt, 1d.

最後に、[bmTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>を合成した(スキーム 4)。1,2,3-トリアゾールを乾燥 THF 中で、水素化ナトリウム存在下、ヨードブタンとの反応により化合物 5 が得られた(48%)。得られた化合物 5 をヨウ化メチルに溶解し、一晩還流することで[bmTr][I]<sup>+</sup>が得られた(化合物 28, 92%)。[bmTr][I]<sup>+</sup>と LiNTf<sub>2</sub>を水中でアニオン交換することで、無色透明な液体として[bmTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>が得られた(77%)。



スキーム 4 [bmTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の合成 (a) NaH, *n*-butyl iodide, dry THF, 60°C, 1d, (b) CH<sub>3</sub>I, neat, 40°C, 1d, (c) LiNTf<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, rt, 1d.

表 3 にトリアゾリウムへの置換基導入効果を示した。合成した[bmcdcTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>は室温で固体の塩であったのに対し、[b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>は室温で液体の塩であった。DSC サーモグラムから、融点はそれぞれ 79°C、-4°C であり(図 3)、置換基の電子的性質によりその融点は影響を受けることが明らかとなった。更に、[bmTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>と[b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>は室温で液体であったことから、粘度

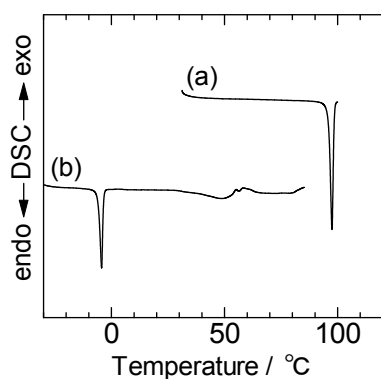


表 3 トリアゾールカチオンへの置換基導入が融点、粘度に与える影響

イオン液体	$T_m (T_g) / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{cP}^{a)}$
[bmdeTr][NTf <sub>2</sub> ]	97	—
[b <sub>2</sub> mTr][NTf <sub>2</sub> ]	-4	67
[bmTr][NTf <sub>2</sub> ]	(-83)	57

<sup>a)</sup>25°Cの値

の面から置換基導入効果を評価することが可能であった。[b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]の粘度は25°Cにおいて67 cPであり、シアノ基を持たない[bmTr][NTf<sub>2</sub>](57 cP)と比較し同程度の粘度を示した。一般的にイオン液体の分子量と粘度には相関があり、分子量の増加に伴い粘度の増加が見られる。しかしながら、[b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]では大幅な粘度の増加は確認されなかった。これは電子供与性基の電子的効果によりトリアゾリウムのカチオン性が低下したために、イオン液体の粘度が低下したと考えられる。

図 3 DSC サーモグラム (a) [bmdeTr][NTf<sub>2</sub>], (b) [b<sub>2</sub>mTr][NTf<sub>2</sub>]

#### 4. 結論

アゾール型イオン液体への置換基導入効果を検討した結果、アゾール型アニオンへの電子求引性基、アゾール型カチオンへの電子供与性基の導入は、アニオン電荷、カチオン電荷の非局在化分子をもたらし、粘度や融点の低下を導くことが明らかとなった。アゾール環への直接的な置換基の導入はコアに及ぼす影響が大きく、アゾール型イオン液体においては置換基の電子

的性質がイオン液体の物性に大きな影響を及ぼすと考えられる。本研究からアゾール型イオン液体の構造と物性の相関が解明された。この成果はイオン液体の構造から物性値の予測を可能とし、今後、反応溶媒やその他の応用における新規なイオン液体の開発が期待される。

#### 参考文献

- 1) For instance: M. C. Buzzeo, R.G. Evans, R. G. Compton, *ChemPysChem*, 5, 1106-1120, (2004).
- 2) For instance: T. Welton, *Chem. Rev.*, 99, 2071-2083, (1999).
- 3) a) P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35, 1168-1178, (1996). b) A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* 146, 1687-1695, (1999).
- 4) a) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 – 967, (1992). b) P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.*, 95, 1626-1639, (1998). c) K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 72, 2275-2287, (2000).
- 5) D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.*, 1430-1431, (2001).
- 6) a) Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.*, 43, 1458, (2004). b) S. A. Forsyth, S. R. Batten, Q. Dai, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.*, 57, 121, (2004).
- 7) D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7732, (2006).
- 8) W. Ogihara, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Lett.*, 33, 1022, (2004).
- 9) S. Kitaoka, K. Nobuoka, N. Yoshiiwa, T. Harran, Y. Ishikawa, *Chem. Lett.*, 39, 1142-1143, (2010).