

博士學位論文

新規両親媒性イオン液体の構造と物性に関する研究

2020年3月

奈良女子大学
大学院人間文化研究科共生自然科学専攻

河合 里紗

目 次

序章.....	1
第1章 緒言.....	5
1. 1 イオン液体.....	5
1. 2 界面活性剤.....	7
1. 3 両親媒性イオン液体.....	8
1. 4 イオン液体を媒体とした界面活性剤の物性.....	9
1. 5 イオン液体のナノ構造.....	10
1. 6 本論文の目的.....	11
1. 7 参考文献.....	12
第2章 四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体の性質と水溶液中におけるイオン液体の物性.....	16
2. 1 緒言.....	16
2. 2 合成.....	17
2. 2. 1 試薬.....	17
2. 2. 2 単鎖型両親媒性イオン液体の合成.....	18
(1) アルキルトリメチルアンモニウムブロミド ($C_n Br$) の合成	
(2) $C_n Br$ の臭化物イオンのテトラフルオロホウ酸イオン, ヘキサフルオロリン酸イオン, トリフルオロメタンスルホン酸イオン, ビス(フルオロスルホニル)アミドイオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオンへのイオン交換	
2. 2. 3 ジェミニ型両親媒性イオン液体の合成.....	24
(1) N, N -ジメチル- N -[$(N', N'$ -ジメチル- N' -アルキルアンモニオ)エチル]アルキルアンモニウムジブロミド ($C_m-2-C_n Br$) の合成	
(2) $C_m-2-C_n Br$ の臭化物イオンのテトラフルオロホウ酸イオン, ヘキサフルオロリン酸イオン, トリフルオロメタンスルホン酸イオン, ビス(フルオロスルホニル)アミドイオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオンへのイオン交換	
2. 3 測定.....	39
2. 3. 1 ジェミニ型両親媒性イオン液体の性質.....	39
(1) 融点 (2) 水分量 (3) 電気伝導度	
(4) 粘度 (5) 密度 (6) 表面張力	
(7) 各種有機溶媒に対する溶解性	
2. 3. 2 水溶液中におけるジェミニ型両親媒性イオン液体の物性.....	42
(1) 電気伝導度 (2) クラフト温度 (3) 臨界ミセル濃度	
(4) 表面張力 (5) ピレンの蛍光	
2. 4 結果と考察.....	44
2. 4. 1 ジェミニ型両親媒性イオン液体の融点.....	44

2. 4. 2	ジェミニ型両親媒性イオン液体の性質	48
	(1) 物理化学的性質 (2) 各種有機溶媒に対する溶解性	
2. 4. 3	水溶液中におけるジェミニ型両親媒性イオン液体の物性	56
	(1) クラフト温度 (2) 界面化学的性質	
2. 5	結論	65
2. 6	参考文献	66

第3章	四級アンモニウム塩系トリメリック型両親媒性イオン液体の性質と水溶液中におけるイオン液体の物性	69
3. 1	緒言	69
3. 2	合成	70
3. 2. 1	試薬	70
3. 2. 2	星状トリメリック型両親媒性イオン液体の合成	71
	(1) トリス(<i>N</i> -アルキル- <i>N</i> , <i>N</i> -ジメチル-2-アンモニオエチル)アミノトリプロミド ($3C_n\text{tris-2-Q Br}$) およびトリヨージド ($3C_n\text{tris-2-Q I}$) の合成	
	(2) トリス(<i>N</i> -アルキル- <i>N</i> , <i>N</i> -ジメチル-3-アンモニオプロピル)アミノトリプロミド ($3C_n\text{tris-3-Q Br}$) の合成	
	(3) $3C_n\text{tris-2-Q Br}$, $3C_n\text{tris-2-Q I}$, $3C_n\text{tris-3-Q Br}$ のハロゲン化物イオンのヘキサフルオロリン酸イオン, トリフルオロメタンスルホン酸イオン, ビス(フルオロスルホニル)アミドイオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオンへのイオン交換	
3. 2. 3	直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体の合成	76
	(1) メチルアルキルビス[3-(ジメチルアルキルアンモニオ)プロピル]アンモニウム ($3C_n\text{lin-3-Q Br}$) の合成	
	(2) $3C_n\text{lin-3-Q Br}$ の臭化物イオンのビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオンへのイオン交換	
3. 3	測定	80
3. 3. 1	トリメリック型両親媒性イオン液体の性質	80
3. 3. 2	水溶液中におけるトリメリック型両親媒性イオン液体の物性	80
3. 4	結果と考察	80
3. 4. 1	両親媒性イオン液体の融点	80
3. 4. 2	両親媒性イオン液体の性質	82
	(1) 物理化学的性質 (2) 各種有機溶媒に対する溶解性	
3. 4. 3	水溶液中におけるトリメリック型両親媒性イオン液体の物性	85
3. 5	結論	88
3. 6	参考文献	89

第4章	アダマンタン構造を有する四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の性質と水溶液中における物性	91
4. 1	緒言	91
4. 2	合成	92

4. 2. 1	試薬.....	92
4. 2. 2	アダマンタン構造を有する両親媒性イオン液体の合成.....	92
	(1) <i>N, N</i> -ジメチル- <i>N, N</i> -アルキルアダマンチルアンモニウムブロミド ($C_nAdA Br$) の合成	
	(2) $C_nAdA Br$ の臭化物イオンのヘキサフルオロリン酸イオン, トリフルオ ロメタンスルホン酸イオン, ビス(フルオロスルホニル)アミドイオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオンへのイオン交換	
4. 3	測定.....	101
4. 3. 1	両親媒性イオン液体の性質.....	101
4. 3. 2	水溶液中における両親媒性イオン液体の物性.....	102
4. 4	結果と考察.....	102
4. 4. 1	アダマンタン含有両親媒性イオン液体の融点.....	102
4. 4. 2	アダマンタン含有両親媒性イオン液体の性質.....	104
	(1) 物理化学的性質 (2) 各種有機溶媒に対する溶解性	
4. 4. 3	水溶液中におけるアダマンタン含有両親媒性イオン液体の物性.....	107
	(1) クラフト温度 (2) 界面化学的性質	
4. 5	結論.....	112
4. 6	参考文献.....	113
第5章 四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の表面吸着と		
	バルク特性.....	115
5. 1	緒言.....	115
5. 2	両親媒性イオン液体の構造と測定.....	116
5. 2. 1	両親媒性イオン液体の構造.....	116
5. 2. 2	溶解性.....	117
	(1) クラフト温度 (2) 相分離温度	
5. 2. 3	表面張力による表面吸着挙動.....	117
5. 2. 4	バルク特性.....	117
	(1) X線小角散乱 (2) 粘度	
5. 3	結果と考察.....	118
5. 3. 1	両親媒性イオン液体中の界面活性剤のクラフト温度と相分離温度.....	118
5. 3. 2	両親媒性イオン液体と界面活性剤の表面吸着挙動.....	119
5. 3. 3	両親媒性イオン液体と界面活性剤のバルク特性.....	123
5. 4	結論.....	128
5. 5	参考文献.....	130
第6章 四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体のバルク中での層構造.....		
	132	
6. 1	緒言.....	132
6. 2	両親媒性イオン液体と界面活性剤の構造と測定.....	135
6. 2. 1	両親媒性イオン液体と界面活性剤の構造.....	135
6. 2. 2	バルク中での層構造.....	135

(1) X線小角および広角散乱	
(2) X線回折	
(3) 低温透過型電子顕微鏡	
6. 3 結果と考察	136
6. 3. 1 非対称ジェミニ型両親媒性イオン液体	136
(1) 非対称ジェミニ型両親媒性イオン液体単独の層構造	
(2) 非対称ジェミニ型両親媒性イオン液体と界面活性剤から成る層構造	
6. 3. 2 異なるスペーサー構造を有するジェミニ型両親媒性イオン液体	140
6. 3. 3 トリメリック型両親媒性イオン液体	142
(1) トリメリック型両親媒性イオン液体単独の層構造	
(2) トリメリック型両親媒性イオン液体と界面活性剤から成る層構造	
6. 3. 4 アダマンタン含有両親媒性イオン液体	144
(1) アダマンタン含有両親媒性イオン液体単独の層構造	
(2) アダマンタン含有両親媒性イオン液体と界面活性剤から成る層構造	
6. 3. 5 層構造に及ぼす両親媒性イオン液体の構造の影響	149
6. 4 結論	152
6. 5 参考文献	152
第7章 四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合系の水表面における表面吸着と水溶液中での会合体特性	154
7. 1 緒言	154
7. 2 両親媒性イオン液体の構造と測定	155
7. 2. 1 両親媒性イオン液体の構造	155
7. 2. 2 表面吸着挙動	156
(1) 表面張力	
7. 2. 3 会合体特性	156
(1) 電気伝導度	(2) 動的散乱
(3) X線小角散乱	
(4) 低温透過型電子顕微鏡	
7. 3 結果と考察	157
7. 3. 1 両親媒性イオン液体と界面活性剤の水表面における表面吸着挙動	157
7. 3. 2 水溶液中における両親媒性イオン液体と界面活性剤の会合体特性	160
7. 4 結論	164
7. 5 参考文献	165
第8章 総括	167
業績	170
謝辞	175

序 章

本学位論文は、性能の向上や高機能性の発現を目指して分子設計・合成した新規両親媒性イオン液体の性質、水溶液中における物性および両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の物性についての研究成果を計8章にまとめたものである。以下、本論文の構成と各章の要約を述べる。

第1章では、新規両親媒性イオン液体の創製に関する研究や両親媒性イオン液体の水溶液物性、両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の物性、両親媒性イオン液体のナノ構造に関する研究の現状と本研究に至った経緯を記述している。

第2章では、同種または異種のアルキル鎖長を有する四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体を新規に合成し、両親媒性イオン液体の融点、電気伝導度、粘度、密度、表面張力、各種有機溶媒に対する溶解性などの物理化学的性質を調べた。さらに、水溶液中におけるジェミニ型両親媒性イオン液体の物性を、電気伝導度、表面張力、ピレンの蛍光の測定により調べた。ジェミニ型両親媒性イオン液体は、2本のアルキル鎖の非対称度および対イオンを変えることで、融点を40°C付近に低下させることができ、これらの水溶液中において単鎖型よりも優れた界面活性を示すことを明らかにした。本章の内容は、主として下記の論文に基づいて論じた。

“Characterization and Solution Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Gemini Ionic Liquids”

ACS Omega **2019**, 4 (10), 14242–14250.

R. Kawai, S. Yada, T. Yoshimura

第3章では、四級アンモニウム塩系星状および直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体を新規に合成し、第2章と同様に両親媒性イオン液体の物理化学的性質および水溶液中における物性を調べた。トリメリック型両親媒性イオン液体の融点は、3本のアルキル鎖を有するにもかかわらず、対応するジェミニ型両親媒性イオン液体よりも融点が低くなることを見出した。トリメリック型両親媒性イオン液体は、気/水界面に吸着し、水への溶解性が低いにもかかわらず低濃度でミセルを形成することを明らかにした。本章の内容は、主として下記の論文に基づいて論じた。

“Physicochemical and Solution Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Trimeric Ionic Liquids”

Phys. Chem. Chem. Phys. **2019**, *21* (45), 25065–25071.

R. Kawai, S. Yada, T. Yoshimura

第4章では、アダマンタン構造を有する四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を新規に合成し、これらの性質と水溶液物性について調べた。分子内にアダマンタンを導入することで、融点を低下させることができ、アダマンタン非含有両親媒性イオン液体と比べてユニークな粘度挙動や高い溶解性を示すことを見出した。さらに、アダマンタン含有の両親媒性イオン液体は、気/水界面において優れた界面吸着を示すことを明らかにした。本章の内容は、主として下記の論文に基づいて論じた。

“Characterization and Solution Properties of Adamantane-Containing Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Ionic Liquids”

J. Mol. Liq. **2019**, *294*, 111586.

R. Kawai, S. Yada, T. Yoshimura

第2～4章の四級アンモニウム塩系新規両親媒性イオン液体の創製と物性に関して、下記の総説でまとめて解説した。

「四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の開発」

月刊ファインケミカル，シーエムシー出版，**2018**，*47*(9)，5–13.

河合里紗，吉村倫一

第5章では、四級アンモニウム塩系単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体に用い、両親媒性イオン液体と界面活性剤の表面吸着およびバルク特性を調べた。四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした単鎖長ポリオキシエチレン (EO) 系非イオン界面活性剤の表面張力は、ジェミニ型両親媒性イオン液体と界面活性剤の相乗効果によってそれぞれの単独よりも優れた吸着を示すことを見出した。イミダゾリウム系やアミン塩などのプロトン性イオン液体とは異なり、これらの四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体媒体では高温でも相分離を示さず、バルクにおいてアルキル鎖が互い違いに入り込んだ2分子膜のような層構造を形成することを明らかにした。

“Surface Adsorption and Bulk Properties of Surfactants in Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Monomeric and Gemini Ionic Liquids”

Submitted to *Langmuir*,

R. Kawai, S. Yada, T. Yoshimura

第 6 章では、種々の構造を有する四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体がバルク中で形成する層構造を、X 線小角および広角散乱、X 線回折、低温透過型電子顕微鏡を用いて調べた。さらに、両親媒性イオン液体に界面活性剤を添加したときの層構造を同様に調べた。層構造の面間隔は、両親媒性イオン液体のアルキル鎖長だけでなく、アルキル鎖の非対称度や親水基の構造、連結基の鎖長および構造に依存することを明らかにした。長いアルキル鎖長を有する両親媒性イオン液体は、バルク中において単独で層構造を形成し、界面活性剤を加えることで両親媒性イオン液体と界面活性剤の両方から成る層構造を形成することを明らかにした。

“Layer Structure of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Ionic Liquids”

manuscript in preparation.

R. Kawai, M. Ohno, T. Koda, S. Yada, T. Yoshimura

第 7 章では、四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体と界面活性剤の 3 成分系の気/水界面における表面吸着と水中での会合体特性を、表面張力、粘度、動的散乱、X 線小角散乱、低温透過型電子顕微鏡などの測定により調べた。これらの界面吸着と会合挙動は、両親媒性イオン液体のアルキル鎖長・鎖数、対イオンの構造、界面活性剤の親水基の構造によって大きく異なることを見出した。アニオンおよび両性界面活性剤を用いた場合、臨界ミセル濃度 (CMC) 付近の濃度において表面張力は大きく低下し、なかでもアニオン界面活性剤との混合系では水溶液中でベシクルや紐状ミセルなどの大きな会合体を形成することを明らかにした。本章の内容は、主として下記の論文に基づいて論じた。

“Surface Adsorption and Aggregation Properties in Mixed Aqueous Solutions of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Ionic Liquid and Surfactants”

manuscript in preparation.

R. Kawai, S. Yada, T. Yoshimura

第2～7章の四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の物理化学的性質，水溶液物性，両親媒性イオン液体と媒体とした界面活性剤の表面吸着とバルク挙動，さらに水を加えた混合水溶液系の物性に関して，下記の総説でまとめて解説した。

「四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体」

色材協会誌, 2020, 93 (3), (掲載予定) .

河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一

これらの新規構造の四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の性質と水溶液物性，両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の特異な表面吸着や層構造に関する研究は，我々の研究が初めてであり，さまざまな分野においてイオン液体と界面活性剤の両特性を兼ね備えた新しい材料として期待することができる。これらの有用な情報は，電池化学や有機合成反応の分野に限らず，医薬や化粧品などの幅広い産業分野への応用に向けての一步になるものと期待される。

第8章は，以上の結果をまとめて総括とした。

第1章 緒言

1.1 イオン液体

イオン液体は、イオンのみで構成されるにもかかわらず 100 °C 以下に融点をもつ塩である。塩は一般的に、強い静電相互作用により室温付近で結晶であり、無機塩である塩化ナトリウムは 801 °C まで昇温させなければ液体にはならない。しかし、カチオンまたはアニオンの少なくとも一方が有機物である塩は、無機塩と比べて融点が低くなる。1914 年に室温で液体となる硝酸エチルアンモニウム (EAN) が報告され、これがイオン液体の歴史の発端である¹⁾。それ以降、電池用電解質を目指したクロロアルミネートの開発に焦点を当てた研究が続いたが、クロロアルミネートは水に対して非常に敏感であり、吸湿性が高く、腐食性が高いことから、幅広い使用が困難であった。1992 年に Wilkes らにより空気や水に対して安定かつ常温で液体の塩が報告され²⁾、イオン液体に関する研究が急速に広がった³⁻⁷⁾。イオン液体は、不揮発性、不燃性、高い電導性、広い電気化学窓、広い液体領域、ユニークな溶解性といった特性から、従来の水や有機溶媒とは異なる環境負荷の低い新規の溶媒 (green solvent) として近年注目を集めている²⁻⁷⁾。一般にカチオンにはピリジニウム系、イミダゾリウム系、アンモニウム系などの有機カチオン (Figure 1.1 (a))、対イオンであるアニオンにはテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (OTf^-)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオン (NTf_2^-) などの無機アニオンや有機アニオン (Figure 1.1 (b)) が用いられる。イオン液体は、イオンの嵩高さや電荷の非局在化、非対称なイオン構造などにより融点が低下する。カチオンとアニオンの組み合わせによって、融点や密度、粘度、極性、親・疎水性などの物理化学的性質を目的に応じて変えることができる。そのためイオン液体は現在、反応溶剤、電解質、触媒、潤滑剤、ドラッグデリバリーなどへの幅広い応用に用いられている。高性能かつ高機能なイオン液体の開発に向けて、天然由来の低毒性イオン液体であるアミノ酸イオン液体 (Figure 1.2)⁸⁾、外部刺激応答性イオン液体 (Figure 1.3)⁹⁾、磁性イオン液体 (Figure 1.4)¹⁰⁾、難溶性のセルロースを溶解可能なイオン液体 (Figure 1.5)¹¹⁾、種々のイミダゾリウムカチオンとスルホン酸アニオンを連結した双性イオン (zwitterion) から成るイオン液体 (Figure 1.6)^{12,13)}、ドラッグデリバリーシステム (DDS) を指向したイオン液体 (Figure 1.7)^{14,15)}、両親媒性イオン液体 (Figure 1.8)¹⁶⁾ などこれまでの常識を覆すような興味深い性質のイオン液体が報告されている。とくに、電気化学や有機合成化学だけでなく近年バイオサイエンス分野への応用展開が急増するなど、イオン液体は多くの可能性を秘めた液体である。一般に、イミダゾリウム系のイオン液体は、アルキル鎖が長くなると粘度は増加、融点および電

導率は低くなる傾向がある。しかし、イオン液体の物性は、イオン液体の分子サイズ、分子構造、分子内の電荷分布、分子間相互作用などの要因により変化するため予測が困難であり、構造と物性に関して明確な相関は明らかになっていない。近年既存のイオン液体は、NISTによるILThermo (NIST Standard Reference Database # 147) というイオン液体データベースに公開されているが、イオンの組み合わせは無限であるため未開発の塩は多く、今後さらに優れた性能をもつイオン液体の創製が期待される。

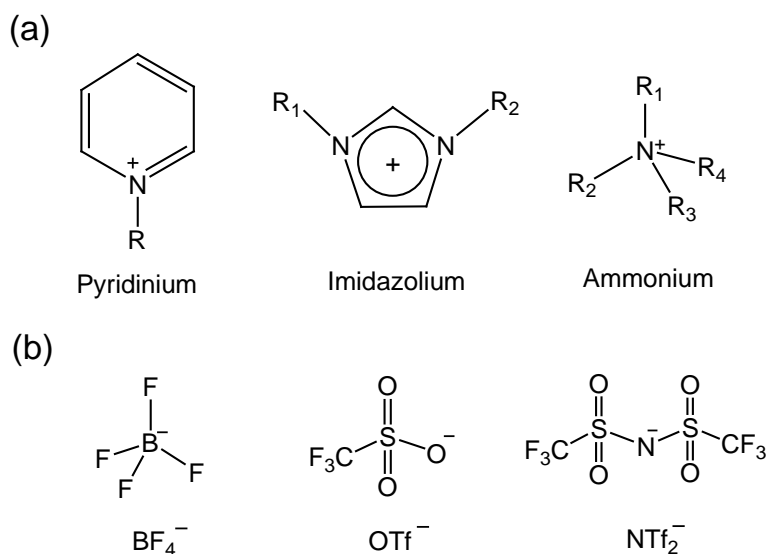


Figure 1.1 Structures of typical ions composing ionic liquid. (a) cation, R : functional group (b) anion.

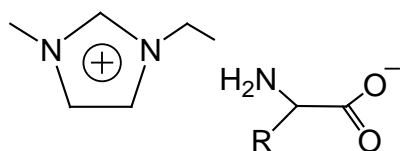


Figure 1.2 Structures of ionic liquids with amino acids as counterion: R = -H, -CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂OH, -CH₂COOH, -CH₂-Ph, -CH₂CONH₂, etc.

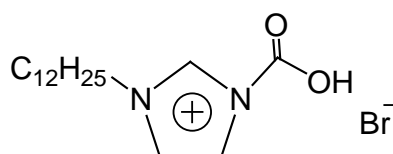


Figure 1.3 Structure of external-stimuli-responsive ionic liquids.

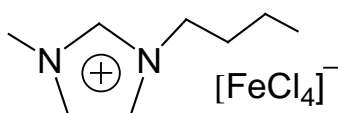


Figure 1.4 Structure of magnetic ionic liquid bmim[FeCl₄].

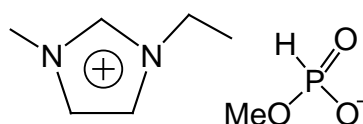


Figure 1.5 Structure of cellulose-dissolving ionic liquid.

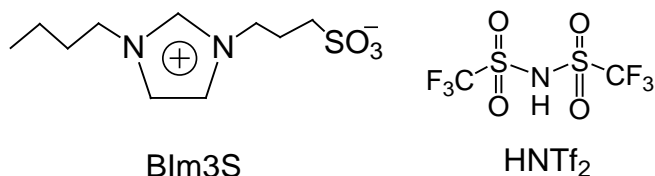


Figure 1.6 Structure of zwitterionic-type ionic liquid.

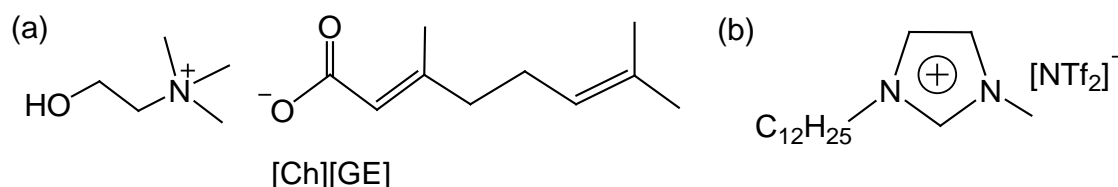


Figure 1.7 Structures of ionic liquids for drug delivery system.

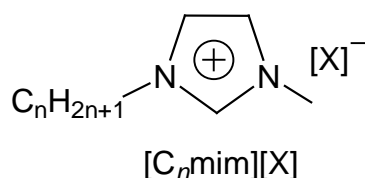


Figure 1.8 Structure of amphiphilic ionic liquid [C_nmim][X] (*n* = 10, 12, X = Br, BF₄).

1. 2 界面活性剤

界面活性剤は同一分子内に疎水基と親水基の相反する性質の官能基を有する両親媒性構造のため、気液や液液などの界面に吸着して表面（界面）自由エネルギーを低下させ、その性質を著しく変化させる。さらに、水溶液中でミセルやベシクルなど、種々の形態の会合体を形成する。この界面吸着と会合体形成の性質を利用して、界面活性剤は、洗浄、化粧品、食品、塗料などの幅広い分野で用いられている。界面活性剤は、親水基の構造によって、アニオン、カチオン、両性、非イオンと大きく4つに分類することができ、それぞれの特性を利用して幅広い用途に使用されている。界面活性剤の疎水基は、多くの場合アルキル鎖であるが、さらに疎水性の強いシリコーンやフッ素置換アルキル基も近年疎水基として用いられている。疎水基の構造は、直鎖状のもの、分岐差状のもの、複数の疎水基をもつものなどがあり、これらの疎水基と親水基を組み合わせることにより、目的に応じた多様な機能の界面活性剤が合成され実用化されている。

界面活性剤の基本的な挙動は、界面に吸着しその性質を変化させることと、界面への吸着が飽和した後、バルク中で種々の会合体を形成することである。界面活性剤を水に溶かすと、低濃度では水溶液の表面張力

が濃度の増加とともに変化し、ある濃度を超えるとほぼ一定となる。これは、界面活性剤が気/液界面に吸着するためであり、水の表面張力 (25 °C で 72.6 mN m^{-1}) は界面活性剤の濃度の増加とともに低下する。さらに濃度が増加すると、界面は飽和になり、表面張力はほぼ一定の値となる。この濃度が臨界ミセル濃度 (CMC) に相当し、バルク中ではミセルが形成される。CMC は界面活性剤の構造によって大きく異なり、CMC が低いことは少量の界面活性剤の添加で最大の効果を発揮できること示し、CMC における表面張力が低いことは水 (媒体) の表面張力をより下げられる、すなわち高い界面活性をもつことと対応する。一般に、非イオン界面活性剤の CMC はイオン性界面活性剤よりも低く、疎水基の構造は直鎖状よりも分岐鎖状のもの、炭化水素よりもフッ化炭素を有するものの方が CMC は低いなど、界面活性剤の構造と CMC には密接な関係がある。

洗剤や化粧品、塗料などの分野で使用されている界面活性剤は、分子内に 1 本の疎水基と 1 つの親水基をもつ単鎖型の構造がほとんどである。既存の界面活性剤よりも性能および機能性に優れた新しい構造をもつ界面活性剤の開発に関する研究は、かなり昔から行われている。近年では、界面活性剤同士を適当なスペーサー (連結基) によって繋いだ構造で、分子内に 2 つの疎水基と 2 つの親水基をもつジェミニ型界面活性剤が、学術的あるいは工業的に注目されている。ジェミニ型界面活性剤が初めて登場したのは、1971 年 Bunton らによるアルカンジイル- α , ω -ビス(アルキルジメチルアンモニウム)ブロミド (C_n - s - C_m , n はアルキル鎖長, s はスペーサー長) の四級アンモニウム塩タイプ¹⁷⁾であり、その後、Okahara¹⁸⁾, Menger¹⁹⁾, Zana^{18,19)}, Rosen²²⁾らを中心にジェミニ型界面活性剤の研究が精力的に行われた。ジェミニ型界面活性剤は、従来型と比べて低い CMC や高い表面張力低下能などの優れた界面活性を示し、CMC 付近の低濃度でのプレミセル形成や自発的なベシクル形成など特異な会合挙動を示すことが知られている。ジェミニ型界面活性剤は、最小量で最大限の効果を発揮することから、次世代界面活性剤として注目されている。

1. 3 両親媒性イオン液体

分子内にアルキル鎖を有する両親媒性構造のイオン液体は、界面活性剤と同様に水溶液中で界面活性を示し、イオン液体の性質に加え、界面活性剤としての性質も兼ね備えていることが知られている²³⁻²⁶⁾。対イオン BF_4^- を有するイミダゾリウム系両親媒性イオン液体は、通常の界面活性剤と同様に水溶液中で界面活性を示し、対イオン Br^- を有する両親媒性イオン液体よりも低い CMC および高い表面張力低下能を示すことが報告されている²³⁾。また、1-アルキルピリジニウム塩の単鎖型両親媒性イオン液体も 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム塩のイミダゾリウム系両親媒性イオン液体と同様に水溶液中で界面活性を示すことが報告されて

いる²⁴⁾。イミダゾリウム系のジェミニ型両親媒性イオン液体は、アルキル鎖長 8 以上では水溶液中でミセルやベシクルを形成することが報告されている²⁵⁾。両親媒性イオン液体に関する研究は多数報告されているものの、それらのほとんどがイミダゾリウム系やアミン塩などのプロトン性イオン液体である²⁶⁾。

近年、両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液の物性に関する研究も行われている^{23,27-31)}。両親媒性イオン液体は水溶液中ではカチオン界面活性剤と同様の性質を示すことが知られている。Pandey らは、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (bmimBF₄) とスルホベタイン系両性界面活性剤を水溶液中で混合すると、単独系と比べて CMC は低下し、ミセル半径は減少して、会合数は増加することを報告した²³⁾。Pal らは、非プロトン性イオン液体である 1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムブロミドと界面活性剤の混合系における界面化学的性質と会合体特性について調べ、プロトン性イオン液体の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミドの混合系と比べて CMC が低下することを報告した³⁰⁾。さらに、イミダゾリウム系イオン液体は、分子内にベンゼン環を有するポリオキシエチレン (EO) 系非イオン界面活性剤 Triton X-45 と混合すると、イオン間の相互作用だけでなくイオン液体のイミダゾリウムカチオンと Triton X-45 のベンゼン環の間に π - π 相互作用を形成することが明らかにされた³⁰⁾。気液界面における両親媒性イオン液体と界面活性剤の吸着や水溶液中での会合体特性に関して、物性に及ぼす両親媒性イオン液体のアルキル鎖長・鎖数、対イオンの構造、イオン液体と界面活性剤の相互作用による相乗効果は非常に興味深い。

1. 4 イオン液体を媒体とした界面活性剤の物性

イオン液体を媒体とした両親媒性化合物に関する最初の研究は、1980 年代のはじめに Evans らによって報告された、硝酸エチルアンモニウム (EAN) 中における四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤のミセル形成である^{32,33)}。イミダゾリウム系イオン液体中のミセル形成は、2003 年の Anderson らによる報告が最初である³⁴⁾。Patrascu らはイオン液体中におけるポリオキシエチレン (EO) 系非イオン界面活性剤の物性について調べ、表面張力と濃度の関係から対イオンによって空気/イオン液体界面に吸着しイオン液体中でミセルを形成することを報告した³⁵⁾。イオン液体に界面活性剤を加えると、それらの組み合わせによって水溶液中と同様に表面張力が低下し、気液界面への吸着を示す。イオン液体中においてもアルキル鎖が疎媒基、極性基が親媒基としてはたらき、ある濃度で会合体を形成する。Inoue らは、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (bmimBF₄) を媒体とした EO 系非イオン界面活性剤の CMC を調べた。bmimBF₄ 中での非イオン界面活性剤のミセル形成能は水溶液中と比べて高く、bmimBF₄ 中での疎媒性は水中での疎水性よ

りも弱いことが明らかにされた³⁶⁾。プロトン性イオン液体中におけるEO系非イオン界面活性剤の相互作用は水溶液中と同様に考えることができ、温度を上昇させるとEO鎖のエーテル酸素とイオン液体のプロトン間の水素結合が切れ、曇点を示すことが報告されている^{37, 38)}。Gravesらは、プロトン性イオン液体を媒体とした各種界面活性剤の会合体形成について調べ、疎媒性効果について報告した^{39, 41)}。イオン液体を媒体とした両親媒性化合物に関する研究のほとんどは、EAN、硝酸プロピルアンモニウム (PAN) などのアミン塩や、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン ([emim]⁺) や1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン ([bmim]⁺) とテトラフルオロホウ酸イオン (BF₄⁻)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF₆⁻)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオン (NTf₂⁻) から成るイミダゾリウム系のイオン液体である。

イオン液体中における界面活性剤の会合体特性について、X線小角散乱(SAXS)や中性子小角散乱(SANS)などを用いた研究も行われている^{33, 39-50)}。プロトン性イオン液体中において非イオン界面活性剤やカチオン界面活性剤は高濃度でミセルや液晶を形成することが報告されている⁴²⁻⁵⁰⁾。しかし、四級アンモニウム塩系イオン液体を媒体とした界面活性剤の物性に関する報告はなく、イオン液体との相互作用や界面への吸着挙動、バルク中でのナノ構造などに関しては明らかではない。

1. 5 イオン液体のナノ構造

イオン液体は、無極性ドメインと極性ドメインから成る不均一な液体構造をもつことが知られている。Bradleyらは、長鎖アルキル鎖をもつ種々のイミダゾリウム塩[C_nmim] (n = 12~18) の熱挙動を調べ、結晶と液晶のX線回折の小角領域にピークが現れることを見出した⁵¹⁾。さらに、LopesとPaduaによる分子動力学(MD)シミュレーション^{52, 53)}、TrioloらによるSAXSの報告⁵⁴⁾などにより、イオン液体の不均一構造が支持されている。イミダゾリウムやピリジニウムなどの非局在化した有機カチオンとアニオンからなるイオン液体は、単独で液晶性を示すことが報告されている⁵⁵⁾。近年、Kofuらは、イミダゾリウム系イオン液体を中性子回折や中性子スピンエコー法を用いて調べ、得られたピークがアルキル鎖長に対応することから、イミダゾリウム系イオン液体は層のような構造を形成することを報告した⁵⁶⁾。しかし、X線および中性子散乱や回折における、5 nm⁻¹以下のq領域(qは散乱ベクトルの大きさ)に見られるピークに関しては議論が続いており、イオン液体のナノ構造に関しては明らかではない。

1. 6 本論文の目的

これまで、電気化学や有機合成化学、医薬品などへの応用に向けた新規イオン液体の開発に関する研究が行われてきたが、それらのほとんどはイミダゾリウム系やアミン塩などのプロトン性に関するものである。分子内にアルキル鎖を有する両親媒性イオン液体は、イオン液体と界面活性剤の両方の特性を兼ね備えることから、幅広い分野での応用が期待される。

本論文では、性能の向上や高機能性の発現を目指して分子設計・合成した新規両親媒性イオン液体の物理化学的性質、水溶液中における界面化学的性質に加え、両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の物性およびバルクでの層構造、これらに水を添加した混合水溶液系の物性について検討し、物性に及ぼす分子構造の影響を解明することを目的とした。

1. 7 参考文献

1. Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci. St. -Petersburg.* **1914**, 8, 405–422.
2. Wilkes J. S.; Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
3. Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071–2083.
4. Wilkes, J. S.; A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* **2002**, 4, 73–80.
5. Gordon, C. M. New developments in catalysis using ionic liquids. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 222, 101–107.
6. Dupont, J.; Souza, R. F. de; Suarez, P. A. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667–3692.
7. Araos, M. U.; Warr, G. G. Structure of nonionic surfactant micelles in the ionic liquid ethylammonium nitrate. *Langmuir* **2008**, 24, 9354–9360.
8. Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2398–2399.
9. Gong, Y.; Hu, Q.; Wang, C.; Zang, L.; Yu, Li. Stimuli-responsive polyoxometalate/ionic liquid supramolecular spheres: fabrication, characterization, and biological applications. *Langmuir* **2016**, 32, 421–427.
10. Hayashi, S.; Hamaguchi, H. Discovery of a magnetic ionic liquid [bmim]FeCl₄. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1590–1591.
11. Fukaya, Y.; Hayashi, K.; Wada, M.; Ohno, H. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions. *Green Chem.* **2008**, 10, 44–46.
12. Yoshizawa, M.; Hirao, M.; I-Akita, K.; Ohno, H. Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1057–1062.
13. Yoshizawa, M.; Ohno, H. Anhydrous proton transport system based on zwitterionic liquid and HTFSI. *Chem. Commun.* **2004**, 1828–1829.
14. Banerjee, A.; Ibsen, K.; Iwao, Y.; Zakrewsky, M.; Mitragotri S. Transdermal protein delivery using choline and geranate (CAGE) deep eutectic solvent. *Adv. Healthcare Mater.* **2017**, 6, 1601411.
15. Araki, S.; Wakabayashi, R.; Moniruzzaman, M.; Kamiya, N.; Goto, M. Ionic liquid-mediated transcutaneous protein delivery with solid-in-oil nanodispersions. *MedChemComm.* **2015**, 6, 2124–2128.
16. Dong, B; Li, N.; Zheng, L.; Yu, L. Inoue, T. Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids

in aqueous solution. *Langmuir* **2007**, *23*, 4178–4182.

17. Bunton, C. A.; Robinson, L.; Shaak, J.; Stam, M. F. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2346–2350.
18. Okahara, M.; Masuyama, A.; Sumida, Y.; Zhu, Y. P. Surface active properties of new types of amphipathic compounds with two hydrophilic ionic groups and two lipophilic alkyl chains. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* **1988**, *37*, 746–748.
19. Menger, F. M.; Littau, C. A. Gemini surfactants: synthesis and properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1451–1452.
20. Alami, E.; Beinert, G.; Marie, P.; Zana, R. Alkanediyl- α , ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 3. Behavior at the air-water interface. *Langmuir* **1993**, *9*, 1465–1467.
21. Zana, R. Gemini (Dimeric) Surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 566–571.
22. Rosen, M. J.; Song, L. D. Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions. 8. Effect of spacer on dynamic properties of gemini surfactant solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 261–268.
23. Behara, K.; Pandey, S. Ionic liquid induced changes in the properties of aqueous zwitterionic surfactant solution. *Langmuir* **2008**, *24*, 6462–6469.
24. Jungnickel, C.; Łuczak, J.; Ranke, J.; Fernández, J. F.; Müller, A.; Thöming, J. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids Surf. A* **2008**, *316*, 278–284.
25. Frizzo, C. P.; Gindri, I. M.; Bender, C. R.; Tier, A. Z.; Villetti, M. A.; Rodrigues, D. C.; Machado, G.; Martins, M. A. P. Effect on aggregation behavior of long-chain spacers of dicationic imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *468*, 285–294.
26. Santos, D. Micelle formation of protic ionic liquids in aqueous solution. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 1480–1487.
27. Bhatt, D.; Maheria, K.; Parikh, J. Mixed system of ionic liquids and non-ionic surfactants in aqueous media: Surface and thermodynamic properties, *J. Chem. Thermodynamics* **2014**, *74*, 184–192.
28. Comelles, F.; Ribosa, I.; González, J. J.; Garcia, M. T. Micellization of sodium laurylthoxysulfate (SLES) and short chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *425*, 44–51.
29. Sohrabi, B; Eivazzadeh, S.; Sharifi, A.; Azadbakht R. Self-assembled cationic surfactant mixtures in aqueous/ionic liquid systems. *J. Mol. Liq.* **2015**, *211*, 754-760.
30. Pal, A. Pillania, A. Modulations in surface and aggregation properties of non-ionic surfactant Triton X-45 on addition of ionic liquids in aqueous media. *J. Mol. Liq.* **2017**, *233*, 243–250.
31. Farooq, U.; Ali, A.; Patel, R.; Malik, N. A. Self-aggregation of ionic liquid-cationic surfactant mixed micelles in water

- and in diethylene glycol–water mixtures: Conductometric, tensiometric, and spectroscopic studies. *J. Mol. Liq.* **2017**, *234*, 452–462.
32. Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Roman, R.; Casassa, E. Z. Micelle formation in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *88*, 89–96.
 33. Evans, D. F.; Yamauchi, A.; Wei, G. J.; Bloomfield, V. A. Micelle size in ethylammonium nitrate as determined by classical and quasi-elastic light scattering. *J. Phys. Chem.* **1993**, *87*, 3537–3541.
 34. Anderson, J. L.; Pino, V.; Hagberg, E. C.; Sheares, V. V.; Armstrong, D. W. Surfactant solvation effects and micelle formation in ionic liquids. *Chem. Commun.* **2003**, 2444–2445.
 35. Patrascu, C.; Gauffre, F.; Nallet, F.; Bordes, R.; Oberdisse, J.; Lauth-Viguerie, N.; Mingotaud, C. Micelles in ionic liquids: aggregation behavior of alkyl poly(ethyleneglycol)-ethers in 1-butyl-3-methyl-imidazolium type ionic liquids. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 99–101.
 36. Inoue, T.; Yamakawa, H. Micelle formation of nonionic surfactants in a room temperature ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: surfactant chain length dependence of the critical micelle concentration. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 798–802.
 37. Inoue, T.; Misono, T. Cloud point phenomena for POE-type nonionic surfactants in a model room temperature ionic liquid. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *326*, 483–489.
 38. Inoue, T.; Misono, T. Cloud point phenomena for POE-type nonionic surfactants in imidazolium-based ionic liquids: Effect of anion species of ionic liquids on the cloud point. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 247–253.
 39. Graves, T. L.; Drummond, C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem, Soc. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.
 40. Graves, T. L.; Drummond, C. J. Solvent nanostructure, the solvophobic effect and amphiphile self-assembly in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1096–1120.
 41. Wijaya, E. C.; Separovic, F.; Drummond, C. J.; Graves, T. L. Micelle formation of a non-ionic surfactant in non-aqueous molecular solvents and protic ionic liquids (PILs). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 24377–24386.
 42. Araos, M. U.; Warr, G. G. Self-assembly of nonionic surfactants into lyotropic liquid crystals in ethylammonium nitrate, a room-temperature ionic liquid. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14275–14277.
 43. Hao, J.; Zemb, T. Self-assembled structures and chemical reactions in room-temperature ionic liquids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12*, 129–137.
 44. Graves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Drummond, C. J. Many protic ionic liquids mediate hydrocarbon-solvent

- interactions and promote amphiphile self-assembly. *Langmuir* **2007**, *23*, 402–404.
45. Araos, M. U.; Warr, G. G. Structure of nonionic surfactant micelles in the ionic liquid ethylammonium nitrate. *Langmuir* **2008**, *24*, 9354–9360.
 46. Graves, T. L.; Drummond, C. J. Ionic liquids as amphiphile self-assembly media. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1709–1726.
 47. Sakai, H.; Saitoh, T.; Endo, T.; Tsuchiya, K.; Sakai, K.; Abe, M. Phytosterol ethoxylates in room-temperature ionic liquids: Excellent interfacial properties and gel formation. *Langmuir* **2009**, *25*, 2601–2603.
 48. Graves, T. L.; Mudie, S. T.; Drummond, C. J. Effect of protic ionic liquids (PILs) on the formation of non-ionic dodecyl poly(ethylene oxide) surfactant self-assembly structures and the effect of these surfactants on the nanostructure of PILs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20441–20452.
 49. Ma, F.; Chen, X.; Zhao, Y.; Wang, X.; Li, Q.; Lv, C.; Yui, X. A nonaqueous lyotropic liquid crystal fabricated by a polyoxyethylene amphiphile in protic ionic liquid. *Langmuir* **2010**, *26*, 7802–7807.
 50. Yue, X.; Chen, X.; Li, Q. Comparison of aggregation behaviors of a phytosterol ethoxylate surfactant in protic and aprotic ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9439–9444.
 51. Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. Small-angle X-ray scattering studies of liquid crystalline 1-alkyl-3-methylimidazolium salts. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629–635.
 52. Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. Nanostructural organization in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330–3335.
 53. Pádua, A. A. H.; Costa Gomes, M. F.; Canongia Lopes, J. N. A. Molecular solutes in ionic liquids: a structural perspective. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1087–1096.
 54. Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Cola, E. D. Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641–4644.
 55. Bowlas, C. J.; Bruce, D. W.; Seddon, K. R. Liquid-crystalline ionic liquids. *Chem. Commun.* **1996**, 1625–1626.
 56. Kofu, M.; Nagao, M.; Ueki, T.; Kitazawa, Y.; Nakamura, Y.; Sawamura, S.; Watanabe, M.; Yamamuro, O. Heterogeneous slow dynamics of imidazolium-based ionic liquids studied by neutron spin echo. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2773–2781.

第2章

四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体の性質と 水溶液中における物性

2. 1 緒言

分子内にアルキル鎖を有する両親媒性構造のイオン液体は、界面活性剤と同様に水溶液中で界面活性を示し、会合体を形成することが知られている¹⁾。1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム塩および1-アルキルピリジニウム塩の単鎖型両親媒性イオン液体は、通常の界面活性剤と同様に水溶液中で界面活性を示すことが報告されている²⁻⁴⁾。イミダゾリウム系のジェミニ型両親媒性イオン液体についても研究が行われ、水溶液中でミセルやベシクルを形成することが報告された⁵⁾。しかし、これらの両親媒性イオン液体はイミダゾリウム系やアミン塩などのプロトン性がほとんどである。これまでに、疎水基、親水基、スペーサーの構造を変えた多種多様なジェミニ型界面活性剤の研究が行われてきたが、ジェミニ型構造のイオン液体に関する研究は少ない⁵⁻⁸⁾。さらに、四級アンモニウム塩系のジェミニ型両親媒性イオン液体に関する研究はほとんどない⁵⁾。

本章では、イオン液体の特性と界面活性剤の特性の両方を有し、さらにジェミニ型界面活性剤の優れた性質を併せもつ新規のジェミニ型両親媒性イオン液体の創製を目指して、分子内に同種および異種のアルキル鎖長を有する四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性化合物 (C_m2-C_nX , m, n はアルキル鎖長で $m, n = 2, 4, 6, 8, 10$, $m \geq n$, X は対イオンで $X = BF_4, PF_6, OTf, FSA, NTf_2$, Figure 2.1) を対応する単鎖型両親媒性化合物 (C_nX , $n = 2, 4, 6, 8, 10$, Figure 2.1) とともに分子設計・合成した。これらの両親媒性化合物のなかでも融点が 100 °C 以下となった両親媒性イオン液体の物理化学的性質と水溶液中における界面化学的性質について調べ、物性に及ぼすアルキル鎖長や鎖数、非対称構造、対イオンの構造の影響について検討した。

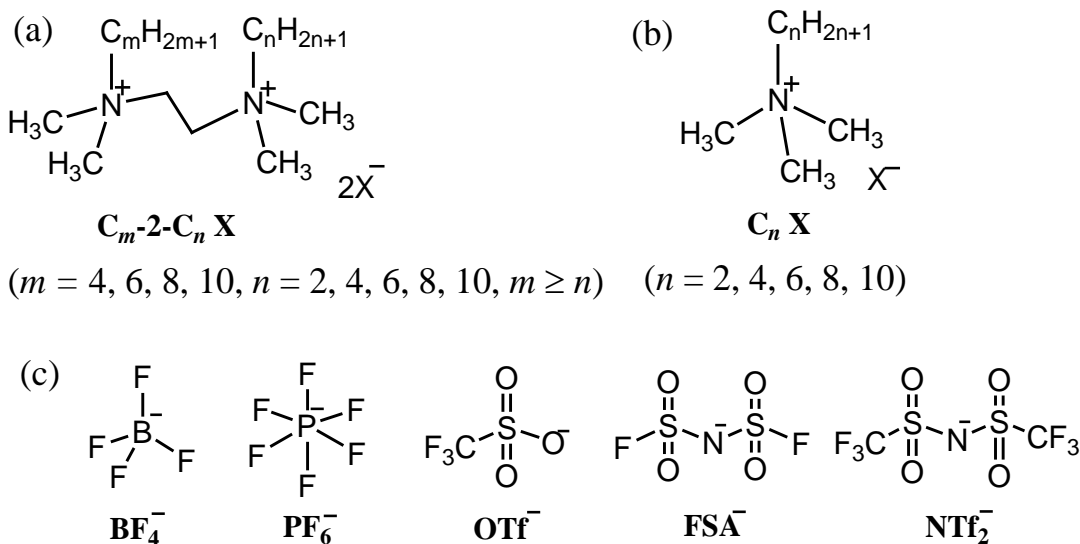


Figure 2.1 Chemical structures of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic compounds (a) gemini-type $C_m-2-C_n X$, (b) monomeric-type $C_n X$, and (c) counterion X.

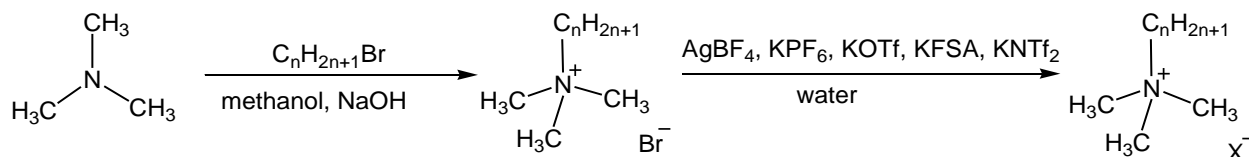
2. 2 合成

2. 2. 1 試薬

N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン, n -エチルブロミド, n -ブチルブロミド, n -ヘキシルブロミド, n -オクチルブロミド, n -デシルブロミドは, 東京化成工業株式会社 (東京, 日本), トリメチルアミン塩酸塩, テトラフルオロホウ酸銀, ヘキサフルオロリン酸カリウム, トリフルオロメタンスルホン酸カリウム, アセトン, アセトニトリル, クロロホルム, エタノール, 酢酸エチル, ヘキサン, メタノール, 水酸化ナトリウムは, 富士フィルム和光純薬株式会社 (大阪, 日本), ビス(トリフルオロメタンスルホンイル)アミドカリウム, チモールフタレインは関東化学株式会社 (東京, 日本) からそれぞれ購入して使用した。ビス(フルオロスルホンイル)アミドカリウムは, 株式会社日本触媒 (大阪, 日本) からの提供品を使用した。また, 重クロロホルム, 重水, 重ジメチルスルホキシドは Cambridge Isotope Laboratories Inc. (USA) から購入して使用した。これらはいずれも精製せずに用いた。

2. 2. 2 単鎖型両親媒性イオン液体の合成

(1) アルキルトリメチルアンモニウムブロミド (C_nBr) の合成



Scheme 2.1 Synthesis route of $C_n X$.

温度計、滴下漏斗および還流冷却器を付した 500 mL 四つ口フラスコに、メタノールに溶解させたトリメチルアミン塩酸塩 (10.0 g, 1.0 equiv.) を入れ、指示薬としてチモールフタレインを加えた。この溶液に室温で n -エチルブロミド ($n=2$), n -ブチルブロミド ($n=4$), n -ヘキシルブロミド ($n=6$), n -オクチルブロミド ($n=8$), n -デシルブロミド ($n=10$) (1.0 equiv.) を 10 分かけて滴下し、さらにメタノールに溶解させたトリメチルアミン塩酸塩 (5.0 g, 0.50 equiv.) を加えた。反応中は溶液を弱塩基性に保つために、チモールフタレインの青色が消えるたびに水酸化ナトリウム-メタノール溶液を加え、消失が見られなくなってから 10 時間室温で攪拌し、さらに 5 時間加熱還流した。反応終了後、析出した無機塩を吸引ろ過により除去し、ろ液の溶媒をエバポレーションにより減圧留去した。得られた青色固体に $n=2, 4, 8, 10$ の場合はメタノール, $n=6$ の場合はアセトンを加え、不溶の無機塩をろ過によって取り除いた。この操作を 2 回行った。ろ液の溶媒をエバポレーターにより減圧留去し、残渣の青色固体をヘキサンおよび酢酸エチルで繰り返し洗浄し、ヘキサンとエタノールの混合溶媒 ($n=2, 4$ は 1:3 vol/vol, $n=6, 8$ は 3:1 vol/vol, $n=10$ は 3:1 vol/vol に少量のメタノールを添加) で再結晶を行った。真空デシケーターで十分に乾燥させることにより、白色固体のアルキルトリメチルアンモニウムブロミドを得た。収率は, $n=2: 87\%$, $n=4: 85\%$, $n=6: 74\%$, $n=8: 79\%$, $n=10: 73\%$ であった。構造は, $^1\text{H NMR}$ と元素分析により確認した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS):

$C_2 Br$: δ 1.45 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.47 (s, 9H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.80 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$).

$C_4 Br$: δ 1.01 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 1.44 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 1.76 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.48 (s, 9H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.64 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$).

C₆ Br. δ 0.893 (m, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.34 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.76 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.48 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.61 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₈ Br. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.27–1.36 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.76 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.48 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.58 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₁₀ Br. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.26–1.36 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.75 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.49 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.62 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

Elemental analysis:

C₂ Br. Calcd. for C₅H₁₄NBr: C, 38.33; H, 8.04; N, 7.45. Found: C, 38.41; H, 8.30; N, 7.53.

C₄ Br. Calcd. for C₇H₁₈NBr: C, 42.87; H, 9.25; N, 7.14. Found: C, 42.91; H, 9.32; N, 7.12.

C₆ Br. Calcd. for C₉H₂₂NBr: C, 48.22; H, 9.89; N, 6.25. Found: C, 48.37; H, 8.30; N, 6.22.

C₈ Br. Calcd. for C₁₁H₂₆NBr: C, 52.38; H, 10.39; N, 5.55. Found: C, 52.30; H, 11.40; N, 5.58.

C₁₀ Br. Calcd. for C₁₃H₃₀NBr: C, 55.71; H, 10.79; N, 5.00. Found: C, 55.60; H, 11.10; N, 5.10.

(2) C_n Br の臭化物イオンのテトラフルオロホウ酸イオン, ヘキサフルオロリン酸イオン, トリフルオロメタンスルホン酸イオン, ビス(フルオロスルホニル)アミドイオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオンへのイオン交換 (C_nX, X = BF₄, PF₆, OTf, FSA, NTf₂)

200 mL ビーカーに, 超純水に溶解させた C_n Br (1.0 equiv.) を入れ, 超純水に溶解させたテトラフルオロホウ酸銀 (AgBF₄), ヘキサフルオロリン酸カリウム (KPF₆), トリフルオロメタンスルホン酸カリウム (KOTf), ビス(フルオロスルホニル)アミド (KFSA), ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (KNTf₂) (2.2 equiv.) を加え, 10 時間加熱攪拌した。精製は, 対イオン別に以下の操作を行った。

C_n BF₄: 析出した黒灰色固体を吸引ろ過により除去し, ろ液の溶媒をエバポレーターによって減圧留去した後, C₂ BF₄, C₄ BF₄, C₆ BF₄ ではメタノール, C₈ BF₄, C₁₀ BF₄ ではクロロホルムに溶解させて, 不溶の灰色固体の無機塩を吸引ろ過により除去した。無機塩がなくなるまでこの操作を繰り返した。ろ液の溶媒を除去した後, C₂ BF₄, C₄ BF₄, C₈ BF₄, C₁₀ BF₄ では, 残渣を酢酸エチルを用いて 2 回洗浄した。C₆ BF₄ では, 残渣を水に溶解させてクロロホルムで抽出した後, クロロホルム層の溶媒をエバポレーターにより減圧留去した。

C_n OTf: 溶媒を減圧留去した後, 残渣にアセトンを加え, 不溶の無機塩をろ過して取り除き, ろ液の溶媒を減圧留去した。この操作を 2 回行った後, 残渣を酢酸エチルで洗浄 (C₂ OTf は熱洗浄) した。C₄ OTf, C₆ OTf,

C₈ OTf, C₁₀ OTf の残渣にジクロロメタンを加え, 不溶の無機塩をろ過により除去し, ろ液の溶媒をエバポレーターにより減圧留去した。この操作を2回行った。

C_n PF₆, C_n FSA, C_n NTf₂: 白色固体が析出した C_n PF₆ では吸引ろ過を行い, 粘体が析出または溶液が2層に分離した C_n FSA, C_n NTf₂ ではデカンテーションにより上層を除去し, 残渣をイオン交換水で5回洗浄し, 乾燥させた。残渣にアセトンを加え, 不溶の無機塩をろ過により除去した後, 溶媒をエバポレーターにより減圧留去した。この操作は2回行った後, C_n PF₆ はメタノールで再結晶を行った。

得られた残渣を真空デシケーターおよび減圧乾燥 (80 °C) で十分に乾燥することにより, 白色固体, 茶色固体, 無色透明液体のアルキルトリメチルアンモニウム[テトラフルオロホウ酸塩, ヘキサフルオロリン酸塩, トリフルオロメタンスルホン酸塩, ビス(フルオロスルホン)アミド, ビス(トリフルオロメタンスルホン)アミド](C_n X)を得た。収率は, C₂ BF₄: 89%, C₄ BF₄: 77%, C₆ BF₄: 89%, C₈ BF₄: 81%, C₁₀ BF₄: 90%, C₂ PF₆: 70%, C₄ PF₆: 74%, C₆ PF₆: 82%, C₈ PF₆: 95%, C₁₀ PF₆: 95%, C₂ OTf: C₂ OTf: 67%, C₄ OTf: 91%, C₆ OTf: 83%, C₈ OTf: 97%, C₁₀ OTf: 99%, C₂ FSA: 74%, C₄ FSA: 86%, C₆ FSA: 97%, C₈ FSA: 99%, C₁₀ FSA: 98%, C₂ NTf₂: 85%, C₄ NTf₂: 95%, C₆ NTf₂: 87%, C₈ NTf₂: 97%, C₁₀ NTf₂: 99%であった。構造は, ¹H NMR と元素分析により確認した。

アルキルトリメチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸塩 (C_n BF₄)

¹H NMR (D₂O, TMP):

C₂ BF₄. δ 1.35 (m, 3H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.08 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.40 (m, 2H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₄ BF₄. δ 0.943 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.36 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.76 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.09 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.30 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

C₆ BF₄. δ 0.899 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.35 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.75 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.28 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.30 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₈ BF₄. δ 0.881 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.26-1.36 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.73 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.17 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.30 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₁₀ BF₄. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.26-1.36 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.74 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.17 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.31 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

Elemental analysis:

C₂ BF₄. Calcd. for C₅H₁₄NBF₄ : C, 34.32; H, 8.07; N, 8.01. Found: C, 34.36; H, 7.87; N, 8.04.

C₄ BF₄. Calcd. for C₇H₁₈NBF₄ : C, 41.41; H, 8.94; N, 6.90. Found: C, 41.27; H, 9.10; N, 6.98.

C₆ BF₄. Calcd. for C₉H₂₂NBF₄ : C, 46.78; H, 9.60; N, 6.06. Found: C, 46.60; H, 9.66; N, 6.00.

C₈ BF₄. Calcd. for C₁₁H₂₆NBF₄ : C, 50.98; H, 10.11; N, 5.41. Found: C, 50.58; H, 10.58; N, 5.36.

C₁₀ BF₄. Calcd. for C₁₃H₃₀NBF₄ : C, 54.37; H, 10.53; N, 4.88. Found: C, 54.57; H, 10.51; N, 4.93.

アルキルトリメチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩 (C_n PF₆)

¹H NMR (DMSO, TMS):

C₂ PF₆. δ 1.23 (m, 3H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.01 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.32 (m, 2H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₄ PF₆. δ 0.933 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.29 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.65 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.09 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.35 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

¹H NMR (DMSO, TMS):

C₆ PF₆. δ 0.907 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.36 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.76 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.17 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.30 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₈ PF₆. δ 0.881 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.26-1.36 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.73 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.17 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.24 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₁₀ PF₆. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.26-1.36 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.74 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.14 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.27 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

Elemental analysis:

C₂ PF₆. Calcd for C₅H₁₄NPF₆: C, 25.76; H, 6.05; N, 6.01. Found: C, 25.92; H, 5.90; N, 6.04.

C₄ PF₆. Calcd for C₇H₁₈NPF₆: C, 32.19; H, 6.95; N, 5.36. Found: C, 32.40; H, 6.89; N, 5.52.

C₆ PF₆. Calcd. for C₉H₂₂NPF₆: C, 37.37; H, 7.67; N, 4.84. Found: C, 37.57; H, 7.56; N, 4.89.

C₈ PF₆. Calcd. for C₁₁H₂₆NPF₆: C, 41.64; H, 8.26; N, 4.41. Found: C, 41.536; H, 8.53; N, 4.63.

C₁₀ PF₆. Calcd. for C₁₃H₃₀NPF₆: C, 45.21; H, 8.76; N, 4.06. Found: C, 45.42; H, 8.64; N, 4.24.

アルキルトリメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩 (C_n OTf)

$^1\text{H NMR}$ (D_2O , TMP):

C_2 OTf. δ 1.35 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.08 (s, 9H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.40 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$).

C_4 OTf. δ 0.943 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.36 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 1.76 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.09 (s, 9H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.30 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS) :

C_6 OTf. δ 0.899 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 1.74 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.22 (s, 9H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.36 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$).

C_8 OTf. δ 0.855 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 1.27–1.35 (m, 10H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 1.77 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.09 (s, 9H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.30 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$).

C_{10} OTf. δ 0.882 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 1.26–1.36 (m, 14H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 1.74 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.23 (s, 9H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.36 (m, 2H, $-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$).

Elemental analysis:

C_2 OTf. Calcd. for $C_6H_{14}NF_3O_3S$: C, 30.38; H, 5.95; N, 5.90. Found: C, 32.47; H, 5.91; N, 5.89.

C_4 OTf. Calcd. for $C_8H_{18}NF_3O_3S$: C, 35.72; H, 7.90; N, 5.28. Found: C, 35.85; H, 7.58; N, 5.26.

C_6 OTf. Calcd. for $C_{10}H_{22}NF_3O_3S$: C, 40.94; H, 7.56; N, 4.77. Found: C, 41.08; H, 7.18; N, 4.80.

C_8 OTf. Calcd. for $C_{12}H_{26}NF_3O_3S$: C, 44.84; H, 8.15; N, 4.36. Found: C, 44.67; H, 8.26; N, 4.33.

C_{10} OTf. Calcd. for $C_{14}H_{30}NF_3O_3S$: C, 48.12; H, 8.65; N, 4.01. Found: C, 47.93; H, 8.70; N, 4.00.

アルキルトリメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド (C_n FSA)

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, TMS):

C_2 FSA. δ 1.24 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.01 (s, 9H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.32 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS):

C_4 FSA. δ 1.03 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.45 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.77 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.13–3.18 (m, 9H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.33 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

C_6 FSA. δ 0.907 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.32–1.40 (m, 14H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.77 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.16 (s, 9H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.30 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

C₈ FSA. δ 0.868 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 1.28–1.37 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.76 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.14 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.29 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺).

C₁₀ FSA. δ 0.881 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.26–1.37 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.75 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.15 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.29 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺).

Elemental analysis:

C₂ FSA. Calcd. for C₅H₁₄N₂F₂O₄S₂: C, 22.38; H, 5.26; N, 10.44. Found: C, 22.37; H, 5.39; N, 10.48.

C₄ FSA. Calcd. for C₇H₁₈NF₂O₄S₂: C, 28.37; H, 6.12; N, 9.45. Found: C, 28.43; H, 5.98; N, 9.61.

C₆ FSA. Calcd. for C₉H₂₂NF₂O₄S₂: C, 33.32; H, 6.84; N, 8.64. Found: C, 33.39; H, 6.89; N, 8.58.

C₈ FSA. Calcd. for C₁₁H₂₆NF₂O₄S₂: C, 37.48; H, 7.44; N, 7.95. Found: C, 37.46; H, 7.52; N, 7.95.

C₁₀ FSA. Calcd. for C₁₃H₃₀NF₂O₄S₂: C, 41.03; H, 7.95; N, 7.36. Found: C, 41.20; H, 7.93; N, 7.47.

アルキルトリメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)アミド (C_nNTf₂)

¹H NMR (DMSO, TMS):

C₂ NTf₂. δ 1.26 (m, 3H, CH₃-CH₂-N⁺), 3.01 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.32 (m, 2H, CH₃-CH₂-N⁺).

C₄NTf₂. δ 0.937 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.26–1.35 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.66 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.32 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.25 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺).

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

C₆ NTf₂. δ 0.898 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.34 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.74 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.14 (s, 9H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.29 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₈ NTf₂. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.27–1.35 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.73 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.14 (s, 9H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.28 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

C₁₀ NTf₂. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.26–1.35 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 1.75 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃), 3.17 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 3.30 (m, 2H, -(CH₂)₇-CH₂-N⁺(CH₃)₃).

Elemental analysis:

C₂ NTf₂. Calcd. for C₇H₁₄N₂F₆O₄S₂: C, 22.83; H, 3.83; N, 7.61. Found: C, 23.02; H, 3.83; N, 7.61.

C₄ NTf₂. Calcd. for C₉H₁₈NF₆O₄S₂: C, 27.27; H, 4.58; N, 7.07. Found: C, 27.25; H, 4.56; N, 7.12.

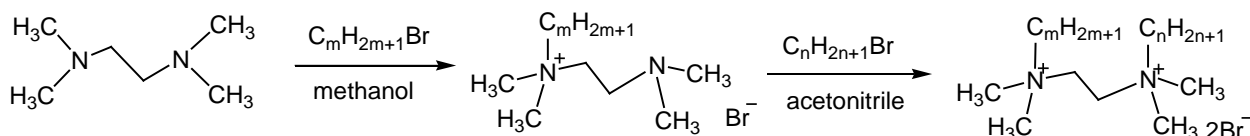
C₆ NTf₂. Calcd. for C₁₁H₂₂NF₆O₄S₂: C, 32.13; H, 5.22; N, 6.60. Found: C, 32.13; H, 5.15; N, 6.79.

C₈ NTf₂. Calcd. for C₁₃H₂₆NF₆O₄S₂: C, 34.51; H, 5.79; N, 6.19. Found: C, 34.55; H, 5.68; N, 6.31.

C₁₀ NTf₂. Calcd. for C₁₅H₃₀NF₆O₄S₂: C, 37.49; H, 6.29; N, 5.83. Found: C, 37.40; H, 6.47; N, 5.90.

2. 2. 3 ジェミニ型両親媒性イオン液体の合成

(1) *N, N*-ジメチル-*N*-[(*N'*, *N'*-ジメチル-*N'*-アルキルアンモニオ)エチル]アルキルアンモニウムジブロミド (C_{*m*}-2-C_{*n*}Br) の合成



Scheme 2.2 Synthesis route of C_{*m*}-2-C_{*n*} Br.

温度計、滴下漏斗および還流冷却器を付した 500 mL 四つ口フラスコに、メタノールに溶解させた *N, N, N', N'*-テトラメチルエチレンジアミン 50.0 g (5.0 equiv.) を入れて加熱した。*n*-ブromoアルカン (アルカン=ブタン, ヘキサン, オクタン, デカン, 1.0 equiv.) を約 30 分かけて滴下し, 5 時間加熱還流した。反応終了後, エバポレーターによって溶媒を減圧留去した。残渣をヘキサンで 5 回洗浄した後, デカンテーションによりヘキサン層を除去した。残渣を真空デシケーターで十分に乾燥させることにより, 黄白色粘体の *N, N*-ジメチル-*N*-[(*N', N'*-ジメチルアミノ)エチル]アルキルアンモニウムジブロミド (C_{*m*}-2 Br, *m* はアルキル鎖長で, *m* = 4, 6, 8, 10) を得た。収率は, *m* = 4 : 95 %, *m* = 6 : 98 %, *m* = 8 : 99 %, *m* = 10 : 97 % であった。構造は ¹H NMR により確認した。

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

C₄-2 Br. δ 1.00 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.27–1.48 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.75 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 2.77 (m, 2H, N⁺-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂), 3.46 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3.67 (s, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.81 (s, 2H, N⁺-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂).

C₆-2 Br. δ 0.901 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.32 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.73 (m, 2H, CH₃-

$(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$, 2.30 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.76 (t, 2H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$), 3.45 (s, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.62 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.83 (s, 2H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_8\text{-2 Br}$. δ 0.882 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.27–1.35 (m, 10H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.73 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.30 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.76 (t, 2H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$), 3.47 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.63 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.82 (s, 2H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{10}\text{-2 Br}$. δ 0.882 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.26–1.36 (m, 14H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.73 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.30 (s, 6H, $\text{-N}(\text{CH}_3)_2$), 2.77 (t, 2H, $\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$), 3.46 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.62 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.82 (s, 2H, $\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$).

温度計，滴下漏斗および還流冷却器を付した 500 mL 四つ口フラスコに，アセトニトリルに溶解させた $\text{C}_m\text{-2 Br}$ (1.0 equiv.) を入れて加熱した。 n -エチルブロミド， n -ブチルブロミド， n -ヘキシルブロミド， n -オクチルブロミド， n -デシルブロミド (2.0 equiv.) を 30 分かけて滴下し，30 時間加熱還流した。反応終了後，エバポレーターによって溶媒を減圧留去した。残渣をヘキサンと酢酸エチルで繰り返し洗浄し，ヘキサンとエタノールの混合溶媒 (5 : 1, vol/vol) で再結晶を行った。真空デシケーターで十分に乾燥させることにより，白色固体の N, N -ジメチル- N -[(N' , N' -ジメチル- N' -アルキルアンモニオ)エチル] アルキルアンモニウムジブロミド ($\text{C}_m\text{-2-C}_n\text{ Br}$, m と n はアルキル鎖長で， $m, n = 2, 4, 6, 8, 10, n \leq m$) を得た。収率は， $\text{C}_4\text{-2-C}_2\text{ Br}$: 89 %， $\text{C}_4\text{-2-C}_4\text{ Br}$: 82 %， $\text{C}_6\text{-2-C}_2\text{ Br}$: 87 %， $\text{C}_6\text{-2-C}_4\text{ Br}$: 80 %， $\text{C}_6\text{-2-C}_6\text{ Br}$: 83 %， $\text{C}_8\text{-2-C}_2\text{ Br}$: 89 %， $\text{C}_8\text{-2-C}_4\text{ Br}$: 86 %， $\text{C}_8\text{-2-C}_6\text{ Br}$: 84 %， $\text{C}_8\text{-2-C}_8\text{ Br}$: 92 %， $\text{C}_{10}\text{-2-C}_2\text{ Br}$: 88 %， $\text{C}_{10}\text{-2-C}_4\text{ Br}$: 72 %， $\text{C}_{10}\text{-2-C}_6\text{ Br}$: 50 %， $\text{C}_{10}\text{-2-C}_8\text{ Br}$: 77 %， $\text{C}_{10}\text{-2-C}_{10}\text{ Br}$: 80 % であった。構造は， $^1\text{H NMR}$ と元素分析により確認した。

$^1\text{H NMR}$ (D_2O , TMP):

$\text{C}_4\text{-2-C}_2\text{ Br}$. δ 0.962 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.42 (m, 5H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_2)_2\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.80 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.20–3.22 (d, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.51 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.92 (s, 4H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_4\text{-2-C}_4\text{ Br}$. δ 0.963 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.42 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.78 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.22 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.92 (s, 4H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$).

C_6-2-C_2 Br. δ 0.873 (t, 3H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 1.27–1.42 (m, 9H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_3$), 1.81 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 3.20 (d, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.43 (m, 2H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 3.51 (m, 2H, $N^+-CH_2-CH_3$), 3.92 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_6-2-C_4 Br. δ 0.873 (t, 3H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 0.962 (t, 3H, $N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.27–1.44 (m, 8H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.78 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.21 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.43 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.91 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_6-2-C_6 Br. δ 0.875 (t, 6H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 1.35 (m, 12H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 1.81 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 3.21 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 3.91 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_2 Br. δ 0.856 (m, 3H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 1.27–1.44 (m, 13H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_3$), 1.81 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.21 (d, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (m, 2H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.51 (m, 2H, $N^+-CH_2-CH_3$), 3.92 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_4 Br. δ 0.857 (t, 3H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 0.964 (t, 3H, $N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.27–1.46 (m, 12H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.78 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.22 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.44 (t, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.92 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_6 Br. δ 0.857 (m, 6H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 1.27–1.35 (m, 16H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 1.80 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 3.21 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 3.91 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_8 Br. δ 0.858 (t, 6H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 1.27–1.37 (m, 20H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 1.80 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.21 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_7-CH_2-N^+$), 3.91 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

$C_{10}-2-C_2$ Br. δ 0.851 (m, 3H, $CH_3-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-N^+$), 1.28–1.44 (m, 17H, $CH_3-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_3$), 1.81 (m, 2H, $CH_3-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-N^+$), 3.21 (d, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (m, 2H, $CH_3-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-N^+$), 3.51 (m, 2H, $N^+-CH_2-CH_3$), 3.91 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C₁₀-2-C₄ Br. δ 0.850 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 0.963 (t, 3H, N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.28–1.46 (m, 16H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.80 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.21 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.43 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.92 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀-2-C₆ Br. δ 0.875 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 1.28–1.35 (m, 20H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 1.80 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 3.21 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.42 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 3.91 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀-2-C₈ Br. δ 0.842 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 1.26–1.35 (m, 24H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 1.78 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 3.19 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.41 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 3.89 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀-2-C₁₀ Br. δ 0.818 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.24–1.35 (m, 28H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.76 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.21 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.49 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.95 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

Elemental analysis:

C₄-2-C₂ Br. Calcd. for C₁₂H₃₀N₂Br₂·0.5H₂O: C, 38.33; H, 8.42; N, 7.55. Found: C, 38.68; H, 9.78; N, 7.64.

C₄-2-C₄ Br. Calcd. for C₁₄H₃₄N₂Br₂·0.5H₂O: C, 41.19; H, 8.89; N, 6.86. Found: C, 41.24; H, 9.63; N, 6.94.

C₆-2-C₂ Br. Calcd. for C₁₄H₃₄N₂Br₂: C, 43.09; H, 8.78; N, 7.18. Found: C, 42.56; H, 9.55; N, 7.10.

C₆-2-C₄ Br. Calcd. for C₁₆H₃₈N₂Br₂: C, 45.94; H, 9.16; N, 6.70. Found: C, 45.35; H, 9.74; N, 6.66.

C₆-2-C₆ Br. Calcd. for C₁₈H₄₂N₂Br₂·0.5H₂O: C, 47.48; H, 9.52; N, 6.15. Found: C, 46.98; H, 10.47; N, 6.17.

C₈-2-C₂ Br. Calcd. for C₁₆H₃₈N₂Br₂: C, 45.94; H, 9.16; N, 6.70. Found: C, 45.67; H, 10.61; N, 6.76.

C₈-2-C₄ Br. Calcd. for C₁₈H₄₂N₂Br₂: C, 46.56; H, 9.55; N, 6.03. Found: C, 46.56; H, 10.11; N, 6.04.

C₈-2-C₆ Br. Calcd. for C₂₀H₄₆N₂Br₂: C, 50.64; H, 9.77; N, 5.91. Found: C, 40.07; H, 10.66; N, 5.91.

C₈-2-C₈ Br. Calcd. for C₂₂H₅₀N₂Br₂: C, 52.59; H, 10.03; N, 5.58. Found: C, 52.16; H, 11.88; N, 5.67.

C₁₀-2-C₂ Br·H₂O. Calcd. for C₁₈H₄₄N₂Br₂O: C, 46.56; H, 9.55; N, 6.03. Found: C, 46.99; H, 10.29; N, 6.22.

C₁₀-2-C₄ Br·0.5H₂O. Calcd. for C₂₀H₄₇N₂Br₂O_{0.5}: C, 49.69; H, 9.80; N, 5.79. Found: C, 49.62; H, 10.84; N, 5.84.

$C_{10}\text{-}2\text{-}C_6\text{ Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Calcd. for $C_{22}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{Br}_2$: C, 50.77; H, 10.07; N, 5.38. Found: C, 50.99; H, 10.71; N, 5.48.

$C_{10}\text{-}2\text{-}C_8\text{ Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Calcd. for $C_{24}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Br}_2$: C, 52.55; H, 10.29; N, 5.11. Found: C, 52.83; H, 10.77; N, 5.21.

$C_{10}\text{-}2\text{-}C_{10}\text{ Br}$. Calcd. for $C_{26}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{Br}_2$: C, 55.91; H, 10.47; N, 5.02. Found: C, 55.67; H, 10.70; N, 5.08.

(2) $C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ Br}$ の臭化物イオンのテトラフルオロホウ酸イオン, ヘキサフルオロリン酸イオン, トリフルオロメタンスルホン酸イオン, ビス(フルオロスルホニル)アミドイオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオンへのイオン交換 ($C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ X}$, $X = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{OTf}, \text{FSA}, \text{NTf}_2$)

200 mL ビーカーに, 超純水に溶解させた $C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ Br}$ (1.0 equiv.) を入れ, 超純水に溶解させた $\text{AgBF}_4, \text{KPF}_6, \text{KOTf}, \text{KFSA}, \text{KNTf}_2$ (2.2 equiv.) を加え, 10 時間加熱攪拌した。精製は, 対イオン別に以下の操作を行った。

$C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ BF}_4$: 析出した黒灰色固体をろ過により除去し, ろ液の溶媒をエバポレーターによって減圧留去した後, $C_4\text{-}2\text{-}C_2\text{ BF}_4, C_4\text{-}2\text{-}C_4\text{ BF}_4, C_6\text{-}2\text{-}C_2\text{ BF}_4, C_6\text{-}2\text{-}C_6\text{ BF}_4, C_8\text{-}2\text{-}C_8\text{ BF}_4$ の場合は, 残渣を酢酸エチルで熱洗浄し, $C_6\text{-}2\text{-}C_4\text{ BF}_4, C_8\text{-}2\text{-}C_2\text{ BF}_4, C_8\text{-}2\text{-}C_4\text{ BF}_4, C_8\text{-}2\text{-}C_6\text{ BF}_4$ の場合は, 残渣をイオン交換水に溶解させて酢酸エチルで抽出した。

$C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ OTf}$: エバポレーターで溶媒を減圧留去し, 残渣にアセトンを加えて不溶の無機塩をろ過により取り除き, 溶媒を減圧留去した。この操作を 2 回行った後, 残渣を酢酸エチルで熱洗浄 (ただし, $C_6\text{-}2\text{-}C_4\text{ OTf}$ はイオン交換水で 3 回洗浄) し, ヘキサンとエタノールの混合溶媒 (7 : 1, vol/vol) で再結晶を行った。

$C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ PF}_6, C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ FSA}, C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ NTf}_2$: 白色固体が析出した溶液の場合は吸引ろ過を行った後, 粘体が析出または液体が 2 層に分離した場合はデカンテーションにより上層を除去した後, 残渣をイオン交換水で 5 回洗浄し, 乾燥させた。残渣にアセトンを加え, 不溶の無機塩をろ過により除去した後, 溶媒をエバポレーターにより減圧留去した。この操作は 2 回行った。 $C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ PF}_6$ はメタノールで再結晶を行った。得られた残渣を真空デシケーターおよび減圧乾燥 (80 °C) で十分に乾燥することにより, 白色固体, 茶色固体, 黄色粘体, 橙黄色粘体の $C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ X}$ ($X = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{OTf}, \text{FSA}, \text{NTf}_2$) を得た。収率は, $C_4\text{-}2\text{-}C_2\text{ BF}_4$: 73 %, $C_4\text{-}2\text{-}C_4\text{ BF}_4$: 90 %, $C_6\text{-}2\text{-}C_2\text{ BF}_4$: 78 %, $C_6\text{-}2\text{-}C_4\text{ BF}_4$: 93 %, $C_6\text{-}2\text{-}C_6\text{ BF}_4$: 64 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_2\text{ BF}_4$: 92 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_4\text{ BF}_4$: 85 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_6\text{ BF}_4$: 44 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_8\text{ BF}_4$: 60 %, $C_4\text{-}2\text{-}C_2\text{ PF}_6$: 72 %, $C_4\text{-}2\text{-}C_4\text{ PF}_6$: 83 %, $C_6\text{-}2\text{-}C_2\text{ PF}_6$: 83 %, $C_6\text{-}2\text{-}C_4\text{ PF}_6$: 83 %, $C_6\text{-}2\text{-}C_6\text{ PF}_6$: 89 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_2\text{ PF}_6$: 91 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_4\text{ PF}_6$: 98 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_6\text{ PF}_6$: 93 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_8\text{ PF}_6$: 97 %, $C_4\text{-}2\text{-}C_2\text{ OTf}$: 42 %, $C_4\text{-}2\text{-}C_4\text{ OTf}$: 41 %, $C_6\text{-}2\text{-}C_2\text{ OTf}$: 21 %, $C_6\text{-}2\text{-}C_4\text{ OTf}$: 66 %, $C_6\text{-}2\text{-}C_6\text{ OTf}$: 50 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_2\text{ OTf}$: 83 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_4\text{ OTf}$: 80 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_6\text{ OTf}$: 94 %, $C_8\text{-}2\text{-}C_8\text{ OTf}$: 91 %, $C_4\text{-}2\text{-}C_2\text{ FSA}$: 80 %, $C_4\text{-}2\text{-}C_4\text{ FSA}$:

94 %, C₆-2-C₂ FSA : 90%, C₆-2-C₄ FSA : 96 %, C₆-2-C₆ FSA : 94 %, C₈-2-C₂ FSA : 93 %, C₈-2-C₄ FSA : 96 %, C₈-2-C₆ FSA : 99 %, C₈-2-C₈ FSA : 99 %, C₁₀-2-C₂ FSA : 96 %, C₁₀-2-C₄ FSA : 93 %, C₁₀-2-C₆ FSA : 96 %, C₁₀-2-C₈ FSA : 93 %, C₁₀-2-C₁₀ FSA : 98 %, C₄-2-C₂ NTf₂ : 81 %, C₄-2-C₄ NTf₂ : 94 %, C₆-2-C₂ NTf₂ : 89%, C₆-2-C₄ NTf₂ : 100 %, C₆-2-C₆ NTf₂ : 100 %, C₈-2-C₂ NTf₂ : 98 %, C₈-2-C₄ NTf₂ : 97 %, C₈-2-C₆ NTf₂ : 99 %, C₈-2-C₈ NTf₂ : 99 %, C₁₀-2-C₂ NTf₂ : 100 %, C₁₀-2-C₄ NTf₂ : 98 %, C₁₀-2-C₆ NTf₂ : 94 %, C₁₀-2-C₈ NTf₂ : 98 %, C₁₀-2-C₁₀ NTf₂ : 99 %であった。構造は、¹H NMR と 元素分析により確認した。

N, N-ジメチル-*N*'-[(*N*', *N*'-ジメチル-*N*'-アルキルアンモニオ) エチル] アルキルアンモニウムテトラフルオロホウ酸塩 (C_{*m*}-2-C_{*n*} BF₄)

¹H NMR (D₂O, TMP):

C₄-2-C₂ BF₄, δ 0.959 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.41 (m, 5H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 1.79 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.18-3.20 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.42 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.50 (m, 2H, N⁺-CH₂-CH₃), 3.89 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄-2-C₄ BF₄, δ 0.960 (t, 6H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.41 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.79 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.20 (s, 12H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 3.42 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.89 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₂ BF₄, δ 0.871 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.31-1.44 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-CH₂-CH₃), 1.81 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.20 (d, 12H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 3.41 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.50 (m, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₄ BF₄, δ 0.873 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 0.963 (t, 3H, N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.27-1.44 (m, 8H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.79 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.20 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.42 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₆ BF₄, δ 0.873 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.35 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.80 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.20 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.41 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.89 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈-2-C₂ BF₄, δ 0.856 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 0.127-1.44 (m, 13H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-

$N^+-CH_2-CH_3$), 1.80 (m, 2H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.20 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.41 (m, 2H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.50 (m, $N^+-CH_2-CH_3$), 3.90 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$),

1H NMR (DMSO, TMS):

C_8-2-C_4 BF_4 , δ 0.875 (t, 3H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 0.962 (t, 3H, $N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.27–1.46 (m, 12H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.71 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.22 (d, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)-N^+(CH_3)_2$), 3.44 (t, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.92 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_6 BF_4 , δ 0.857 (m, 6H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 1.27–1.35 (m, 16H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 1.80 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 3.20 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.40 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 3.95 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_8 BF_4 , δ 0.858 (t, 6H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 0.127–1.37 (m, 20H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 1.80 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.20 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.41 (t, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.89 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

Elemental analysis:

C_4-2-C_2 BF_4 . Calcd. for $C_{12}H_{30}N_2B_2F_8$: C, 38.33; H, 8.04; N, 7.45. Found: C, 38.41; H, 8.30; N, 7.53.

C_4-2-C_4 BF_4 . Calcd. for $C_{14}H_{34}N_2B_2F_8$: C, 41.62; H, 8.48; N, 6.93. Found: C, 41.73; H, 8.72; N, 7.09.

C_6-2-C_2 BF_4 . Calcd. for $C_{14}H_{34}N_2B_2F_8$: C, 41.62; H, 8.48; N, 6.93. Found: C, 40.46; H, 8.14; N, 6.78.

C_6-2-C_4 $BF_4 \cdot H_2O$. Calcd. for $C_{14}H_{34}N_2B_2F_8 \cdot H_2O$: C, 43.57; H, 8.91; N, 6.35. Found: C, 43.23; H, 9.48; N, 6.38.

C_6-2-C_6 BF_4 . Calcd. for $C_{18}H_{42}N_2B_2F_8$: C, 46.98; H, 9.20; N, 6.09. Found: C, 46.83; H, 9.50; N, 6.08.

C_8-2-C_2 $BF_4 \cdot H_2O$. Calcd. for $C_{16}H_{38}N_2B_2F_8 \cdot H_2O$: C, 42.69; H, 8.96; N, 6.22. Found: C, 42.93; H, 8.67; N, 6.32.

C_8-2-C_4 BF_4 . Calcd. for $C_{18}H_{42}N_2B_2F_8$: C, 46.98; H, 9.20; N, 6.09. Found: C, 46.67; H, 9.82; N, 6.10.

C_8-2-C_6 BF_4 . Calcd. for $C_{18}H_{42}N_2B_2F_8$: C, 49.20; H, 9.50; N, 5.74. Found: C, 49.05; H, 9.79; N, 5.78.

C_8-2-C_8 BF_4 . Calcd. for $C_{22}H_{44}N_2B_2F_8$: C, 51.18; H, 9.76; N, 5.43. Found: C, 51.17; H, 9.82; N, 5.64.

N,N-ジメチル-*N*'-[(*N*', *N*'-ジメチル-*N*'-アルキルアンモニオ)エチル] アルキルアンモニウムヘキサフルオ
ロリン酸塩 (C_{*m*}-2-C_{*n*} PF₆)

¹H NMR (DMSO, TMS):

C₄-2-C₂ PF₆. δ 0.892 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.41 (m, 5H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃),
1.79 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.18-3.20 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.42 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-
CH₂-N⁺), 3.50 (m, 2H, N⁺-CH₂-CH₃), 3.89 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄-2-C₄ PF₆. δ 0.892 (t, 6H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.41 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.79 (m, 4H, CH₃-CH₂-
CH₂-CH₂-N⁺), 3.20 (s, 12H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 3.42 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.89 (s, 4H,
(CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₂ PF₆. δ 0.892 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.30 (m, 9H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-
CH₃), 1.71 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.30 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₃-
CH₂-CH₂-N⁺), 3.41 (m, 2H, N⁺-CH₂-CH₃), 3.75 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₄ PF₆. δ 0.892 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 0.963 (t, 3H, N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.29 (m, 8H, CH₃-
(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-
CH₂-CH₂-CH₃), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.31 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-
CH₂-CH₂-CH₃), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₆ PF₆. δ 0.893 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.31 (t, 12H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.70 (m, 4H, CH₃-
(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.27 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.76 (s, 4H,
(CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈-2-C₂ PF₆. δ 0.875 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 0.127-1.32 (m, 13H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-
N⁺-CH₂-CH₃), 1.71 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.06-3.08 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.31 (m, 2H,
CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.38 (m, N⁺-CH₂-CH₃), 3.75 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈-2-C₄ PF₆. δ 0.874 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 0.963 (t, 3H, N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.28-1.36 (m, 12H,
CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-
CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 3.30 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-
N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈-2-C₆ PF₆. δ 0.874 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 1.27-1.35 (m, 16H, CH₃-

$(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$, 1.72 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 3.08 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.30 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 3.75 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_8 PF₆. δ 0.875 (t, 6H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 0.127–1.31 (m, 20H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 1.70 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.08 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.30 (t, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.75 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

Elemental analysis:

C_4-2-C_2 PF₆. Calcd. for $C_{12}H_{30}N_2P_2F_{12}$: C, 29.28; H, 6.14; N, 5.69. Found: C, 29.42; H, 6.43; N, 5.70.

C_4-2-C_4 PF₆. Calcd. for $C_{14}H_{34}N_2P_2F_{12}$: C, 32.31; H, 6.59; N, 5.38. Found: C, 32.28; H, 6.63; N, 5.44.

C_6-2-C_2 PF₆. Calcd. for $C_{14}H_{34}N_2P_2F_{12}$: C, 32.31; H, 6.59; N, 5.38. Found: C, 32.43; H, 6.17; N, 5.37.

C_6-2-C_4 PF₆. Calcd. for $C_{16}H_{38}N_2P_2F_{12}$: C, 35.04; H, 6.98; N, 5.11. Found: C, 34.84; H, 7.13; N, 5.06.

C_6-2-C_6 PF₆. Calcd. for $C_{18}H_{42}N_2P_2F_{12}$: C, 37.50; H, 7.34; N, 4.86. Found: C, 37.55; H, 7.45; N, 4.87.

C_8-2-C_2 PF₆. Calcd. for $C_{16}H_{38}N_2P_2F_{12}$: C, 35.04; H, 6.98; N, 5.11. Found: C, 35.13; H, 7.20; N, 5.18.

C_8-2-C_4 PF₆. Calcd. for $C_{18}H_{42}N_2P_2F_{12}$: C, 37.50; H, 7.34; N, 4.86. Found: C, 37.54; H, 7.64; N, 4.95.

C_8-2-C_6 PF₆. Calcd. for $C_{18}H_{42}N_2P_2F_{12}$: C, 39.74; H, 7.67; N, 4.63. Found: C, 39.71; H, 7.72; N, 4.61.

C_8-2-C_8 PF₆. Calcd. for $C_{22}H_{50}N_2P_2F_{12}$: C, 41.77; H, 7.97; N, 4.43. Found: C, 41.94; H, 7.79; N, 4.60.

N, N-ジメチル-*N*'-[(*N*', *N*'-ジメチル-*N*'-アルキルアンモニオ)エチル] アルキルアンモニウムトリフルオロメタンサルホン酸塩 (C_m-2-C_n OTf)

¹H NMR (D₂O, TMP):

C_4-2-C_2 OTf. δ 0.960 (t, 3H, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-N^+$), 1.41 (m, 5H, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_3$), 1.77 (m, 2H, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-N^+$), 3.21 (d, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.40 (m, 2H, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-N^+$), 3.50 (m, 2H, $N^+-CH_2-CH_3$), 3.90 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_4-2-C_4 OTf. δ 0.961 (t, 6H, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-N^+$), 1.31–1.44 (m, 4H, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-N^+$), 1.79 (m, 4H, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-N^+$), 3.20 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (t, 4H, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-N^+$), 3.90 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_6-2-C_2 OTf. δ 0.872 (t, 3H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 1.27–1.44 (m, 9H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-$

$N^+-CH_2-CH_3$), 1.78 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 3.21 (d, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (m, 2H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 3.53 (m, 2H, $N^+-CH_2-CH_3$), 3.90 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_6-2-C_4 OTf. δ 0.872 (t, 3H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 0.961 (t, 3H, $N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.31–1.44 (m, 8H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.79 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.20 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (t, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.89 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_6-2-C_6 OTf. δ 0.874 (t, 6H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 1.35 (m, 12H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 1.80 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 3.20 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 3.89 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_2 OTf. δ 0.856 (t, 3H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 0.127–1.44 (m, 13H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_3$), 1.80 (m, 2H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.19–3.20 (d, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.41 (m, 2H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.50 (m, $N^+-CH_2-CH_3$), 3.89 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_4 OTf. δ 0.857 (t, 3H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 0.962 (t, 3H, $N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.27–1.46 (m, 12H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.77 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.20 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (t, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 3.89 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_6 OTf. δ 0.873 (t, 6H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 1.28–1.35 (m, 12H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 1.80 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 3.20 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.42 (t, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+-(CH_2)_2-N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$), 3.90 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

C_8-2-C_8 OTf. δ 0.859 (t, 6H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 1.28–1.36 (m, 20H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 1.80 (m, 4H, $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-N^+$), 3.20 (s, 12H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$), 3.41 (t, 4H, $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_2-N^+$), 3.90 (s, 4H, $(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2$).

Elemental analysis:

C_4-2-C_2 OTf. Calcd. for $C_{14}H_{30}N_2F_6O_6S_2$: C, 33.60; H, 6.04; N, 5.60. Found: C, 33.72; H, 5.75; N, 5.69.

C_4-2-C_4 OTf. Calcd. for $C_{16}H_{34}N_2F_6O_6S_2$: C, 36.36; H, 6.48; N, 5.30. Found: C, 36.44; H, 6.50; N, 5.36.

C_6-2-C_2 OTf. Calcd. for $C_{16}H_{34}N_2F_6O_6S_2$: C, 36.36; H, 6.48; N, 5.30. Found: C, 36.51; H, 5.22; N, 5.35.

C₆-2-C₄ OTf. Calcd. for C₁₈H₃₈N₂F₆O₆S₂: C, 38.84; H, 6.88; N, 5.03. Found: C, 38.66; H, 6.80; N, 4.98.

C₆-2-C₆ OTf. Calcd. for C₂₀H₄₂N₂F₆O₆S₂: C, 41.09; H, 7.24; N, 4.79. Found: C, 41.12; H, 7.00; N, 4.88.

C₈-2-C₂ OTf. Calcd. for C₁₈H₃₈N₂F₆O₆S₂: C, 38.84; H, 6.88; N, 5.03. Found: C, 38.56; H, 7.18; N, 5.03.

C₈-2-C₄ OTf. Calcd. for C₂₀H₄₂N₂F₆O₆S₂: C, 41.09; H, 7.24; N, 4.79. Found: C, 40.82; H, 7.39; N, 4.75.

C₈-2-C₆ OTf. Calcd. for C₂₂H₄₆N₂F₆O₆S₂: C, 43.12; H, 7.57; N, 4.57. Found: C, 42.91; H, 7.53; N, 4.55.

C₈-2-C₈ OTf. Calcd. for C₂₄H₅₀N₂F₆O₆S₂: C, 44.99; H, 7.87; N, 4.37. Found: C, 44.75; H, 7.99; N, 4.51.

N,N-ジメチル-*N*'-[(*N*', *N*'-ジメチル-*N*'-アルキルアンモニオ)エチル] アルキルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド (C_{*m*}-2-C_{*n*} FSA)

¹H NMR (DMSO, TMS):

C₄-2-C₂ FSA. δ 0.964 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.30 (m, 5H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 1.69 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.09 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.40 (t, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 3.75 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄-2-C₄ FSA. δ 0.965 (t, 6H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.31 (m, 6H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.69 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.09 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.30 (t, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.75 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₂ FSA. δ 0.893 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.27-1.32 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.09 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.28-3.43 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₄ FSA. δ 0.894 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 0.965 (t, 3H, N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.32 (m, 8H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₃), 3.09 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.28 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₃), 3.77 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₆ FSA. δ 0.894 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.32 (t, 12H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.71 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.29 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈-2-C₂ FSA. δ 0.874 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 1.30 (m, 13H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 1.71 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.28-3.43 (m, 4H, CH₃-

C₁₀-2-C₁₀ FSA. δ 0.879 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.27-1.31 (m, 28H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.30 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

Elemental analysis:

C₄-2-C₂ FSA. Calcd. for C₁₂H₃₀N₄F₄O₈S₄: C, 25.62; H, 5.37; N, 9.96. Found: C, 25.77; H, 5.28; N, 10.02.

C₄-2-C₄ FSA. Calcd. for C₁₄H₃₄N₄F₄O₈S₄: C, 28.47; H, 5.80; N, 9.49. Found: C, 28.61; H, 5.93; N, 9.60.

C₆-2-C₂ FSA. Calcd. for C₁₄H₃₄N₄F₄O₈S₄: C, 28.47; H, 5.80; N, 9.69. Found: C, 28.66; H, 4.79; N, 8.74.

C₆-2-C₄ FSA. Calcd. for C₁₆H₃₈N₄F₄O₈S₄: C, 31.06; H, 6.19; N, 9.06. Found: C, 31.31; H, 5.15; N, 8.11.

C₆-2-C₆ FSA. Calcd. for C₁₈H₄₂N₄F₄O₈S₄: C, 33.43; H, 6.55; N, 8.66. Found: C, 33.48; H, 6.75; N, 8.62.

C₈-2-C₂ FSA. Calcd. for C₁₆H₃₈N₄F₄O₈S₄: C, 31.06; H, 6.19; N, 9.06. Found: C, 31.13; H, 6.12; N, 9.08.

C₈-2-C₄ FSA. Calcd. for C₁₈H₄₂N₄F₄O₈S₄: C, 33.43; H, 6.55; N, 8.66. Found: C, 33.49; H, 6.48; N, 8.69.

C₈-2-C₆ FSA. Calcd. for C₂₀H₄₆N₄F₄O₈S₄: C, 35.60; H, 6.87; N, 8.30. Found: C, 35.58; H, 6.96; N, 8.32.

C₈-2-C₈ FSA. Calcd. for C₂₂H₅₀N₄F₄O₈S₄: C, 37.59; H, 7.17; N, 7.97. Found: C, 37.66; H, 7.38; N, 7.98.

C₁₀-2-C₂ FSA. Calcd. for C₁₈H₄₂N₄F₄O₈S₄: C, 33.43; H, 6.55; N, 8.66. Found: C, 33.92; H, 6.05; N, 8.77.

C₁₀-2-C₄ FSA. Calcd. for C₂₀H₄₆N₄F₄O₈S₄: C, 35.60; H, 6.87; N, 8.40. Found: C, 35.82; H, 6.75; N, 8.40.

C₁₀-2-C₆ FSA. Calcd. for C₂₂H₅₀N₄F₄O₈S₄: C, 37.59; H, 7.17; N, 7.97. Found: C, 38.08; H, 7.76; N, 8.09.

C₁₀-2-C₈ FSA. Calcd. for C₂₄H₅₄N₄F₄O₈S₄: C, 39.44; H, 7.45; N, 7.66. Found: C, 39.58; H, 7.45; N, 7.63.

C₁₀-2-C₁₀ FSA. Calcd. for C₂₆H₅₈N₄F₄O₈S₄: C, 41.14; H, 7.70; N, 7.38. Found: C, 41.13; H, 7.70; N, 7.42.

N, N-ジメチル-*N*'-[(*N*', *N*'-ジメチル-*N*'-アルキルアンモニオ)エチル] アルキルアンモニウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)アミド (C_{*m*}-2-C_{*n*} NTf₂)

¹H NMR (DMSO, TMS):

C₄-2-C₂ NTf₂. δ 0.963 (t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.30 (m, 5H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.09 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.40 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 3.75 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄-2-C₄ NTf₂. δ 0.965 (t, 6H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.31 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 1.70 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.09 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.31 (t, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.77 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₂ NTf₂. δ 0.893 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.27–1.32 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.09 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.28–3.43 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₄ NTf₂. δ 0.893 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 0.965 (t, 3H, N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.32 (m, 8H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₃), 3.09 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.28 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₃), 3.77 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆-2-C₆ NTf₂. δ 0.893 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.32 (t, 12H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 1.71 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.28 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-CH₂-N⁺), 3.77 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈-2-C₂ NTf₂. δ 0.873 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 1.30 (m, 13H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 1.71 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.27–3.43 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 3.75 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈-2-C₄ NTf₂. δ 0.874 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 0.964 (t, 3H, N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.27–1.36 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.09 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.31 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.77 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈-2-C₆ NTf₂. δ 0.874 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.27–1.31 (m, 16H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.31 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈-2-C₈ NTf₂. δ 0.874 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 1.28–1.31 (m, 20H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.30 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀-2-C₂ NTf₂. δ 0.863 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.26–1.32 (m, 17H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₃), 1.72 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (d, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.27 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.43 (m, 2H, N⁺-CH₂-CH₃), 3.75 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀-2-C₄ NTf₂. δ 0.864 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 0.964 (t, 3H, N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.26-1.33 (m, 16H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.32 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀-2-C₆ NTf₂. δ 0.863 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.26-1.31 (m, 20H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.27 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀-2-C₈ NTf₂. δ 0.863 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 1.26-1.33 (m, 24H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.27 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺-(CH₂)₂-N⁺-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀-2-C₁₀ NTf₂. δ 0.863 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.27-1.31 (m, 28H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.70 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂), 3.30 (t, 4H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.76 (s, 4H, (CH₃)₂N⁺-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂).

Elemental analysis:

C₄-2-C₂ NTf₂. Calcd for C₁₆H₃₀N₄F₁₂O₈S₄: C, 25.20; H, 3.97; N, 7.35. Found: C, 25.36; H, 3.74; N, 7.42.

C₄-2-C₄ NTf₂. Calcd. for C₁₈H₃₄N₄F₁₂O₈S₄: C, 27.34; H, 4.33; N, 7.09. Found: C, 27.47; H, 4.34; N, 7.12.

C₆-2-C₂ NTf₂. Calcd. for C₁₈H₃₄N₄F₁₂O₈S₄: C, 27.34; H, 4.33; N, 7.09. Found: C, 26.75; H, 4.37; N, 7.01.

C₆-2-C₄ NTf₂. Calcd. for C₂₀H₃₈N₄F₁₂O₈S₄: C, 29.34; H, 4.68; N, 6.84. Found: C, 29.38; H, 5.02; N, 6.93.

C₆-2-C₆ NTf₂. Calcd. for C₂₂H₄₂N₄F₁₂O₈S₄: C, 31.20; H, 5.00; N, 6.62. Found: C, 31.03; H, 4.76; N, 6.58.

C₈-2-C₂ NTf₂. Calcd. for C₂₀H₃₈N₄F₁₂O₈S₄: C, 29.34; H, 4.68; N, 6.84. Found: C, 29.12; H, 4.71; N, 6.77.

C₈-2-C₄ NTf₂. Calcd. for C₂₂H₄₂N₄F₁₂O₈S₄: C, 31.20; H, 5.00; N, 6.62. Found: C, 31.45; H, 4.00; N, 6.47.

C₈-2-C₆ NTf₂. Calcd. for C₂₄H₄₆N₄F₁₂O₈S₄: C, 32.95; H, 5.30; N, 6.40. Found: C, 33.22; H, 4.66; N, 5.87.

C₈-2-C₈ NTf₂. Calcd. for C₂₆H₅₀N₄F₁₂O₈S₄: C, 34.59; H, 5.58; N, 6.21. Found: C, 34.72; H, 4.66; N, 5.87.

C₁₀-2-C₂ NTf₂. Calcd. for C₂₂H₄₂N₄F₁₂O₈S₄: C, 30.55; H, 5.13; N, 6.22. Found: C, 30.55; H, 5.17; N, 6.51.

C₁₀-2-C₄ NTf₂. Calcd. for C₂₄H₄₆N₄F₁₂O₈S₄: C, 32.95; H, 5.30; N, 6.40. Found: C, 33.43; H, 5.34; N, 6.58.

C₁₀-2-C₆ NTf₂. Calcd. for C₂₆H₅₀N₄F₁₂O₈S₄: C, 34.59; H, 5.58; N, 6.21. Found: C, 34.70; H, 5.82; N, 6.33.

C₁₀-2-C₈ NTf₂. Calcd. for C₂₈H₅₄N₄F₁₂O₈S₄: C, 36.12; H, 5.85; N, 6.02. Found: C, 36.21; H, 5.60; N, 6.20.

C₁₀-2-C₁₀ NTf₂. Calcd. for C₃₀H₅₈N₄F₁₂O₈S₄: C, 37.57; H, 6.10; N, 5.84. Found: C, 37.86; H, 6.05; N, 5.92.

2. 3 測定

2. 3. 1 ジェミニ型両親媒性イオン液体の性質

(1) 融点

ジェミニ型および単鎖型両親媒性化合物の融点の測定は、熱流束型示差走査熱量計 DSC-50 (Shimadzu, 京都, 日本) を用いて行った。約 2 mg の試料を密閉型のアルミニウムセルに入れ、基準物質には空のアルミニウムセルを用いた。窒素雰囲気下、昇温速度 0.2 °C min⁻¹ で測定を行い、得られたデータの補正および解析は、島津熱分析ワークステーション TA-60WS (Shimadzu, 京都, 日本) を用いて行った。

試料が融解する場合、試料は融解熱を必要とし、熱を吸収する。外部から一定速度で加熱をすると試料の温度上昇は融点で遅くなり、基準物質に対して温度差が生じることにより温度の上昇とともに ΔT は大きくなるが、すべて融解するとベースラインからのずれに比例した速さで ΔT は次第に小さくなり、再びベースラインに戻ることで融解の吸熱ピークが得られる。

(2) 水分量

ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の含水量は、自動水分測定装置 AQV-200 (Hiranuma, 茨城, 日本) を用いた Karl Fischer 電量滴定法により確認した。

(3) 電気伝導度

ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の電気伝導度の測定は、CM-30R (TOA, 東京, 日本) 電導度計を用い、単鎖型両親媒性イオン液体は 25 °C、ジェミニ型両親媒性イオン液体は 50 °C で行った。

電気伝導度の測定は、二枚の電極を対向させて平行に設置し、この間に電解質溶液を満たし、両電極間に交流電圧を印加して行う。このような測定容器はセルとよばれる。溶液中に生じた電界によって陽イオンと陰イオンはそれぞれ陰極と陽極に泳動し、交流電流が流れる。このときの両極間の抵抗値 R (Ω) は、電極の面積 A m² に反比例し、両極間の距離 l m に比例するため、

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) \quad (2.1)$$

で表される。 ρ は電流の伝わりにくさの度合を示す電気抵抗率 ($\Omega \text{ m}$) であり、溶液固有の定数である。 ρ の逆数 $1/\rho$ は電流の伝わり易さの度合を示し、電気伝導率 κ (S m^{-1}) で表される。ここで、 $J=I/A$ とおいて式 (2.1) を書き直すと、次の式 (2.2) になる。

$$\kappa = J \left(\frac{1}{R} \right) \quad (2.2)$$

ここで、 J はセル定数であり、単位は m^{-1} である。

(4) 粘度

ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の粘度の測定は、コーンプレート型回転粘度計 LVDV2T Viscometer (Brookfield, Middleborough, USA) を用いて、単鎖型両親媒性イオン液体は 25°C 、ジェミニ型両親媒性イオン液体は 50°C で行った。コーンプレートの回転数を増加させながら粘度の測定を行い、ずり速度と粘度の関係よりゼロずり粘度 (η_0) を求めた。

回転粘度計は、流体中の一定の角速度で回転するローターが粘性により受ける力 (トルク) をばねのねじれ度で検出し、粘度を求める方法である。なかでもコーンプレート型回転粘度計 (Figure 3.3) は、粘度が非常に高い場合は少ない試料で測定することができ、試料液全体に一定のずり速度がかかる。粘度は次式 (2.3) で与えられる。

$$\eta = 3k\theta\phi / 2\pi r^3\omega \quad (2.3)$$

ここで、 k はばねのねじれ定数、 θ はねじれ角、 ϕ は体積分率、 r は回転半径、 ω は角速度である。 $k\theta$ は円錐の受けるトルクに対応する。流体にずりをかけたとき単位面積あたりの抵抗力をずり応力 σ と呼び、 σ とずり速度 γ は式 (2.4) のような関係にある。

$$\sigma = \eta\gamma \quad (2.4)$$

(5) 密度

室温で液体であった単鎖型両親媒性イオン液体の密度の測定は、U 字管振動方式の携帯型密度 DMA 35 (Anton-Paar, Graz, Austria) を用いて 25°C で行った (ジェミニ型両親媒性イオン液体は高融点のため、 25°C で測定できなかった。)

密度 ρ は、単位体積あたりの質量として、 $\rho = m/V$ (m は質量、 V は体積) と定義される。U 字管振動方式

の密度計は、U字形のホウ珪酸ガラス管をその固有振動周期で電子的に振動させ、底にサンプルを入れて測定する。この固有振動周期は試料の密度に応じて変化し、固有振動周期を測定することで試料の密度を計算することができる。しかし、密度は温度に大きく依存するため、温度を厳密に制御する必要がある。

(6) 表面張力

ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の表面張力の測定は、Tracker tensiometer (Teclis, Lyon, France) を用いた Pendant drop 法により行った。

Pendant drop 法は、界面活性剤水溶液を入れたセル内でシリンジの先端に液泡を形成させ、その液泡の輪郭画像をモニターに映し出し、その気泡の輪郭形状および密度差の値と式 (2.5) の Young-Laplace の式を用いて表面張力を求める方法である。

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (2.5)$$

ここで、 ΔP は曲面内部と外部の圧力差、 γ は2相間の表面張力、 R および R' は2つの主曲率半径である。水平な平面図上での液泡の平衡式は、

$$2\pi r \gamma \sin\theta = V(\Delta\rho)g + \pi r^2(\Delta P) \quad (2.6)$$

で表され、この関係式を用いて解析を行う。ここで、 $\Delta\rho$ は水の密度、 g は重力、 θ は位相角、 r は液泡の半径、 V は液泡の体積である。両親媒性イオン液体の表面張力の測定では、液相の密度はイオン液体の密度、気相の密度は0とした。

(7) 各種有機溶媒に対する溶解性

ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の25℃における水および各種有機溶媒(ジメチルスルホキシド(DMSO)、メタノール、アセトン、酢酸エチル、クロロホルム、ベンゼン、ヘキサン)に対する溶解性は、0.01~0.1gの両親媒性イオン液体に水または有機溶媒0.01~10mLを加え、溶解した後25℃で少なくとも24時間静置することにより調べた。

イオン液体はカチオンとアニオンから成る塩であるため、一般的な分子性溶媒と比べると極性が高く、無機塩や有機溶媒など幅広い溶解性を示すことが知られている。イオン液体の溶解性は、カチオンやアニオンの分子構造を変えることで溶解性に大きく影響し、とくに対イオンの構造によって大きく異なることが知られている。

2. 3. 2 水溶液中におけるジェミニ型両親媒性イオン液体水溶液の物性

(1) 電気伝導度

ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の水溶液中における電気伝導度の測定は、CM-30R (TOA, 東京, 日本) 電導度メーターを用いて行い、水溶液中でのクラフト温度と CMC を決定した。クラフト温度と CMC の求め方については後述する。

(2) クラフト温度

イオン性界面活性剤の溶解度は温度によって著しく変化し、ある温度で急激に増大する。たとえば、界面活性剤の結晶 (固体) を水に入れ温度を変えると、低温度では結晶と単分散状に溶解した溶液となる。溶液の温度を上げると、結晶の内部まで水和がおり、同時に水への溶解度が急激に増大する。このときの温度がクラフト温度 (T_k) である。クラフト温度以下では、界面活性剤の溶解度はかなり小さく、実質的には水に不溶で界面活性は発揮されないが、クラフト温度以上では、単分散のモノマーとミセルが共存した溶液となる。溶解度が急激に増大するのはミセルの状態に溶解するためであり、溶解度の急増とミセル形成は密接に関係している。クラフト温度の決定には溶解度-温度曲線を正確に求める必要があり、イオン性界面活性剤水溶液の電気伝導度を測定することにより求めることができる。すなわち、クラフト温度 T_k は、CMC 以下の任意の濃度に調製した界面活性剤水溶液を冷蔵庫で一晩冷やした後、5°C に保ち、白濁の溶液の温度を上昇させながら電気伝導率を測定することにより決定できる⁹⁻¹¹⁾。

(3) 臨界ミセル濃度

クラフト温度以上で界面活性剤の濃度を増加させると、ある温度でミセルが形成され始め、この濃度は臨界ミセル濃度 CMC に相当する。CMC の測定は、静的表面張力法、電気伝導度法、プローブにピレンを用いた蛍光法、色素法など 20 種を越える方法がある。電気伝導度法では、界面活性剤水溶液の電気伝導率と濃度の関係から CMC を求めることができる。濃度の増加とともに電気伝導率は増加し、ミセルが形成されるとその周りの対イオンがある割合でミセル表面に凝縮して、自由な対イオンの数が減るため、濃度増加の割には電気伝導率の増加が小さくなる。すなわち、電気伝導率と濃度の関係で見られる明瞭な屈曲点が CMC に相当する。CMC を求めるのに最もよく使われているのが表面張力法である。一般にバルク中の界面活性剤は界面に吸着し、その界面が界面活性剤で飽和状態になった後にバルク中で会合体を形成する。そのため、表面張

力は界面活性剤の濃度の増加とともに低下し、ある濃度で屈曲を示しそれ以降一定となる。このときの屈曲点が CMC に相当する。ピレン蛍光法は、測定に長時間要する表面張力法と比べ、短時間で測定ができるため CMC を求めるのに非常に有用な方法である。プローブとして用いるピレンは疎水環境に関して感度が高く、少量の添加で測定ができるため、ピレンの影響はほとんどない。表面張力およびピレンの蛍光の詳細は後述する。

(4) 表面張力

両親媒性イオン液体水溶液の表面張力は、Tracker tensiometer (Teclis, Lyon, France) を用いた Pendant drop 法により測定した。希薄水溶液のため、液相の密度は水の値を用い、気相の密度は 0 とした。

両親媒性イオン液体の気液界面における表面過剰濃度 ($\Gamma/\text{mol m}^{-2}$) と分子占有面積 (A) は、ギブズの吸着等温式、 $\Gamma = -(1/iRT)(d\gamma/d \ln C)$ と $A = 1/(M\Gamma)$ を用いて算出した。ここで、 γ は表面張力、 C はイオン液体の濃度、 R は気体定数 ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 T は絶対温度、 N はアボガドロ定数である。イオン種の数 i の値は、水溶液中で完全解離すると仮定して、ジェミニ型両親媒性イオン液体では $i=3$ 、単鎖型両親媒性イオン液体では $i=2$ とした。

(5) ピレンの蛍光

蛍光プローブとしてピレンを用いた蛍光は、分光蛍光光度計 FP-6300 (JASCO, 東京, 日本) を用いて測定した。0.40 mmol dm⁻³ のピレン-エタノール溶液 25 μL を、各濃度に調製した後、ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体水溶液 10 mL に加えて、ピレンの濃度が 1×10^{-6} mmol dm⁻³ になるように調製した。測定はピレンの励起波長 335 nm で行い、360 から 500 nm 間の吸収スペクトルを記録した。ピレンは励起波長 335 nm の光を当てると 5 本のスペクトルを示し、1 番目 (373 nm) と 3 番目 (384 nm) の最大ピークの吸光度をそれぞれ I_1 , I_3 とするとその強度比 I_1/I_3 は周囲の極性環境により変化する。ピレンが水のような極性の高い環境にある場合、 I_1/I_3 は約 1.8 と高い値を示し、ミセル内部のような極性の低い環境にある場合、 I_1/I_3 は約 1.2 と低い値を示す。すなわち、 I_1/I_3 が減少し始める濃度は CMC に相当する。また、 I_1/I_3 値はミセルの会合数や会合体内部の疎水的環境にも影響される。

2. 4 結果と考察

2. 4. 1 ジェミニ型両親媒性イオン液体の融点

ジェミニ型および単鎖型両親媒性化合物の融点は、対イオンが PF_6^- , $\text{OTf}^- > \text{BF}_4^- > \text{FSA}^-$, NTf_2^- の順に低くなった (Table 2.1)。アニオンの半径は、 BF_4^- (3.44 Å) < PF_6^- (3.60 Å) < OTf^- (3.79 Å) < NTf_2^- (4.39 Å)¹²⁾ であり、 FSA^- の半径は OTf^- と NTf_2^- の間であると考えられる。高高い対イオンの FSA^- と NTf_2^- を有する両親媒性化合物の融点はかなり低くなった。イオン液体はカチオンとアニオンから成る塩であり、カチオンとアニオン間に静電相互作用が働いている^{13,14)}。イオン液体は高高い構造の有機物を含むために、無機塩と比べてイオンの高高さにより融点が低下する。単鎖型化合物 C_2X の融点は 100 °C 以上と高く、 Br^- , BF_4^- , $\text{PF}_6^- > \text{OTf}^- > \text{FSA}^- > \text{NTf}_2^-$ の順であった。 C_nNTf_2 ($n=8, 10$) は 0 °C 以下においても液体であり、融点は認められなかった。アルキル鎖長が 2 から 4 に増加すると、すべての対イオンにおいて融点は低下した。アルキル鎖長が短いときはカチオンとアニオン間の相互作用が強く、長いときはファンデルワールス力が強く働き、高い融点を示すことが報告されている¹⁵⁾。アルキル鎖長が 6 から 8 に増加すると、分子間のファンデルワールス力がカチオンとアニオン間の静電的相互作用よりも強くなるために、融点は高くなることが考えられる。同様の挙動が Trohalaki ら、Watanabe らによっても報告されている^{16,17)}。ジェミニ型両親媒性化合物 $\text{C}_m\text{-}2\text{-C}_n\text{NTf}_2$ の融点と 2 本のアルキル鎖の非対称度 n/m ($n \leq m$) の関係を Figure 2.2 に示す。ジェミニ型両親媒性イオン液体 $\text{C}_m\text{-}2\text{-C}_n\text{NTf}_2$ の融点の誤差は ± 0.6 °C 以内であった。 $\text{C}_m\text{-}2\text{-C}_n\text{NTf}_2$ の融点は、分子内の 2 本のアルキル鎖長が同種するとき ($n/m=1$) に高くなり、 $m=4$ を除いて異種するとき ($0.2 \leq n/m < 1$) に低くなる傾向が見られた。なかでも、非対称度が $0.4 < n/m < 0.75$ で融点が低くなる傾向が見られた。これは、アルキル鎖の対称性によりアルキル鎖間のファンデルワールス力が強く働き、イオン液体が密にパッキングすることが考えられる。分子構造が非対称の場合、またはアルキル鎖のねじれの自由度が高い場合、格子エネルギーが減少して結晶性が低下することが知られている¹³⁾。これより、ジェミニ型両親媒性化合物は非対称なアルキル鎖により低い融点を示すものと考えられる。2 本のアルキル鎖の長さ (非対称度) を変えることで、ファンデルワールス力を強めることなく、ジェミニ型両親媒性化合物の融点を 40 °C 付近まで低下させることができることは大変価値がある。

また、非対称度 n/m が 0.2 に近い、すなわち一方の鎖長が短い ($n=2$) ときに、高い融点を示した。これは、2 本のアルキル鎖長の違いは大きいものの、短い鎖のイオン性が高く結晶化しやすいために高い融点を示すものと考えられる。これは、鎖長の短い単鎖型両親媒性化合物の融点 (Figure 2.3) の挙動とも一致する。

対イオン BF_4^- , PF_6^- , OTf^- , FSA^- を有するジェミニ型両親媒性化合物の融点と n/m の関係を Table 2.1 に示す。例えば、ジェミニ型両親媒性化合物 $\text{C}_4\text{-2-C}_2\text{BF}_4$ ($n/m=0.5$), $\text{C}_6\text{-2-C}_2\text{BF}_4$ ($n/m=0.33$), $\text{C}_6\text{-2-C}_2\text{FSA}$ ($n/m=0.33$) の融点は、非対称構造であるにもかかわらず、対称構造の $\text{C}_4\text{-2-C}_4\text{BF}_4$, $\text{C}_6\text{-2-C}_6\text{BF}_4$, $\text{C}_6\text{-2-C}_6\text{FSA}$ よりも高くなった。これは、アルキル鎖間のファンデルワールス力は小さくなるものの、前者のジェミニ型両親媒性化合物は短い鎖長 ($n=2$) により高いイオン性を示し、結晶化しやすいことが示唆される。一方、ジェミニ型両親媒性化合物 $\text{C}_m\text{-2-C}_n\text{OTf}$ の融点は、他の対イオンを有する両親媒性化合物と異なり、鎖が対称構造になるほど高くなった。これは、アルキル鎖長が長くなることによりファンデルワールス力が強く働くことが考えられる。このように、ジェミニ型両親媒性化合物の融点は、対イオンの構造と同様に2本のアルキル鎖の非対称の度合いが大きく影響することがわかった。

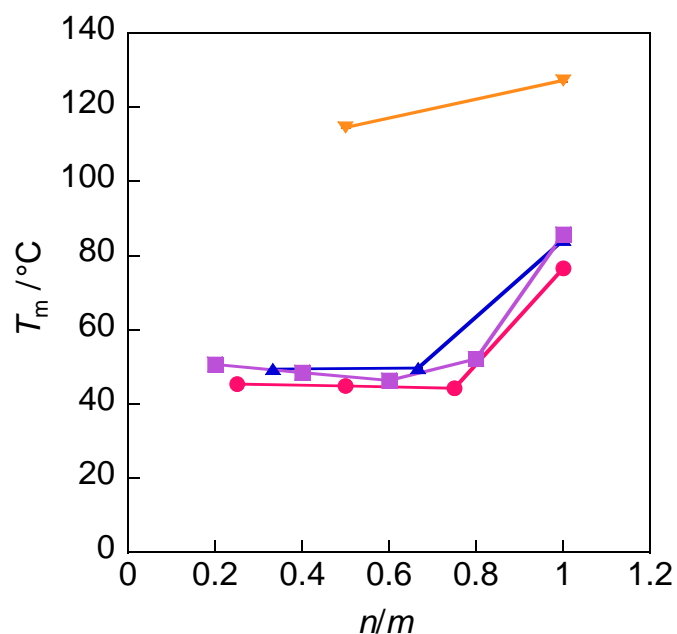


Figure 2.2 Relationship between melting point and degree of dissymmetry of two alkyl chains, n/m , for C_m -2- C_n NTf₂: ▼, $m=4$; ▲, $m=6$; ●, $m=8$; and ■, $m=10$.

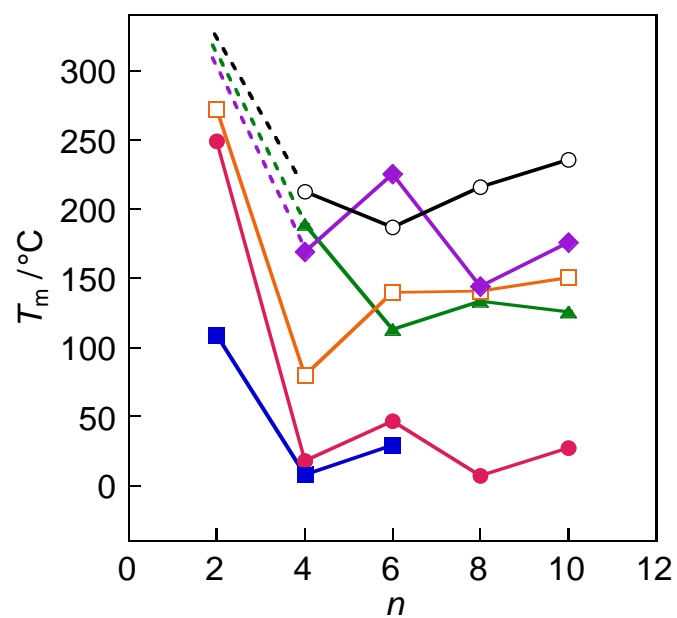


Figure 2.3 Relationship between melting point and alkyl chain length n for C_n X: ○, X = Br; ▲, X = BF₄; ◆, X = PF₆; □, X = OTf; ●, X = FSA; and ■, X = NTf₂.

Table 2.1 Melting point (T_m) values obtained from DSC for amphiphilic compounds C_m -2- C_n X and C_n X.

Compound	n/m	$T_m/^\circ\text{C}$					
		BF_4	PF_6	OTf	FSA	NTf_2	Br^a
C_4 -2- C_2 X	0.50	235.9	260.8 ^a	159.1	61.7	114.5	214.3
C_4 -2- C_4 X	1	139.5	255.7 ^a	218.4	117.7	127.2	205.0
C_6 -2- C_2 X	0.33	166.4	258.9 ^a	191.4	120.3	49.4	185.9
C_6 -2- C_4 X	0.67	96.5	153.8	199.8	44.1	49.7	200.5
C_6 -2- C_6 X	1	119.5	177.2	250.4 ^a	45.4	84.2	173.4
C_8 -2- C_2 X	0.25	132.6	213.4	179.7 ^a	44.1	45.4	173.5
C_8 -2- C_4 X	0.50	96.3 ^a	189.1	190.7	65.5	44.9	154.5
C_8 -2- C_6 X	0.75	124.1	188.5	217.8 ^a	51.5	44.3	154.3
C_8 -2- C_8 X	1	126.6	190.0	223.6 ^a	66.7	76.5	145.5
C_{10} -2- C_2 X	0.20				60.8	50.6	197.1
C_{10} -2- C_4 X	0.40				41.9	48.5	152.3
C_{10} -2- C_6 X	0.60				35.7	46.4	173.8
C_{10} -2- C_8 X	0.80				43.5	52.2	161.0
C_{10} -2- C_{10} X	1				67.3	85.6	192.6
C_2 X		> 300	> 300	272.1	249.0 ^a	108.8	> 300
C_4 X		188.8	169.3	79.9	17.9	8 ^b	212.5
C_6 X		113.1	225.4 ^a	139.5	46.7	29.2	186.8
C_8 X		133.4	143.9 ^a	140.8	7.2	< 0	215.9
C_{10} X		125.8 ^a	175.7 ^a	150.2	27.4	< 0	235.6

X: counterion. ^a visual observation. ^b ref. 14.

2. 4. 2 ジェミニ型両親媒性イオン液体の性質

(1) 物理化学的性質

対イオン FSA および NTf_2 を有するジェミニ型両親媒性化合物 $\text{C}_m\text{-2-C}_n\text{X}$ ($\text{C}_4\text{-2-C}_4\text{FSA}$, $\text{C}_6\text{-2-C}_2\text{FSA}$, $\text{C}_4\text{-2-C}_2\text{NTf}_2$, $\text{C}_4\text{-2-C}_4\text{NTf}_2$ を除く) および単鎖型両親媒性化合物 (C_2FSA , C_2NTf_2 を除く) は、融点が $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下であり、イオン液体となった。ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の含水量を Table 2.2 に示す。含水量はいずれも 500 ppm 以下であり、これらの含水量は低いため、以降の測定データに影響はないと考えられる。ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の粘度とずり速度の関係をそれぞれ Figures 2.4, 2.5 に示す。これらの両親媒性イオン液体は、ずり速度が増加しても一定の粘度を示し、ニュートン流体であった。両親媒性イオン液体のゼロずり粘度および電導度と非対称度 n/m ($\text{C}_{10}\text{-2-C}_4\text{FSA}$ と $\text{C}_6\text{-2-C}_4\text{NTf}_2$) およびアルキル鎖長 n (C_nFSA と C_nNTf_2) の関係を Figure 2.6 に示す。ジェミニ型両親媒性イオン液体 $\text{C}_6\text{-2-C}_4\text{NTf}_2$ の粘度は $3.35 \times 10^3\text{ mPa s}$ であり、単鎖型両親媒性イオン液体と比べて $30\sim 40$ 倍高くなった。これは、2本のアルキル鎖間のファンデルワールス力により絡み合いが増加して高粘度になることが考えられる。ジェミニ型および単鎖型の四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体は、硝酸エチルアンモニウム (32 mPa s)、硝酸プロピルアンモニウム (66.6 mPa s) などのプロトン性イオン液体や1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (50 mPa s) のイミダゾリウム系イオン液体よりも高くなった¹⁸⁾。イオン液体の粘度は、分子の衝突、水素結合、ファンデルワールス力、静電的引力などの分子の相互作用に依存し、相互作用が強いほど粘度は高くなる^{19,20)}。イオン液体は、カチオンとアニオンから成るためカチオンとアニオン間に働く静電相互作用が強く、水や有機溶媒と比較して $100\sim 1000$ 倍高い粘度をもつことが一般に知られており、カチオンとアニオンの組み合わせも粘度に大きく影響する^{13,21)}。しかし、ジェミニ型両親媒性イオン液体は極めて高い粘度を示し、これは、ジェミニ型構造が2本のアルキル鎖間のファンデルワールス力を高めることが示唆される。

ジェミニ型両親媒性イオン液体の電導度 (κ)、ゼロずり粘度 (η_0)、密度 (ρ) を Table 2.3 に示す。ジェミニ型両親媒性イオン液体 $\text{C}_6\text{-2-C}_4\text{NTf}_2$ の電導度 ($50\text{ }^\circ\text{C}$ で 2.84 mS m^{-1}) は、対応する単鎖型イオン液体 C_4NTf_2 および C_6NTf_2 と比べてそれぞれ 58 分の 1 、 32 分の 1 であり、単鎖型よりもジェミニ型の方が電導度は低くなった。ジェミニ型両親媒性イオン液体は、カチオン 2 分子が 1 つに繋がれた構造であり、電荷の移動度が小さいために低い電導度を示すものと考えられる。 $65\text{ }^\circ\text{C}$ において、ジェミニ型両親媒性イオン液体 $\text{C}_8\text{-2-C}_6\text{FSA}$ は $\text{C}_8\text{-2-C}_6\text{NTf}_2$ と比べて 5.2 倍の高い電導度を示し、単鎖型両親媒性イオン液体と同様に対イオン

FSA⁻の方がNTf₂⁻よりも電導度は高くなった (Table 2.3)。対イオンNTf₂⁻は、FSA⁻のフッ素 (-F) をトリフルオロメチル基 (-CF₃) に置き換えた構造であり、FSA⁻はNTf₂⁻と比べて柔軟な構造であるために、高い電導度および低い粘度を示す²²⁾。ジェミニ型両親媒性イオン液体C₈-2-C_nXの電導度は、対称構造に近くなると小さくなり、これはファンデルワールス力が大きくなり、運動性が低下するためと解釈される。

単鎖型両親媒性イオン液体C_nXは、ギ酸メチルアンモニウム (4.38 × 10³ mS m⁻¹)²⁴⁾、硝酸エチルアンモニウム (2.69 × 10³ mS m⁻¹)²⁵⁾、酢酸エチルアンモニウム (222 mS m⁻¹)²⁶⁾ などのプロトン性イオン液体や1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンシルホニル) アミド (4.06 × 10² mS m⁻¹)²³⁾ のイミダゾリウム系イオン液体よりも低い電導度を示した。一般に、イミダゾリウム系やピリジニウム系のイオン液体のような電荷が非局在化した芳香族部分を有するイオン液体は、高い電導度と低い粘度を示す。しかし、四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体は、低い電導度と高い粘度を示す。これは、四級アンモニウム基の局在化した電荷やアルキル鎖間のファンデルワールス力によるものと考えられる。イオン液体の電導度は、温度の上昇とともに増加した (Table 2.3)。これは、従来のイオン液体と同様の挙動であった。

イオン液体は、イオンのみで構成されるため高密度 (一般に 1.0 g cm⁻³ 以上) である^{25,27)}。ジェミニ型両親媒性イオン液体C₆-2-C₄NTf₂の密度は 1.45 g cm⁻³ であり、対応する単鎖型両親媒性イオン液体C₄NTf₂ (1.40 g cm⁻³) およびC₆NTf₂ (1.33 g cm⁻³) よりも高く (Table 2.3)、ジェミニ型両親媒性イオン液体は単鎖型両親媒性イオン液体よりも密にパッキングすることを示している。対イオンNTf₂⁻を有する単鎖型両親媒性イオン液体の密度は、FSA⁻を有するイオン液体よりも大きく、アルキル鎖長の増加とともに低下した。これは一般の傾向と一致する。

Table 2.2 Water content values in amphiphilic ionic liquids C_m -2- C_n X and C_n X (X = FSA and NTf₂).

Compound	Water content /ppm	
	FSA	NTf ₂
C ₄ -2-C ₂ X	324	– ^a
C ₄ -2-C ₄ X	– ^a	– ^a
C ₆ -2-C ₂ X	454	460
C ₆ -2-C ₄ X	485	423
C ₆ -2-C ₆ X	428	301
C ₈ -2-C ₂ X	455	426
C ₈ -2-C ₄ X	363	309
C ₈ -2-C ₆ X	476	405
C ₈ -2-C ₈ X	460	232
C ₁₀ -2-C ₂ X	499	497
C ₁₀ -2-C ₄ X	487	472
C ₁₀ -2-C ₆ X	361	408
C ₁₀ -2-C ₈ X	368	364
C ₁₀ -2-C ₁₀ X	372	372
C ₂ X	– ^a	310
C ₄ X	497	469
C ₆ X	458	460
C ₈ X	352	368
C ₁₀ X	211	248

^a not ionic liquid.

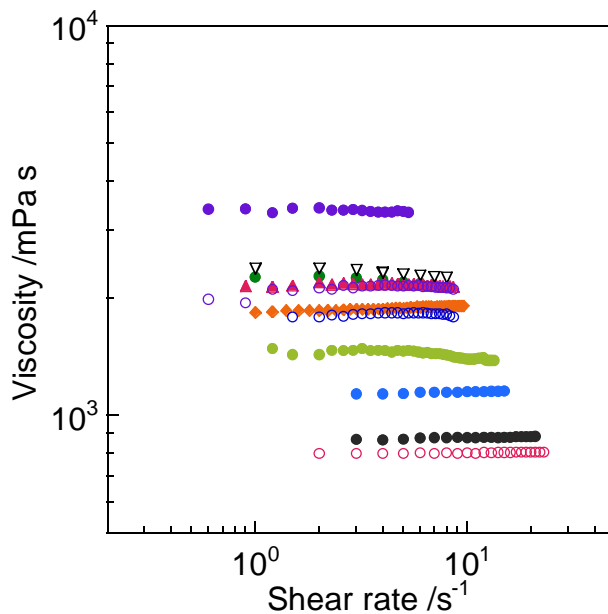


Figure 2.4 Relationship between viscosity and shear rate for gemini ionic liquids: ∇ , C₆-2-C₄ FSA (50 °C); \blacktriangle , C₆-2-C₆ FSA (50 °C); \circ , C₈-2-C₂ FSA (70 °C); \circ , C₈-2-C₄ FSA (70 °C); \bullet , C₈-2-C₆ FSA (60 °C); \blacklozenge , C₁₀-2-C₄ FSA (50 °C); \circ , C₆-2-C₂ NTf₂ (50 °C); \bullet , C₆-2-C₄ NTf₂ (50 °C); \bullet , C₈-2-C₂ NTf₂ (70 °C); \bullet , C₈-2-C₄ NTf₂ (70 °C); and \bullet , C₈-2-C₆ NTf₂ (60 °C).

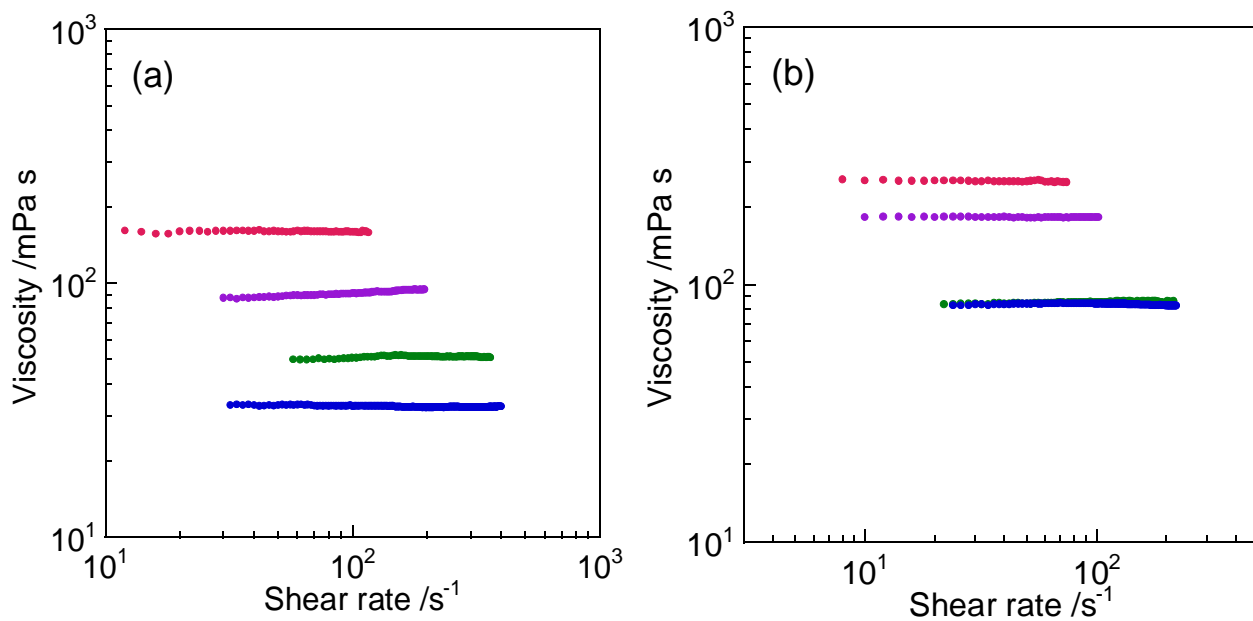


Figure 2.5 Relationships between viscosity and shear rate for monomeric ionic liquids at 25 °C. (a) C_n FSA (50 °C for $n = 6$), (b) C_n NTf₂ (35 °C for $n = 6$): \bullet , $n = 4$; \bullet , $n = 6$; \bullet , $n = 8$; and \bullet , $n = 10$.

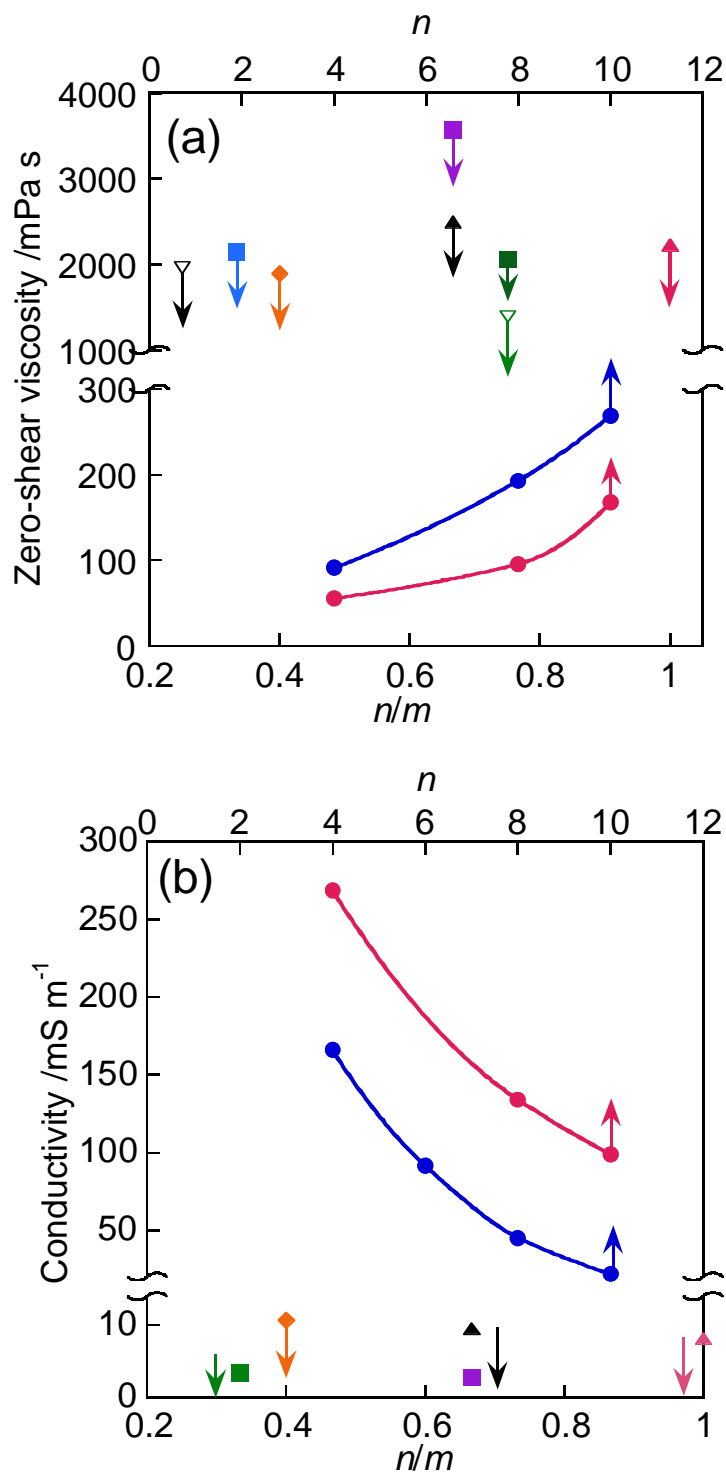


Figure 2.6 Relationships between (a) zero-shear viscosity and (b) conductivity and degree of dissymmetry of two alkyl chains, n/m (gemini type), and alkyl chain length, n (monomeric type): \blacktriangle , C_6 -2- C_4 FSA (50 °C); \blacktriangle , C_6 -2- C_6 FSA (50 °C); ∇ , C_8 -2- C_6 FSA (60 °C); \blacklozenge , C_{10} -2- C_4 FSA (50 °C); \blacksquare , C_6 -2- C_2 NTF₂ (50 °C); \blacksquare , C_6 -2- C_4 NTF₂ (50 °C); \blacksquare , C_8 -2- C_6 NTF₂ (60 °C); \bullet , C_n FSA; and \bullet , C_n NTF₂ (25 °C).

Table 2.3 Values of conductivity (κ), zero-shear viscosity (η_0), and density (ρ) for amphiphilic ionic liquids C_m -2- C_n X and C_n X.

Ionic liquid	$\kappa/\text{mS m}^{-1}$				η_0^a /Pa s	ρ /g cm ⁻³	T /°C
	50 °C	65 °C	70 °C	75 °C			
C_6 -2- C_4 FSA	9.55				2.50 ± 0.01	1.31	50
C_6 -2- C_6 FSA	8.22				2.22 ± 0.05	1.30	50
C_8 -2- C_2 FSA		31.0	33.7	37.2	1.96 ± 0.10	1.31	50
C_8 -2- C_4 FSA			29.5	31.1	0.809 ± 0.006	1.30	70
C_8 -2- C_6 FSA		21.7	24.5	27.5	1.39 ± 0.03	1.26	60
C_{10} -2- C_4 FSA	10.7				1.89 ± 0.02	1.30	50

C_6 -2- C_2 NTf ₂	3.45				2.14 ± 0.01	1.42	60
C_6 -2- C_4 NTf ₂	2.84				3.57 ± 0.08	1.45	50
C_8 -2- C_2 NTf ₂		9.70	8.09	11.0	0.880 ± 0.010	1.41	70
C_8 -2- C_4 NTf ₂		4.89	5.96	7.67	1.15 ± 0.02	1.37	70
C_8 -2- C_6 NTf ₂		4.14	4.74	6.58	4.22 ± 0.28	1.32	50
					2.06 ± 0.06	1.32	60

	25 °C	35 °C	50 °C				
C_4 FSA	269	362	425		0.0558 ± 0.0041	1.28	25
C_6 FSA			303		0.0308 ± 0.0018	1.23	50
C_8 FSA	134	161	210		0.0957 ± 0.0020	1.19	25
C_{10} FSA	98.8	120	147		0.168 ± 0.008	1.15	25

C_4 NTf ₂	166	185	244		0.0914 ± 0.0057	1.40	25
C_6 NTf ₂		112	136		0.0823 ± 0.0006	1.33	35
C_8 NTf ₂	45.0	65.5	86.8		0.193 ± 0.011	1.31	25
C_{10} NTf ₂	21.8	54.0	73.4		0.269 ± 0.018	1.22	25

(2) 各種有機溶媒に対する溶解性

ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の 25 °C における水および各種有機溶媒に対する溶解性をそれぞれ Table 2.4, Table 2.5 に示す。ジェミニ型両親媒性イオン液体は、水への溶解性が低く、溶解性は対イオンが FSA > NTf₂ の順に低くなった。水への溶解性は、ジェミニ型両親媒性イオン液体の一方のアルキル鎖長が増加し対称構造になると低下した。ジェミニ型両親媒性イオン液体 (C_m-2-C_nX, X = FSA, NTf₂) は、水への溶解性は低いものの、DMSO やメタノールなどの有機溶媒に対しては可溶であった。対イオンに FSA および NTf₂ をもつジェミニ型と単鎖型両親媒性イオン液体は、アセトンや酢酸エチルに対する溶解性が高く、幅広い極性の有機溶媒 (DMSO, メタノール, アセトン, 酢酸エチル) に対して溶解性に優れることがわかった。単鎖型両親媒性イオン液体はジェミニ型両親媒性イオン液体と同様の溶解性を示し、鎖長 4 以上の単鎖型両親媒性イオン液体はクロロホルムやベンゼンにも可溶であった。さらに、いずれの対イオンおよびアルキル鎖長においてもジェミニ型、単鎖型両親媒性イオン液体ともに極性の低いヘキサンには不溶であった。

Table 2.4 Solubilities (wt%) in water of gemini-type C_m-2-C_nX and monomeric-type C_nX at 25 °C.

Compound	Solubility /wt%	
	X = FSA	NTf ₂
C ₄ -2-C ₂ X	1	0.1
C ₄ -2-C ₄ X	0.1	0.04
C ₆ -2-C ₂ X	0.3	0.2
C ₆ -2-C ₄ X	0.2	0.1
C ₆ -2-C ₆ X	0.1	0.06
C ₈ -2-C ₂ X	0.3	0.1
C ₈ -2-C ₄ X	0.1	0.06
C ₈ -2-C ₆ X	0.07	0.04
C ₈ -2-C ₈ X	0.05	<0.02
C ₁₀ -2-C ₂ X	2	0.04
C ₁₀ -2-C ₄ X	1	- ^a
C ₁₀ -2-C ₆ X	0.6	- ^a
C ₂ X	3	2
C ₄ X	2	0.8
C ₆ X	0.8	0.3
C ₈ X	0.2	0.1
C ₁₀ X	0.08	0.05

^a Insoluble.

Table 2.5 Solubilities (wt%) in organic solvents of gemini ionic liquids C_m -2- C_n X and monomeric ionic liquids C_n X at 25 °C.

Compound	Solubility /wt%						
	DMSO	methanol	acetone	ethyl acetate	chloroform	benzene	hexane
C_6 -2- C_6 FSA	> 50	> 50	> 50	> 50	— ^a	— ^a	— ^a
C_8 -2- C_2 FSA	> 50	> 50	> 50	> 50	— ^a	— ^a	— ^a
C_8 -2- C_6 FSA	> 50	> 50	> 50	> 50	— ^a	— ^a	— ^a
C_6 FSA	> 50	> 50	> 50	> 50	0.31	0.11	— ^a
C_8 FSA	> 50	> 50	> 50	> 50	2.4	0.35	— ^a
C_{10} FSA	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	1.1	— ^a
C_4 -2- C_2 NTf ₂	> 50	24	> 50	> 50	— ^a	— ^a	— ^a
C_4 -2- C_4 NTf ₂	> 50	7.8	> 50	3.2	— ^a	— ^a	— ^a
C_6 -2- C_2 NTf ₂	> 50	> 50	30	10	— ^a	— ^a	— ^a
C_6 -2- C_4 NTf ₂	> 50	> 50	50<	> 50	— ^a	— ^a	— ^a
C_6 -2- C_6 NTf ₂	31	> 50	50<	> 50	— ^a	— ^a	— ^a
C_8 -2- C_2 NTf ₂	> 50	> 50	50<	> 50	— ^a	— ^a	— ^a
C_{10} -2- C_{10} NTf ₂	> 50	> 50	50<	> 50	— ^a	— ^a	— ^a
C_2 NTf ₂	> 50	> 50	> 50	> 50	0.068	— ^a	— ^a
C_4 NTf ₂	> 50	> 50	> 50	> 50	0.27	0.10	— ^a
C_6 NTf ₂	> 50	> 50	> 50	> 50	0.84	0.21	— ^a
C_8 NTf ₂	> 50	> 50	> 50	> 50	40	0.57	— ^a
C_{10} NTf ₂	> 50	> 50	> 50	> 50	40	2.0	— ^a

^a Insoluble.

2. 4. 3 水溶液中におけるジェミニ型両親媒性イオン液体の物性

(1) クラフト温度

ジェミニ型両親媒性イオン液体および対応する単鎖型両親媒性イオン液体の水溶液 (0.020~0.20 wt%) を調製し、5°C以下で少なくとも24時間静置した。C₄-2-C₂FSAとC₆-2-C₄FSAを除く対イオンFSA⁻、NTf₂⁻の両親媒性イオン液体は、水溶液に析出が見られたため、両親媒性イオン液体水溶液を5°Cで攪拌させながら徐々に昇温させ、0.5~5.0°Cの間隔で電気伝導度 (κ) を測定することによりクラフト温度 (T_K) を決定した (Figure 2.7)。電気伝導度は、温度の上昇とともに増加した後、傾きが緩やかになった。この電気伝導度と温度の関係より得られる屈曲の温度が T_K に相当する。対イオンFSA⁻およびNTf₂⁻を有する両親媒性イオン液体の T_K をそれぞれ Table 2.5 と Table 2.6 に示す。C₁₀NTf₂を除く単鎖型両親媒性イオン液体の T_K は5°C以下であった。ジェミニ型両親媒性イオン液体の T_K は、対応する単鎖型両親媒性イオン液体と比べて高くなった。ジェミニ型両親媒性イオン液体C_m-2-C_nX ($m=n$) の T_K は、アルキル鎖長の増加とともに上昇した。ジェミニ型両親媒性イオン液体C_m-2-C_nFSAの片方の鎖長 m を6, 8に固定し、もう片方のアルキル鎖長 n を増加させると、 T_K は高くなる傾向が見られた。これより、疎水的な対イオンと2本のアルキル鎖が二量体構造を形成することによって、ジェミニ型両親媒性イオン液体は、対応する単鎖型両親媒性イオン液体よりも水への溶解性が低くなることがわかった。

(2) 界面化学的性質

ジェミニ型両親媒性イオン液体C₈-2-C_nFSAおよび単鎖型両親媒性イオン液体C₈FSAの水溶液の電気伝導率、表面張力およびピレンの蛍光強度比 I_1/I_3 と濃度の関係を Figure 2.8 に示す。両親媒性イオン液体C₄-2-C₂FSA, C₆-2-C_nFSA ($n=4, 6$) とC₁₀-2-C₄FSA, C_nFSA ($n=4, 6, 8, 10$), C₆-2-C_nNTf₂ ($n=2, 4, 6$), C₈-2-C_nNTf₂ ($n=2, 4$) およびC_nNTf₂ ($n=4, 6, 8, 10$) の電気伝導率、表面張力および I_1/I_3 と濃度の関係をそれぞれ Figures 2.9~2.12 に示す。C₈-2-C_nFSA ($n=2-8$) とC₈FSAの電気伝導度は、濃度の増加とともに増加、表面張力は低下し、C₈FSAの電気伝導度を除き、屈曲は認められなかった。これらの両親媒性イオン液体は、疎水的な対イオンを有するために水への溶解性が低いことから、ミセル形成が認められないことが考えられる。これは、ピレンの蛍光強度比 I_1/I_3 の結果からも支持された。C₈FSAは、電気伝導度より屈曲が認められたが、 I_1/I_3 と表面張力からは屈曲は認められなかった。これより、この屈曲はCMCではなくイオンペアの形成に相当することが考えられる。これは、C₈FSAのアルキルが短いためミセルは形成されにくく、イオンペアが

形成されやすいことが示唆される。この挙動は、ジェミニ型両親媒性イオン液体 C_4-2-C_2 FSA, C_6-2-C_n FSA ($n=4, 6$), C_m-2-C_2 NTf₂ ($m=4, 6, 8$) と単鎖型両親媒性イオン液体 C_n FSA ($n=4, 6, 8$), C_n NTf₂ ($n=4, 6$) でも同様に認められた (Figures 2.8~2.12)。対イオン Cl⁻, PF₆⁻, NTf₂⁻ を有するイミダゾリウム系イオン液体は、アルキル鎖長 8 以上では水溶液中でミセルを形成し、鎖長 6 では気/液界面に単分子膜を形成するもののバルク中で会合体を形成しないことが報告されている²⁸⁾。短いアルキル鎖長 (鎖長 8) を有する両親媒性化合物は、電気伝導度と濃度の関係において 2 つの屈曲を示すことが報告されている^{29,30)}。高い方の濃度での屈曲は CMC に相当し、表面張力および蛍光測定の結果ともよく一致する。低い方の濃度における屈曲は、アンモニウムカチオンと対イオンのイオンペアの形成によるものであると解釈されている。短いアルキル鎖を有する両親媒性イオン液体は、電気伝導度と濃度の関係において、イオン対形成に相当する屈曲を示すものの、低い水溶性のためにミセル形成に相当する 2 つ目の屈曲は示さないことが考えられる。

両親媒性化合物の気/液界面への吸着・配向は、CMC 以下の濃度における表面張力と濃度の関係の直線の傾きと Gibbs の吸着等温式により算出される表面過剰濃度 Γ および分子占有面積 A の値から知ることができる。ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体の電気伝導度より得られた屈曲点の濃度 C_{1P} , 解離度 α , 表面張力曲線から求めた Γ, A , 吸着効率 pC_{20} の値を Table 2.6, Table 2.7 に示す。ジェミニ型両親媒性イオン液体 C_8-2-C_n FSA の A は、単鎖型両親媒性イオン液体 C_8 FSA と比べて大きくなった。 C_8-2-C_8 FSA 水溶液に 0.50 mol dm^{-3} の NaBr を添加すると、水への溶解性は向上し、表面張力の低下を示すものの、溶解する濃度領域において CMC を示す明瞭な屈曲は認められなかった。一方、塩を添加することで C_8-2-C_8 FSA の分子占有面積は C_8 FSA よりも小さくなった。これは、塩の添加により両親媒性イオン液体の親水基間の静電反発が抑えられて、気/液界面に密に吸着・配向するためと考えられる。対イオン BF₄⁻ とアルキル鎖長 12 をもつイミダゾリウム系イオン液体 ([C₁₂mim]BF₄) は水溶液中でミセルを形成し、対イオン Br⁻ の [C₁₂mim]Br と比べて CMC が低く、気/液界面に密に効率的に吸着・配向することが報告されている¹⁾。ジェミニ型両親媒性イオン液体 C_8-2-C_n FSA の pC_{20} は 2.6~3.6 であり、単鎖型両親媒性イオン液体 (2.4) と比べて大きく、なかでも構造が対称に近くなると増加した。塩添加で pC_{20} はさらに大きくなった。 pC_{20} が大きいほど両親媒性イオン液体が気/液界面に効率的に吸着することを示す³¹⁾。ジェミニ型両親媒性イオン液体 C_6-2-C_n NTf₂ の A は、 $n=2$ (1.44 nm^2) $< n=6$ (1.50 nm^2) $< n=4$ (1.73 nm^2) の順に大きくなるのに対し、吸着効率 pC_{20} は $n=2$ (2.9) $< n=4$ (3.2) $< n=6$ (3.7) の順であり、2 本のアルキル鎖が対称構造に近くなると大きくなった。これより、ジェミニ型イオン液体 C_6-2-C_n NTf₂ は、アルキル鎖長が 2 から 4 に長くなると気/液界面に広がって吸着・配向するものの、鎖

長6の対称構造のときに気液界面に密に吸着することがわかった。このように、四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体は、水溶液中でミセルを形成しないものの、気液界面（水表面）に効率よく吸着・配向することが明らかとなった。

Table 2.6 Melting point (T_m), Krafft temperature (T_K) at 0.20 wt% solution, concentration for ion-pair formation (C_{LP}), α , surface excess concentration (Γ), occupied area per molecule (A), and adsorption efficiency (pC_{20}) values of amphiphilic ionic liquids C_m -2- C_n FSA and C_n FSA at 25 °C.

Ionic liquid	T_m /°C	T_K /°C	C_{LP} /mmol dm ⁻³	α	$\Gamma \times 10^6$ /mol m ⁻²	A /nm ²	pC_{20}
C ₄ -2-C ₂ FSA	61.7	<5	3.92	0.72			
C ₆ -2-C ₄ FSA	44.1	<5	0.69	0.79			
C ₆ -2-C ₆ FSA	45.4	24.7 ^b	0.57	0.84			
C ₈ -2-C ₂ FSA	4.1	21.3	–	–	1.12	1.48	2.56
C ₈ -2-C ₄ FSA	65.5	18.2 ^b	–	–	1.26	1.31	2.86
C ₈ -2-C ₆ FSA	51.5	23.3 ^c	–	–	1.13	1.47	3.31
C ₈ -2-C ₈ FSA ^a	66.7	43.3 ^c	–	–	1.13	1.47	3.64
C ₈ -2-C ₈ FSA ^a (in NaBr solution)					3.00	0.553	4.02
C ₁₀ -2-C ₄ FSA	48.5	20.2 ^c	–	–	1.20	1.39	3.56
C ₄ FSA	17.9	<5	26.3	0.61			
C ₆ FSA	46.7	<5	5.32	0.88			
C ₈ FSA	7.18	<5	2.15	0.75	1.74	0.957	2.42
C ₁₀ FSA	27.4	<5 ^b	–	–	2.54	0.653	3.09

^a45 °C. ^b0.10 wt%. ^c0.050 wt%.

Table 2.7 Melting point (T_m), Krafft temperature (T_K) at 0.20 wt%, concentration for ion-pair formation (C_{IP}), α , surface excess concentration (Γ), occupied area per molecule (A), and adsorption efficiency (pC_{20}) values of amphiphilic ionic liquids C_m -2- C_n NTf₂ and C_n NTf₂ at 25 °C.

Ionic liquid	T_m /°C	T_K /°C	C_{IP} /mmol dm ⁻³	α	$\Gamma \times 10^6$ /mol m ⁻²	A /nm ²	pC_{20}
C_6 -2- C_2 NTf ₂	49.4	37.1	0.555	0.77	1.15	1.44	2.90
C_6 -2- C_4 NTf ₂	49.7	41.3	–	–	0.961	1.73	3.24
C_6 -2- C_6 NTf ₂	84.2	62.1 ^b	–	–	1.11	1.50	3.67
C_8 -2- C_2 NTf ₂	45.4	28.1	0.408	0.87	1.21	1.37	3.40
C_8 -2- C_4 NTf ₂	44.9	75.5 ^c	–	–			
C_4 NTf ₂	8 ^a	< 5	6.93	0.83	1.24	1.34	2.10
C_6 NTf ₂	29.2	< 5	3.04	0.73	1.89	0.877	2.62
C_8 NTf ₂	< 0	< 5 ^b	–	–	1.96	0.849	2.94
C_{10} NTf ₂	< 0	38.8 ^c	–	–			

^aFrom ref 14. ^b0.10 wt%. ^c0.050 wt%.

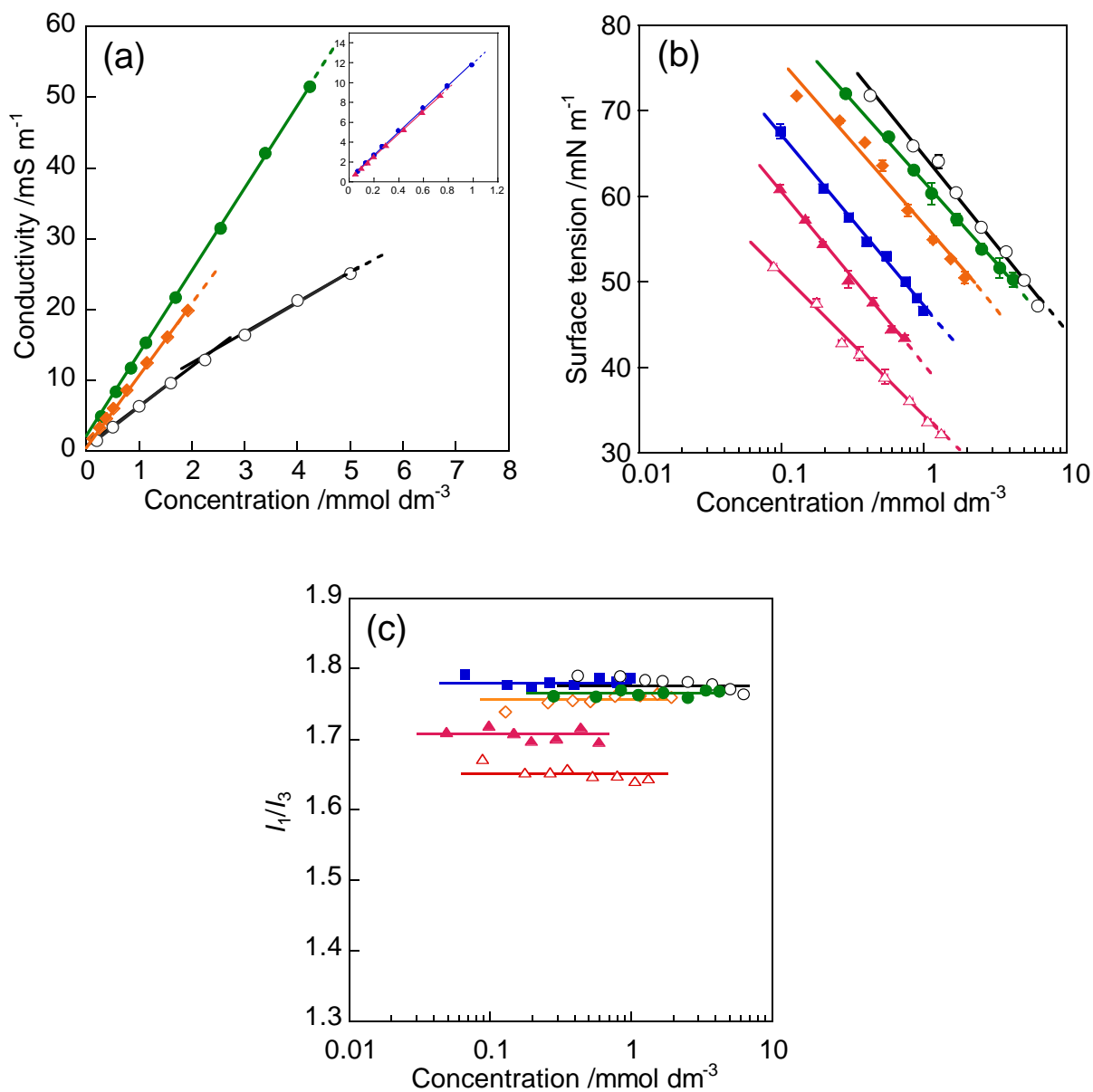


Figure 2.8 Variations in (a) conductivity, (b) surface tension, and (c) pyrene fluorescence intensity ratio, I_1/I_3 , with ionic liquid concentration for $\text{C}_8\text{-2-C}_n\text{FSA}$ and C_8FSA : ●, $n = 2$; ◇, $n = 4$; ■, $n = 6$; ▲, $n = 8$; △, $n = 8$ (in presence of NaBr); ○, C_8FSA .

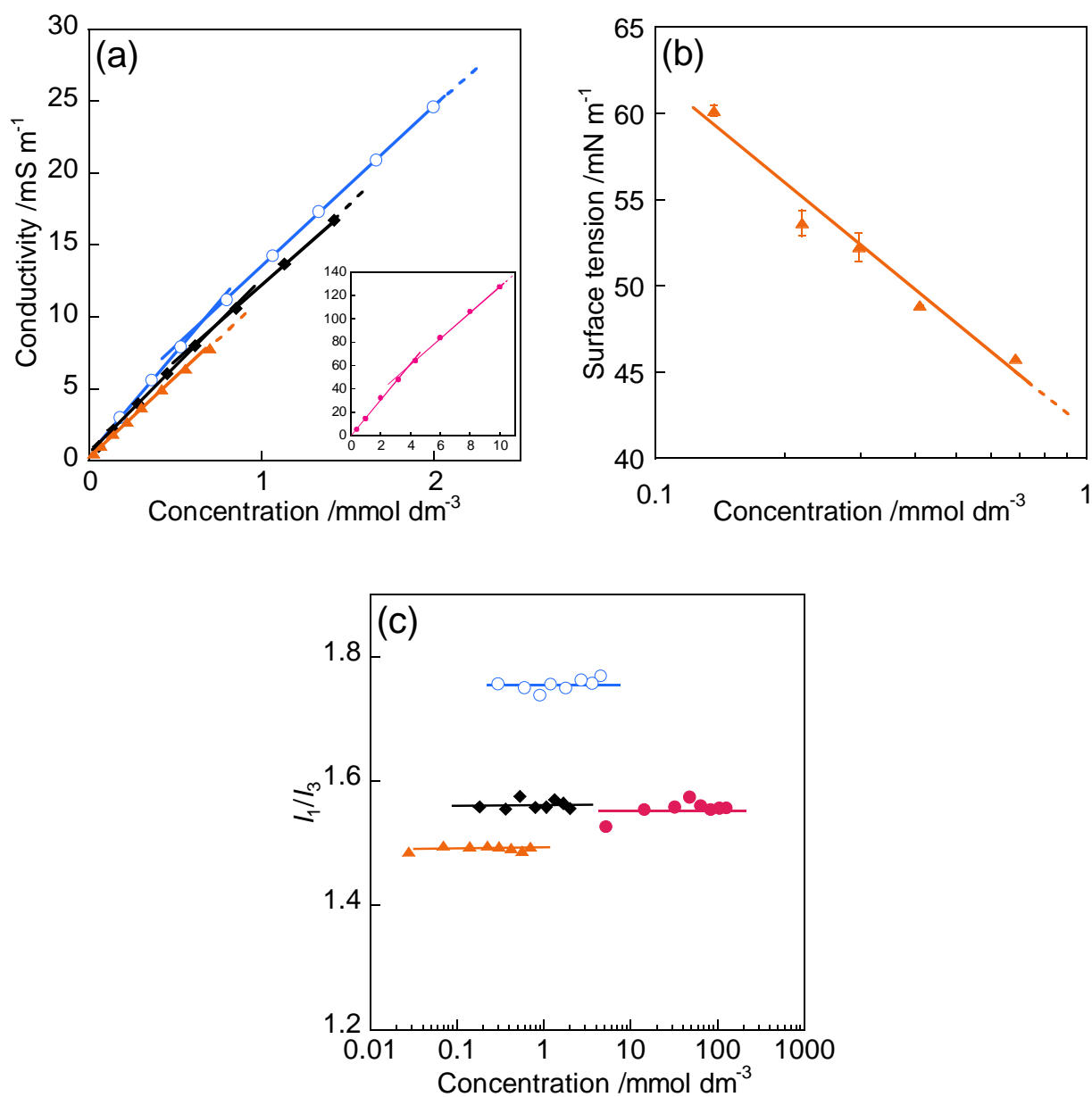


Figure 2.9 Variations in (a) conductivity and (b) pyrene fluorescence intensity ratio I_1/I_3 and (c) surface tension with the concentration for amphiphilic gemini ionic liquids $C_m\text{-}2\text{-}C_n$ FSA: ●, C₄-2-C₂ FSA; ○, C₆-2-C₄ FSA; ◆, C₆-2-C₆ FSA; ▲, C₁₀-2-C₄ FSA.

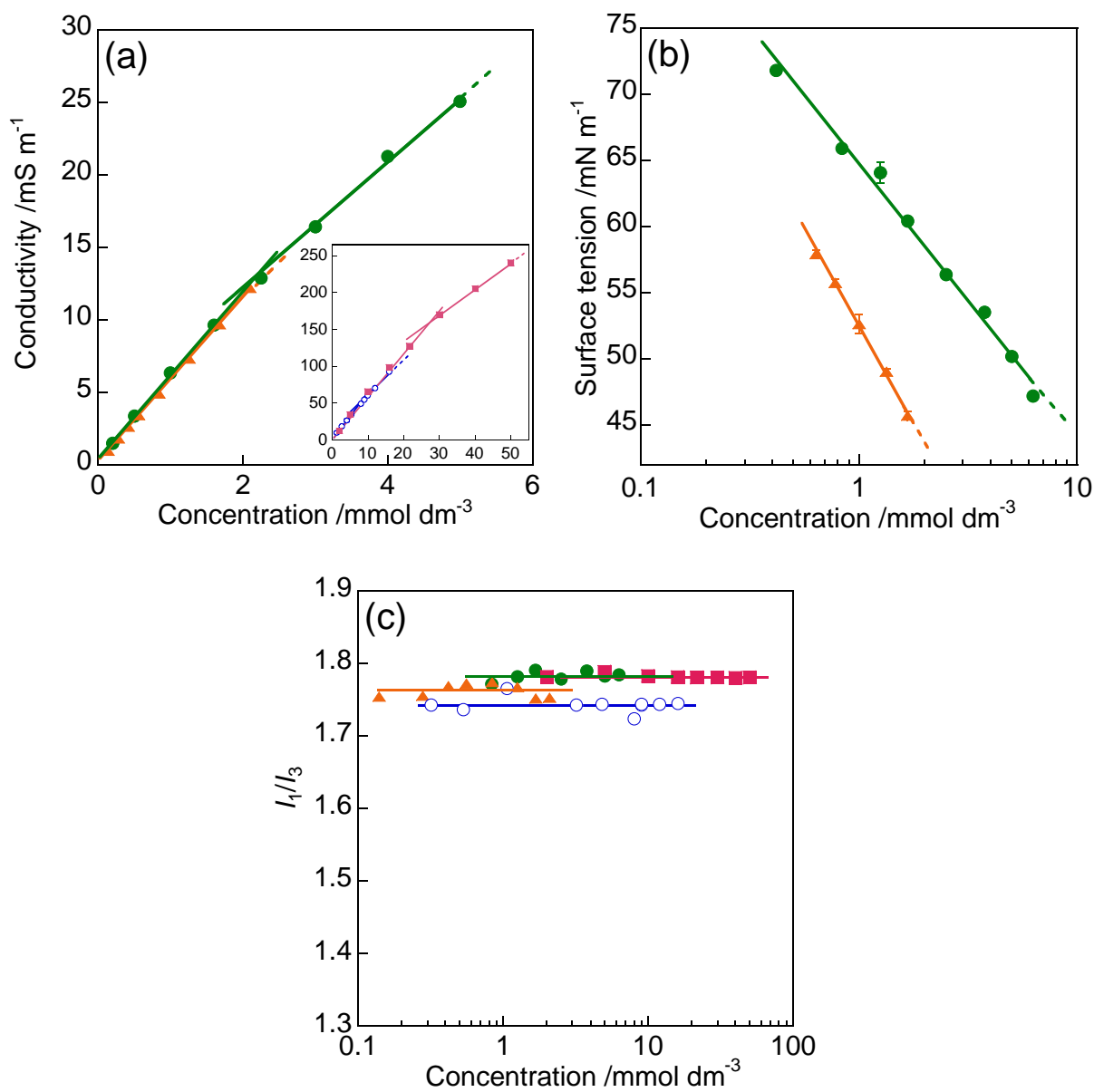


Figure 2.10 Variations in (a) conductivity and (b) pyrene fluorescence intensity ratio I_1/I_3 and (c) surface tension with the concentration for amphiphilic monomeric ionic liquids C_n FSA: ■, C₄ FSA; ○, C₆ FSA; ●, C₈ FSA; ▲, C₁₀ FSA.

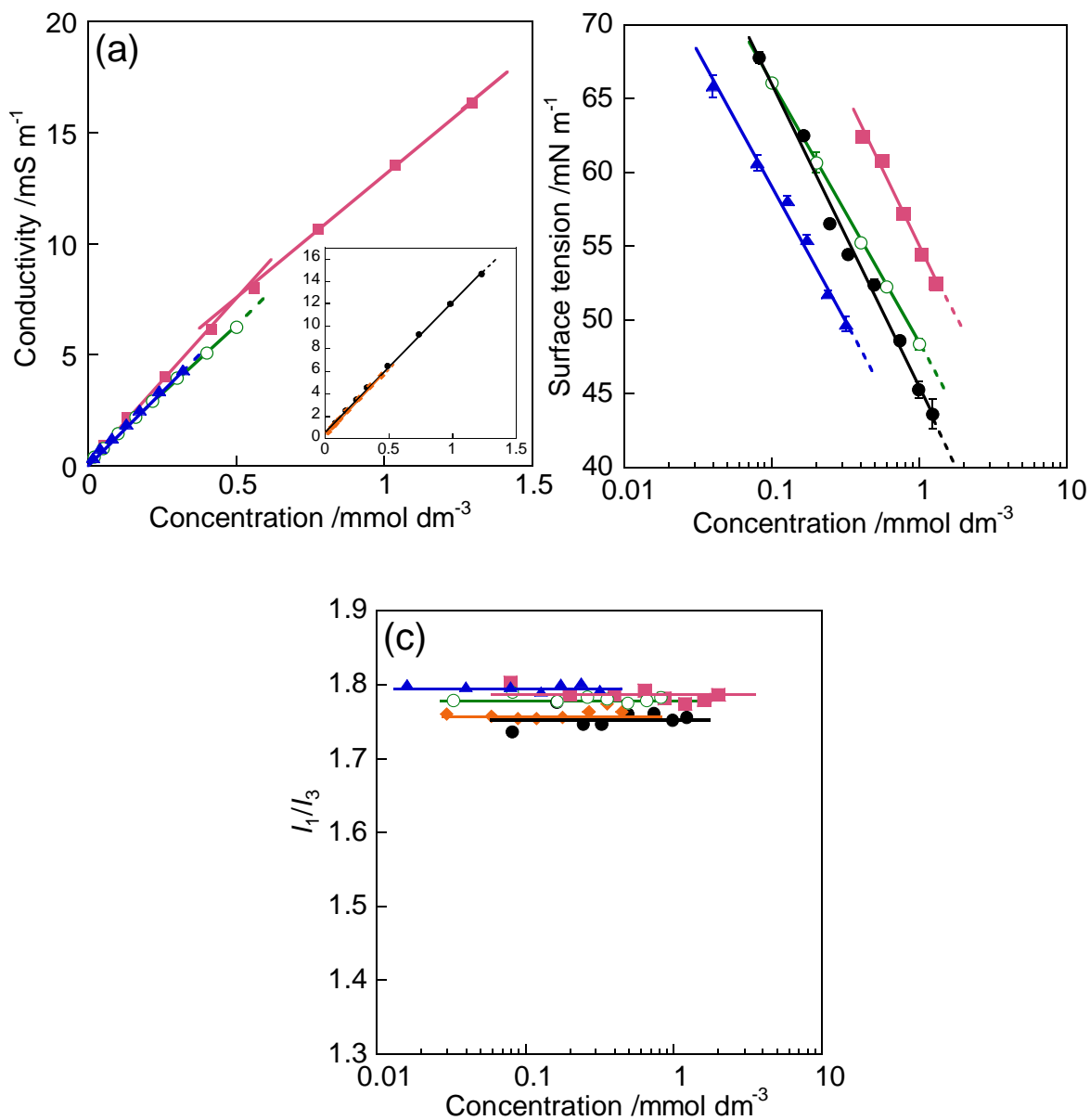


Figure 2.11 Variations in (a) conductivity and (b) pyrene fluorescence intensity ratio I_1/I_3 and (c) surface tension with the concentration for amphiphilic gemini ionic liquids $C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{ NTf}_2$: \blacksquare , $C_6\text{-}2\text{-}C_2\text{ NTf}_2$; \circ , $C_6\text{-}2\text{-}C_4\text{ NTf}_2$; \blacktriangle , $C_6\text{-}2\text{-}C_6\text{ NTf}_2$; \bullet , $C_8\text{-}2\text{-}C_2\text{ NTf}_2$; \blacklozenge , $C_8\text{-}2\text{-}C_4\text{ NTf}_2$.

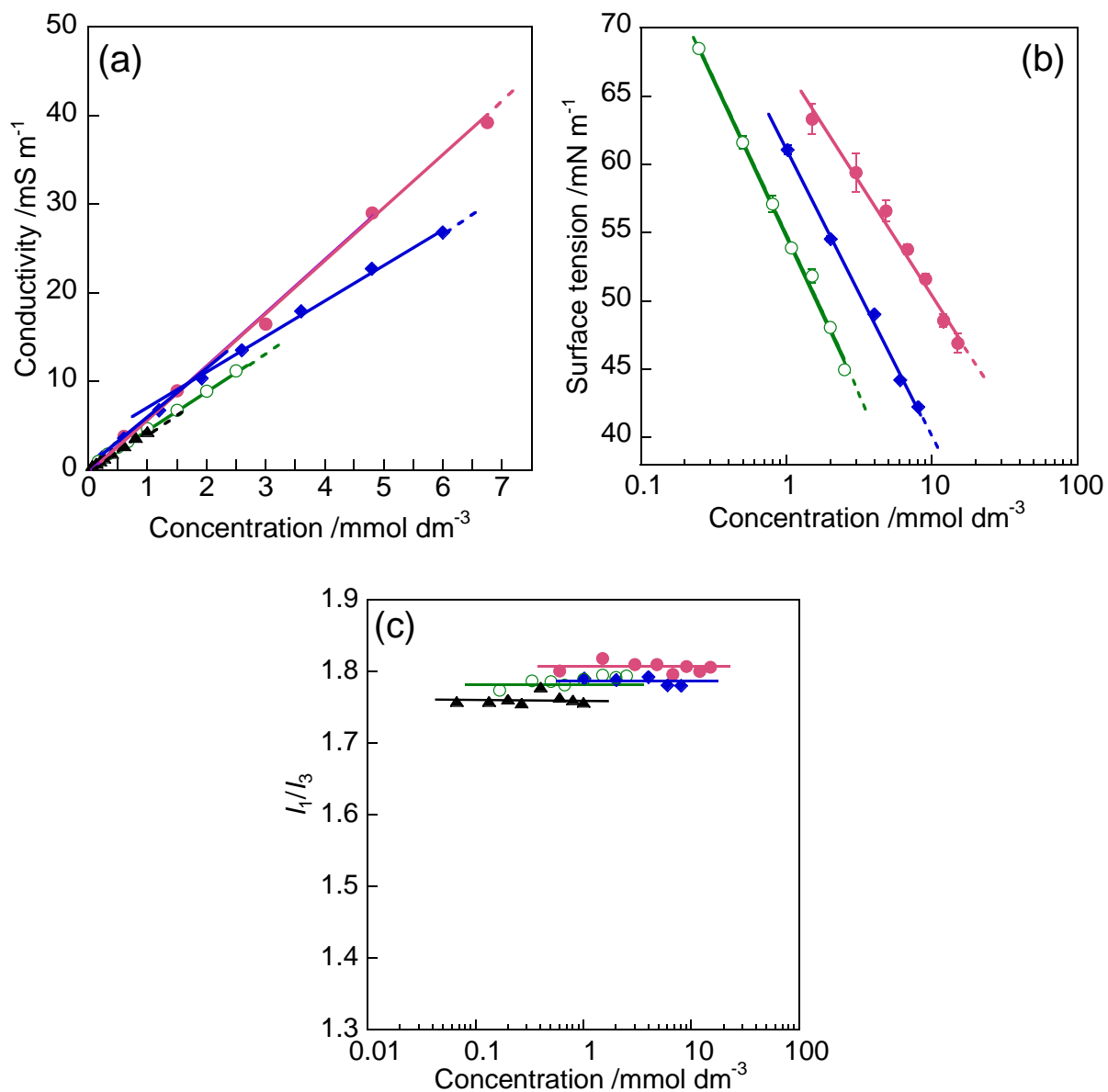


Figure 2.12 Variations in (a) conductivity and (b) pyrene fluorescence intensity ratio I_1/I_3 and (c) surface tension with the concentration for amphiphilic monomeric ionic liquids $C_n NTf_2$: ●, $C_4 NTf_2$; ◆, $C_6 NTf_2$; ○, $C_8 NTf_2$; ▲, $C_{10} NTf_2$.

2. 5 結論

本章では、同種および異種のアルキル鎖長を有する四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性化合物を、対応する単鎖型両親媒性化合物とともに 5 種類の対イオン (BF_4^- , PF_6^- , OTf^- , FSA^- , NTf_2^-) を用いて合成した。得られた両親媒性化合物の融点を調べ、融点が 100 °C 以下となった両親媒性イオン液体の物理化学的性質 (電導度, 粘度, 密度, 各種有機溶媒に対する溶解性) および水溶液中における界面化学的性質 (電気伝導度, 表面張力, ピレンの蛍光) について調べた。

四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体の融点は、嵩高い対イオンにより著しく低下するものの、2本のアルキル鎖の非対称性によっても著しく異なった。これは、アルキル鎖の非対称性によってカチオンとアニオン間の相互作用とファンデルワールス力による融点への影響が異なることが考えられる。単鎖型両親媒性化合物 C_nX の融点は、短鎖長 ($n=2$) と長鎖長 ($n=10$ 以上) で高く、鎖長 $n=4\sim 8$ で低下した。ジェミニ型両親媒性イオン液体は、対応する単鎖型イオン液体と比べて低電導度, 高粘度, 高密度であり、さまざまな極性の有機溶媒に対して優れた溶解性を示した。また、気液界面において一般の界面活性剤と同等あるいはそれ以上の吸着・配向を示し、鎖長の短い両親媒性イオン液体は、電気伝導度と濃度の関係からわずかな屈曲が得られ、イオン対の形成が示唆された。

本章では、四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体のアルキル鎖長・鎖数, 非対称性, 対イオンの構造が両親媒性イオン液体の物理化学的性質および水溶液中における界面化学的性質に影響することが明らかとなった。イオン液体および界面活性剤の両方の特性を併せもつ両親媒性イオン液体の開発は、低融点化や水溶性の向上などの課題も多い。今後、目的に応じた分子設計・合成により高性能かつ高機能な両親媒性イオン液体が開発され、さまざまな産業分野での活躍を期待したい。

2. 6 参考文献

1. Dong, B.; Li, N.; Zheng, L.; Yu, L. Inoue, T. Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution. *Langmuir* **2007**, *23*, 4178–4182.
2. Behara, K.; Pandey, S. Ionic liquid induced changes in the properties of aqueous zwitterionic surfactant solution. *Langmuir* **2008**, *24*, 6462–6469.
3. Jungnickel, C.; Łuczak, J.; Ranke, J.; Fernández, J. F.; Müller, A.; Thöming, J. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids Surf. A* **2008**, *316*, 278–284.
4. Santos, D. Micelle formation of protic ionic liquids in aqueous solution. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 1480–1487.
5. Frizzo, C. P.; Gindri, I. M.; Bender, C. R.; Tier, A. Z.; Villetti, M. A.; Rodrigues, D. C.; Machado, G.; Martins, M. A. P. Effect on aggregation behavior of long-chain spacers of dicationic imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *468*, 285–294.
6. Anderson, J. L.; Ding, R.; Ellen, A.; Armstrong, D. W. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 593–604.
7. Pitawala, J.; Matic, A.; Martinelli, A.; Jacobsson, P.; Koch, V.; Croce, F. Thermal properties and ionic conductivity of imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide dicationic ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10607–10610.
8. Verma, P. L.; Bartolotti, L. J.; Gejji, S. P. Probing Molecular interactions in functionalized asymmetric quaternary ammonium-based dicationic ionic liquids. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 7732–7744.
9. Bales, B. L.; Benraou, M.; Zana, R. Krafft temperature and micelle ionization of aqueous solutions of cesium dodecyl sulfate. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9033–9035.
10. Vautier-Giongo, C.; Bales, B. L. Estimate of the ionization degree of ionic micelles based on krafft temperature measurements. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5398–5403.
11. Sharma, K. S.; Patil, S. R.; Rakshit, A. K.; Glenn, K.; Doiron, M.; Palepu, R. M.; Hassan, P. A. Self-aggregation of a cationic-nonionic surfactant mixture in aqueous media: tensiometric, conductometric, density, light scattering, potentiometric, and fluorometric studies. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12804–12812.
12. Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*.
13. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary

- ammonium salt mixtures. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3447–3452.
14. Faria, L. F. O.; Matos, J. R.; Ribeiro, M. C. C. Thermal analysis and raman spectra of different phases of the ionic liquid butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9238–9245.
 15. Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Johnston, S.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D. Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization. *Chem. Commun.* **2003**, 1636–1637.
 16. Trohalaki, S.; Pachter, R.; Drake, G. W.; Hawkins, T. Quantitative structure-property relationships for melting points and densities of ionic liquids. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 279–284.
 17. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, Md. A. B. H.; Watanabe, M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103–6110.
 18. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.
 19. Zhou, Z.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K. Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 752–766.
 20. Belieres, J.-P.; Angell, C. A. Protic ionic liquids: preparation, characterization, and proton free energy level representation. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4926–4937.
 21. Bonhote, P.; Dias, A.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Graetzel, M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
 22. Tagiuri, A.; Sumon, K. Z.; Henni, A.; Zanganeh, K.; Shafeen, A. Effect of cation on the solubility of carbon dioxide in three bis(fluorosulfonyl)imide low viscosity ([FSI]) ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *375*, 324–331.
 23. Widegren, J. A.; Saurer, E. M.; Marsh, K. N.; Magee, J. W. Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity. *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, *37*, 569–575.
 24. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.
 25. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic ionic liquids: evolving structure-property relationships and expanding applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11379–11448.
 26. Hou, M.; Xu, Y.; Han, Y.; Chen, B.; Zhang, W.; Ye, Q.; Sun, J. Thermodynamic properties of aqueous solutions of two ammonium-based protic ionic liquids at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **2013**, *178*, 149–155.

27. Song, D.; Chen, J. Density and viscosity data for mixtures of ionic liquids with a common anion. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 257–262.
28. Blesic, M.; Marques, M. H.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Rebelo, L. P. N.; Lopes, A. Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution. *Green Chem.* **2007**, *9*, 481–490.
29. Frindi, M.; Michels, B.; Levy, H.; Zana, R. Alkanediyl- α , ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 4. Ultrasonic absorption studies of amphiphile exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions. *Langmuir* **1994**, *10*, 1140–1145.
30. Łudzik, K.; Kustrzepa, K.; Piekarski, H. Thermodynamics of micelle formation of gemini surfactants hexylene-1,6-bis(dimethyloctylammonium bromide) and dodecylene-1,12-bis(dimethyloctylammonium bromide) by electric conductance measurements. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 4165–4172.
31. Rosen, M. J. Surfactants and interfacial phenomena, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York 2004.

第3章

四級アンモニウム塩系トリメリック型両親媒性イオン液体の性質と水溶液中におけるイオン液体の物性

3. 1 緒言

カチオンとアニオンのイオンのみで構成されるイオン液体は、低い蒸気圧、高い熱安定性、高い電導性、特異な溶解性、広い電気化学窓、広い液体領域をもつなどの特性を有し、従来の水や有機溶媒とは異なる第3の液体として注目を集めている¹⁻⁴⁾。イオン液体は、イオンの嵩高さや電荷の非局在化、非対称なイオン構造などにより融点が低下する。イオン液体を構成するイオン対の組み合わせは無数に存在し、その構造の違いによって融点や密度、粘度、極性、疎水性などさまざまな物理化学的性質を変えることができる。そのためイオン液体は現在、反応溶剤^{1,2)}、電解質²⁾、触媒^{1,3)}などの用途に用いられているが、さらに潤滑剤⁴⁾、ドラッグデリバリー⁵⁾、可溶化⁶⁾など次々に新しい用途開発が行われており、幅広い分野で研究が行われている。

単鎖型界面活性剤をスペーサーによって2分子繋いだ構造のジェミニ型界面活性剤は、これまでに数多くの研究が行われてきた⁷⁻¹¹⁾。これらは、単鎖型と比べて低い臨界ミセル濃度 (CMC) や高い表面張力低下能などの優れた界面活性を有することが知られている。我々はこれまでに、ジェミニ型界面活性剤のさらなる性能の向上や機能性の発現を目指して、ジェミニ型構造を延長した3疎水基3親水基構造の星状および直鎖状トリメリック型界面活性剤を開発した¹²⁻¹⁴⁾。これらは、対応するジェミニ型界面活性剤と比べて低いCMCを示す。第2章では、2本の非対称アルキル鎖を有する四級アンモニウム塩系ジェミニ型界面活性剤に嵩高い対イオンを導入することで、融点を40℃付近まで大きく下げ、両親媒性イオン液体の誘導に成功したことを述べた¹⁵⁾。星状または直鎖状のトリメリック型界面活性剤に嵩高い対イオンを導入することで、融点を下げ、イオン液体に導くことができ、界面活性剤とイオン液体の両方の特性を兼ね備えた新規材料の創製が期待される。イミダゾリウム系、ホスホニウム系、ピリジニウム系のトリメリック型のイオン液体は、報告がわずかにあるものの¹⁶⁻¹⁸⁾、四級アンモニウム塩系に関する報告はこれまでにない。

本章では、星状および直鎖状の四級アンモニウム塩系トリメリック型界面活性剤の臭素化物イオンの対イオンをPF₆⁻、OTf⁻、FSA⁻、NTf₂⁻にイオン交換した両親媒性化合物 (3C_ntris-*s*-Q X, 3C_nlin-3-Q X ; *n*はアルキル鎖長で*n*=8, 10, 12, 14, *s*は星状の場合、中心のアミノ基とアンモニウム基間の炭素数で*s*=2, 3, 直鎖状の場合、親水基間の炭素数で*s*=3, Xは対イオンでX=PF₆⁻, OTf⁻, FSA⁻, NTf₂⁻, Figure 3.1) のイオン液体としての性質および水溶液物性を調べた。これらの物性に及ぼすアルキル鎖長、対イオン構造および分子骨

格の影響を検討し、さらに、対応する単鎖型およびジミニ型両親媒性イオン液体の物性と比較することで、物性に及ぼすアルキル鎖数の影響について検討した。

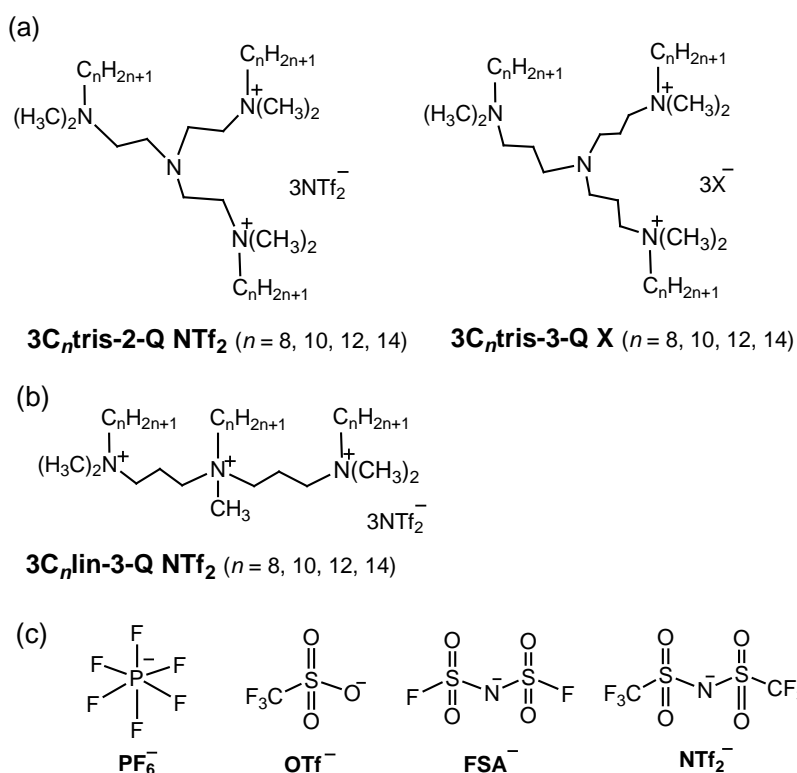


Figure 3.1 Chemical structures of quaternary ammonium salt-type trimeric amphiphilic compounds (a) 3C_n,tris-*s*-Q X, (b) 3C_n,lin-3-Q NTF₂, and (c) counterion X.

3. 2 合成

3. 2. 1 試薬

トリス(2-アミノエチル)アミン塩酸塩, ビス(*N,N*-ジメチルアミノプロピル)アミン, *n*-オクチルヨージド, *n*-デシルヨージド, *n*-ドデシルヨージド, *n*-オクチルブロミド, *n*-デシルブロミド, *n*-ドデシルブロミド, *n*-テトラデシルブロミドは, 東京化成工業株式会社 (東京, 日本) から購入した。ヘキサフルオロリン酸カリウム (KPF₆), トリフルオロメタンスルホン酸カリウム (KOTf), アセトン, アセトニトリル, クロロホルム, ジメチルスルホキシド (DMSO), エタノール, 酢酸エチル, ホルムアルデヒド (37%), ギ酸 (98%), ヘキサン, 1 mol dm⁻³塩酸, メタノール, 水酸化ナトリウムは, 富士フィルム和光純薬工業株式会社 (大阪, 日本) から購入した。トリス(*N,N*-ジメチル-3-アミノプロピル)アミンは, 東ソー株式会社 (東京, 日本) からの提供品を使用した。ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドカリウム (KN(Tf)₂) は, 関東化学 (東

京, 日本) から購入した。ビス(フルオロスルホニル)アミドカリウム (KFSA) は, 株式会社日本触媒 (大阪, 日本) から提供していただき使用した。¹H NMR で使用した重クロロホルムは, Cambridge Isotope Laboratories Inc. (USA) から購入した。水は比抵抗値 18.2 MΩ cm の超純水 (Direct-Q UV, メルク株式会社, Darmstadt, Deutschland) を用いた。

3. 2. 2 星状トリメリック型両親媒性イオン液体の合成

(1) トリス(*N*-アルキル-*N*, *N*-ジメチル-2-アンモニオエチル)アミノトリブロミド (3C_{*n*}tris-2-Q Br) およびヨージド (3C_{*n*}tris-2-Q I) の合成¹³⁾

トリス(2-アミノエチル)アミン (10.0 g, 1.0 equiv.) を 98%ギ酸 (1.1 equiv.) および 37%ホルムアルデヒド (1.2 equiv.) 溶液にゆっくり加え, 12 時間攪拌した。反応溶液に 1 mol dm⁻³ 塩酸を加え, 3 時間加熱攪拌した。溶媒をエバポレーターで減圧留去した後, 残渣をメタノールで 2 回洗浄し, 真空乾燥することにより白色固体のトリス(*N*, *N*-ジメチル-2-アミノエチル)アミン塩酸塩を得た。

水酸化ナトリウム 8.0 g を溶解させた 200 mL メタノール溶液にトリス(*N*, *N*-ジメチル-2-アミノエチル)アミン塩酸塩 (10.8 g, 1.0 equiv.) を入れて 2~3 時間加熱攪拌した。この溶液をエバポレーターにより減圧留去し, 残渣にアセトンを加えて, ろ過により不溶な無機塩を除去した。ろ液の溶媒を減圧留去することで褐色粘性液体のトリス(*N*, *N*-ジメチル-2-アミノエチル)アミンを得た。このトリス(*N*, *N*-ジメチル-2-アミノエチル)アミンをエタノールに溶解させ, *n*-オクチルヨージド, *n*-デシルヨージド, *n*-ドデシルブロミドまたは *n*-テトラデシルブロミド (6.0 equiv.) を約 30 分かけて滴下し, 少なくとも 40 時間加熱還流した。反応終了後, エバポレーターにより溶媒を減圧留去し, 残渣を酢酸エチル, 次いでヘキサンで 2 回ずつ洗浄し, 酢酸エチルとエタノールの混合溶媒 (*n* = 8, 10, 12 は 2 : 1, vol/vol, *n* = 14 は 1 : 1, vol/vol) で再結晶することにより, 白色固体のトリス(*N*-アルキル-*N*, *N*-ジメチル-2-アンモニオエチル)アミノヨージドおよびブロミド (3C_{*n*}tris-2-Q I (*n* = 8, 10), 3C_{*n*}tris-2-Q Br (*n* = 12, 14)) を得た (Scheme 3.1 (a))。収率は, 3C₈tris-2-Q I : 38%, 3C₁₀tris-2-Q I : 35%, 3C₁₂tris-2-Q Br : 36%, 3C₁₄tris-2-Q Br : 40% であった。構造は, ¹H NMR および元素分析により確認した。

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

3C₈tris-2-Q I δ 0.883 (t, 18H, CH₃-(CH₂)_{*n*-1}-N⁺), 1.27-1.38 (m, 30H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 1.78 (m, 6H, CH₃-

(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.40 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.48 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-N⁺), 3.64 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 4.12 ppm (t, 6H, N-CH₃-CH₂-N⁺).

3C₁₀tris-2-Q I. δ 0.882 (t, 18H, CH₃-(CH₂)₉-N⁺), 1.26-1.38 (m, 3H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.79 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.40 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.48 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-N⁺), 3.64 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 4.13 ppm (t, 6H, N-CH₃-CH₂-N⁺).

3C₁₂tris-2-Q Br. δ 0.882 (t, 18H, CH₃-(CH₂)₁₁-N⁺), 1.25-1.38 (m, 3H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 1.75 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 3.44 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.48 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-N⁺), 3.62 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 4.06 ppm (t, 6H, N-CH₃-CH₂-N⁺).

3C₁₄tris-2-Q Br. δ 0.881 (t, 18H, CH₃-(CH₂)₁₃-N⁺), 1.25-1.37 (m, 3H, CH₃-(CH₂)₁₁-CH₂-CH₂-N⁺), 1.75 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₁₁-CH₂-CH₂-N⁺), 3.37 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.43 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-N⁺), 3.66 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₁₁-CH₂-CH₂-N⁺), 4.14 ppm (m, 6H, N-CH₃-CH₂-N⁺).

Elemental analysis:

3C₈tris-2-Q I. Calcd. for C₃₈H₈₁N₄I₃: C, 38.33; H, 8.42; N, 7.55. Found: C, 38.68; H, 9.78; N, 7.64.

3C₁₀tris-2-Q I. Calcd. for C₄₂H₉₃N₄I₃: C, 48.74; H, 9.06; N, 5.41. Found: C, 48.65; H, 9.24; N, 5.81.

3C₁₂tris-2-Q Br. Calcd. for C₄₈H₁₀₅N₄Br₃: C, 58.94; H, 10.82; N, 5.73. Found: C, 58.35; H, 11.03; N, 5.70.

3C₁₄tris-2-Q Br. Calcd. for C₅₄H₁₁₇N₄Br₃·2H₂O: C, 59.05; H, 11.11; N, 5.10. Found: C, 59.04; H, 11.33; N, 5.44.

(2) トリス(*N*-アルキル-*N*, *N*-ジメチル-3-アンモニオプロピル)アミントリブロミド (3C_{*n*}tris-3-Q Br)の合成

アセトニトリルに溶解させたトリス (*N*, *N*-ジメチル-3-アミノプロピル) アミン (5.0 g, 1.0 equiv.) に *n*-オクチルブロミド, *n*-デシルブロミド, *n*-ドデシルブロミドまたは *n*-テトラデシルブロミド (6.0 equiv.) を約 30 分かけて滴下し, 少なくとも 40 時間加熱還流した。反応終了後, エバポレーターにより溶媒を減圧留去し, 残渣を酢酸エチル, 次いでアセトンで2回ずつ洗浄し, 酢酸エチルとエタノールの混合溶媒 (4 : 1, vol/vol) で再結晶することにより, 白色固体のトリス (*N*-アルキル-*N*, *N*-ジメチル-3-アンモニオプロピル) アミントリブロミド (3C_{*n*}tris-3-Q Br) を得た (Scheme 3.1 (b))。収率は, *n* = 8 : 48 %, *n* = 10 : 92 %, *n* = 12 : 86 %, *n* = 14 : 86 % であった。構造は, ¹H NMR および元素分析により確認した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS):

$3\text{C}_8\text{tris-3-Q Br}$. δ 0.878 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-N}^+$), 1.27–1.36 (m, 30H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.75 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.29 (m, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.86 (t, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.34 (s, 18H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 4.07 ppm (t, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

$3\text{C}_{10}\text{tris-3-Q Br}$. δ 0.880 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-N}^+$), 1.26–1.36 (m, 42H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.75 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.28 (m, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.88 (t, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.35 (s, 18H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.53 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 4.08 ppm (t, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

$3\text{C}_{12}\text{tris-3-Q Br}$. δ 0.880 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-N}^+$), 1.26–1.36 (m, 54H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.74 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.18 (m, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.72 (t, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.34 (s, 18H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 4.06 ppm (t, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

$3\text{C}_{14}\text{tris-3-Q Br}$. δ 0.880 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-N}^+$), 1.25–1.36 (m, 66H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.60 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.22 (m, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.78 (t, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.34 (s, 18H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 4.07 ppm (t, 6H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

Elemental analysis:

$3\text{C}_8\text{tris-3-Q Br}$. Calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{87}\text{N}_4\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C, 51.71; H, 10.35; N, 6.18. Found: C, 51.82; H, 11.14; N, 6.19.

$3\text{C}_{10}\text{tris-3-Q Br}$. Calcd. for $\text{C}_{45}\text{H}_{99}\text{N}_4\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 55.60; H, 10.68; N, 5.76. Found: C, 55.31; H, 11.35; N, 5.78.

$3\text{C}_{12}\text{tris-3-Q Br}$. Calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{111}\text{N}_4\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 58.00; H, 10.97; N, 5.30. Found: C, 57.85; H, 11.56; N, 5.30.

$3\text{C}_{14}\text{tris-3-Q Br}$. Calcd. for $\text{C}_{57}\text{H}_{123}\text{N}_4\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 60.03; H, 11.23; N, 4.91. Found: C, 60.05; H, 11.78; N, 4.94.

(3) $3\text{C}_n\text{tris-2-Q Br}$, $3\text{C}_n\text{tris-2-Q I}$, $3\text{C}_n\text{tris-3-Q Br}$ のハロゲン化物イオンのヘキサフルオロリン酸イオン, トリフルオロメタンスルホン酸イオン, ビス(フルオロスルホニル)アミドイオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオンへのイオン交換

200 mL ビーカーに, 水に溶解させた $3\text{C}_{12}\text{tris-3-Q Br}$ (1.0 equiv.) と KPF_6 , KOTf , KFSA (3.6 equiv.) を加え, 水に溶解させた $3\text{C}_n\text{tris-2-Q I}$ ($n = 8, 10, 12$), $3\text{C}_{14}\text{tris-2-Q Br}$, $3\text{C}_n\text{tris-3-Q Br}$ ($n = 8, 10, 12, 14$) (1.0 equiv.) と KNTf_2 (3.6 equiv.) を加えて, それぞれ 10 時間加熱攪拌した。精製は, 対イオン別に以下の操作を行った。

$3\text{C}_{12}\text{tris-3-Q PF}_6$: 溶媒をろ過により除き, 残渣を水で 5 回洗浄した。残渣にアセトンを加え, ろ過することにより不溶な無機塩を除去し, ろ液の溶媒をエバポレーターにより減圧留去した。残渣にクロロホルムを加

え、ろ過することにより無機塩を除去し、ろ液の溶媒を減圧留去した。

$3C_{12}$ tris-3-Q OTf : 溶媒をエバポレーターにより減圧留去し、残渣にアセトンを加え、ろ過により不溶物を除去した。ろ液の溶媒を減圧留去し、アセトンの代わりにクロロホルムで同様の操作を行った。

$3C_{12}$ tris-3-Q FSA : 2層に分離した溶液の上層をデカンテーションにより除去した後、残渣を水で5回洗浄し、乾燥させた。残渣にアセトンを加え、ろ過することにより不溶な無機塩を除去した。溶媒を減圧留去した後、クロロホルムを加えてろ過することにより無機塩を除去し、ろ液の溶媒を減圧留去した。

$3C_n$ tris-2-Q NTf₂, $3C_n$ tris-3-Q NTf₂ : 2層に分離した溶液の上層をデカンテーションにより除去した後、残渣を水で5回洗浄し、乾燥させた。残渣にアセトンを加え、ろ過することにより不溶物を除去した。溶媒を減圧留去した後、クロロホルムを加えてろ過することにより無機塩を除去し、溶媒を減圧留去した。さらに、 $3C_n$ tris-2-Q I ($n = 8, 10, 12$) と $3C_{14}$ tris-2-Q Br は、酢酸エチルを加え、ろ過することにより不溶な無機塩を除き、ろ液の溶媒を減圧留去した。

得られた残渣を真空デシケーターおよび減圧乾燥 (80 °C) で十分に乾燥することにより、白色固体の $3C_{12}$ tris-3-Q PF₆, 黄白色固体の $3C_{12}$ tris-3-Q OTf, 黄色粘体の $3C_{12}$ tris-3-Q FSA, 無色 ($n = 8, 12$) および橙黄色 ($n = 10, 14$) 粘体の $3C_n$ tris-2-Q NTf₂, 黄色粘体 ($n = 8, 10$) および淡黄色粘性固体 ($n = 12, 14$) の $3C_n$ tris-3-Q NTf₂ を得た (Scheme 3.1 (b))。収率は、 $3C_8$ tris-2-Q NTf₂ : 56 %, $3C_{10}$ tris-2-Q NTf₂ : 92 %, $3C_{12}$ tris-2-Q NTf₂ : 83 %, $3C_{14}$ tris-2-Q NTf₂ : 97 %, $3C_{12}$ tris-3-Q PF₆ : 58 %, $3C_{12}$ tris-3-Q OTf : 73 %, $3C_{12}$ tris-3-Q FSA : 87 %, $3C_8$ tris-3-Q NTf₂ : 90 %, $3C_{10}$ tris-3-Q NTf₂ : 92 %, $3C_{12}$ tris-3-Q NTf₂ : 87 %, $3C_{14}$ tris-3-Q NTf₂ : 93 % であった。構造は、¹H NMR および元素分析により確認した。

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

$3C_8$ tris-2-Q NTf₂. δ 0.878 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₇-N⁺), 1.26–1.33 (m, 30H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 1.72 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.13 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-N⁺), 3.27–3.32 (m 6H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.52 ppm (t, 6H, N-CH₃-CH₂-N⁺).

$3C_{10}$ tris-2-Q NTf₂. δ 0.878 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₉-N⁺), 1.26–1.33 (m, 42H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 1.72 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.07 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.14 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-N⁺), 3.27–3.30 (m 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.56 ppm (t, 6H, N-CH₃-CH₂-N⁺).

$3C_{12}$ tris-2-Q NTf₂. δ 0.878 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₁₁-N⁺), 1.25–1.33 (m, 54H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 1.72 (m, 6H, CH₃-

(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 3.08 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.13 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-N⁺), 3.26–3.30 (m 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 3.53 ppm (t, 6H, N-CH₃-CH₂-N⁺).

3C₁₄tris-2-Q NTf₂. δ 0.878 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₁₃-N⁺), 1.25–1.33 (m, 66H, CH₃-(CH₂)₁₁-CH₂-CH₂-N⁺), 1.72 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₁₁-CH₂-CH₂-N⁺), 3.09 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.13 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-N⁺), 3.27–3.33 (m 6H, CH₃-(CH₂)₁₁-CH₂-CH₂-N⁺), 3.57 ppm (t, 6H, N-CH₃-CH₂-N⁺).

3C₁₂tris-3-Q PF₆. δ 0.872 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₁₁-N⁺), 1.25–1.34 (m, 54H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 1.73. (m, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 2.07 (m 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 2.70 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.06 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.26–3.30 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 3.52–3.53 ppm (m, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺).

3C₁₂tris-3-Q OTf. δ 0.880 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₁₁-N⁺), 1.25–1.33 (m, 54H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 1.71 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 2.11 (m 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 2.69 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.13 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.30–3.36 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 3.57–3.63 ppm (m, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺).

3C₁₂tris-3-Q FSA. δ 0.880 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₁₁-N⁺), 1.26–1.36 (m, 54H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 1.73. (m, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 2.01 (m 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 2.67 (t, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.06 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.23–3.28 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 3.35–3.41 ppm (m, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺).

3C₈tris-3-Q NTf₂. δ 0.879 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₇-N⁺), 1.27–1.34 (m, 30H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 1.72 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 2.23 (m 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.07 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.26 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-N⁺), 3.44 ppm (t, 12H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺).

3C₁₀tris-3-Q NTf₂. δ 0.879 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₉-N⁺), 1.26–1.34 (m, 42H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 1.71 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 2.06 (m 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.07 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.28 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-CH₂-N⁺), 3.41 ppm (t, 12H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺).

3C₁₂tris-3-Q NTf₂. δ 0.878 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₁₁-N⁺), 1.26–1.33 (m, 54H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 1.72 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 2.37 (m 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.07 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.26 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-CH₂-N⁺), 3.46 ppm (t, 12H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺).

3C₁₄tris-3-Q NTf₂. δ 0.878 (t, 9H, CH₃-(CH₂)₁₃-N⁺), 1.25–1.34 (m, 66H, CH₃-(CH₂)₁₁-CH₂-CH₂-N⁺), 1.71 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₁₁-CH₂-CH₂-N⁺), 2.17 (m 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 2.96 (m 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺), 3.06 (s, 18H, -N⁺(CH₃)₂), 3.26 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₁₁-CH₂-CH₂-N⁺), 3.43 ppm (t, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺).

Elemental analysis:

$3C_8\text{tris-2-Q NTf}_2$. Calcd. for $C_{42}H_{81}N_7O_{12}F_{18}S_6$: C, 35.76; H, 5.79; N, 6.95. Found: C, 35.66; H, 5.75; N, 6.91.

$3C_8\text{tris-2-Q NTf}_2$. Calcd. for $C_{42}H_{81}N_7F_{18}O_{12}S_6$: C, 35.76; H, 5.79; N, 6.95. Found: C, 35.66; H, 5.75; N, 6.91.

$3C_{10}\text{tris-2-Q NTf}_2$. Calcd. for $C_{48}H_{93}N_7F_{12}O_{18}S_6$: C, 38.57; H, 6.27; N, 6.56. Found: C, 39.10; H, 6.81; N, 6.58.

$3C_{12}\text{tris-2-Q NTf}_2$. Calcd. for $C_{54}H_{105}N_7F_{18}O_{12}S_6$: C, 41.08; H, 6.70; N, 6.21. Found: C, 41.29; H, 7.46; N, 6.25.

$3C_{14}\text{tris-2-Q NTf}_2$. Calcd. for $C_{60}H_{117}N_7F_{18}O_{12}S_6$: C, 43.57; H, 7.92; N, 6.59. Found: C, 43.73; H, 8.01; N, 6.62.

$3C_{12}\text{tris-3-Q PF}_6$. Calcd. for $C_{51}H_{111}N_4F_{18}P_3$: C, 50.40; H, 9.21; N, 4.61. Found: C, 50.71; H, 9.48; N, 4.73.

$3C_{12}\text{tris-3-Q OTf}$. Calcd. for $C_{54}H_{111}N_4F_9O_9S_3$: C, 52.83; H, 9.11; N, 4.56. Found: C, 52.26; H, 9.40; N, 4.57.

$3C_{12}\text{tris-3-Q FSA}$. Calcd. for $C_{51}H_{111}N_7F_6O_{12}S_6$: C, 46.38; H, 8.47; N, 7.42. Found: C, 46.12; H, 10.02; N, 7.55.

$3C_8\text{tris-3-Q NTf}_2$. Calcd. for $C_{45}H_{87}N_7F_{18}O_{12}S_6$: C, 37.21; H, 6.04; N, 6.75. Found: C, 37.44; H, 6.23; N, 6.60.

$3C_{10}\text{tris-3-Q NTf}_2$. Calcd. for $C_{51}H_{99}N_7F_{18}O_{12}S_6$: C, 39.86; H, 6.49; N, 6.38. Found: C, 39.20; H, 6.44; N, 6.45. $3C_{12}\text{tris-3-Q}$

NTf_2 . Calcd. for $C_{57}H_{111}N_7F_{18}O_{12}S_6$: C, 42.24; H, 6.90; N, 6.05. Found: C, 42.05; H, 7.09; N, 6.12. $3C_{14}\text{tris-3-Q NTf}_2$. Calcd.

for $C_{63}H_{123}N_7F_{18}O_{12}S_6 \cdot H_2O$: C, 43.46; H, 7.35; N, 5.63. Found: C, 42.58; H, 7.52; N, 5.76.

3. 2. 3 直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体の合成

(1) メチルアルキルビス [3-(ジメチルアルキルアンモニオ)プロピル] アンモニウムトリブロミド ($3C_n\text{lin-3-Q Br}$) の合成

アセトニトリルに溶解させたビス(*N*, *N*-ジメチルアミノプロピル)アミン (1.0 equiv.) に *n*-オクチルブロミド, *n*-デシルブロミド, *n*-ドデシルブロミドまたは *n*-テトラデシルブロミド (6.0 equiv.) を約 30 分かけて滴下し, 45 時間加熱還流した。反応終了後, エバポレーターにより溶媒を減圧留去し, 残渣をヘキサン, 次いで酢酸エチルで 2 回ずつ洗浄し, 酢酸エチルとメタノールの混合溶媒 (6 : 1, vol/vol) で再結晶することにより, 黄白色固体のメチルアルキルビス [3-(ジメチルアルキルアンモニオ)プロピル] アンモニウムビス(*N*-アルキル-*N*, *N*-ジメチル-3-アンモニオプロピル)-*N*-アルキル-*N*-メチルアンモニウムトリブロミド ($3C_n\text{lin-3-Q Br}$) を得た (Scheme 3.1 (c))。収率は, $n = 8 : 86\%$, $n = 10 : 94\%$, $n = 12 : 70\%$, $n = 14 : 93\%$ であった。構造は, $^1\text{H NMR}$ および元素分析により確認した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS):

$3C_8\text{lin-3-Q Br}$. δ 0.882 (t, 9H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{N}^+$), 1.26–1.33 (m, 30H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 1.80 (m, 6H, CH_3-

$(\text{CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.63 (m, 4H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.42 (s, 15H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$), 3.49 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.92 ppm (m, 8H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

$3\text{C}_{10}\text{lin-3-Q Br}$. δ 0.879 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{13}\text{-N}^+$), 1.26–1.36 (m, 42H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.81 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.69 (m, 4H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.42 (s, 15H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$), 3.51 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.87 ppm (m, 8H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

$3\text{C}_{12}\text{lin-3-Q Br}$. δ 0.883 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{13}\text{-N}^+$), 1.26–1.36 (m, 54H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.80 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.78 (m, 4H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.41 (s, 15H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$), 3.51 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.91 ppm (m, 8H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

$3\text{C}_{14}\text{lin-3-Q Br}$. δ 0.881 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{13}\text{-N}^+$), 1.26–1.35 (m, 66H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.80 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.79 (m, 4H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.44 (s, 15H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$), 3.48 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.91 ppm (m, 8H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

Elemental analysis:

$3\text{C}_8\text{lin-3-Q Br}$. Calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{78}\text{N}_3\text{Br}_3$: C, 53.84; H, 10.07; N, 5.38. Found: C, 53.77; H, 10.58; N, 5.39.

$3\text{C}_{10}\text{lin-3-Q Br}$. Calcd. for $\text{C}_{41}\text{H}_{90}\text{N}_3\text{Br}_3$: C, 56.94; H, 10.49; N, 4.86. Found: C, 56.40; H, 10.82; N, 4.90.

$3\text{C}_{12}\text{lin-3-Q Br}$. Calcd. for $\text{C}_{47}\text{H}_{102}\text{N}_3\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 58.37; H, 10.84; N, 4.35. Found: C, 58.08; H, 11.23; N, 4.35.

(2) $3\text{C}_n\text{lin-3-Q Br}$ の臭化物イオンのビス (トリフルオロメタンシルホニル) アミドイオンへのイオン交換

200 mL ビーカーに、水に溶解させた $3\text{C}_n\text{lin-3-Q Br}$ (1.0 equiv.) と KNTf_2 (3.6 equiv.) をそれぞれ加えて、10 時間加熱攪拌し、2 層に分離した溶液の上層をデカンテーションにより除去した後、残渣を水で 5 回洗浄し、乾燥させた。残渣にアセトンを加え、ろ過することにより不溶物を除去し、溶媒を減圧留去した残渣にクロロホルムを加えてろ過することにより無機塩を除去し、溶媒を減圧留去した。さらに、 $3\text{C}_n\text{tris-2-Q I}$ ($n = 8, 10, 12$) と $3\text{C}_{14}\text{tris-2-Q Br}$ は酢酸エチルを加え、ろ過することにより不溶な無機塩を除き、ろ液の溶媒を減圧留去した。得られた残渣を真空デシケーターおよび減圧乾燥 (80 °C) で十分に乾燥することにより、無色 ($n = 12$) および淡黄色 ($n = 8, 10, 14$) 粘性液体の $3\text{C}_n\text{lin-3-Q NTF}_2$ を得た (Scheme 3.1 (c))。収率は、 $n = 8 : 90\%$, $n = 10 : 95\%$, $n = 12 : 89\%$, $n = 14 : 93\%$ であった。構造は、 $^1\text{H NMR}$ および元素分析により確認した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS):

$3\text{C}_8\text{lin-3-Q NTf}_2$. δ 0.859 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-N}^+$), 1.26–1.34 (m, 30H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.74 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.35 (m, 4H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.11 (s, 12H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.27 (s, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{-(CH}_2)_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$), 3.35 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.48 ppm (t, 8H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

$3\text{C}_{10}\text{lin-3-Q NTf}_2$. δ 0.880 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-N}^+$), 1.26–1.32 (m, 42H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.70 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.50 (m, 4H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.40 (s, 12H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (s, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{-(CH}_2)_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$), 3.37 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.72 ppm (m, 8H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

$3\text{C}_{12}\text{lin-3-Q NTf}_2$. δ 0.882 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-N}^+$), 1.26–1.35 (m, 54H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.72 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.61 (m, 4H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.40 (s, 12H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (s, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{-(CH}_2)_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$), 3.48 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.93 ppm (t, 8H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

$3\text{C}_{14}\text{lin-3-Q NTf}_2$. δ 0.879 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{13}\text{-N}^+$), 1.26–1.33 (m, 66H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 1.72 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.62 (m, 4H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.41 (s, 12H, $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (s, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{-(CH}_2)_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$), 3.48 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 3.94 ppm (m, 8H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$).

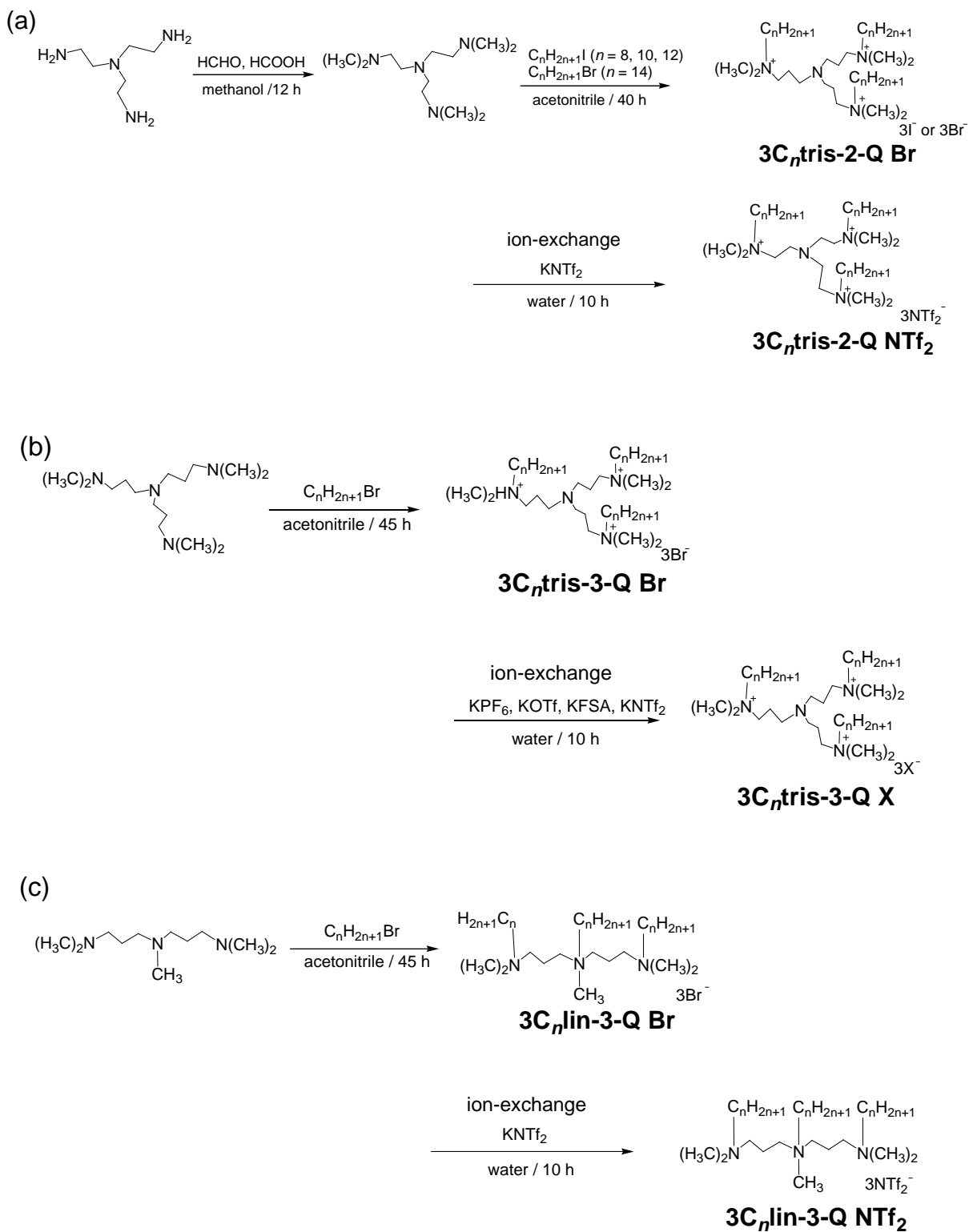
Elemental analysis:

$3\text{C}_8\text{lin-3-Q NTf}_2$. Calcd. for $\text{C}_{41}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{F}_{18}\text{O}_{12}\text{S}_6$: C, 35.65; H, 5.69; N, 6.08. Found: C, 35.77; H, 5.87; N, 6.22.

$3\text{C}_{10}\text{lin-3-Q NTf}_2$. Calcd. for $\text{C}_{47}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{F}_{18}\text{O}_{12}\text{S}_6$: C, 38.52; H, 6.19; N, 5.73. Found: C, 38.94; H, 6.25; N, 5.79.

$3\text{C}_{12}\text{lin-3-Q NTf}_2$. Calcd. for $\text{C}_{53}\text{H}_{102}\text{N}_6\text{F}_{18}\text{O}_{12}\text{S}_6$: C, 41.08; H, 6.63; N, 5.42. Found: C, 41.80; H, 6.82; N, 5.45.

$3\text{C}_{14}\text{lin-3-Q NTf}_2$. Calcd. for $\text{C}_{59}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{F}_{18}\text{O}_{12}\text{S}_6$: C, 43.37; H, 7.03; N, 5.14. Found: C, 43.89; H, 7.41; N, 5.21.



Scheme 3.1 Synthesis routes of quaternary-ammonium-salt-type trimeric amphiphilic compounds: (a) $3\text{C}_n\text{,tris-2-Q NTf}_2$, (b) $3\text{C}_n\text{,tris-3-Q X}$, and (c) $3\text{C}_n\text{,lin-3-Q NTf}_2$.

3. 3 測定

3. 3. 1 両親媒性イオン液体の性質

四級アンモニウム塩系トリメリック型両親媒性化合物の融点の測定は、第2章と同様に、融点、電気伝導度、粘度、表面張力、密度、各種有機溶媒に対する溶解性の測定により調べた。熱流束型示差走査熱量計 DSC-50 (Shimadzu, 京都, 日本) を用いて行った。粘度の測定は、コーンプレート型回転粘度計 LV DV2T Viscometer (Brookfield, Middleborough, USA) を用いて、50 または 60 °C で行った。

3. 3. 2 両親媒性イオン液体の物性

両親媒性イオン液体の単独の電導度および水溶液中におけるクラフト温度および CMC の測定は、CM-30R TOA 電導度メーターを用いて行った。両親媒性イオン液体水溶液の表面張力は、Tracker tensiometer (Teclis, Lyon, France) を用いた Pendant drop 法により測定した。両親媒性イオン液体の気液界面における表面過剰濃度 ($\Gamma/\text{mol m}^{-2}$) および分子占有面積 (A) は、ギブズの吸着等温式、 $\Gamma = -(1/iRT)(d\gamma/d\ln C)$ と $A = 1/(N\Gamma)$ を用いて算出した。ここで、 γ は表面張力、 C はイオン液体の濃度、 R は気体定数 ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 T は絶対温度、 N はアボガドロ定数である。吸着とミセル化の標準ギブズエネルギーは、両親媒性イオン液体のイオン種の数 i の値は、水溶液中で完全解離すると仮定して、 $i=4$ とした。両親媒性イオン液体水溶液の蛍光は、分光蛍光光度計 FP-6300 (JASCO, 東京, 日本) を用いて測定した。水溶液物性の測定は 25 °C で行った。

3. 4 結果と考察

3. 4. 1 トリメリック型両親媒性イオン液体の融点

対イオン NTf_2^- を有する星状および直鎖状トリメリック型両親媒性化合物 $3C_n\text{tris-2-Q NTf}_2$, $3C_n\text{tris-3-Q NTf}_2$, $3C_n\text{lin-3-Q NTf}_2$ の融点を Table 3.1 に、融点とアルキル鎖長の関係を Figure 3.2 に示す。これらのトリメリック型両親媒性化合物は、100 °C 以下の融点を示し、イオン液体となった。トリメリック型両親媒性イオン液体の融点は、分子構造によって異なった。すなわち、星状 $3C_n\text{tris-2-Q NTf}_2$ ($3C_8\text{tris-2-Q NTf}_2$ を除く) と $3C_n\text{tris-3-Q NTf}_2$ の融点は、アルキル鎖長が増加するとやや減少した。一方、直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体 $3C_n\text{lin-3-Q NTf}_2$ の融点は、鎖長 8, 10 のときに 0 °C 以下であり、鎖長が 10 から 12 に長くなると著しく高くなり、星状とは異なる挙動が見られた。これより、直鎖状のトリメリック型両親媒性イオン液体は、星状と比べて、鎖長の増加に対するファンデルワールス力の影響が大きいことが考えられる。星状トリメリック型

両親媒性イオン液体 $3C_n\text{tris-}s\text{-Q NTF}_2$ は、スペーサー長が 2 から 3 に増加すると、いずれのアルキル鎖長においても融点が 0°C 以下まで低下し、とくに鎖長 10, 12, 14 では $40\sim 50^\circ\text{C}$ 低くなった。スペーサーが長くなると、カチオン分子がより柔軟な構造となり、アルキル鎖間の距離が離れてファンデルワールス力が減少するために、融点が低下するものと考えられる。スペーサー長 3, アルキル鎖長 8, 10 を有するトリメリック型両親媒性イオン液体の融点は、星状よりも直鎖状の方が低いものに対して、アルキル鎖長が 12, 14 に増加すると星状の方が低くなった。また、星状トリメリック型両親媒性イオン液体および化合物 $3C_{12}\text{tris-}3\text{-Q X}$ の融点は、対イオンが $\text{OTf}^- > \text{PF}_6^- > \text{FSA}^- > \text{NTf}_2^-$ の順に低くなり、とくに FSA^- および NTf_2^- のときに室温以下となった (Table 3.1)。

鎖長 8, 10 の星状および直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体の融点は、対応する単鎖型両親媒性イオン液体 ($C_8\text{NTf}_2$ および $C_{10}\text{NTf}_2$, いずれも -20°C 以下)¹⁵⁾ と比べて高く、スペーサー長 2 のジェミニ型両親媒性イオン液体 ($C_8\text{-}2\text{-}C_8\text{NTf}_2$ は 76.2°C , $C_{10}\text{-}2\text{-}C_{10}\text{NTf}_2$ は 85.8°C)¹⁵⁾ よりも低くなった。融点は、ジェミニ型 > トリメリック型 > 単鎖型の分子骨格の順に低下した。この傾向は、3つのタイプの化合物の構造によるものである。トリメリック型両親媒性イオン液体は、3本のアルキル鎖がスペーサーによって繋がれた構造であるために、単鎖型よりもアルキル鎖間のファンデルワールス力が強く働くものの、これらのスペーサーは対応するジェミニ型両親媒性イオン液体よりも柔軟であることが考えられる。

Table 3.1 Melting point values obtained from DSC for amphiphilic compounds $3C_n\text{tris-}s\text{-Q X}$ and $3C_n\text{lin-}s\text{-Q NTF}_2$.

Compound	$n=8$	10	12	14
$3C_n\text{tris-}2\text{-Q NTF}_2$	4.4	50.1	48.6	31.3
$3C_n\text{tris-}3\text{-Q PF}_6$			85.5	
$3C_n\text{tris-}3\text{-Q OTf}$			161.6	
$3C_n\text{tris-}3\text{-Q FSA}$			28.5	
$3C_n\text{tris-}3\text{-Q NTF}_2$	-0.7	0.6	-3.8	-9.1
$3C_n\text{lin-}3\text{-Q NTF}_2$	-19.9	-5.2	46.6	62.3

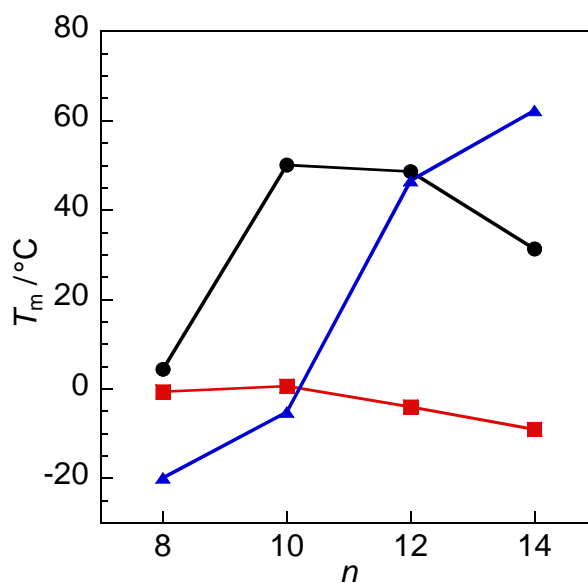


Figure 3.2 Relationship between the melting point and alkyl chain length n for quaternary ammonium salt-type trimeric ionic liquids: ●, $3C_n$ tris-2-Q NTf₂; ■, $3C_n$ tris-3-Q NTf₂; ▲, $3C_n$ lin-3-Q NTf₂.

3. 4. 2 トリメリック型両親媒性イオン液体の性質

(1) 物理化学的性質

星状トリメリック型両親媒性化合物 $3C_{12}$ tris-3-Q X (X = PF₆, FSA) の融点も、100 °C 以下であり、イオン液体となった。さらに、これらのトリメリック型両親媒性イオン液体の含水量は 400 ppm 以下であり、以下に示す物性に及ぼす水の影響はないと考えられる。

対イオン NTf₂⁻ を有する星状および直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体 ($n = 8, 10, 12$) の電導度 (κ), ゼロずり粘度 (η_0), 密度 (ρ) を、対応する単鎖型両親媒性イオン液体 (C_n NTf₂, $n = 8, 10, 12$) とともに Table 3.2 に示す。これらのトリメリック型両親媒性イオン液体は非常に高い粘度を有するため、測定は 50 °C に昇温させて行った。さらに、 $3C_{10}$ tris-2-Q NTf₂ は、融点が 50 °C よりも高いため、60 °C で測定を行った。星状 $3C_n$ tris- s -Q NTf₂ の電導度は直鎖状 $3C_n$ lin-3-Q NTf₂ よりも高く、分子骨格の違いによる差が見られた。これは、ジエチレントリアミン骨格の直鎖状よりもトリス(2-アミノエチル)アミン骨格の星状の方が分子内の四級アンモニウムカチオン間の距離が離れていて、中心のアミノ基から 3 本のアルキル鎖が放射状に伸びた柔軟な構造であるためと考えられる。粘度は、星状よりも直鎖状の方が高くなった。これは直鎖状の場合、分子内のアルキル鎖同士が近いために、鎖間の絡み合いが強くなることに起因すると考えられる。星状トリメリック型両親媒性イオン液体では、スペーサー長が 2 から 3 に長くなると、電導度は高く、粘度は低くなっ

た。これは、先述したように、スペーサー長の増加によるファンデルワールス力の減少や分子構造の柔軟性によるものと考えられる。星状および直鎖型トリメリック型両親媒性イオン液体の電導度は、対応する単鎖型イオン液体と比べて1/123~1/26小さく、粘度は10~100倍高くなり、ジェミニ型イオン液体C₈-2-C₆ NTf₂ (65 °Cで電導度21.7 mS m⁻¹, 50 °Cで粘度2.10 Pa s)¹⁵⁾と比べても低い電導度および高い粘度を示した。これは、アルキル鎖数の増加により鎖間のファンデルワールス力が強くなるためと考えられる。トリメリック型両親媒性イオン液体の密度は、1.24~1.34 g cm⁻³であった。イオン液体は、イオンのみで構成されるために高密度であり、密度は一般に1.0 g cm⁻³以上である^{19,20)}。トリメリック型および単鎖型両親媒性イオン液体の密度は従来型よりも高く、アルキル鎖長の増加とともに低下した。また、星状と直鎖状では密度に違いは見られなかった。

(2) 各種有機溶媒に対する溶解性

アルキル鎖長12のトリメリック型両親媒性イオン液体(3C₁₂tris-2-Q NTf₂, 3C₁₂tris-3-Q X (X = PF₆, FSA, NTf₂), 3C₁₂lin-3-Q NTf₂) および化合物3C₁₂tris-3-Q OTfの25 °Cにおける水, DMSO, メタノール, アセトン, 酢酸エチル, クロロホルム, ベンゼン, ヘキサンの各種有機溶媒に対する溶解性をTable 3.3に示す。溶解性は、トリメリック型両親媒性イオン液体および化合物0.01~0.1 gに溶媒0.01~50 mLを加えることにより評価した。トリメリック型両親媒性イオン液体は、水への溶解性が非常に低いものの、DMSO, メタノール, アセトンなどの極性溶媒に対して45 wt%以上の高い溶解性を示した。対イオンFSA⁻とNTf₂⁻を有するトリメリック型両親媒性イオン液体は、PF₆⁻およびOTf⁻を有する両親媒性イオン液体および化合物と比べて、酢酸エチルへの溶解性が高くなった。ジェミニ型両親媒性イオン液体はクロロホルムやベンゼンに溶解しないのに対して、トリメリック型両親媒性イオン液体は溶解性を示したことから、鎖数の増加により幅広い極性の有機溶媒に対して溶解性に優れることがわかった。とくに、クロロホルムやベンゼンに対する溶解性は、直鎖状の3C₁₂lin-3-Q NTf₂よりも星状の3C₁₂tris-3-Q NTf₂の方が高く、なかでも星状ではスペーサー長が3よりも2の方が高くなった。ヘキサンに対してはいずれも不溶であった。このように、分子骨格の違いによって各種有機溶媒に対する溶解性が劇的に異なることが示された。

Table 3.2 Melting point (T_m), conductivity (κ), viscosity (η_0), and density (ρ) values of amphiphilic trimeric ionic liquids at 50 °C.

Ionic liquid	T_m /°C	κ /mS m ⁻¹	η_0 /Pa s	ρ /g cm ⁻³
3C ₈ tris-2-Q NTf ₂ ^a	4.4	2.53	4.46	1.34
3C ₁₀ tris-2-Q NTf ₂ ^a	50.1	1.18	13.9 ^a	1.28
3C ₁₂ tris-2-Q NTf ₂	48.6	1.01	11.8	1.24
3C ₈ tris-3-Q NTf ₂	-0.7	1.75	5.17	1.33
3C ₁₀ tris-3-Q NTf ₂	0.6	1.53	5.49	1.29
3C ₁₂ tris-3-Q NTf ₂	-3.8	1.30	6.73	1.24
3C ₈ lin-3-Q NTf ₂	-19.9	0.624	15.7	1.33
3C ₁₀ lin-3-Q NTf ₂	-5.2	0.560	16.5	1.28
3C ₁₂ lin-3-Q NTf ₂	46.6	0.493	17.7	1.24
C ₈ NTf ₂	< -20	86.8	0.0466	1.31 ^b
C ₁₀ NTf ₂	< -20	73.4	0.0746	1.22 ^b
C ₁₂ NTf ₂	29.2	60.8	0.0943	1.22

^a 60 °C, ^b 25 °C.

Table 3.3 Solubilities (wt%) of the amphiphilic trimeric ionic liquids and compounds in water and various organic solvents at 25 °C.

Compound	water	DMSO	methanol	acetone	ethyl acetate	chloroform	benzene	hexane
3C ₁₂ tris-2-Q NTf ₂	0.003	> 46	> 54	> 56	> 53	> 40	11	- ^a
3C ₁₂ tris-3-Q PF ₆	0.006	> 46	> 56	> 56	0.03	1.4	0.1	- ^a
3C ₁₂ tris-3-Q OTf	0.007	> 46	> 56	> 56	5	38	21	- ^a
3C ₁₂ tris-3-Q FSA	0.006	> 46	> 56	> 55	> 52	20	8.6	- ^a
3C ₁₂ tris-3-Q NTf ₂	0.006	> 45	> 58	> 50	> 50	19	10	- ^a
3C ₁₂ lin-3-Q NTf ₂	0.007	> 50	> 46	> 53	> 50	25	7	- ^a

3. 4. 3 水溶液中におけるトリメリック型両親媒性イオン液体の物性

星状および直鎖状のトリメリック型両親媒性イオン液体 $3C_{12}tris-2-QNTf_2$, $3C_{12}tris-3-QNTf_2$, $3C_{12}lin-3-QNTf_2$ のクラフト温度, 電気伝導度, 表面張力, ピレンの蛍光の水溶液物性を調べた。トリメリック型両親媒性イオン液体の 0.0010 wt% 水溶液を調製し, $5^\circ C$ 以下で 24 時間静置した。これらの水溶液は目視により透明であったため, クラフト温度は $5^\circ C$ 以下とした。以降の水溶液物性の測定は $25^\circ C$ で行った。

トリメリック型両親媒性イオン液体 $3C_{12}tris-s-QNTf_2$ ($s=2, 3$) および $3C_{12}lin-3-QNTf_2$ の電気伝導度, 表面張力, ピレンの蛍光強度比 (I_1/I_3) と濃度の関係を Figure 3.3 に示す。 $3C_{12}tris-s-QNTf_2$ および $3C_{12}lin-3-QNTf_2$ の濃度の増加とともに電気伝導度は増加, 表面張力は低下し, CMC と考えられる明瞭な屈曲が認められた。 I_1/I_3 は 1.8 付近から緩やかに低下し, 1.5 付近まで低下した。これより, トリメリック型両親媒性イオン液体は気液界面に吸着し, 水溶液中においてミセルを形成することが示唆される。

トリメリック型両親媒性イオン液体の CMC, ミセルのイオン化度 (α), CMC における表面張力 (γ_{CMC}), 表面過剰濃度 Γ , 分子占有面積 A , 吸着とミセル化の標準ギブズエネルギー ΔG°_{ads} および ΔG°_{mic} を, 対イオン Br^- のトリメリック型カチオン界面活性剤のデータとともに Table 3.3 に示す。なお, トリメリック型両親媒性イオン液体の ΔG°_{mic} および ΔG°_{ads} は, 以下の式から算出した^{21,22}。

$$\Delta G^\circ_{mic} = RT \left(\frac{1}{3} + \beta \right) \ln \left(\frac{CMC}{55.3} \right) - \left(\frac{RT}{3} \right) \ln 3 \quad (3.1)$$

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta G^\circ_{ads} - \frac{\pi_{CMC}}{\Gamma} \quad (3.2)$$

ここで, π_{CMC} は CMC における表面圧 ($\pi = \gamma - \gamma_{CMC}$, γ_0 と γ_{CMC} はそれぞれ CMC における水と界面活性剤の表面張力), β はミセルへの対イオンの結合度 ($\beta = 1 - \alpha$, α は電気伝導度により得られる解離度) である。両親媒性イオン液体の CMC は, 対イオン Br^- の界面活性剤と比べると著しく低くなった。吸着効率 pC_{20} は対イオン NTf_2^- のイオン液体の方が Br^- の界面活性剤よりも高くなった。これより, トリメリック型両親媒性イオン液体は, 嵩高い対イオンを有するにもかかわらず, 気液界面に効率よく吸着し, 水溶液中でミセル形成能に優れることが示された。直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体 $3C_{12}lin-3-QNTf_2$ の CMC は, 星状 $3C_{12}tris-3-QNTf_2$ よりも低く, 直鎖状の方が高いミセル形成能を示した。星状トリメリック型両親媒性イオン液体のスペーサー長が 3 から 2 に短くなると CMC はわずかに低下し, これは, ΔG°_{mic} の絶対値からも支持される。

星状トリメリック型両親媒性イオン液体 $3C_{12}tris-2-Q NTf_2$ の γ_{CMC} は、 $3C_{12}tris-2-Q Br$ よりも $8 mN m^{-1}$ 高くなった。これは、対イオンに嵩高い構造を導入することにより、立体障害によって気液界面への吸着効率が低下した。スペーサー長3のトリメリック型両親媒性イオン液体の γ_{CMC} は、 $3C_{12}tris-3-Q NTf_2$ よりも $3C_{12}lin-3-Q NTf_2$ の方が低い。これは、直鎖状の両親媒性イオン液体は気液界面での吸着・配向に優れることを示す。ジプロピレントリアミンの直鎖状構造に3本のアルキル鎖が存在することで相互作用が促進される。一方、星状の両親媒性イオン液体は、アルキル鎖がトリス(2-アミノプロピル)アミン骨格の環状構造を有する。結果として、直鎖状 $3C_{12}lin-3-Q NTf_2$ は水の表面張力を効率的に低下させることができる。さらに、星状両親媒性イオン液体のスペーサー長の減少は、直鎖状と同じくらい表面張力が低下する。これは、アルキル鎖が近接することにより相互作用が増加するためと考えられる。Yoshimura らの過去の研究において¹⁵⁾、四級アンモニウム塩系単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体は、低い水溶性のために CMC や表面張力のような界面活性を示さなかった。一方、3本のドデシル基と嵩高い対イオン NTf_2^- を有するトリメリック型両親媒性イオン液体は、高い水溶性とミセル形成能や界面吸着のような優れた性質を示した。これは、ジェミニ型両親媒性イオン液体には見られなかった。直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体の A は、対イオンが Br^- よりも NTf_2^- の方が大きくなったが、星状トリメリック型両親媒性イオン液体では逆の傾向が見られた。これらは、嵩高い対イオンの位置によって説明することができる。直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体では、3つのアンモニウムカチオンがプロピレンによって直線状および剛直に繋がれているために嵩高い対イオンは主に界面に存在する。一方、星状トリメリック型両親媒性イオン液体では、柔軟な構造のために嵩高い対イオンはカチオンの分子骨格の下に存在することができる。直鎖状の $3C_{12}lin-3-Q NTf_2$ の A は星状の $3C_{12}tris-3-Q NTf_2$ よりも大きくなった。これより、直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体は、気液界面に広がるものの効率的に吸着・配向することが明らかとなった。

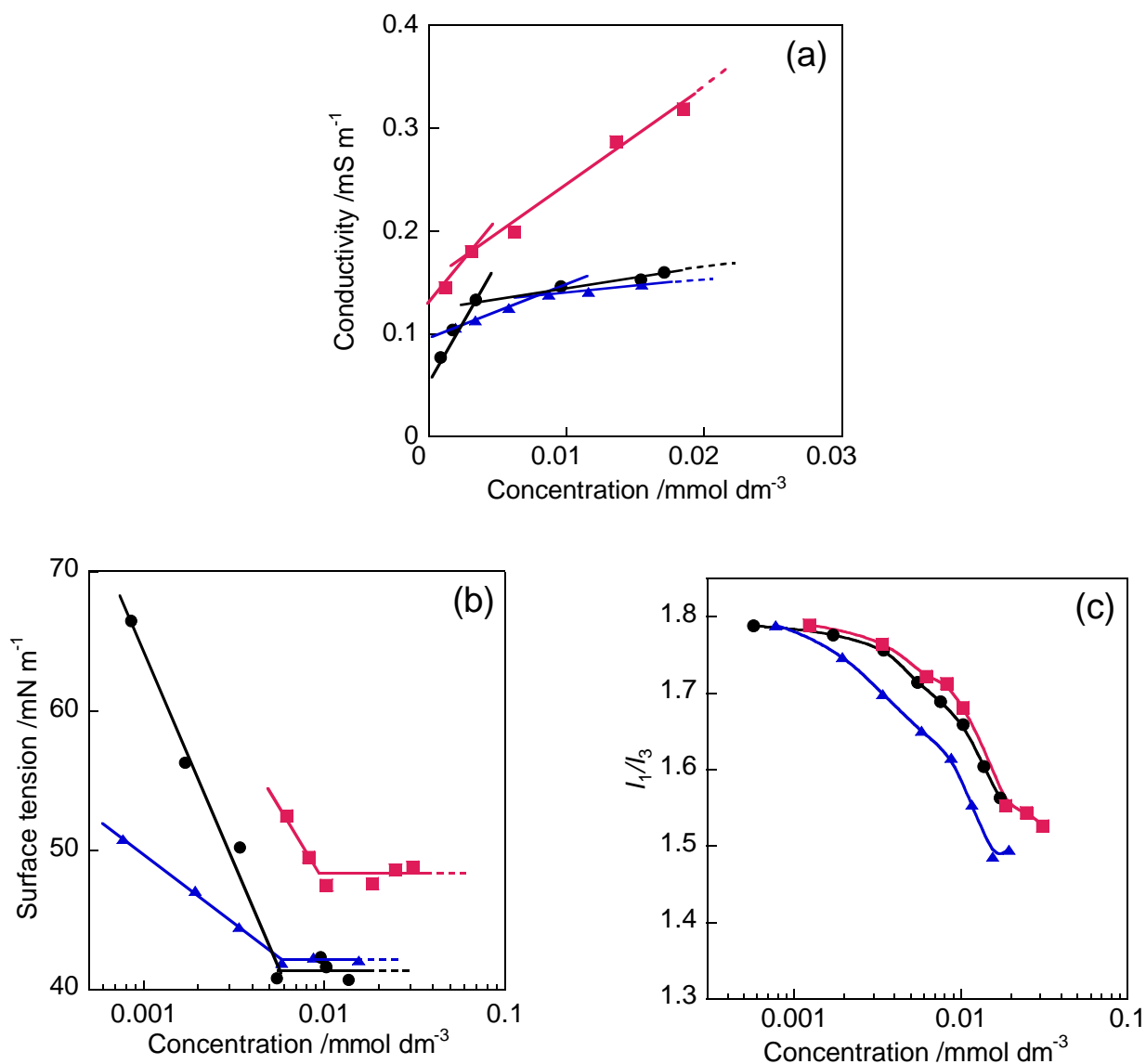


Figure 3.3 Variations in (a) conductivity, (b) surface tension, and (c) pyrene fluorescence intensity ratio I_1/I_3 with the concentration for trimeric ionic liquids at 25 °C: ●, 3C₁₂tris-2-Q NTF₂; ■, 3C₁₂tris-3-Q NTF₂; ▲, 3C₁₂lin-3-Q NTF₂.

Table 3.3 Krafft temperature (T_K) at 0.0010 wt% and 0.20 wt%, CMC, surface excess concentration (Γ), occupied area per molecule (A), and adsorption efficiency (pC_{20}), effectiveness for adsorption and micellization process (CMC/C_{20}), and standard free energies of adsorption and micellization (ΔG_{mic}° , ΔG_{ads}°) values for the amphiphilic trimeric ionic liquids $3C_{12}tris-s-Q NTF_2$ and $3C_{12}lin-3-Q NTF_2$ obtained from surface tension plots at 25 °C.

Ionic liquid	T_K /°C	CMC /mmol dm ⁻³	α	γ_{CMC} /mN m ⁻¹	$\Gamma \times 10^6$ /mol m ⁻²	A /nm ²	ΔG_{ads}° /kJ mol ⁻¹	ΔG_{mic}° /kJ mol ⁻¹
$3C_{12}tris-2-Q NTF_2$	< 5	0.00602	0.012	41.4	1.18	1.41	-79.4	-53.4
$3C_{12}tris-3-Q NTF_2$	< 5	0.0103	0.21	48.3	0.990	1.68	-67.9	-44.0
$3C_{12}lin-3-Q NTF_2$	< 5	0.00608	0.18	42.1	0.428	3.88	-116	-46.7
$3C_{12}tris-2-Q Br$	< 5 ^a	0.139 ¹³⁾	0.224 ¹³⁾	32.3 ¹³⁾	0.820 ¹³⁾	2.03 ¹³⁾	-85.0 ¹³⁾	-36.3 ¹³⁾
$3C_{12}lin-3-Q Br$	< 5 ^a	0.14 ²³⁾	0.19 ²³⁾		1.75 ²³⁾	1.47 ²³⁾		-37.4 ²³⁾

^a 0.20 wt%.

3. 5 結論

本章では、星状および直鎖状の四級アンモニウム塩系トリメリック型両親媒性イオン液体を分子設計・合成した。両親媒性イオン液体としての物理化学的性質と水溶液中における物性を調べ、界面活性剤とイオン液体の両方の特性を兼ね備えた新規両親媒性イオン液体を開発した。トリメリック型両親媒性イオン液体は、3本のアルキル鎖を有するにもかかわらず、融点是对応するジェミニ型両親媒性イオン液体よりも低くなり、直鎖状の $3C_nlin-3-Q NTF_2$ ($n=8, 10$) および星状の $3C_ntris-3-Q NTF_2$ ($n=8, 10, 12, 14$) では室温以下の融点をもつイオン液体となった。直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体は、対応する星状と比べて低い電導度、高い粘度を示し、直鎖状ではアルキル鎖の絡み合いが強いことが示唆された。トリメリック型両親媒性イオン液体は、極性の低いクロロホルムやベンゼンに対しても可溶であり、ジェミニ型と比べて幅広い極性の有機溶媒に対して優れた溶解性が認められた。興味深いことに、四級アンモニウム塩系ジェミニ型および単鎖型両親媒性イオン液体は、CMCのような界面活性を示さなかったのに対し、トリメリック型両親媒性イオン液体は気液界面に吸着して水溶液中でミセルを形成した。直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体は、対応する星状よりも効率的に水の表面張力を低下させ、水溶液中において高いミセル形成能を示した。

本章では、四級アンモニウム塩系トリメリック型両親媒性イオン液体の物理化学的性質および水溶液物性に及ぼすアルキル鎖長と鎖数、スペーサー長、分子骨格および対イオンの構造の影響について明らかとなっ

た。イオン液体および界面活性剤の両方の特性を併せもつ両親媒性イオン液体の開発は、低融点化や水溶性の向上などの課題も多い。しかし、星状の $3C_{12}tris-3-Q NTf_2$ と直鎖状の $3C_nlin-3-Q NTf_2$ ($n = 8, 10$) は融点を $80^\circ C$ 以下に下げることができ、水溶液中で界面活性を示したことは非常に価値がある。今後、高性能かつ高機能な両親媒性イオン液体が開発され、反応溶剤、可溶化剤、潤滑剤、分離・抽出などさまざまな分野で活躍することを期待したい。

3. 6 参考文献

1. Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
2. Wilkes, J.S. A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* **2002**, *4*, 73–80.
3. Dupont, J.; Souza, R.F. de; Suarez, P.A.Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692.
4. Minami, I. Ionic liquids in tribology. *Molecules.* **2009**, *14*, 2286–2305.
5. Moniruzzaman, M.; Tahara, Y.; Tamura, M.; Kamiya, N.; Goto, M. Ionic liquid-assisted transdermal delivery of sparingly soluble drugs. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1452–1454.
6. Fukaya, Y.; Hayashi, K.; Wada, M.; Ohno, H. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions. *Green Chem.* **2008**, *10*, 44–46.
7. Menger, F.M.; Littau, C.A. Gemini surfactants: synthesis and properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1451–1452.
8. Alami, E.; Beinert, G.; Marie, P.; Zana, R. Alkanediyl- α, ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 3. Behavior at the air-water interface. *Langmuir* **1993**, *9*, 1465–1467.
9. Zana, R. Gemini (dimeric) surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 566–571.
10. Zana, R. Dimeric (gemini) surfactants: Effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 203–220.
11. Rosen, M. J.; Song, L. D. Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions 8. Effect of spacer on dynamic properties of gemini surfactant solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 261–268.
12. Yoshimura, T.; Esumi, K. Physicochemical properties of anionic triple-chain surfactants in alkaline solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 450–455.
13. Yoshimura, T.; Kusano, T.; Iwase, H.; Shibayama, M.; Ogawa, T.; Kurata, H. Star-shaped trimeric quaternary

- ammonium bromide surfactants: Adsorption and aggregation properties. *Langmuir* **2012**, *28*, 9322–9331.
14. Yoshimura, T.; Yoshida, H.; Ohno, A.; Esumi, K. Physicochemical properties of quaternary ammonium bromide-type trimeric surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *267*, 167–172.
 15. Kawai, R.; Yada, S.; Yoshimura, T. Characterization and solution properties of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic gemini ionic liquids. *ACS Omega* **2019**, *4*, 14242–14250.
 16. Sharma, P.S.; Payagala, T.; Wanigasekara, E.; Wijeratne, A.B.; Huang, J.; Armstrong, D.W.; March, R. V. Trigonal tricationic ionic liquids: molecular engineering of trications to control physicochemical properties. *Chem. Mater* **2008**, *20*, 4182–4184.
 17. Wanigasekara, E.; Zhang, X.; Nanayakkara, Y.; Payagala, T.; Moon, H.; Armstrong, D.W. Linear tricationic room-temperature ionic liquids: Synthesis, physicochemical properties, and electrowetting properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *1*, 2126–2133.
 18. Nacham, O.; Martín-Pérez, A.; Steyer, D.J.; Trujillo-Rodríguez, M. J.; Anderson, J. L.; Pino, V.; Afonso, A.M. Interfacial and aggregation behavior of dicationic and tricationic ionic liquid-based surfactants in aqueous solution. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *469*, 224–234.
 19. Belieres, J. P.; Angell, C. A. Protic ionic liquids: Preparation, characterization, and proton free energy level representation, *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 4926–4937.
 20. Greaves, T.L. C. J. Drummond, Protic ionic liquids: evolving structure–property relationships and expanding applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11379–11448.
 21. Zana, R. Critical micellization concentration of surfactants in aqueous solution and free energy of micellization. *Langmuir* **2002**, *12*, 1208–1211.
 22. Rosen, M. J.; Aronson, S. Standard free energies of adsorption of surfactants at the aqueous solution/air interface from surface tension data in the vicinity of the critical micelle concentration. *Colloids Surf.* **1981**, *3*, 201–208.
 23. In, M.; Bec, V.; Aguerre-Chariol, O.; Zana, R. Quaternary ammonium bromide surfactant oligomers in aqueous solution: self-association and microstructure. *Langmuir* **2000**, *16*, 141–148.

第4章

アダマンタン構造を有する四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の性質と水溶液中における物性

4. 1 緒言

アダマンタン(トリシクロ[3, 3, 1, 1]デカン, $C_{10}H_{16}$)は, 10個の炭素がダイヤモンドと同じ構造で結合した環状四面体の飽和炭化水素で, ひずみが小さく対称性が高いといった特徴をもつ。アダマンタンは, 炭素密度が大きく格子間力が弱いため, 透明性, 剛直性, 疎水性, 昇華性, 耐熱性などの特性を有し, 医療用の原料やディスプレイ材料, 半導体用フォトレジストなど, さまざまな分野で用いられている。近年我々は, アダマンタン構造を有する単鎖型およびボラ型構造のカチオン界面活性剤を分子設計・合成し, アダマンタンの導入による疎水性の増加から臨界ミセル濃度 (CMC) の低下やナフタレンと脂肪酸の可溶化について明らかにした^{1,2)}。

分子内にアルキル鎖を有する両親媒性構造のイオン液体は, 界面活性剤と同様に水溶液中で界面活性を示し, 会合体を形成することが知られている³⁾。これまでに報告されている両親媒性イオン液体の多くはイミダゾリウム系^{4,5)}やアミン塩など⁶⁾のプロトン性がほとんどであり, 四級アンモニウム塩系の両親媒性イオン液体に関する研究は少ない^{7,8)}。Chujyoらは, アダマンタン構造を有するイミダゾリウム系両親媒性イオン液体を合成し, アルキル鎖長12のときに最も低い融点(21℃)を示すことを報告した⁹⁾。イミダゾリウム系以外のイオン液体に嵩高い構造のアダマンタンを導入することで, さらなる融点の低下が期待される。アダマンタン構造を有する両親媒性構造の四級アンモニウム塩系化合物をイオン液体に誘導した研究に関する報告はなく, イオン液体としての性質および水溶液中における界面化学的性質も大変興味深い。

本研究では, アダマンタン構造を有する四級アンモニウム塩系の両親媒性化合物 (C_nAdAX , n はアルキル鎖長で $n=1, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ ($n=1$ は臭化物の市販品を使用), X は対イオンで $X=BF_4, PF_6, OTf, FSA, NTf_2$, AdA の Ad はアダマンタン構造, A はアンモニウム基を表す, Figure 4.1 (a))を分子設計・合成し, イオン液体としての性質および水溶液中における物性をアダマンタン構造をもたない両親媒性化合物 (C_nX , $n=2, 4, 6, 8, 10$, $X=BF_4, PF_6, OTf, FSA, NTf_2$, Figure 4.1 (b))とともに調べ, 物性に及ぼすアダマンタンの有無, アルキル鎖長, 対イオンの構造の影響について検討した。

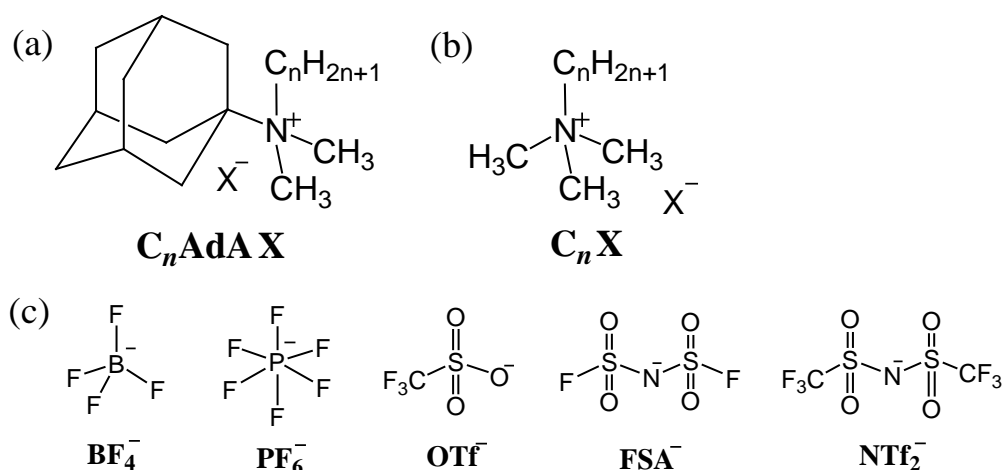


Figure 4.1 Chemical structures of (a) adamantane containing quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic compounds $C_n\text{AdA X}$ ($n=1-12$), (b) adamantane non-containing amphiphilic compounds $C_n\text{X}$ ($n=1-10$), and (c) counterion X^- .

4. 2 合成

4. 2. 1 試薬

1-アミノアダマンタン塩酸塩, n -エチルブロミド, n -ブチルブロミド, n -ヘキシルブロミド, n -オクチルブロミド, n -デシルブロミド, n -ドデシルブロミドは, 東京化成工業株式会社 (東京, 日本) から購入した。テトラフルオロホウ酸銀 (AgBF_4), テトラフルオロリン酸カリウム (KPF_6), トリフルオロメタン酸カリウム (KOTf), アセトン, アセトニトリル, クロロホルム, ジメチルスルホキシド (DMSO), 酢酸エチル, ホルムアルデヒド (37%), ギ酸 (98%), ヘキサン, 1 mol dm^{-3} 塩酸, メタノール, 2-プロパノール, 水酸化ナトリウムは, 富士フィルム和光純薬工業株式会社 (大阪) から購入した。ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドカリウム (KNTf_2) は, 関東化学 (東京, 日本) から購入した。ビス(フルオロスルホニル)アミドカリウム (KFSA) は, 株式会社日本触媒 (大阪, 日本) から親切に提供していただいた。トリメチルアダマンチルアンモニウムブロミドは, 出光興産株式会社 (東京, 日本) からの提供品を使用した。 $^1\text{H NMR}$ で使用した重クロロホルムは, Cambridge Isotope Laboratories Inc. (USA) から購入した。水は, 比抵抗値 $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ の超純水 (Direct-Q UV, メルク株式会社, Darmstadt, Deutschland) を用いた。

4. 2. 2 アダマンタン構造を有する両親媒性イオン液体の合成

(1) N, N -ジメチル- N -アルキル-アダマンチルアンモニウムブロミド ($C_n\text{AdA Br}$) の合成¹⁾

水酸化ナトリウム 8.0 g を溶解させたメタノール溶液に 1-アミノアダマンタン塩酸塩 (1.0 equiv.) を加えて

2時間加熱攪拌した後、溶媒をエバポレーションにより減圧留去し、残渣をイオン交換水で3回洗浄することにより白色固体の1-アミノアダマンタンを得た。

メタノールに溶解させた1-アミノアダマンタン (1.0 equiv.) に98%ギ酸 (3.0 equiv.) と37%ホルムアルデヒド (4.0 equiv.) を入れて攪拌し、室温で約10分間かけて滴下し、12時間加熱還流した。反応終了後、エバポレーターによって溶媒を減圧留去し、残渣に水を加えて溶液のpHが1~2になるまで1 mol dm⁻³塩酸を加えた。溶媒をエバポレーターにより減圧留去し、残渣をヘキサンと酢酸エチルで2回ずつ洗浄した後、真空デシケーターで十分に乾燥させることにより白色固体の*N,N*-ジメチルアミノアダマンタン塩酸塩を得た (Scheme 4.1)。収率は71%であった。構造は、¹H NMRにより確認した。

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

δ 1.57–1.69 (m, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.05 (s, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.27 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.69–2.71 (d, 6H, -N(CH₃)₂).

水酸化ナトリウム 8.0 g を溶解させたメタノール溶液に*N,N*-ジメチルアミノアダマンタン塩酸塩を加えて2時間加熱攪拌し、溶媒をエバポレーターによって減圧留去した後、残渣を酢酸エチルに溶解させ、熱時ろ過することによって不溶の無機塩を除去した。ろ液の溶媒をエバポレーターで減圧留去することにより淡黄色液体の*N,N*-ジメチルアミノアダマンタンを得た。

アセトニトリルに溶解させた*N,N*-ジメチルアミノアダマンタン (1.0 equiv.) を加熱攪拌し、*n*-エチルブロミド、*n*-ブチルブロミド、*n*-ヘキシルブロミド、*n*-オクチルブロミド、*n*-デシルブロミド、*n*-ドデシルブロミド (2.0 equiv.) を約20分かけて滴下し、30時間加熱還流した。反応終了後、エバポレーターによって溶媒を減圧留去し、残渣をヘキサンと酢酸エチルで2回ずつ洗浄し、2-プロパノールで再結晶を行った。真空デシケーターおよび減圧乾燥機 (80 °C) で十分に乾燥することにより白色固体の*N,N*-ジメチル-*N*-アルキルアダマンチルアンモニウムブロミドを得た (Scheme 4.1)。収率は *n* = 2 : 61%, *n* = 4 : 72%, *n* = 6 : 41%, *n* = 8 : 69%, *n* = 10 : 63%, *n* = 12 : 24% であった。構造は、¹H NMR および元素分析により確認した。

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

C₂AdA Br. δ 1.55 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.72 (t, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.14 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.10 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.50–3.57 (m, 2H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄AdA Br. δ 1.03 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.44-1.51 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-), 1.73 (t, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 1.82-1.87 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.14 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.14 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.28-3.33 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆AdA Br. δ 0.90 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.36-1.38 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-), 1.72 (t, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 1.84-1.87 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.14 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.14 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.25-3.30 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈AdA Br. δ 0.88 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.27-1.39 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-), 1.72-1.73 (t, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 1.82-1.87 (m, 2H, CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.14 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.14 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.26-3.30 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀AdA Br. δ 0.88 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26-1.37 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-), 1.72 (t, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 1.82-1.87 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.15 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.14 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.24-3.30 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₂AdA Br. δ 0.88 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26-1.37 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-), 1.72 (t, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 1.82-1.87 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.14 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.13 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.24-3.29 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

Elemental analysis:

C₂AdA Br. Calcd. for C₁₄H₂₆NBr: C, 39.74; H, 7.67; N, 4.63. Found: C, 39.71; H, 7.72; N, 4.61.

C₄AdA Br. Calcd. for C₁₆H₃₀NBr: C, 60.75; H, 9.56; N, 4.43. Found: C, 60.78; H, 9.71; N, 4.44.

C₆AdA Br. Calcd. for C₁₈H₃₄NBr: C, 62.78; H, 9.95; N, 4.07. Found: C, 62.74; H, 10.03; N, 4.13.

C₈AdA Br. Calcd. for C₂₀H₃₈NBr: C, 64.50; H, 10.28; N, 3.76. Found: C, 64.41; H, 10.55; N, 3.79.

C₁₀AdA Br. Calcd. for C₂₂H₄₂NBr: C, 65.98; H, 10.57; N, 3.50. Found: C, 65.74; H, 10.36; N, 3.62.

C₁₂AdA Br. Calcd. for C₂₄H₄₆NBr: C, 67.27; H, 10.82; N, 3.27. Found: C, 67.04; H, 11.06; N, 3.39.

(2) C_rAdA Br の臭化物イオンのテトラフルオロホウ酸イオン, ヘキサフルオロリン酸イオン, トリフルオロメタンスルホン酸イオン, ビス(フルオロスルホニル)アミドイオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオンへのイオン交換

超純水に溶解させたトリメチルアダマンチルアンモニウムブロミドと *N,N*-ジメチル-*N*-アルキルアダマ

ンチルアンモニウムブロミド (1.0 equiv.) に、超純水に溶解させた AgBF_4 , KPF_6 , KOTf , KFSA , KNTf_2 (1.1 equiv.) を加え、10 時間加熱攪拌した。精製は、対イオン別に以下の操作を行った。

C_nAdABF_4 : 析出した黒灰色固体をろ過により除去し、ろ液の溶媒をエバポレーターによって減圧留去した後、残渣にアセトン ($n = 1$) またはクロロホルム ($n = 2 \sim 12$) を加えて不溶物を取り除いた。溶媒をエバポレーターにより減圧留去した後、残渣を酢酸エチルで 2 回洗浄し、酢酸エチルとメタノールの混合溶媒 (3 : 1 vol/vol) で再結晶を行った。

C_nAdAPF_6 : 白色固体が析出した溶液をろ過し、残渣の固体をイオン交換水で 5 回洗浄した。残渣にアセトンを加えて熱時ろ過することにより無機塩を除去し、ろ液の溶媒をエバポレーターにより減圧留去した後、残渣をアセトンで再結晶した。

C_nAdAOTf : 溶媒をエバポレーターにより減圧留去し、残渣にクロロホルムを加えた。不溶物を除くためにろ過した後、ろ液の溶媒をエバポレーターにより減圧留去した。

C_nAdAFSA , $\text{C}_n\text{AdANTf}_2$: 白色固体が析出した場合は、溶液をろ過し、固体をイオン交換水で 5 回洗浄した。溶液が 2 層に分離した場合は、デカンテーションにより上層を除去し、残渣をイオン交換水で 3~5 回洗浄し、乾燥させた。得られた白色固体または淡黄色粘体にクロロホルムを加えてろ過することにより無機塩を除去し、ろ液の溶媒をエバポレーターにより減圧留去した。得られた残渣を真空デシケーターおよび減圧乾燥 (80 °C) で十分に乾燥することにより、白色固体または黄色~無色粘体の N,N -ジメチル- N -アルキルアダマンチルアンモニウム[テトラフルオロホウ酸塩 (BF_4), ヘキサフルオロリン酸塩 (PF_6), トリフルオロメタンスルホン酸塩 (OTf), ビス(フルオロスルホニル)アミド (FSA), ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (NTf_2)] (C_nAdAX) を得た (Scheme 4.1)。収率は、 C_1AdABF_4 : 88 %, C_2AdABF_4 : 96 %, C_4AdABF_4 : 88 %, C_6AdABF_4 : 66 %, C_8AdABF_4 : 98 %, $\text{C}_{10}\text{AdABF}_4$: 89 %, $\text{C}_{12}\text{AdABF}_4$: 76 %, C_1AdAPF_6 : 71 %, C_2AdAPF_6 : 52 %, C_4AdAPF_6 : 88 %, C_6AdAPF_6 : 71 %, C_8AdAPF_6 : 82 %, $\text{C}_{10}\text{AdAPF}_6$: 98 %, $\text{C}_{12}\text{AdAPF}_6$: 86 %, C_1AdAOTf : 74 %, C_2AdAOTf : 71 %, C_4AdAOTf : 61 %, C_6AdAOTf : 59 %, C_8AdAOTf : 90 %, $\text{C}_{10}\text{AdAOTf}$: 76 %, $\text{C}_{12}\text{AdAOTf}$: 71 %, C_1AdAFSA : 91 %, C_2AdAFSA : 90 %, C_4AdAFSA : 88 %, C_6AdAFSA : 91 %, C_8AdAFSA : 99 %, $\text{C}_{10}\text{AdAFSA}$: 93 %, $\text{C}_{12}\text{AdAFSA}$: 93 %, $\text{C}_1\text{AdANTf}_2$: 93 %, $\text{C}_2\text{AdANTf}_2$: 96 %, $\text{C}_4\text{AdANTf}_2$: 99 %, $\text{C}_6\text{AdANTf}_2$: 95 %, $\text{C}_8\text{AdANTf}_2$: 98 %, $\text{C}_{10}\text{AdANTf}_2$: 90 %, $\text{C}_{12}\text{AdANTf}_2$: 84 % であった。構造は、 $^1\text{H NMR}$ および元素分析により確認した。

N,N-ジメチル-*N*-アルキルアダマンチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸塩(C_{*r*}AdABF₄)

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

C₁AdABF₄, δ 1.65–1.77 (m, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.04 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.06 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃).

C₂AdABF₄, δ 1.46 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.71 (m, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.09 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.90 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.31–3.39 (m, 2H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄AdABF₄, δ 1.01 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.42–1.51 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-), 1.71–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.09 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.93 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.12–3.18 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆AdABF₄, δ 0.902 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.35 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-), 1.71–1.81 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.08 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.93 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.11–3.16 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈AdABF₄, δ 0.882 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.28–1.37 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-), 1.66–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.08 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.94 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.10–3.16 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀AdABF₄, δ 0.883 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26–1.36 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-), 1.66–1.73 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.08 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.93 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.10–3.16 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₂AdABF₄, δ 0.881 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26–1.36 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-), 1.66–1.77 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.08 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.93 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.10–3.16 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

Elemental analysis :

C₁AdABF₄. Calcd. for C₁₃H₂₄NBF₄: C, 55.54; H, 8.60; N, 4.98. Found: C, 55.56; H, 8.84; N, 5.00.

C₂AdABF₄. Calcd. for C₁₄H₂₆NBF₄: C, 56.97; H, 8.88; N, 4.75. Found: C, 56.95; H, 8.98; N, 4.79.

C₄AdABF₄. Calcd. for C₁₆H₃₀NBF₄: C, 59.46; H, 9.36; N, 4.33. Found: C, 59.64; H, 9.61; N, 4.42.

C₆AdABF₄. Calcd. for C₁₈H₃₄NBF₄: C, 61.55; H, 9.76; N, 3.99. Found: C, 61.59; H, 9.77; N, 4.02.

C₈AdABF₄. Calcd. for C₂₀H₃₈NBF₄: C, 63.33; H, 10.10; N, 3.69. Found: C, 63.20; H, 10.55; N, 3.85.

C₁₀AdABF₄. Calcd. for C₂₂H₄₂NBF₄: C, 64.86; H, 10.39; N, 3.44. Found: C, 65.02; H, 10.92; N, 3.61.

C₁₂AdABF₄. Calcd. for C₂₄H₄₆NBF₄: C, 66.20; H, 10.65; N, 3.22. Found: C, 66.02; H, 11.57; N, 3.58.

N, N-ジメチル-*N*-アルキルアダマンチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩 (C_{*r*}AdAPF₆)

¹H NMR (DMSO, TMS):

C₁AdAPF₆. δ 1.62 (s, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 1.98 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.22 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.93 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃).

(CDCl₃, TMS):

C₂AdAPF₆. δ 1.47 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.65–1.77 (m, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.09 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.92 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.35–3.42 (m, 2H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄AdAPF₆. δ 1.01 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.40–1.51 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-), 1.64–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.89 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.10–3.15 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆AdAPF₆. δ 0.901 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.35 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-), 1.61–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.06 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.89 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.08–3.14 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈AdAPF₆. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.28–1.36 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-), 1.66–1.77 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.89 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.08–3.13 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀AdAPF₆. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26–1.36 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-), 1.66–1.77 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.89 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.08–3.13 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₂AdAPF₆. δ 0.883 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26–1.36 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-), 1.66–1.79 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.90 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.08–3.13 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

Elemental analysis:

C₁AdAPF₆. Calcd. for C₁₃H₂₄NPF₆: C, 46.02; H, 7.13; N, 4.13. Found: C, 46.24; H, 7.22; N, 4.29.

C₂AdAPF₆. Calcd. for C₁₄H₂₆NPF₆: C, 47.59; H, 7.42; N, 3.96. Found: C, 47.44; H, 7.02; N, 3.75.

C₄AdAPF₆. Calcd. for C₁₆H₃₀NPF₆: C, 50.39; H, 7.93; N, 3.67. Found: C, 50.56; H, 7.96; N, 3.75.

C₆AdAPF₆. Calcd. for C₁₈H₃₄NPF₆: C, 52.80; H, 8.37; N, 3.42. Found: C, 53.04; H, 8.44; N, 3.55.

C₈AdAPF₆. Calcd. for C₂₀H₃₈NPF₆: C, 54.91; H, 8.76; N, 3.20. Found: C, 54.69; H, 9.36; N, 3.23.

C₁₀AdAPF₆. Calcd. for C₂₂H₄₂NPF₆: C, 56.76; H, 9.09; N, 3.01. Found: C, 56.86; H, 9.05; N, 3.25.

C₁₂AdAPF₆. Calcd. for C₂₄H₄₆NPF₆: C, 58.40; H, 9.39; N, 2.84. Found: C, 58.54; H, 9.53; N, 2.94.

N,N-ジメチル-*N*-アルキルアダマンチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩 (C_{*r*}AdAOTf)

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

C₁AdAOTf. δ 1.65–1.77 (m, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.05 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.10 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃).

C₂AdAOTf. δ 1.47 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.66–1.77 (m, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.09 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.92 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.35–3.42 (m, 2H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄AdAOTf. δ 1.01 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.40–1.49 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-), 1.64–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.08 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.95 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.15–3.20 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆AdAOTf. δ 0.90 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.35 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-), 1.66–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.09 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.96 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.13–3.19 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈AdAOTf. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.28–1.36 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-), 1.66–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.90 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.09–3.15 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀AdAOTf. δ 0.883 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26–1.36 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-), 1.66–1.79 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.08 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.95 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.12–3.18 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₂AdAOTf. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26–1.37 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-), 1.66–1.79 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.09 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.97 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.13–3.18 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

Elemental analysis:

C₁AdAOTf. Calcd. for C₁₄H₂₄NF₃O₃S: C, 48.97; H, 7.04; N, 4.08. Found: C, 48.80; H, 6.92; N, 4.15.

C₂AdAOTf. Calcd. for C₁₅H₂₆NF₃O₃S: C, 50.40; H, 7.33; N, 3.92. Found: C, 50.34; H, 7.28; N, 3.95.

C₄AdAOTf. Calcd. for C₁₇H₃₀NF₃O₃S: C, 52.97; H, 7.84; N, 3.63. Found: C, 53.00; H, 7.91; N, 3.70.

C₆AdAOTf. Calcd. for C₁₉H₃₄NF₃O₃S: C, 55.18; H, 8.29; N, 3.39. Found: C, 54.97; H, 8.06; N, 3.46.

C₈AdAOTf. Calcd. for C₂₁H₃₈NF₃O₃S: C, 57.12; H, 8.67; N, 3.17. Found: C, 57.13; H, 8.91; N, 3.31.

C₁₀AdAOTf. Calcd. for C₂₃H₄₂NF₃O₃S: C, 58.82; H, 9.01; N, 2.98. Found: C, 58.89; H, 9.18; N, 3.14.

C₁₂AdAOTf. Calcd. for C₂₅H₄₆NF₃O₃S: C, 60.33; H, 9.32; N, 2.81. Found: C, 60.27; H, 9.09; N, 2.93.

N, N-ジメチル-*N*-アルキルアダマンチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド(C_{*n*}AdAFSA)

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

C₁AdAFSA. δ 1.62–1.78 (t, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.04 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.02 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃).

C₂AdAFSA. δ 1.44–1.49 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.67–1.79 (m, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.08 (m, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.41 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.88 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.31–3.38 (m, 2H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄AdAFSA. δ 0.998–1.04 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.44 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-), 1.65–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.88 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.12–3.18 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆AdAFSA. δ 0.914 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.36 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-), 1.67–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.08 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.90 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.11–3.17 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈AdAFSA. δ 0.891 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.28–1.37 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-), 1.67–1.79 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.08 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.41 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.90 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.11–3.16 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀AdAFSA. δ 0.883 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.27–1.37 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-), 1.66–1.79 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.38 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.93 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.10–3.16 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₂AdAFSA. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26–1.37 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-), 1.67–1.79 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.08 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.41 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.91 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.11–3.17 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

Elemental analysis:

C₁AdAFSA. Calcd. for C₁₃H₂₄N₂F₂O₄S₂: C, 41.70; H, 6.46; N, 7.48. Found: C, 41.81; H, 6.17; N, 7.49.

C₂AdAFSA. Calcd. for C₁₄H₂₆N₂F₂O₄S₂: C, 48.97; H, 7.04; N, 4.08. Found: C, 48.80; H, 6.92; N, 4.15.

C₄AdAFSA. Calcd. for C₁₆H₃₀N₂F₂O₄S₂: C, 46.13; H, 7.26; N, 6.73. Found: C, 46.30; H, 7.31; N, 6.72.

C₆AdAFSA. Calcd. for C₁₈H₃₄N₂F₂O₄S₂: C, 48.63; H, 7.71; N, 6.30. Found: C, 48.88; H, 7.77; N, 6.29.

C₈AdAFSA. Calcd. for C₂₀H₃₈N₂F₂O₄S₂: C, 50.82; H, 8.10; N, 5.93. Found: C, 51.02; H, 7.88; N, 5.98.

C₁₀AdAFSA. Calcd. for C₂₂H₄₂N₂F₂O₄S₂: C, 52.77; H, 8.46; N, 5.59. Found: C, 52.81; H, 8.63; N, 5.63.

C₁₂AdAFSA. Calcd. for C₂₄H₄₆N₂F₂O₄S₂: C, 54.52; H, 8.77; N, 5.30. Found: C, 54.75; H, 9.57; N, 5.49.

N, N-ジメチル-*N*-アルキルアダマンチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)アミド (C_{*r*}AdANTf₂)

¹H NMR (CDCl₃, TMS):

C₁AdANTf₂. δ 1.65–1.78 (t, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.03–2.04 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 3.03 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃).

C₂AdANTf₂. δ 1.45 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.67–1.77 (m, 6H, ^{4,6,9}CH₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.86 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.32–3.34 (m, 2H, CH₃-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₄AdANTf₂. δ 1.01 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.43 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-), 1.67–1.80 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.89 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.11–3.16 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₆AdANTf₂. δ 0.903 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.35 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₃-CH₂-), 1.66–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.39 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.89 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.10–3.15 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₈AdANTf₂. δ 0.861–0.910 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.28–1.36 (m, 10H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂-), 1.66–1.78 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.90 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.09–3.15 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₀AdANTf₂. δ 0.883 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.27–1.37 (m, 14H, CH₃-(CH₂)₇-CH₂-), 1.67–1.79 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂), 2.07 (d, 6H, ^{2,8,10}CH₂), 2.41 (s, 3H, ^{3,5,7}CH), 2.91 (s, 6H, -N⁺(CH₃)₂), 3.10–3.16 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C₁₂AdANTf₂. δ 0.882 (t, 3H, CH₃-CH₂-), 1.26–1.37 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉-CH₂-), 1.66–1.79 (m, 8H, ^{4,6,9}CH₂,

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, 2.07 (d, 6H, ^{2, 8, 10}CH₂), 2.40 (s, 3H, ^{3, 5, 7}CH), 2.91 (s, 6H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.10–3.14 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$).

Elemental analysis:

C₁AdANTf₂. Calcd. for C₁₅H₂₄N₂F₆O₄S₂: C, 37.97; H, 5.10; N, 5.90. Found: C, 38.15; H, 5.11; N, 5.89.

C₂AdANTf₂. Calcd. for C₁₆H₂₆N₂F₆O₄S₂: C, 39.34; H, 5.36; N, 5.73. Found: C, 39.55; H, 5.67; N, 5.82.

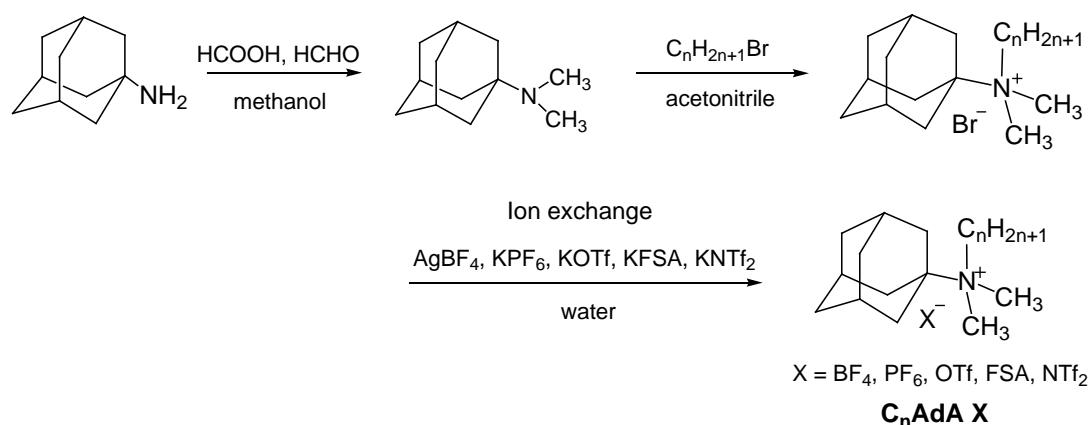
C₄AdANTf₂. Calcd. for C₁₈H₃₀N₂F₆O₄S₂: C, 41.85; H, 5.85; N, 5.42. Found: C, 41.69; H, 5.55; N, 5.41.

C₆AdANTf₂. Calcd. for C₂₀H₃₄N₂F₆O₄S₂: C, 44.11; H, 6.29; N, 5.14. Found: C, 44.10; H, 6.10; N, 5.17.

C₈AdANTf₂. Calcd. for C₂₂H₃₈N₂F₆O₄S₂: C, 46.14; H, 6.69; N, 4.89. Found: C, 46.29; H, 6.92; N, 4.96.

C₁₀AdANTf₂. Calcd. for C₂₄H₄₂N₂F₆O₄S₂: C, 47.99; H, 7.05; N, 4.66. Found: C, 48.18; H, 6.97; N, 4.75.

C₁₂AdANTf₂. Calcd. for C₂₆H₄₆N₂F₆O₄S₂: C, 49.67; H, 7.37; N, 4.46. Found: C, 49.97; H, 7.31; N, 4.61.



Scheme 4.1 Synthesis route of C_nAdA X.

4. 3 測定

4. 3. 1 両親媒性イオン液体の性質

アダマンタン構造を有する両親媒性化合物の性質は、第2章と同様に、融点、電気伝導度、粘度、表面張力、密度、各種有機溶媒に対する溶解性の測定により調べた。粘度の測定は、コーンプレート型回転粘度計 LV DV2T Viscometer (Brookfield, Middleborough, USA) を用いて、35, 45, 55, 65 °C で行った。

4. 3. 2 水溶液中における両親媒性イオン液体の物性

アダマンタン構造を有する両親媒性イオン液体の水溶液中における物性は、第2章と同様に、クラフト温度、電気伝導度、表面張力、ピレンの蛍光の測定により調べた。ギブズの吸着等温式 $\Gamma = - (1/iRT)(d \gamma/d \ln C)$ におけるアダマンタン含有両親媒性イオン液体のイオン種の数 i の値は、水溶液中で完全解離すると仮定して、 $i=2$ とした。水溶液物性の測定は 25 °C で行った。

4. 4 結果と考察

4. 4. 1 アダマンタン含有両親媒性イオン液体の融点

アダマンタン構造を有する両親媒性化合物 $C_n\text{AdA X}$ ($X = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{OTf}, \text{FSA}, \text{NTf}_2$) の融点 (Table 4.1) とアルキル鎖長の関係を Figure 4.2 に示す。融点は、アルキル鎖長 8 の BF_4^- と OTf^- を除いて、対イオンが $\text{Br}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{OTf}^- > \text{FSA}^- > \text{NTf}_2^-$ の順に低下し、嵩高い対イオンの $C_n\text{AdA FSA}$ ($n=2$ と 12 を除く) と $C_n\text{AdA NTf}_2$ ($n=2$ を除く) のときに 100 °C 以下の融点を示し、イオン液体となった。なかでも、 $C_6\text{AdA NTf}_2$ および $C_8\text{AdA NTf}_2$ は室温においても液体に近い状態 (それぞれ 30.6, 38.7 °C) であった。アダマンタン含有両親媒性イオン液体 $C_n\text{AdA X}$ ($X = \text{FSA}, \text{NTf}_2$, とともに $n=4\sim 10$) の融点は、対応するアダマンタンを含まない両親媒性イオン液体 $C_n\text{X}$ と比べて高く、分子内へのアダマンタン構造の導入による融点の低下は認められなかった (Figure 4.3)。これは、アダマンタンの剛直性と対称性によるものと考えられる¹⁰⁾。両親媒性イオン液体 (化合物) $C_n\text{AdA FSA}$ および $C_n\text{AdA NTf}_2$ ($n=1$ を除く) の融点は、鎖長の増加とともに、それぞれ鎖長 4, 6 付近まで減少し、その後わずかに増大する傾向が見られた。短いアルキル鎖長を有する場合はカチオン分子の対称性が崩れるために融点が低下し、鎖長が長くなるとアルキル鎖間のファンデルワールス力により融点が高くなるものと考えられる。一方、アダマンタン非含有の両親媒性イオン液体 $C_n\text{FSA}$ および $C_n\text{NTf}_2$ の融点は、鎖長 8 のときにともに最も低くなった ($C_8\text{FSA}$ は 7 °C, $C_8\text{NTf}_2$ は 0 °C 以下)。これより、分子内にアダマンタン構造を含むことで、ファンデルワールス力の影響が $C_n\text{X}$ と比べて短い鎖長で現れることが示唆される。また、アダマンタン非含有でテトラメチル基をもつ $C_1\text{NTf}_2$ の融点は 133 °C であり¹¹⁾、そのメチル基の 1 つをアダマンタンに置き換えた構造の $C_1\text{AdA NTf}_2$ の融点は 96 °C であった。 $C_1\text{NTf}_2$ は、テトラメチルアンモニウムカチオンの対称性により融点が高くなるが¹²⁾、 $C_1\text{AdA NTf}_2$ は、嵩高い構造のアダマンタンを有するために、カチオン-アニオン間の距離が離れ、カチオン分子と対イオンとの相互作用が弱くなって密にパッキングできず、融点が低くなるものと考えられる。アダマンタンの融点は 269 °C^{10,13)} であり、アダマンタンにア

ルキル鎖を導入した四級アンモニウム塩の両親媒性構造にすることで融点を室温付近まで大きく低下できることは大変興味深い。

Table 4.1 Melting point (T_m) values for amphiphilic compounds $C_n\text{AdA X}$.

n	$T_m/^\circ\text{C}$					
	Br ^a	BF ₄	PF ₆	OTf	FSA	NTf ₂
1	>300	274.3	289 ^a	240 ^a	78.3	97.2
2	253	239.2	247 ^a	182 ^a	123.7	117.7
4	222	169.8	197.1	101.9	65.2	53.6
6	198	158.6	189 ^a	123.2	67.6	30.6
8	211	139.2	162.3	151.3	76.3	38.7
10	211	177.6	188 ^a	104.3	92.7	51.2
12	208	190.5	195 ^a	102.7	102.3	46.2

^a Visual observation.

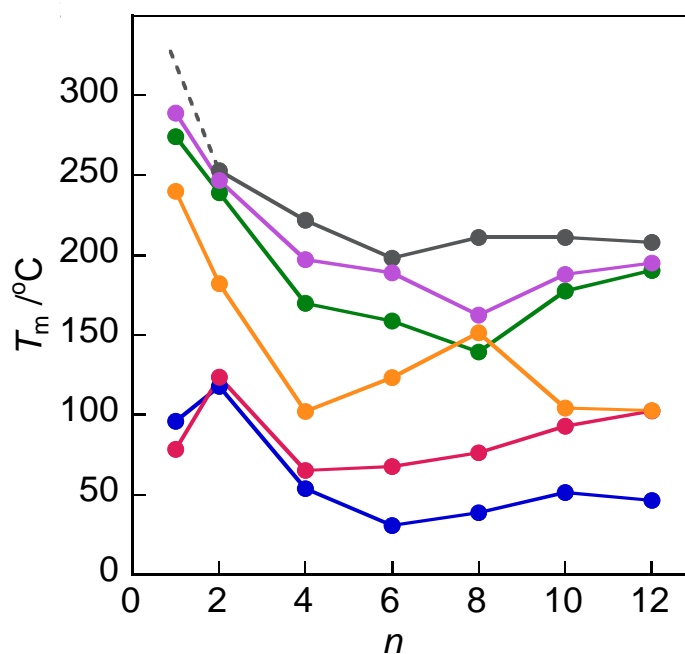


Figure 4.2 Relationship between melting point and alkyl chain length n for $C_n\text{AdA X}$: X = ●, Br; ●, BF₄; ●, PF₆; ●, OTf; ●, FSA; ●, NTf₂.

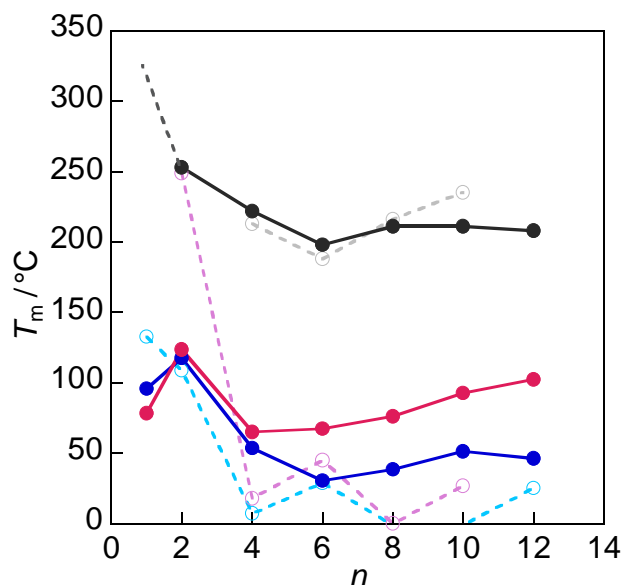


Figure 4.3 Relationship between melting point and alkyl chain length n for $C_n\text{AdA X}$ (solid line) and $C_n\text{ X}$ (dotted line): ●, ○, X = Br; ●, ○, X = FSA; ●, ○, X = NTf_2 .

4. 4. 2 アダマンタン含有両親媒性イオン液体の性質

(1) 物理化学的性質

アダマンタンを有する両親媒性イオン液体 $C_n\text{AdA X}$ ($n = 1, 4, 6, 8, 10$) および $C_n\text{AdA NTf}_2$ ($n = 1, 4, 6, 8, 10, 12$) の水分量は 100 ppm 以下であり、次に示す物性に影響はないと考えられる。両親媒性イオン液体 $C_6\text{AdA NTf}_2$ および $C_8\text{AdA NTf}_2$ の電気伝導率 (κ), ゼロずり粘度 (η_0), 密度 (ρ) および表面張力 (γ) を、アダマンタン構造をもたない対応する両親媒性イオン液体 $C_6\text{ NTf}_2$ および $C_8\text{ NTf}_2$ のデータとともに Table 4.2 に示す。アダマンタンを有する両親媒性イオン液体 $C_n\text{AdA NTf}_2$ ($n = 6, 8$) は、非含有の両親媒性イオン液体 $C_n\text{ NTf}_2$ ($n = 6, 8$) と比べて、かなり低い電導度と高い粘度を示した。これは、アダマンタンの剛直な構造によりカチオン分子の運動性が低下するため、粘度が増大し、電導度が低下するものと考えられる。アダマンタン含有の両親媒性イオン液体 $C_8\text{AdA NTf}_2$ と非含有の両親媒性イオン液体 $C_8\text{ NTf}_2$ の電気伝導度は、45~65 °C の範囲で温度の上昇とともに増加し、その増加の割合はほぼ同じであった (Figure 4.4)。 $C_n\text{AdA NTf}_2$ と $C_n\text{ NTf}_2$ の粘度は、温度の上昇とともに低下し、その減少の割合は $C_n\text{AdA NTf}_2$ の方が $C_n\text{ NTf}_2$ よりもかなり大きくなった (Figure 4.5)。35 および 45 °C では、アダマンタン有無の両親媒性イオン液体の間で粘度に大きな違いが見られるが、65 °C に上昇させると両者の粘度はほとんど同じであった。これより、アダマンタン構造を有する両親媒性イオン液体はアダマンタン非含有のイオン液体と比べて粘度の温度依存性

が大きいことがわかった。両親媒性イオン液体 $C_n\text{AdA NTF}_2$ の密度は、対応する鎖長の $C_n\text{NTF}_2$ とほぼ同じであり、アダマンタン構造の有無による違いは認められなかった。両親媒性イオン液体 $C_n\text{AdA NTF}_2$ の表面張力は、対応する $C_n\text{NTF}_2$ と比べて高くなった。

このように、四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の構造にアダマンタン構造を導入することで、電導度や粘度、それらの温度依存性、表面張力などの物性値に顕著な違いが認められることが明らかとなった。

Table 4.2 Melting point (T_m), conductivity (κ), viscosity (η_0), density (ρ), and surface tension (γ) values of amphiphilic ionic liquids $C_n\text{AdA NTF}_2$ and $C_n\text{NTF}_2$.

Ionic liquid	T_m /°C	κ /mS m ⁻¹				η_0 /mPa s				ρ /g cm ⁻³	γ /mN m ⁻¹
		35 °C	45 °C	55 °C	65 °C	35 °C	45 °C	55 °C	66 °C	45 °C	45 °C
$C_6\text{AdA NTF}_2$	30.6	5.34				865	503	276	186	1.33	34.2
$C_8\text{AdA NTF}_2$	38.7	12.1	24.2	33.1	461	257	155	155	1.27	33.7	
$C_6\text{NTF}_2$	28.8	112				82.9	53.8	39.0	27.8	1.33	30.7
$C_8\text{NTF}_2$	<0	71.1	89.1	100	68.7	46.7	32.7	32.7	1.27	30.6	

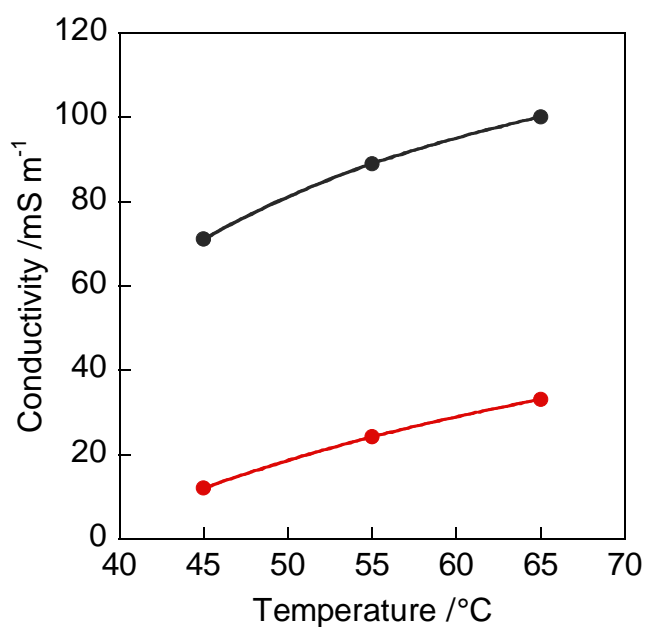


Figure 4.4 Relationship between conductivity and temperature: ●, $C_8\text{AdA NTF}_2$; ●, $C_8\text{NTF}_2$.

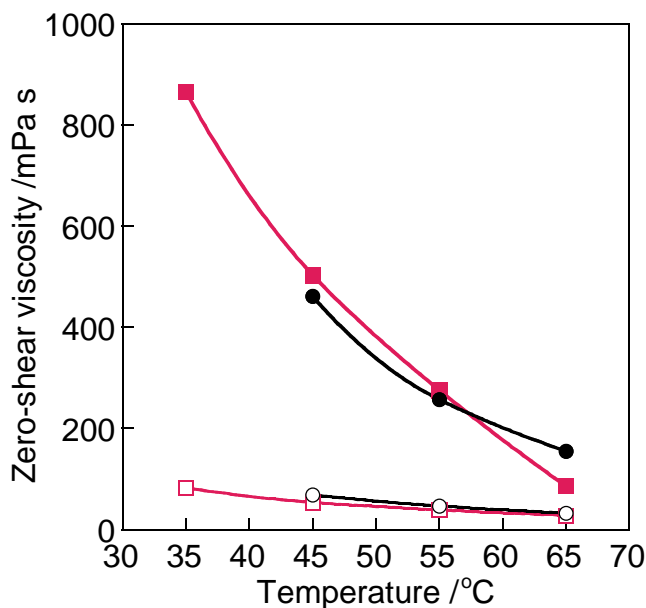


Figure 4.5 Relationship between zero-shear viscosity and temperature: ■, C₆AdA NTf₂; ●, C₈AdA NTf₂; □, C₆ NTf₂; ○, C₈ NTf₂.

(2) 各種有機溶媒に対する溶解性

アダマンタン構造を有する両親媒性イオン液体 C₈AdA X (X = FSA, NTf₂) の 25 °C における水, DMSO, メタノール, アセトン, 酢酸エチル, クロロホルム, ベンゼン, ヘキサン の各種有機溶媒への溶解性を, 融点が 100 °C 以上である両親媒性化合物 C₈AdA X (X = BF₄, PF₆, OTf) とともに検討した。両親媒性イオン液体および化合物 0.01~0.1 g に溶媒 0.01~10 mL を加えることにより溶解性を評価した。アダマンタン含有の C₈AdA X の水への溶解性を Table 4.3 に示す。C₈AdA X の水溶性は, すべての対イオンでアダマンタン非含有の C₈X と比べて低く, これはアダマンタンの疎水性によるものと考えられる。C₈AdA X の水溶性は, 対イオンが NTf₂⁻ < FSA⁻ < PF₆⁻ < OTf⁻ < BF₄⁻ の順に増大し, NTf₂⁻ の場合アルキル鎖長の増加とともに低下した。C₈AdA X の各種有機溶媒への溶解性を Table 4.4 に示す。両親媒性イオン液体および化合物 C₈AdA X は, 極性の高い溶媒にはいずれも可溶であり, 対イオンが FSA⁻ と NTf₂⁻ では, 酢酸エチルへの溶解性が他の対イオンの化合物と比べてかなり高くなった。アダマンタン非含有の両親媒性イオン液体 C_nNTf₂ は, アルキル鎖長が 6 以下ではクロロホルムに対する溶解性が 30 mmol dm⁻³ 以下であるのに対し, C_nAdA NTf₂ は鎖長がいずれの鎖長においても 800 mmol dm⁻³ 以上の溶解性を示し, アダマンタン構造の導入により非極性の溶媒に対する溶解性は著しく向上した。両親媒性イオン液体 C_nAdA NTf₂ は, アルキル鎖長が 8 から 10 に増加するとベンゼ

ンへの溶解性が増加し (Table 4.4), いずれの鎖長においてもアダマンタン非含有の C_nNTf_2 と比べて高くなった。ヘキサンに対してはアダマンタン骨格の有無にかかわらずいずれも不溶であった。このように, アダマンタン構造を導入した両親媒性イオン液体を創製することで, 有機溶媒への溶解性が向上することが明らかとなった。

Table 4.3 Solubilities (wt%) of $C_8AdA X$ and $C_8 X$ in water at 25 °C.

Compound	Solubility /wt%				
	X = BF_4	PF_6	OTf	FSA	NTf_2
$C_8AdA X$	0.3	0.2	0.3	0.01	0.009
$C_8 X$	2	0.2	20	0.2	0.1

Table 4.4 Solubilities (wt%) of $C_8AdA X$ in water and various organic solvents at 25 °C.

X	water	DMSO	methanol	acetone	ethyl acetate	chloroform	benzene	hexane
BF_4	0.3	> 33	> 34	> 33	1	> 33	1	— ^a
PF_6	0.2	31	7	> 56	13	> 25	0.2	— ^a
OTf	0.3	31	30	> 39	1	> 40	4	— ^a
FSA	0.01	> 47	36	> 56	36	> 39	2	— ^a
NTf_2	0.009	> 47	39	> 56	> 53	> 40	1	— ^a

^a Insoluble.

4. 4. 3 水溶液中におけるアダマンタン含有両親媒性イオン液体の物性

(1) クラフト温度

アダマンタン構造を有する両親媒性イオン液体 C_nAdAX ($n=1, 4, 6, 8, X=FSA, NTf_2$) の水溶液 (0.0050 ~ 0.020 wt%) を調製し, 5 °C 以下で 24 時間静置した。両親媒性イオン液体 $C_6AdA FSA$ (0.050 wt%), $C_8AdAFSA$ (0.010 wt%), $C_1AdAFSA$ (0.20 wt%), $C_1AdANTf_2$ (0.20 wt%) の水溶液は固体が析出したため, 両親媒性イオン液体水溶液を攪拌させながら徐々に昇温させ, 0.5~5 °C の間隔で電気伝導度 (κ) を測定することによりクラフト温度 T_K を決定した (Figure 4.6)。水溶液が目視により完全に透明な場合は T_K を 5 °C 以下とした。

両親媒性イオン液体の 0.0050~0.20 wt%におけるクラフト温度を Table 4.5 に示す。カチオン分子がトリメチルアダマンチルアンモニウムである両親媒性イオン液体 C_1AdAX ($X = FSA, NTf_2$) は、アルキル鎖をもたないにもかかわらず、 C_nX ($n = 4, 6$) よりも同濃度で高い T_k (25.5, 26.5 °C) を示した。これは、上述したように、疎水的なアダマンタン構造の導入により水への溶解性が大きく低下することを示す。両親媒性化合物 C_1AdAX ($X = BF_4, PF_6, OTf$) の水溶液 (0.20 wt%) の T_k はいずれも 5 °C 以下であり、対イオンが FSA^- と NTf_2^- の両親媒性イオン液体は疎水的な対イオンにより溶解性が低下することがわかった。両親媒性イオン液体および化合物 C_8AdAX ($X = BF_4$ (0.20 wt%), PF_6 (0.010 wt%), OTf (0.10 wt%), FSA (0.0050 wt%), NTf_2 (0.0050 wt%)) の水溶液の T_k は 5 °C 以下であり、以降の水溶液物性は 25 °C で評価を行った。

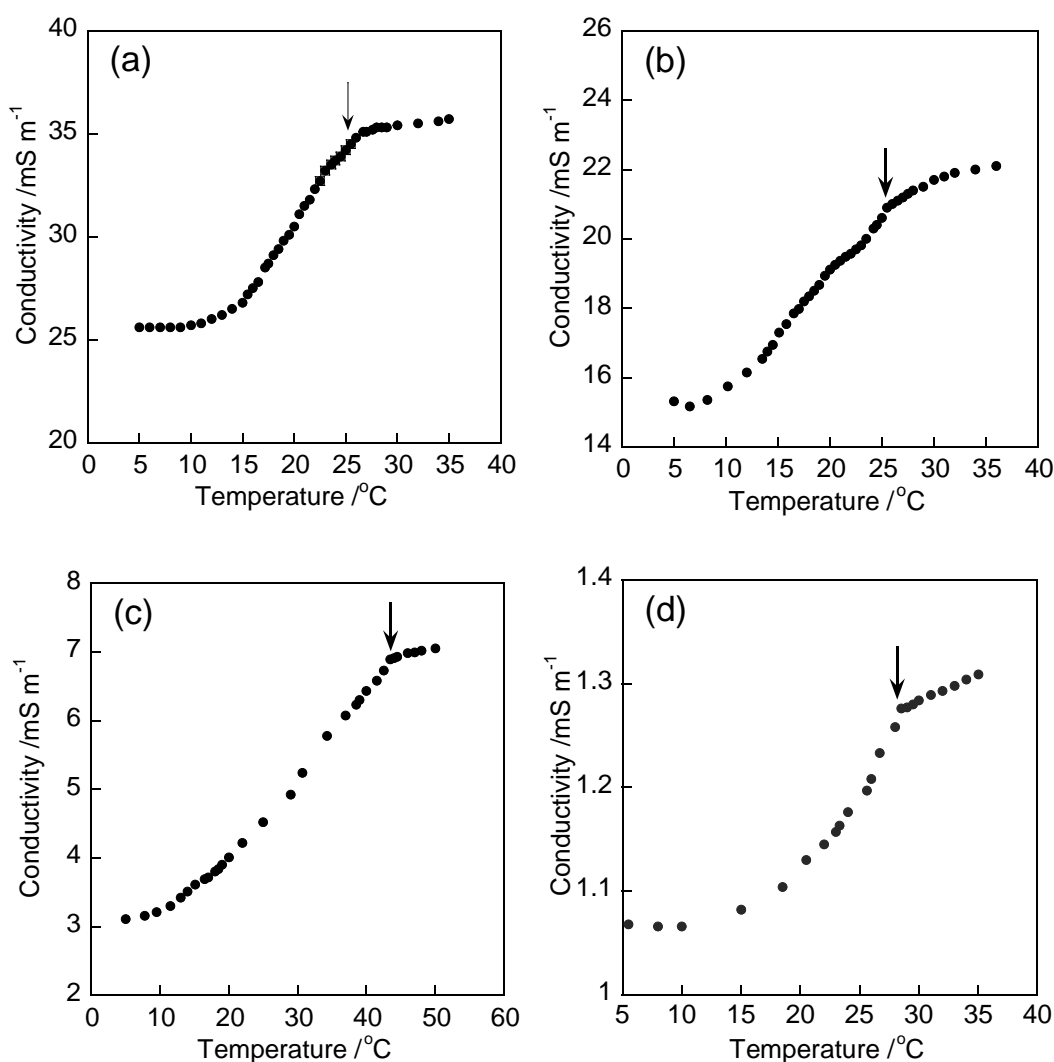


Figure 4.6 Variation in conductivity with temperature: (a) $C_1AdA FSA$ at 0.20 wt%, (b) $C_1AdA NTf_2$ at 0.20 wt%, (c) $C_6AdA FSA$ at 0.50 wt%, and (d) $C_8AdA FSA$ at 0.010 wt%.

(1) 界面化学的性質

両親媒性イオン液体 C_8AdAX ($X = FSA, NTf_2$) と融点が $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の両親媒性化合物 C_8AdX ($X = BF_4, PF_6, OTf$) の電気伝導度と濃度の関係を Figure 4.7 に、表面張力およびピレンの蛍光強度比 I_1/I_3 と濃度の関係を Figure 4.8 に示す。電気伝導度は濃度の増加に伴い増加し、わずかな屈曲が認められた。一方、表面張力は濃度の増加とともに低下し明瞭な屈曲を示さず、ピレンの蛍光強度比 I_1/I_3 は濃度を増加させても約 1.8 から低下せずほぼ一定であった。これより C_8AdAX は、気液界面への吸着が起こるが、溶解する濃度領域では水溶液中でミセル形成は認められないことが示唆される。短いアルキル鎖長 (8 程度まで) を有する両親媒性化合物は、電気伝導度と濃度の関係において 2 つの屈曲を示すことが報告されている¹⁴⁻¹⁶。高い方の濃度における屈曲は CMC に相当し、表面張力およびピレンの蛍光の結果ともよく一致する。低い方の濃度における屈曲は、アンモニウムカチオンと対イオンのイオン対の形成によるものである。これより、両親媒性イオン液体および化合物 C_8AdAX は、電気伝導度と濃度の関係においてイオン対形成に相当する屈曲を示すものの、アダマンタン構造と疎水的な対イオンによって水への溶解性が悪く、ミセル形成に相当する 2 つ目の屈曲は示さないことが考えられる。

両親媒性イオン液体および化合物 C_8AdAX の電気伝導度より得られたイオンペア形成濃度 (C_{IP}) (C_8AdABr は CMC)、解離度 (α)、表面張力と濃度の関係より得られた直線の傾きと Gibbs の吸着等温式により算出した Γ , A および pC_{20} を Table 4.8 に示す。 C_{IP} は、対イオンが $BF_4^- > OTf^- > PF_6^- > FSA^- > NTf_2^-$ の順に低下し、対イオンが FSA^- と NTf_2^- の両親媒性イオン液体は低濃度でイオン対を形成した。これは、水への溶解性の順 (Table 4.3) と一致し、対イオンの疎水性が増加すると C_{IP} が低下することが示された。両親媒性イオン液体および化合物の分子占有面積 A は、対イオンのサイズの増大と同じで $BF_4^- < PF_6^- < OTf^- < FSA^- < NTf_2^-$ の順に増大し、とくにイオン液体の A が最も大きく、気液界面に広がって吸着・配向することがわかった。イオン半径が大きくイオンが非局在化した構造の FSA^- および NTf_2^- は、アンモニウム基との結合度が小さく、より解離した状態にあるために、四級アンモニウム基間の電荷の反発が大きくなることが考えられる。 C_8AdAX の吸着効率 pC_{20} は、対イオンが $Br^- < BF_4^- < OTf^- < PF_6^- < FSA^- < NTf_2^-$ の順に大きくなった。気液界面における C_8AdAX の吸着挙動は、対イオンの構造が大きく影響し、嵩高い構造の NTf_2^- のときに気液界面に広がって吸着するものの、最も効率よく配向することがわかった。

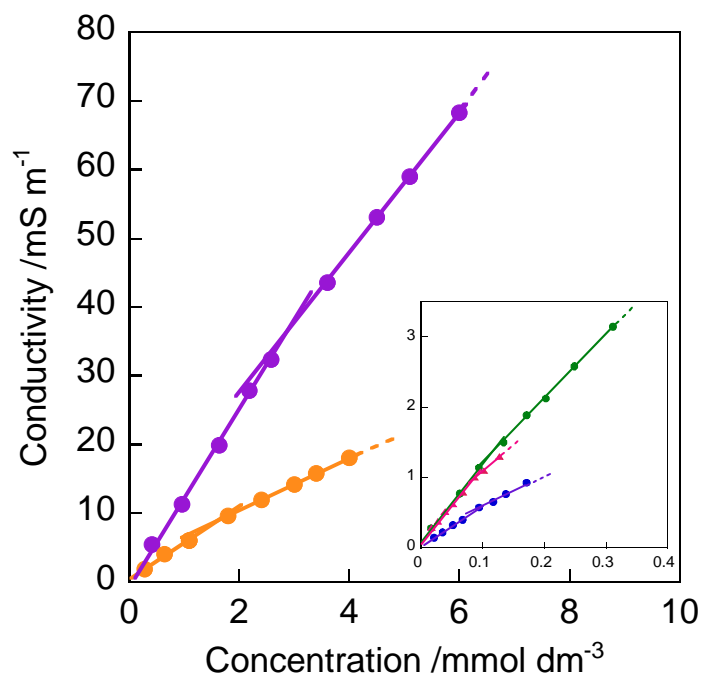


Figure 4.7 Variation in conductivity with amphiphilic compound concentration for $C_8AdA X$ at 25 °C: X = \bullet , BF_4^- ; \bullet , PF_6^- ; \bullet , OTf^- ; \bullet , FSA^- ; \bullet , NTf_2^- .

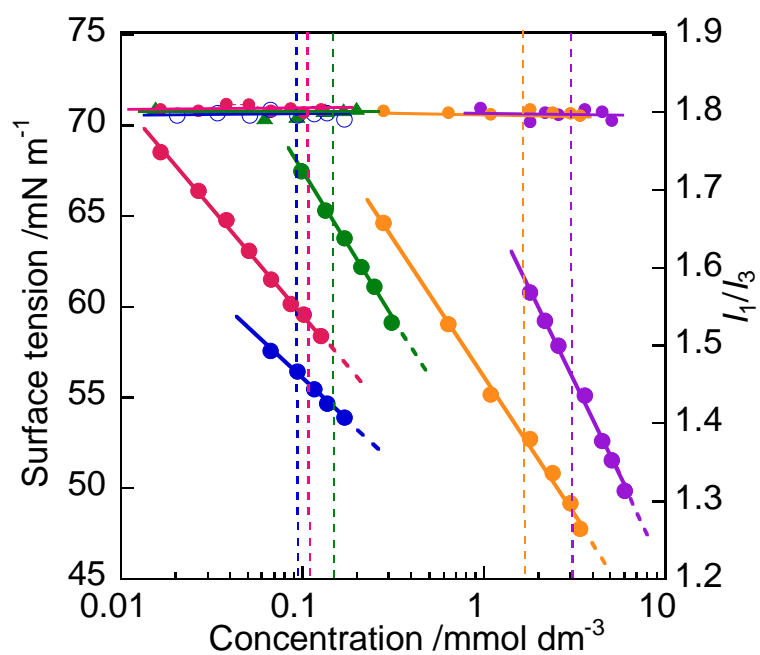


Figure 4.8 Variation in surface tension and pyrene fluorescence intensity ratio I_1/I_3 with $C_8AdA X$ concentration for $C_8AdA X$ at 25 °C: X = \bullet , BF_4^- ; \bullet , PF_6^- ; \bullet , OTf^- ; \bullet , FSA^- ; \bullet , NTf_2^- .

Table 4.5 Melting point (T_m), Krafft temperature (T_K), concentration for ion-pair formation (C_{IP}), CMC, α , surface excess concentration (Γ), occupied area per molecule (A), and adsorption efficiency (pC_{20}) values of amphiphilic compounds $C_8AdA X$ at 25 °C.

Compound	T_m /°C	T_K /°C	C_{IP} /mmol dm ⁻³	CMC /mmol dm ⁻³	α	$\Gamma \times 10^6$ /mol m ⁻²	A /nm ²	pC_{20}
$C_8AdA BF_4$	139.2	< 5 (0.20 wt%)	3.01	–	0.80	1.83	0.906	2.37
$C_8AdA PF_6$	162.3	< 5 (0.050 wt%)	0.108	–	0.83	1.45	1.15	3.10
$C_8AdA OTf$	151.3	< 5 (0.10 wt%)	1.67	–	0.63	1.32	1.25	2.75
$C_8AdA FSA$	76.3	< 5 (0.0050 wt%)	0.107	–	0.76	1.12	1.62	3.38
$C_8AdA NTf_2$	38.7	< 5 (0.0050 wt%)	0.0941	–	0.84	0.889	1.87	3.61
$C_8AdA Br$	211.0	< 5 (0.20 wt%)	–	27.1	0.30	1.76	0.943	1.78

C_{IP} , concentration of ion-pair formation.

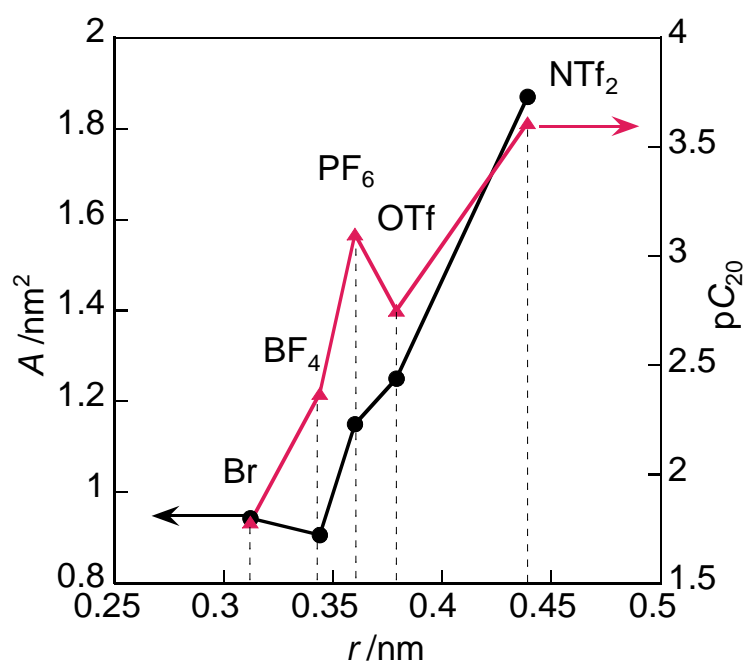


Figure 4.9 Relationship between A (●), pC_{20} (▲) and radius of counterion for C_8AdAX .

4. 5 結論

本章では、近年さまざまな応用に利用されているアダマンタンの構造を有する四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を分子設計・合成し、イオン液体としての物理化学的性質および水溶液中における界面化学的性質について調べた。アダマンタン構造を含む両親媒性イオン液体は、アダマンタンを含まない場合と比べて高い融点、低い電導度、高い粘度を示した。これらの結果は、アダマンタンの剛直性によるものと考えられる。対イオンに FSA^- および NTf_2^- をもつアダマンタン含有両親媒性イオン液体 C_nAdAX は、極性の高い DMSO やメタノールに加えてクロロホルムやベンゼンに対しても溶解性を示し、とくに酢酸エチルに対しては対イオンが BF_4^- , PF_6^- , OTf^- の場合と比べて高い溶解性を示した。さらに、 $\text{C}_8\text{AdA X}$ のベンゼンに対する溶解性は、いずれのアルキル鎖長においても C_nNTf_2 と比べて高く、アダマンタンを含む両親媒性イオン液体は幅広い極性の有機溶媒に対して優れた溶解性を示した。対イオン FSA^- および NTf_2^- の両親媒性イオン液体 C_8AdAX の気/液界面における分子占有面積は、対イオンが Br^- , BF_4^- , PF_6^- , OTf^- の両親媒性化合物と比べて大きく、対イオンの構造が気/液界面の吸着・配向状態に影響することが示された。また、両親媒性イオン液体 $\text{C}_8\text{AdANTf}_2$ は、他の対イオンを有する場合と比べて、気/液界面に広がって吸着するものの効率よく配向することがわかった。

本章では、新規に創製したアダマンタン構造を有する四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の物理化学的性質と水溶液物性に及ぼすアダマンタン構造、アルキル鎖長、対イオンの構造の影響について明らかとなった。アダマンタンは結晶性が高く剛直な分子であるが、両親媒性構造の四級アンモニウム塩系化合物に誘導し、嵩高い対イオンにイオン交換することで 30°C 付近まで融点を下げることができ、さらに特異な温度依存の粘度挙動を有することは、非常に価値がある。今後、新しい分子構造を有するイオン液体が開発され、それらのユニークな物性と構造との関係が明らかとなり、さまざまな産業分野で活躍することを期待したい。

4. 6 参考文献

1. Yoshimura, T.; Okada, M.; Matsuoka, K. Synthesis and solution properties of adamantane containing quaternary ammonium salt-type cationic surfactants: hydrocarbon-based, fluorocarbon-based and bola-type. *J. Oleo Sci.* **2016**, *65*, 843–852.
2. Matsuoka, K.; Omori, R.; Yada, S.; Yoshimura, T.; Iwase, H. Solubilization ability of *N,N*-dimethyl-*N*-alkyladamantylammonium bromide. *J. Mol. Liq.* **2018**, *260*, 131–137.
3. Dong, B.; Li, N.; Zheng, L.; Yu, L.; Inoue, T. Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution. *Langmuir* **2007**, *23*, 4178–4182.
4. Behera, K.; Pandey, S. Ionic liquid induced changes in the properties of aqueous zwitterionic surfactant solution. *Langmuir* **2008**, *24*, 6462–6469.
5. Jungnickel, C.; Łuczak, J.; Ranke, J.; Fernández, J. F.; Müller, A.; Thöming, J. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *316*, 278–284.
6. Santos, D. Micelle formation of protic ionic liquids in aqueous solution. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 1480–1487.
7. Keyes, R.; Scovazzo, P. Ammonium ionic liquid solubilities in water and micellar formation. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 7163–7172.
8. Preiss, U.; Jungnickel, C.; Thöming, J.; Krossing, I.; Łuczak, J.; Diedenhofen, M.; Klamt, A. Predicting the critical micelle concentrations of aqueous solutions of ionic liquids and other ionic surfactants. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8880–8885.
9. Tanaka, K.; Hiraoka, T.; Ishiguro, F.; Jeon, J. H.; Chujo, Y. Adamantane ionic liquids. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28107–28110.
10. Fort, R. C.; Schleyer, P. von R. Adamantane: consequences of the diamondoid structure. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 277–300.
11. Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *102*, 8858–8864.
12. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3447–3452.
13. Schleyer, P. von R.; Donaldson, M.M.; Nicholas, R.D.; Cupas, C. Adamantane. *Org. Synth.* **1962**, *42*, 8–10.

14. Frindi, M.; Michels, B.; Levy, H.; Zana, R. Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 4. Ultrasonic absorption studies of amphiphile exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions. *Langmuir* **1994**, *10*, 1140–1145.
15. Zana, R. Dimeric (gemini) surfactants : effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 203–220.
16. Łudzik, K.; Kustrzepa, K.; Piekarski, H. Thermodynamics of micelle formation of gemini surfactants hexylene-1,6-bis(dimethyloctylammonium bromide) and dodecylene-1,12-bis(dimethyloctylammonium bromide) by electric conductance measurements. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 4165–4172.

第5章

四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の表面吸着とバルク特性

5. 1 緒言

近年、イオン液体を媒体とした界面活性剤の表面吸着挙動やミセル形成に関する研究が報告されている¹⁻³⁾。X線小角散乱 (SAXS) や中性子小角散乱 (SANS) を用いたイオン液体中における界面活性剤の会合体特性に関する研究も行われている⁴⁻¹¹⁾。例えば、硝酸エチルアンモニウム (EAN) 中におけるEO系非イオン界面活性剤は水中よりも広い濃度領域で球状ミセルを形成することが報告されている⁵⁾。イオン液体EAN中における四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤は1 wt%で球状ミセルを形成し、濃度の増加とともに円筒状ミセルに転移するのに対し、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン(PO-EO)ブロック共重合体は、高濃度においてもコア-シェル球状の構造を維持し、界面活性剤の親水基の構造によって形成するミセルの形状が異なることが報告された⁶⁾。Patrascuらは、イミダゾリウム系イオン液体中におけるEO系非イオン界面活性剤の表面張力などの物性を調べ、空気/イオン液体界面への吸着およびバルクでのミセル形成に及ぼす対イオンの影響について報告した⁷⁾。EO系非イオン界面活性剤は、アミン塩のプロトン性イオン液体中において高濃度で液晶を形成し^{8,9)}、イミダゾリウム系イオン液体中においてベシクルを形成することが報告されている¹⁰⁾。これまでに媒体として用いられたイオン液体のほとんどは、EANや硝酸エチルアンモニウムなどのプロトン性、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムカチオンとテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオリン酸イオン (PF_6^-)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドイオン (NTf_2^-) から成るイミダゾリウム系であり、四級アンモニウム塩系イオン液体を媒体として用いた界面活性剤の挙動に関する報告は見当たらない。

本章では、対イオンにビス(フルオロスルホニル)アミドイオン (FSA^-) および NTf_2^- を有する四級アンモニウム塩系単鎖型両親媒性イオン液体 (C_4FSA , C_8FSA , C_4NTf_2 , Figure 5.1) と2本のアルキル鎖が非対称のジェミニ型両親媒性イオン液体 ($\text{C}_6\text{-}2\text{-C}_4\text{NTf}_2$, $\text{C}_{10}\text{-}2\text{-C}_4\text{FSA}$, Figure 5.1) を媒体に用い、EO鎖長に分布のない単一鎖長EO系非イオン界面活性剤 (C_xEO_y ; x , y はそれぞれアルキル鎖長, EO鎖長; C_{12}EO_6 , C_{12}EO_8 , C_{16}EO_6)、四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤 (C_{12}TAB)、スルホベタイン系両性界面活性剤 (C_{12}Sb) の表面吸着とバルク挙動について調べた。さらに、これらの物性に及ぼすイオン液体のアルキル鎖長・鎖数と対イオンの構造、界面活性剤のアルキル鎖長と親水基の構造の影響について検討した。

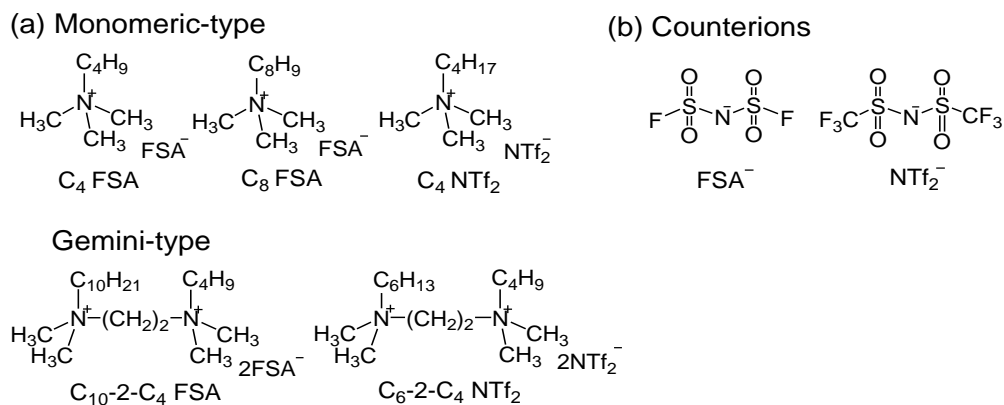


Figure 5.1 Chemical structures of (a) quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic monomeric and gemini ionic liquids, and (b) counterions.

5. 2 両親媒性イオン液体と界面活性剤の構造と測定

5. 2. 1 両親媒性イオン液体と界面活性剤の構造

ブチルトリメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド (C_4 FSA), オクチルトリメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド (C_8 FSA), ブチルトリメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (C_4 NTf₂) の単鎖型両親媒性イオン液体, *N,N*-ジメチル-*N*-[*N'*,*N'*-ジメチル-*N'*-(ブチルアンモニオ)エチル]デシルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド (C_{10} -2- C_4 FSA), *N,N*-ジメチル-*N*-[*N'*,*N'*-ジメチル-*N'*-(ブチルアンモニオ)エチル]ヘキシルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (C_6 -2- C_4 NTf₂) のジェミニ型両親媒性イオン液体は, 第2章で合成したもの¹²⁾を用いた。両親媒性イオン液体 C_4 FSA, C_8 FSA, C_4 NTf₂, C_6 -2- C_4 NTf₂, C_{10} -2- C_4 FSA の融点は, それぞれ 17.9, 7.2, 8, 41.9, 49.7 °C である¹²⁾。鎖長分布のない単鎖長ポリオキシエチレン (EO) 系非イオン界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルエーテル (C_{12} EO₆, C_{12} EO₈, C_{16} EO₆) は, 日光ケミカルズ株式会社 (東京, 日本) から提供していただいたものを使用した。四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤のドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (C_{12} TAB) は, トリメチルアミンと *n*-ドデシルブロミドの四級化により合成したものを用いた。スルホベタイン系両性界面活性剤の *N*-ドデシル-*N,N*-ジメチル-3-アンモニオ-1-プロパンスルホン酸 (C_{12} Sb) は, *N,N*-ジメチルドデシルアミンと 1, 3-プロパンスルトンの反応により合成したもの¹³⁾を用いた。

5. 2. 2 溶解性

(1) クラフト温度

単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤 ($C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$, $C_{16}EO_6$, $C_{12}TAB$, $C_{12}Sb$) の 1.0 wt% 溶液におけるクラフト温度 (T_K) は, 5 °C 以下で 24 時間静置した後, 目視観察により調べた。溶液が透明の場合は T_K を 5 °C 以下とし, 析出が見られた場合は, 溶液の温度を 5 °C から徐々に上昇させて溶解した温度を T_K とした。

(2) 相分離温度

単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体中における非イオン界面活性剤 ($C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$, $C_{16}EO_6$) の 1.0 wt% 溶液を 5 °C から 100 °C まで温度を徐々に上昇させ, 相分離が見られた温度を相分離温度とし, 相分離が見られない場合は相分離温度を 100 °C 以上とした。

5. 2. 3 表面張力による表面吸着挙動

単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤溶液の表面張力の測定は, Tracker tensiometer (Teclis, Lyon, France) を用いた Pendant drop 法により行った。単鎖型両親媒性イオン液体は 25 °C, ジェミニ型両親媒性イオン液体は 50 °C で測定を行い, 気相の密度を 0, 液相の密度を両親媒性イオン液体溶液の密度とした。

5. 2. 4 バルク特性

(1) X線小角散乱

単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤溶液の SAXS の測定は, SPring-8 (兵庫, 日本) のビームライン BL40B2 に設置された SAXS 装置を用いて行った。X 線波長は 0.7 Å, カメラ長は 2.0 m, 露光時間は 20 秒で行った。散乱ベクトル q は $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ (λ は波長, θ は散乱角度) の式で定義され, q 領域は 0.1~5 nm⁻¹ であった。検出器として Pilatus 2M を使用した。

(2) 粘度

単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤溶液の粘度の測定は, コーンプレート型回転粘度計 DV2T Viscometer (Brookfield, Middleborough, USA) を用いて行った。回転数を増加させながら粘度を測定し, セン断速度と粘度の関係よりゼロせん断粘度を求めた。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 両親媒性イオン液体中の界面活性剤のクラフト温度と相分離温度

四級アンモニウム塩系単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした非イオン、カチオン、両性界面活性剤の 1.0 wt% における T_k を Table 5.1 に示す。単鎖型両親媒性イオン液体中における界面活性剤の T_k は、 C_4 FSA 中の $C_{16}EO_6$ を除いていずれも 5°C 以下であった。ジェミニ型両親媒性イオン液体媒体で、 5°C 以下で 24 時間静置後固体の状態となり、温度を上昇させると両親媒性イオン液体の融点付近の温度で溶解し透明な溶液になった。ジェミニ型両親媒性イオン液体中における界面活性剤の T_k は、 $C_{12}Sb$ を除いて $47\sim 49^\circ\text{C}$ ($C_6\text{-}2\text{-}C_4\text{ NTf}_2$)、 $38\sim 40^\circ\text{C}$ ($C_{10}\text{-}2\text{-}C_4\text{ FSA}$) となり、単鎖型と比べて高くなった。これはジェミニ型両親媒性イオン液体の融点が高いためと考えられる。 C_4 FSA 中の $C_{16}EO_6$ の T_k は C_4 FSA の融点付近であるものの、それ以外の両親媒性イオン液体中での界面活性剤の T_k は、両親媒性イオン液体の融点よりも低く、界面活性剤を加えることで融点は低下した。これより $C_{16}EO_6$ は、両親媒性イオン液体のアルキル鎖長が 4 から 8 への増加あるいは対イオンを FSA から疎水性のより高い NTf_2^- に変えることにより溶解性が向上することがわかった。

一般に、EO 系非イオン界面活性剤は、水溶液中において、温度を上昇させるとある温度で溶液が 2 相に分離する現象が見られ、この温度は曇点に相当する。これは、低温では EO 系界面活性剤の EO 鎖のエーテル酸素と水分子と間の水素結合により水溶性を示し、温度が上昇すると水素結合が切れるために溶液が白濁・分離するためである。イミダゾリウム系イオン液体の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩 (bmimBF_4) 中における EO 系非イオン界面活性剤においても、EO 鎖のエーテル酸素とイミダゾリウム環のプロトンとの間に水素結合を形成することにより、曇点が見られることが報告されている¹⁶⁾。本研究での四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を媒体に用いた場合は、水やプロトン性イオン液体の場合と異なり、EO 系界面活性剤の EO 鎖は水素結合を形成できないため、ここでは曇点ではなく相分離温度として考える。単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体中における非イオン界面活性剤 ($C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$, $C_{16}EO_6$) の相分離温度は、いずれも 100°C 以上であった。イオン液体 bmimBF_4 中における $C_{12}EO_6$ および $C_{12}EO_8$ の曇点は、それぞれ 57 , 115°C であり¹⁶⁾、水溶液中における $C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$, $C_{16}EO_6$ の曇点はそれぞれ 52 , 79 , 32°C である¹⁷⁾。四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体中における相分離温度は、イミダゾリウム系のプロトン性イオン液体および水中における曇点と比べて高く、四級アンモニウム塩系イオン液体を用いることで高温においても優れた溶解性を示すことがわかった。これは、両親媒性イオン液体と非イオン界面活性剤のアルキル鎖間の相互作用により相溶性が向上することが考えられる。

単鎖型およびジミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の表面張力、粘度、SAXS の測定は、クラフト温度以上相分離温度以下の溶液が透明な領域の 25、50 °C でそれぞれ行った。

Table 5.1 Krafft temperature (T_K) of surfactants in amphiphilic ionic liquids at 1.0 wt%.

Solvent	$T_K / ^\circ\text{C}$				
	C_{12}EO_6	C_{12}EO_8	C_{16}EO_6	C_{12}TAB	C_{12}Sb
C_4FSA	<5	<5	18	<5	<5
C_8FSA	<5	<5	<5	<5	<5
C_4NTf_2	<5	<5	<5	<5	<5
$\text{C}_6\text{-2-C}_4\text{NTf}_2$	47	48	48	49	insoluble
$\text{C}_{10}\text{-2-C}_4\text{FSA}$	38	39	38	40	insoluble
water	–	–	–	<5	<5

5. 3. 2 両親媒性イオン液体と界面活性剤の表面吸着挙動

四級アンモニウム塩系単鎖型両親媒性イオン液体 (C_4FSA , C_8FSA , C_4NTf_2) およびジミニ型両親媒性イオン液体 ($\text{C}_6\text{-2-C}_4\text{NTf}_2$, $\text{C}_{10}\text{-2-C}_4\text{FSA}$) を媒体に用いた界面活性剤 (C_{12}EO_6 , C_{12}EO_8 , C_{16}EO_6 , C_{12}TAB , C_{12}Sb) の表面張力と濃度の関係を Figure 5.2 に示す。濃度 0 におけるプロットは、両親媒性イオン液体単独の表面張力を示す。興味深いことに、界面活性剤の表面張力曲線は媒体として用いた両親媒性イオン液体の種類によって大きく異なった。単鎖型両親媒性イオン液体 C_4FSA を媒体に用いた場合、非イオン界面活性剤 C_xEO_y の表面張力は濃度の増加とともに低下し、 C_{12}EO_6 と C_{12}EO_8 ではわずかに屈曲が認められた (Figure 5.2 (a))。これは、水溶液中と同様の挙動のように思われるが、後述するようにバルク中ではミセル形成は認められず、この屈曲は CMC ではないことが考えられる。 C_{12}EO_y の濃度が増加すると C_{12}EO_y 単独の表面張力 (C_{12}EO_6 : 35.2 mN m^{-1} , C_{12}EO_8 : 39.2 mN m^{-1}) に近くなった。これより、界面に吸着していた両親媒性イオン液体は C_{12}EO_y の添加によって C_{12}EO_y に置き換わることが考えられる。これは、界面活性剤のアルキル鎖長 (C_{12}) が両親媒性イオン液体の鎖長 (C_4) と比べて長いために、両親媒性イオン液体よりも界面活性剤のアルキル鎖が空気側に配向し、界面活性剤が界面に吸着しやすくなることが考えられる。一方、 C_{16}EO_6 は C_4FSA に溶解する濃度領域では表面張力に屈曲を示さないものの、 C_{12}EO_y と比べて優れた表面張力の低下を示した。これは、界面活性剤のアルキル鎖長が長くなることで、疎水性が増大して空気に接する界面に吸着しやすくなるものと考えられる。プロトン性イオン液体 bmimBF_4 中において C_{12}EO_6 および C_{12}EO_8 の表面張力曲線に明瞭な屈曲が認められ、バルク中ではミセルを形成することが報告されている¹⁶⁾。 bmimBF_4 中での C_{12}EO_6 と C_{12}EO_8 の CMC

はそれぞれ 75, 105 mmol dm⁻³であり, 水中 (0.0887, 0.102 mmol dm⁻³)¹⁸⁾ と比べてかなり高い。しかし, 四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を媒体に用いた場合, 非イオン界面活性剤は空気/イオン液体界面に吸着するものの CMC は認められなかった。プロトン性イオン液体および水中では, EO 系非イオン界面活性剤の EO 鎖はエーテル酸素と媒体との間に水素結合を形成することにより親媒的であるが, 四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体は水素結合を形成することができないために親媒基として働かず, ミセルのような会合体を形成しないことが考えられる。

長鎖の両親媒性イオン液体 C₈FSA を媒体に用いると, 非イオン界面活性剤 C_xEO_y の濃度が増加しても表面張力はほとんど低下しなかった (Figure 5.2 (b))。これは, 両親媒性イオン液体の表面張力 (37.5 mN m⁻¹) と非イオン界面活性剤の表面張力が近いためであり, 先述した C₄FSA 媒体の場合を考慮すると, C_xEO_y の濃度の増加により界面の C₈FSA が C_xEO_y に置き換わることが考えられる。あるいは, 両親媒性イオン液体の長いアルキル鎖 (C₈) によって C_xEO_y との相溶性が向上するために, C_xEO_y は空気/イオン液体界面に吸着しにくく, 界面が両親媒性イオン液体のままであることも考えられる。詳細については, 今後 X 線反射率によって調べる必要がある。一方, 対イオンを NTf₂⁻ に変えた両親媒性イオン液体 C₄NTf₂ を媒体に用いると, C₁₂EO₆ と C₁₂EO₈ の表面張力は界面活性剤の濃度の増加とともに増加するという特異な挙動を示した (Figure 5.2 (c))。低濃度では, 両親媒性イオン液体 C₄NTf₂ 単独の表面張力 (32.5 mN m⁻¹) に近く, C₁₂EO_y の濃度が増加すると C₁₂EO_y 単独の表面張力に近くなり, C₄FSA 中と同様に界面の両親媒性イオン液体が C₁₂EO_y に置き換わることが考えられる。C₁₆EO₆ は, C₄NTf₂ への溶解性が低いために溶解する濃度領域では一定の表面張力を示した。

単鎖型両親媒性イオン液体 C₄FSA, C₈FSA, C₄NTf₂ を媒体としたカチオン界面活性剤 C₁₂TAB, C₈FSA を媒体とした両性界面活性剤 C₁₂Sb の表面張力は, 界面活性剤の濃度が増加しても両親媒性イオン液体単独の表面張力とほとんど変わらず一定であった (Figure 5.2 (a-c))。他の系は界面活性剤の両親媒性イオン液体への溶解性が低いために, 測定することができなかった。これらの表面張力は, 先述した C₈FSA 中での C_xEO_y の表面張力の挙動と同じであり, 界面活性剤自身の表面張力が不明であるために正確なことは言えないが, 濃度の増加とともにイオン性界面活性剤の表面張力に近くなることが考えられる。以上の結果より, 界面が両親媒性イオン液体から界面活性剤の添加によって界面活性剤に置き換わるか, あるいは両親媒性イオン液体のままであることが考えられる。

ジェミニ型両親媒性イオン液体 C₆-2-C₄NTf₂ を媒体に用いた場合, C₁₂EO₆ の表面張力は濃度に依存せず一定であったのに対し (C₁₂EO₈ と C₁₆EO₆ は溶解性が低い。), C₁₀-2-C₄FSA を媒体に用いた場合, C₁₂EO₆ と C₁₂EO₈

の表面張力は低下した($C_{16}EO_6$ は溶解性が低い。)(Figure 5.2 (d))。すなわち、ジェミニ型両親媒性イオン液体の構造によって界面吸着に違いが見られた。 C_6 -2- C_4 NTf₂ 中における $C_{12}EO_6$ の表面張力は $50\sim 1000\text{ mmol dm}^{-3}$ の濃度において C_6 -2- C_4 NTf₂ 単独の表面張力に近く、 $C_{12}EO_6$ 単独の表面張力よりも約 4 mN m^{-1} 低くなった。 C_{10} -2- C_4 FSA 媒体の場合、 $C_{12}EO_6$ および $C_{12}EO_8$ の表面張力は濃度の増加とともに低下し、 $C_{12}EO_6$ では 1000 mmol dm^{-3} において $C_{12}EO_6$ 単独の表面張力よりも約 3 mN m^{-1} 低く、 $C_{12}EO_8$ では 250 mmol dm^{-3} において $C_{12}EO_8$ 単独よりも約 5 mN m^{-1} 低くなった。 C_{10} -2- C_4 FSA 媒体では、界面活性剤と両親媒性イオン液体の混合による相乗効果により単独系と比べて表面張力が低下するものと考えられる。 C_6 -2- C_4 NTf₂ 媒体では、 $C_{12}EO_6$ は界面に吸着せずにイオン液体のみが吸着している、あるいは C_{10} -2- C_4 FSA ほどではないが $C_{12}EO_6$ と両親媒性イオン液体の両方が弱い相互作用によって吸着していることが考えられる。 C_6 -2- C_4 NTf₂ はより疎水的な対イオン NTf₂⁻ を有するために、バルクよりも空気に接した界面に吸着・配向した方が安定であり、非イオン界面活性剤を添加しても界面の C_6 -2- C_4 NTf₂ は置き換わりにくいことが考えられる。また、 C_{10} -2- C_4 FSA のアルキル鎖長 (C_{10}) が C_6 -2- C_4 NTf₂ の鎖長 (C_4 , C_6) よりも長く、空気に接した界面に吸着しやすいために、 C_{10} -2- C_4 FSA を用いた場合に界面での界面活性剤との相乗効果が高く、一方、 C_6 -2- C_4 NTf₂ は C_{10} -2- C_4 FSA と比べて高い対イオンを有するために、界面活性剤の吸着が阻害され、 C_{10} -2- C_4 FSA の方が界面活性剤との相乗効果が高くなることが示唆される。

ジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした $C_{12}EO_6$ ($500\sim 1000\text{ mmol dm}^{-3}$) の表面張力 (C_6 -2- C_4 NTf₂ : 30 mN m^{-1} , C_{10} -2- C_4 FSA : $33\sim 34\text{ mN m}^{-1}$) は、単鎖型両親媒性イオン液体 (C_4 FSA, C_8 FSA : 37 mN m^{-1} , C_4 NTf₂ : $36\sim 37\text{ mN m}^{-1}$) を媒体に用いた場合よりも低くなった。媒体の両親媒性イオン液体が単鎖型からジェミニ型の構造になることで、界面活性剤と両親媒性イオン液体が界面に効率よく吸着し、優れた表面張力低下能を示すことがわかった。

四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の表面吸着挙動は、媒体の両親媒性イオン液体の構造によって大きく異なった。単鎖型両親媒性イオン液体媒体では、非イオン界面活性剤の濃度の増加とともに界面がイオン液体から非イオン界面活性剤に置き換わる、あるいは両親媒性イオン液体のままであることが示唆され、両親媒性イオン液体のアルキル鎖長と対イオンの構造および非イオン界面活性剤のアルキル鎖長と EO 鎖長が表面張力に大きく影響した。ジェミニ型両親媒性イオン液体 C_{10} -2- C_4 FSA 媒体では、界面活性剤との相乗効果によって優れた表面張力低下能が認められ、単鎖型両親媒性イオン液体と比べて界面に効率よく配向することが明らかとなった。一方、 C_6 -2- C_4 NTf₂ を媒体に用いると、非イオン界面活性

剤を添加しても広い濃度領域で低い表面張力を保持できることがわかった。

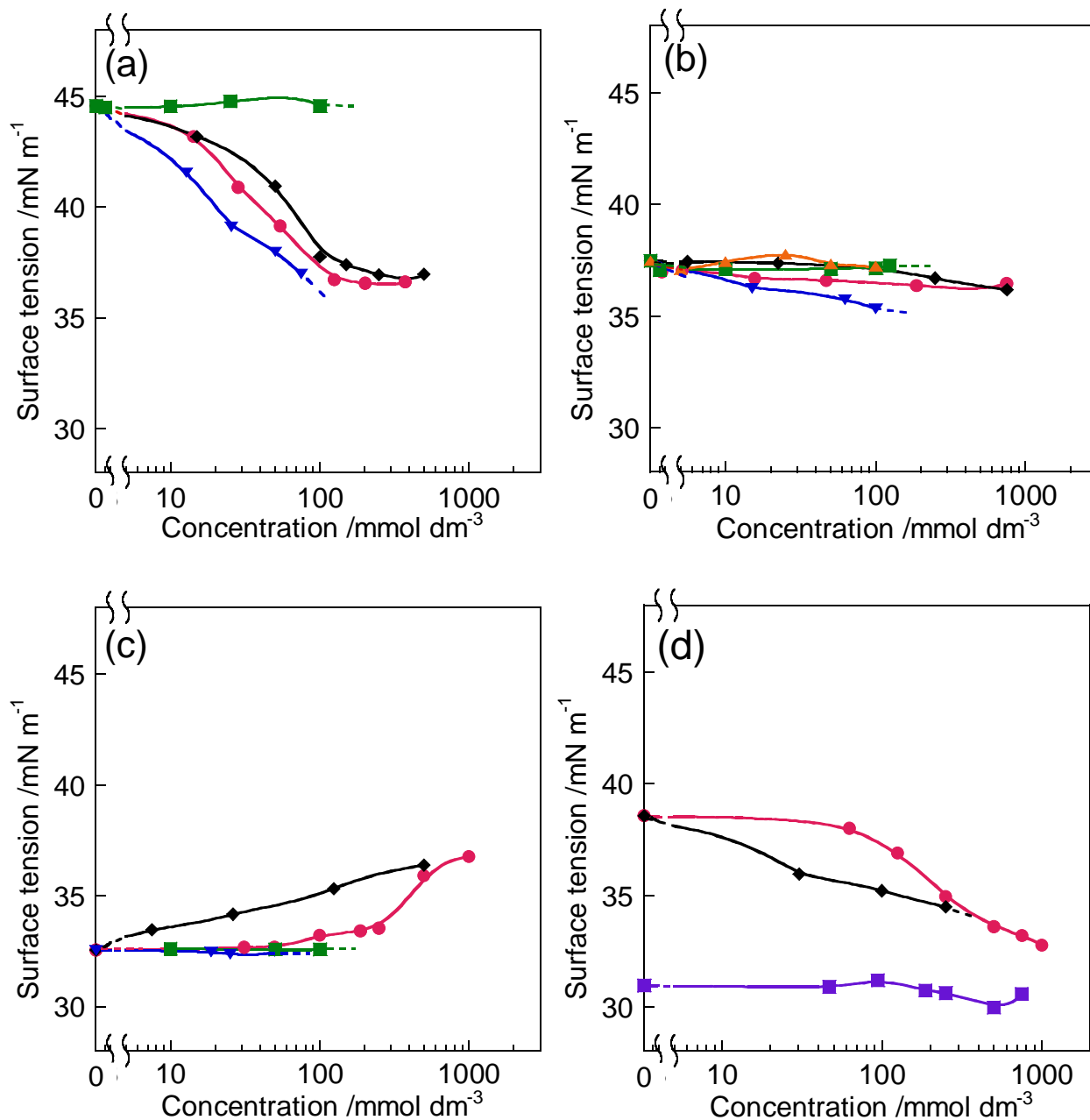


Figure 5.2 Variation in surface tension with surfactant concentration for surfactants in amphiphilic ionic liquids (a) C₄ FSA (25 °C), (b) C₈ FSA (25 °C), (c) C₄ NTf₂ (25 °C), and (d) C₆-2-C₄ NTf₂ and C₁₀-2-C₄ FSA (50 °C): ●, C₁₂EO₆; ◆, C₁₂EO₈; ▼, C₁₆EO₆; ■, C₁₂TAB; ▲, and C₁₂Sb for (a–c); ■, C₁₂EO₆ in C₆-2-C₄ NTf₂; ●, C₁₂EO₆ in C₁₀-2-C₄ FSA; and ◆, C₁₂EO₈ in C₁₀-2-C₄ FSA for (d).

5. 3. 3 両親媒性イオン液体と界面活性剤のバルク特性

単鎖型両親媒性イオン液体 C_4 FSAおよび C_8 FSAを媒体とした $C_{12}EO_6$ の $0\sim 1000\text{ mmol dm}^{-3}$ におけるSAXSプロファイルをFigure 5.3に示す。これらの散乱プロファイルは、両親媒性イオン液体のアルキル鎖長によってかなり異なった。 C_4 FSA中では、 $C_{12}EO_6$ の濃度が $0\sim 250\text{ mmol dm}^{-3}$ ではプロファイルは得られなかったが、 500 mmol dm^{-3} 以上の濃度で明瞭なプロファイルが得られ、 1000 mmol dm^{-3} においてブロードなピーク (q_{peak})が見られた (Figure 5.3 (a))。アルキル鎖を有するイミダゾリウム系イオン液体は、X線および中性子回折のプロファイルにおいて q が 3 nm^{-1} 付近にブロードなピークが見られ、ピーク位置がアルキル鎖長に依存することから、これはゆらぎのある層構造の形成に基づくことが報告されている^{17,18)}。このイオン液体の層構造は、分子動力学 (MD) シミュレーションによっても支持されている¹⁹⁾。これより、 C_4 FSAおよび C_8 FSAを媒体とした $C_{12}EO_6$ のSAXSプロファイルのピークは、層構造の形成に由来することが考えられる。 1000 mmol dm^{-3} における層構造の面間隔 d は、 $d=2\pi/q$ の関係を用いると 5.0 nm と見積もられる。 $C_{12}EO_6$ のアルキル鎖の長さは、Tanfordの式²⁰⁾より 1.7 nm と見積もることができ、EO鎖のEOユニットは 0.2 nm であることを考慮すると²¹⁾、 d は $C_{12}EO_6$ の分子サイズ (アルキル鎖長 1.7 nm 、EO鎖長 1.2 nm)の2倍よりも小さくなった。イオン液体 C_4 FSA単独の分子サイズは、アルキル鎖長を考慮すると $C_{12}EO_6$ 単独よりも小さくなることが考えられる。これより、 C_4 FSAと $C_{12}EO_6$ が形成する層は、 $C_{12}EO_6$ のアルキル鎖が互い違いに入り込んだ2分子膜のような構造であることが考えられる。 C_4 FSAは単独で層構造を形成しないために、 $C_{12}EO_6$ のアルキル鎖が互い違いに入り込んだ2分子膜の層構造の形成も考えられる。異なる対イオンの $C_4\text{NTf}_2$ を媒体に用いた $C_{12}EO_6$ のバルク挙動もまた C_4 FSAと同様であり (Figure 5.4 (a))、対イオンの違いによるバルク挙動の相違は認められなかった。

一方、アルキル鎖長の長い C_8 FSA媒体では、SAXSプロファイルは C_4 FSA媒体とは異なり $C_{12}EO_6$ の低濃度から層構造に基づくピークが見られ、ピークは $C_{12}EO_6$ の濃度の増加とともに低 q 側にシフトした (Figure 5.3 (b))。 C_8 FSA単独での層構造の面間隔 d は 2.0 nm ($q_{\text{peak}}=3.2\text{ nm}^{-1}$)であり、 C_8 FSAのアルキル鎖 (Tanfordの式より 1.2 nm)の2倍の長さ (2.4 nm)よりもわずかに小さくなった。これより、 C_8 FSAが形成する層は、アルキル鎖がわずかに互い違いに入り込んだ構造を形成していることが考えられる。 $C_{12}EO_6$ の濃度が増加すると d は大きくなり、 1000 mmol dm^{-3} で d は 2.8 nm ($q_{\text{peak}}=2.3\text{ nm}^{-1}$)となった。これより、層構造に $C_{12}EO_6$ が入り込んでいることが考えられる。 $C_{12}EO_6$ の分子サイズが C_8 FSAよりも大きいために、 $C_{12}EO_6$ の添加によって層の面間隔が増大することが示唆される。 C_8 FSAを媒体とした $C_{12}EO_6$ の $10\sim 1000\text{ mmol dm}^{-3}$ における層

構造の面間隔 d は, $C_{12}EO_6$ の分子サイズの 2 倍よりもかなり小さくなった。これより, C_8FSA と $C_{12}EO_6$ から成る層は, アルキル鎖が互い違いに入り込んだ構造を形成していることが考えられる。この C_8FSA 中での層構造の面間隔は, 前述した C_4FSA 媒体における挙動とは異なった。これは, C_8FSA のアルキル鎖が C_4FSA と比べて長く, $C_{12}EO_6$ と C_8FSA のアルキル鎖間の相互作用が強く働くために, アルキル鎖が密にパッキングした層構造を形成することが考えられる。

ジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした $C_{12}EO_6$ の SAXS プロファイルは, $C_6-2-C_4NTf_2$ の場合は C_4FSA および C_4NTf_2 , $C_{10}-2-C_4FSA$ の場合は C_8FSA と同様の挙動を示した (Figure 5.4 (b, c))。 $C_6-2-C_4NTf_2$ 媒体では $C_{12}EO_6$ の濃度が $1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ のときに $d = 3.6 \text{ nm}$ ($q_{\text{peak}} = 1.7 \text{ nm}^{-1}$), $C_{10}-2-C_4FSA$ 媒体では $C_{12}EO_6$ が $1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ のときに $d = 3.1 \text{ nm}$ ($q_{\text{peak}} = 2.0 \text{ nm}^{-1}$) であり, ジェミニ型両親媒性イオン液体と $C_{12}EO_6$ が形成する層の面間隔は, $C_{12}EO_6$ 単独の分子サイズの 2 倍よりも小さくなった。これより, ジェミニ型両親媒性イオン液体と $C_{12}EO_6$ から成る層は, アルキル鎖が互い違いに入り込んだ構造を形成していることが考えられる。 $C_{10}-2-C_4FSA$ と $C_{12}EO_6$ から成る層構造および $C_6-2-C_4NTf_2$ と $C_{12}EO_6$ から成る層構造は, 同じ $C_{12}EO_6$ を添加しているにもかかわらず, 面間隔に差が見られた。これは, ジェミニ型両親媒性イオン液体の 2 本のアルキル鎖のうち $C_{10}-2-C_4FSA$ では, 長い鎖のデシル鎖 (C_{10}) と $C_{12}EO_6$ のドデシル鎖 (C_{12}) が相互作用することによって層構造が密になるのに対し, $C_6-2-C_4NTf_2$ では, ブチル鎖 (C_4) およびヘキシル鎖 (C_6) の短いアルキル鎖と $C_{12}EO_6$ のドデシル鎖との相互作用が $C_{10}-2-C_4FSA$ の場合と比べて小さいために面間隔が広がるものと考えられる。また, $C_6-2-C_4NTf_2$ は, 単独で層構造を形成しないために, $C_{12}EO_6$ のアルキル鎖のみが互い違いに入り込んだ 2 分子膜の形成も考えられる。

両親媒性イオン液体 C_8FSA 中における $C_{12}EO_8$ および $C_{16}EO_6$ の SAXS プロファイルもまた $C_{12}EO_6$ と同様の挙動を示した (Figure 5.5)。プロファイルのピークから算出した層構造の面間隔 d を濃度に対してプロットしたものを Figure 5.6 に示す。 d は, 非イオン界面活性剤の濃度が増加するといずれも大きくなり, $C_{12}EO_6 < C_{12}EO_8 < C_{16}EO_6$ の順となった。 d は, 非イオン界面活性剤の高濃度においてドデシル鎖 (C_{12}) とヘキサデシル鎖 (C_{16}) の間で顕著な差が見られた。 $C_{12}EO_8$ の層構造の面間隔は $C_{12}EO_6$ と比べてやや大きくなり, アルキル鎖ほどではないが, EO 鎖長によっても面間隔に影響を受けることがわかった。これより, 層構造に非イオン界面活性剤が入り込んでいることは明らかであり, 界面活性剤の濃度が増加するとアルキル鎖および EO 鎖によって層構造が広がることがわかった。

単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした $C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$, $C_{16}EO_6$, $C_{12}TAB$, $C_{12}Sb$ のゼ

ロセン断粘度と濃度の関係を Figure 5.7 に示す。単鎖型両親媒性イオン液体を媒体とした $C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$, $C_{16}EO_6$, $C_{12}TAB$ および $C_{12}Sb$ の粘度は濃度に依存せずほぼ一定の値を示した (Figure 5.7 (a-c)) のに対し、ジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした $C_{12}EO_6$ と $C_{12}EO_8$ の粘度は濃度の増加とともに低下した (Figure 5.7 (d))。 C_6-2-C_4 NTf_2 媒体の $C_{12}EO_6$ の粘度は、 C_6-2-C_4 NTf_2 単独の 3600 mPa s から 80 mPa s (750 mmol dm^{-3}) まで減少し、 $C_{12}EO_6$ 単独の粘度 (38.9 mPa s) に近くなった。これより、高い粘度を有するジェミニ型両親媒性イオン液体に非イオン界面活性剤を添加することで、単鎖型両親媒性イオン液体の粘度と同程度まで下げられることがわかった。 $C_{10}-2-C_4$ FSA を媒体に用いた $C_{12}EO_6$ の粘度は、 C_6-2-C_4 NTf_2 媒体よりも高かった。これは、 $C_{10}-2-C_4$ FSA 媒体では $C_{10}-2-C_4$ FSA と $C_{12}EO_6$ のアルキル鎖間の相互作用が C_6-2-C_4 NTf_2 と $C_{12}EO_6$ の相互作用よりも大きいために、高濃度においても高い粘度を保持することが考えられる。これは、先述したように、 $C_{10}-2-C_4$ FSA を媒体とした $C_{12}EO_6$ の表面吸着における $C_{10}-2-C_4$ FSA と $C_{12}EO_6$ の相乗効果およびバルク中での層構造の密なパッキングと関連していることが示唆される。

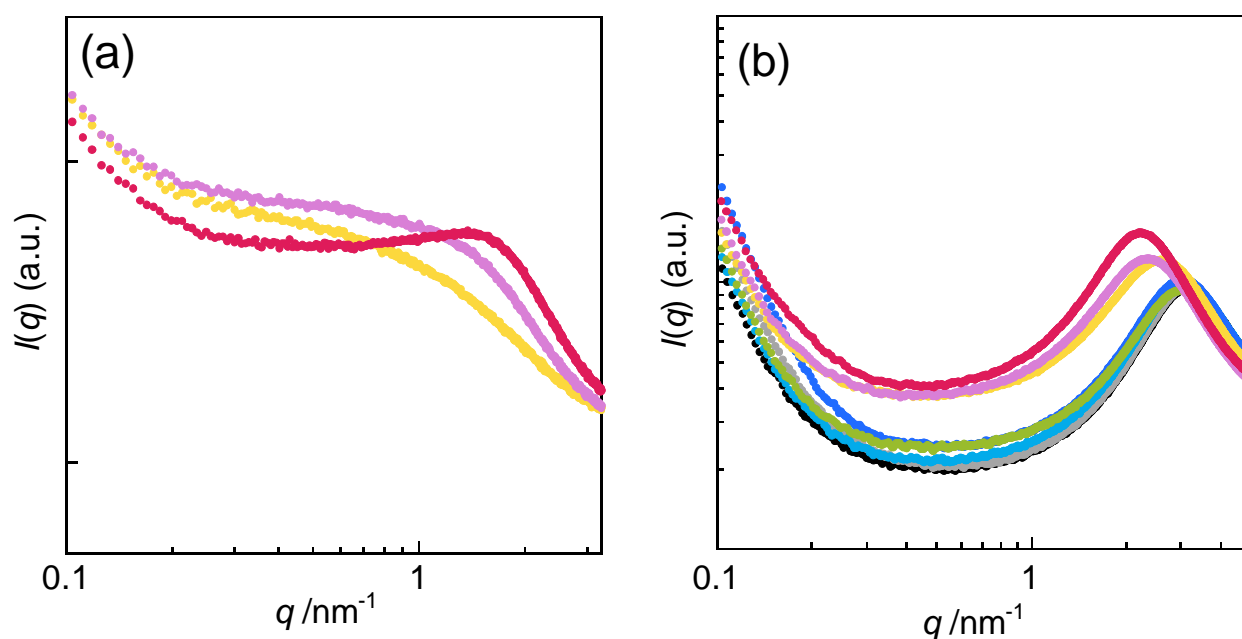


Figure 5.3 SAXS curves for EO-type nonionic surfactant $C_{12}EO_6$ in ionic liquids (a) C_4 FSA and (b) C_8 FSA: ●, 0 mmol dm^{-3} ; ●, 10 mmol dm^{-3} ; ●, 50 mmol dm^{-3} ; ●, 100 mmol dm^{-3} ; ●, 250 mmol dm^{-3} ; ●, 500 mmol dm^{-3} ; ●, 750 mmol dm^{-3} ; ●, $1000 \text{ mmol dm}^{-3}$.

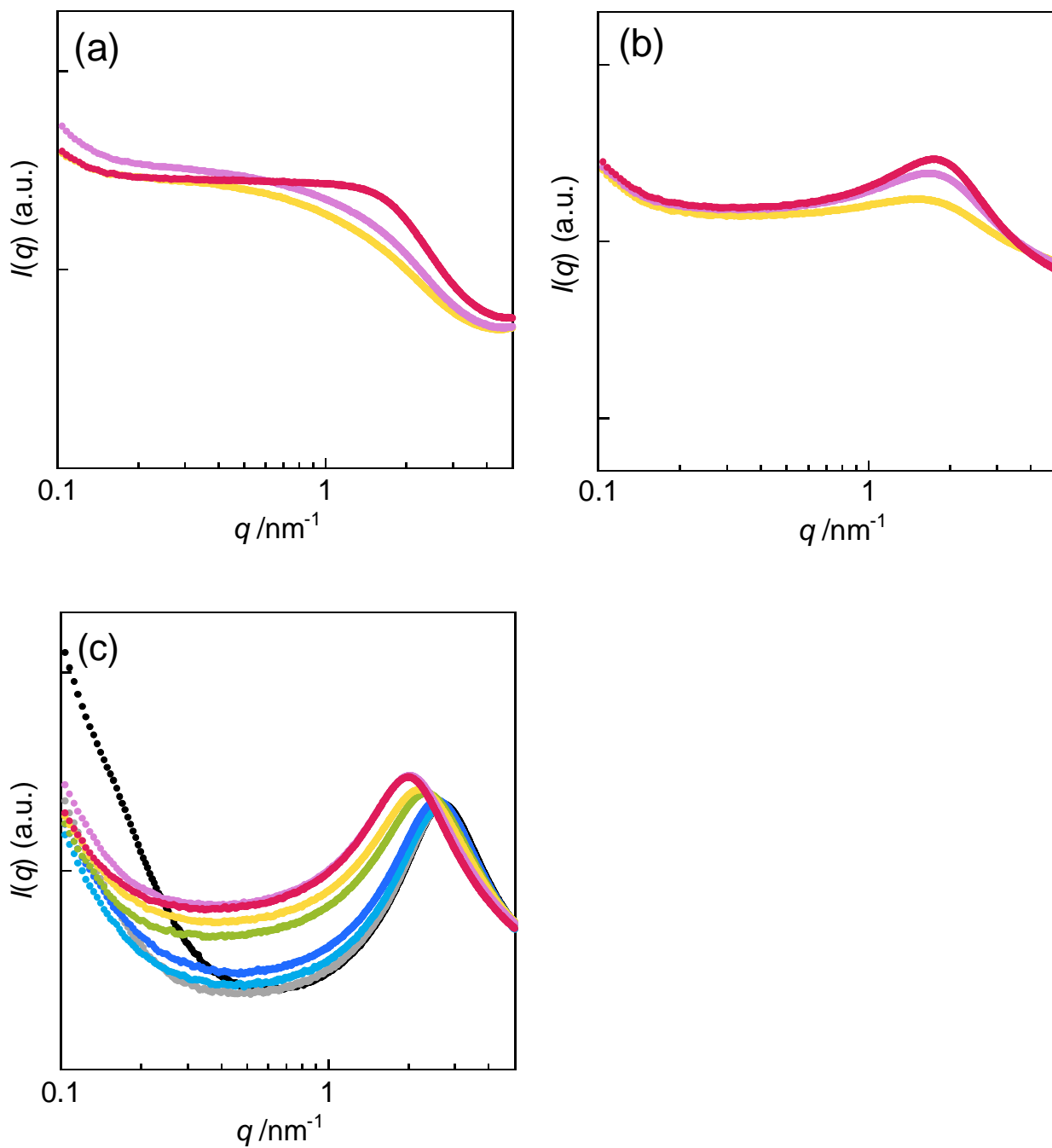


Figure 5.4 SAXS curves for nonionic surfactant $C_{12}EO_6$ in ionic liquids (a) $C_4 NTf_2$, (b) $C_6-2-C_4 NTf_2$, and (c) $C_{10}-2-C_4 NTf_2$. FSA: ●, 0 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 10 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 50 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 100 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 250 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 500 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 750 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 1000 $mmol\ dm^{-3}$.

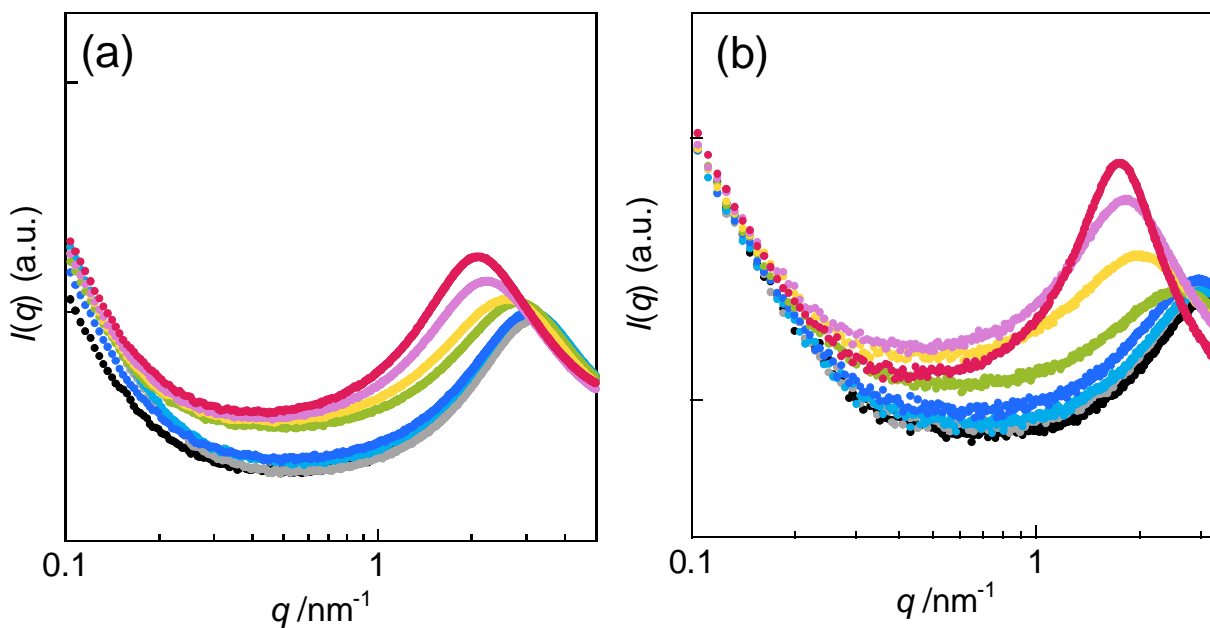


Figure 5.5 SAXS curves for nonionic surfactants (a) $C_{12}EO_8$ and (b) $C_{16}EO_6$ in ionic liquid C_8 FSA: ●, 0 mmol dm^{-3} ; ●, 10 mmol dm^{-3} ; ●, 50 mmol dm^{-3} ; ●, 100 mmol dm^{-3} ; ●, 250 mmol dm^{-3} ; ●, 500 mmol dm^{-3} ; ●, 750 mmol dm^{-3} ; ●, 1000 mmol dm^{-3} .

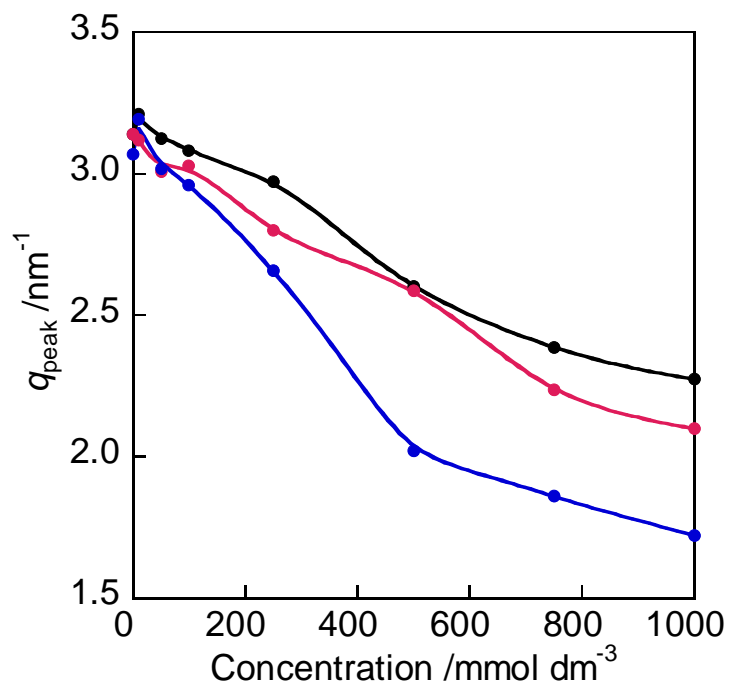


Figure 5.6 Variation in q_{peak} with C_xEO_y concentration in amphiphilic monomeric ionic liquid C_8 FSA: ●, $C_{12}EO_6$; ●, $C_{12}EO_8$; ●, $C_{16}EO_6$.

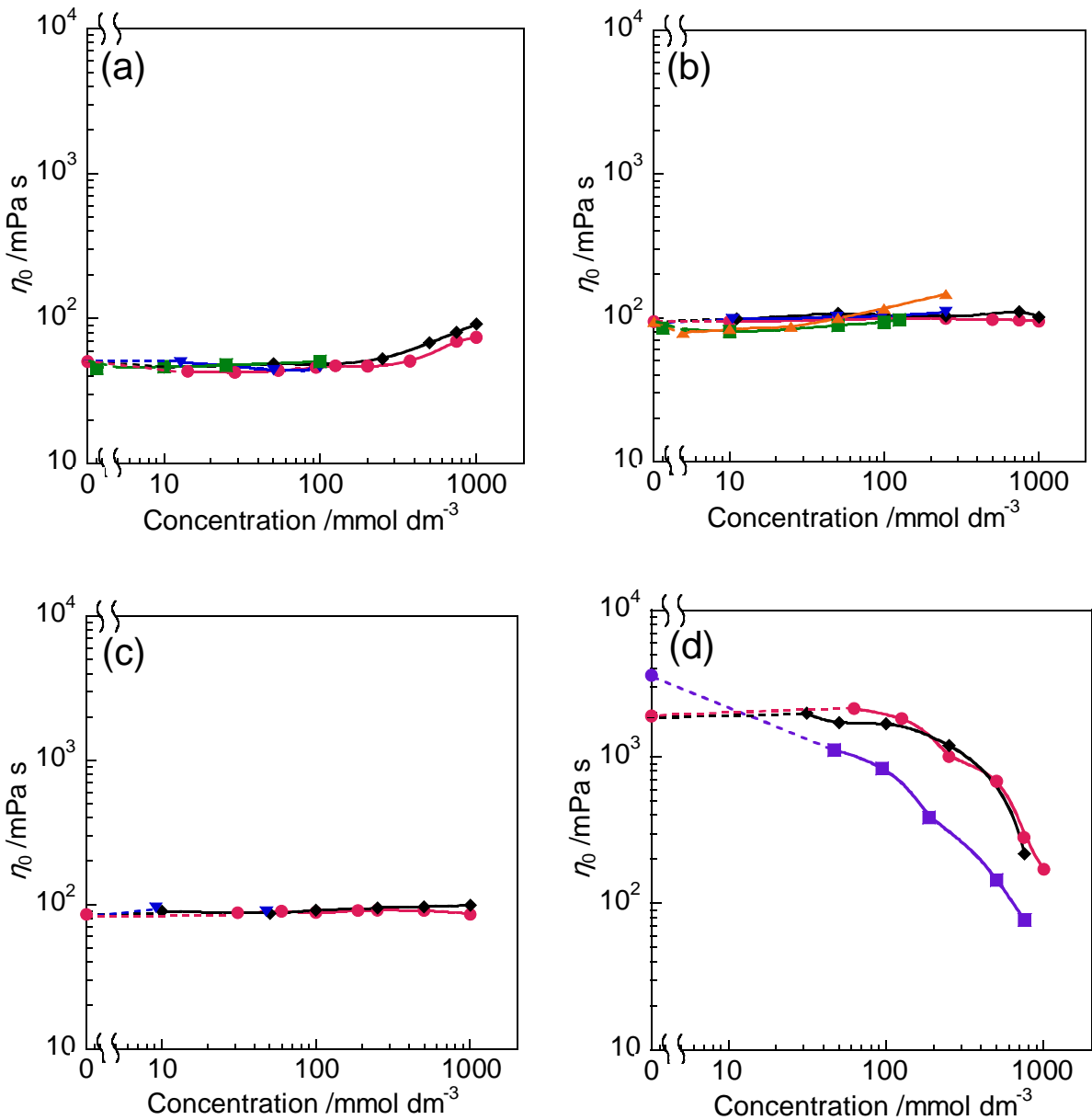


Figure 5.7 Variation in zero-shear viscosity (η_0) with surfactant concentration in amphiphilic ionic liquids (a) C_4 FSA (25 °C), (b) C_8 FSA (25 °C), (c) C_4 NTf₂ (25 °C), and (d) C_{10-2-C_4} FSA and C_{6-2-C_4} NTf₂ (50 °C): ●, $C_{12}EO_6$; ◆, $C_{12}EO_8$; ▼, $C_{16}EO_6$; ■, $C_{12}TAB$; ▲, $C_{12}Sb$ for (a-c); ●, $C_{12}EO_6$ in C_{10-2-C_4} FSA; ◆, $C_{12}EO_8$ in C_{10-2-C_4} FSA; ■, $C_{12}EO_6$ in C_{6-2-C_4} NTf₂ for (d).

5. 4 結論

本章では、四級アンモニウム塩系単鎖型両親媒性イオン液体 C_4 FSA, C_8 FSA, C_4 NTf₂ およびジエミニ型両親媒性イオン液体 C_6-2-C_4 NTf₂, C_{10-2-C_4} FSA を媒体に用いて、EO 鎖に鎖長分布のない単一鎖長 EO 系非イオン界面活性剤 $C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$, $C_{16}EO_6$, 四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤 $C_{12}TAB$, スルホベタイン

系両親性界面活性剤 $C_{12}Sb$ の界面吸着およびバルク特性について調べた。

四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を媒体とした非イオン界面活性剤は、先行のイミダゾリウム系イオン液体や水中と比べて、高温でも優れた溶解性が認められた。四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の表面吸着挙動は、イオン液体のアルキル鎖長・鎖数、対イオンの構造、界面活性剤のアルキル鎖長と親水基の構造によって異なった。イミダゾリウム系やアミン塩などのプロトン性イオン液体媒体では、界面活性剤を添加すると表面張力曲線に CMC に相当する明瞭な屈曲を示し、バルク中でミセルなどの会合体を形成するのに対し、四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体媒体では CMC を示さず、長鎖長のイオン液体を用いたときにバルク中で両親媒性イオン液体と界面活性剤の両方から成る層構造を形成することがわかった。これは、四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体は、水素結合が可能なプロトン性イオン液体とは異なり、水素結合を形成できないためと考えられる。界面では、両親媒性イオン液体から C_xEO_y の濃度の増加とともに C_xEO_y に置き換わることが示された。ジェミニ型両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合系の表面張力は、両親媒性イオン液体と界面活性剤の相乗効果によって単鎖型両親媒性イオン液体と比べて優れた表面張力低下能を示し、界面に効率よく吸着・配向することが明らかとなった。

バルクにおいて、長鎖長のジェミニ型両親媒性イオン液体と界面活性剤から成る層構造は、短鎖長の場合と比べて面間隔が小さく、アルキル鎖が互い違いに入り込んだ 2 分子膜のような構造であることが考えられる。これは、短鎖長のジェミニ型両親媒性イオン液体と比べて、両親媒性イオン液体と界面活性剤のアルキル鎖間の相互作用が強く働くために、アルキル鎖が密にパッキングするものと考えられる。一般に、四級アンモニウム系両親媒性イオン液体の粘度はイミダゾリウム系よりも高いことが知られており、アルキル鎖の導入やジェミニ型構造によって粘度はさらに高くなるが、ジェミニ型両親媒性イオン液体に EO 系非イオン界面活性剤を添加することで、粘度を大幅に低下させることができた。四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体が形成する層構造と分子構造の関係については、本章のジェミニ型構造とは異なる両親媒性イオン液体も含めて今後詳しく議論する予定である。

本章では、四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の表面吸着およびバルク特性に及ぼすイオン液体と界面活性剤の構造の影響について明らかとなった。ジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体に用いることで、単鎖型両親媒性イオン液体と比べて優れた界面活性が認められたことは非常に価値がある。今後、目的に応じた分子設計・合成により高性能かつ高機能な両親媒性イオン液体が開発され、さまざまな産業分野での活躍を期待したい。

5. 5 参考文献

1. Fletcher, K. A.; Pandey, S. Surfactant aggregation within room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Langmuir* **2004**, *20*, 33–36.
2. Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Drummond, C. J. Many protic ionic liquids mediate hydrocarbon-solvent interactions and promote amphiphile self-assembly. *Langmuir* **2007**, *23*, 402–404.
3. Inoue, T. Micelle formation of polyoxyethylene-type nonionic surfactants in bmimBF₄ studied by ¹H NMR and dynamic light-scattering. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 240–246.
4. Anderson, J. L.; Pino, V.; Hagberg, E. C.; Sheares, V. V.; Armstrong, D. W. Surfactant solvation effects and micelle formation in ionic liquids. *Chem. Commun.* **2003**, 2444–2445.
5. Araos, M. U.; Warr, G. G. Self-assembly of nonionic surfactants into lyotropic liquid crystals in ethylammonium nitrate, a room-temperature ionic liquid. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14275–14277.
6. Z. Chen, T. L. Greaves, R. A. Caruso, C. J. Drummond, Amphiphile micelle structures in the protic ionic liquid ethylammonium nitrate and water. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 179–191.
7. Patrascu, C.; Gauffre, F.; Nallet, F.; Bordes, R.; Oberdisse, J.; De Lauth-Viguerie, N.; Mingotaud, C. Micelles in ionic liquids: Aggregation behavior of alkyl poly(ethyleneglycol)-ethers in 1-butyl-3-methyl-imidazolium type ionic liquids. *ChemPhysChem.* **2006**, *7*, 99–101.
8. Araos, M. U.; Warr, G. G. Structure of nonionic surfactant micelles in the ionic liquid ethylammonium nitrate. *Langmuir* **2008**, *24*, 9354–9360.
9. Dong, R.; Hao, J. Complex fluids of poly(oxyethylene) monoalkyl ether nonionic surfactants. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4978–5022.
10. Sakai, H.; Saitoh, T.; Endo, T.; Tsuchiya, K.; Sakai, K.; Abe, M. Phytosterol ethoxylates in room-temperature ionic liquids: excellent interfacial properties and gel formation. *Langmuir* **2009**, *25*, 2601–2603.
11. Hao, J.; Zemb, T. Self-assembled structures and chemical reactions in room-temperature ionic liquids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12*, 129–137.
12. Kawai, R.; Yada, S.; T. Yoshimura. Characterization and solution properties of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic gemini ionic liquids. *ACS Omega* **2019**, *4*, 14242–14250.
13. Yoshimura, T.; Ichinokawa, T.; Kaji, M.; Esumi, K. Synthesis and surface-active properties of sulfobetaine-type

- zwitterionic gemini surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *273*, 208–212.
14. T. Inoue, T. Misono, Cloud point phenomena for POE-type nonionic surfactants in a model room temperature ionic liquid. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *326*, 483–489.
 15. Rosen, M. J.; Kunjappu, J.T. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4rd ed. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.
 16. Yada, S.; Suzuki, T.; Hashimoto, S.; Yoshimura, T. Adsorption and aggregation properties of homogeneous polyoxypropylene-Polyoxyethylene alkyl ether type nonionic surfactants. *Langmuir* **2017**, *33*, 3794–3801.
 17. Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Cola, E. D. Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641–4644.
 18. Kofu, M.; Nagao, M.; Ueki, T.; Kitazawa, Y.; Nakamura, Y.; Sawamura, S.; Watanabe, M.; Yamamuro, O. Heterogeneous slow dynamics of imidazolium-based ionic liquids studied by neutron spin echo. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2773–2781.
 19. Bruce, D. W.; Cabry, C. P.; Lopes, J. N. C.; Costen, M. L.; D'Andrea, L.; Grillo, I.; Marshall, B. C.; McKendrick, K. G.; Minton, T. K.; Purcell, S. M.; Rogers, S.; Slattery, J. M.; Shimizu, K.; Smoll, E.; Tesa-Serrate, M. A. Nanosegregation and structuring in the bulk and at the surface of ionic-liquid mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 6002–6020.

第6章

四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体のバルクでの層構造

6. 1 緒言

近年、X線小角散乱 (SAXS) や中性子小角散乱 (SANS), X線回折 (XRD) などの手法を用いたイオン液体のナノ構造に関する研究が報告されている。1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムカチオンと単原子およびフッ素系無機アニオンから成るイミダゾリウム系イオン液体 ($C_n\text{mimX}$, Xは対イオンで $X = \text{Cl}^-, \text{PF}_6^-$) は、アルキル鎖長が10以上のときに液晶相を有することが知られている^{1,2)}。Bradleyらは、長鎖アルキル鎖をもつイミダゾリウム系イオン液体 [$C_n\text{mim}$] ($n = 12 \sim 18$) の熱挙動を調べ、結晶と液晶のX線回折の小角領域にピークが現れることを見出した¹⁾。LopesとPaduaらは分子動力学 (MD) シミュレーション^{3,4)}、TrioloらはSAXS⁵⁾を用いて、イオン液体は不均一構造であることを報告した。Kofuらは、イミダゾリウム系イオン液体の構造を中性子回折や中性子スピンエコー法を用いて調べ、得られたピークがアルキル鎖長に依存することから、層のような構造であることを報告した⁶⁾。すなわち、中性子回折より得られる $q = 2 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$ のピークはアルキル鎖長に依存することから、このピークは層構造の面間隔に相当することが示された。アルキル鎖長が6以上のイミダゾリウム系イオン液体は、XRDより3つのピークが観測された。これは分子内および分子間の相関に由来し、MDシミュレーションを用いた解析より、低 q 側から層の面間隔、極性ネットワーク内のカチオン-カチオン間あるいはアニオン-アニオン間の距離、カチオンとアニオン間の距離に対応することが報告されている⁷⁾。X線および中性子散乱を用いたイミダゾリウム系や四級アンモニウム塩系の単鎖型イオン液体の構造に関する研究は報告されているが、ナノ構造に及ぼすイオン液体の分子構造の影響について明らかではない。

本章では、アルキル鎖を有する四級アンモニウム塩系の単鎖型両親媒性イオン液体 ($C_n\text{X}$; n はアルキル鎖長で $n = 4, 6, 8, 10, 12$, Xは対イオンで $X = \text{FSA}, \text{NTf}_2$, Figure 6.1 (a)), 同種および異種のアルキル鎖を有するジェミニ型両親媒性イオン液体 ($C_m\text{-}2\text{-}C_n\text{X}$; m, n はアルキル鎖長で $m = 6, 8, 10, n = 2, 4, 6, 8, 10, m \geq n$, Figure 6.1 (b)), スペーサー構造の異なるジェミニ型両親媒性イオン液体 ($2C_n(\text{Spacer})\text{NTf}_2$; n はアルキル鎖長で $n = 4, 6, 8, 10, 12$, $\text{Spacer} = 2\text{-O-}2, 2\text{-O-}2\text{-O-}2, 2\text{-N-}2, 2/2\text{-N-}2, 2C_{12-s}\text{NTf}_2$; s はスペーサー長で $s = 3, 5, 6$, Figure 6.1 (b)), 星状および直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体 (星状; $3C_n\text{tris-}s\text{-QNTf}_2$, $n = 8, 10, 12, s = 2, 3$, 直鎖状; $3C_n\text{lin-}3\text{-QNTf}_2$, $n = 8, 10, 12$, Figure (c)), アダマンタン含有両親媒性イ

オン液体 ($C_nAdANTf_2$, $n = 6, 8, 10, 12$, Ad はアダマンタン構造, A はアンモニウム基を表す, Figure 6.1 (d)) のバルク中での層構造を, SAXS, X 線広角散乱 (WAXS), XRD, 低温透過型電子顕微鏡の測定により調べた。また, これらの両親媒性イオン液体を媒体として, ポリオキシエチレン (EO) 鎖長に分布のない単一鎖長 EO 系非イオン界面活性剤 (C_xEO_y ; x と y はそれぞれアルキル鎖長, EO 鎖長で, C_8EO_6 , $C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$, $C_{16}EO_6$), 四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤 ($C_{12}TAB$), スルホベタイン系両性界面活性剤 ($C_{12}Sb$) を添加したときの層構造の変化について調べ, 層構造に及ぼす両親媒性イオン液体のアルキル鎖長・鎖数, 対イオンの構造, スペーサー構造, 界面活性剤のアルキル鎖長と親水基構造の影響について検討した。さらに, これらの両親媒性イオン液体と界面活性剤が形成する層構造に及ぼす温度の影響について調べた。

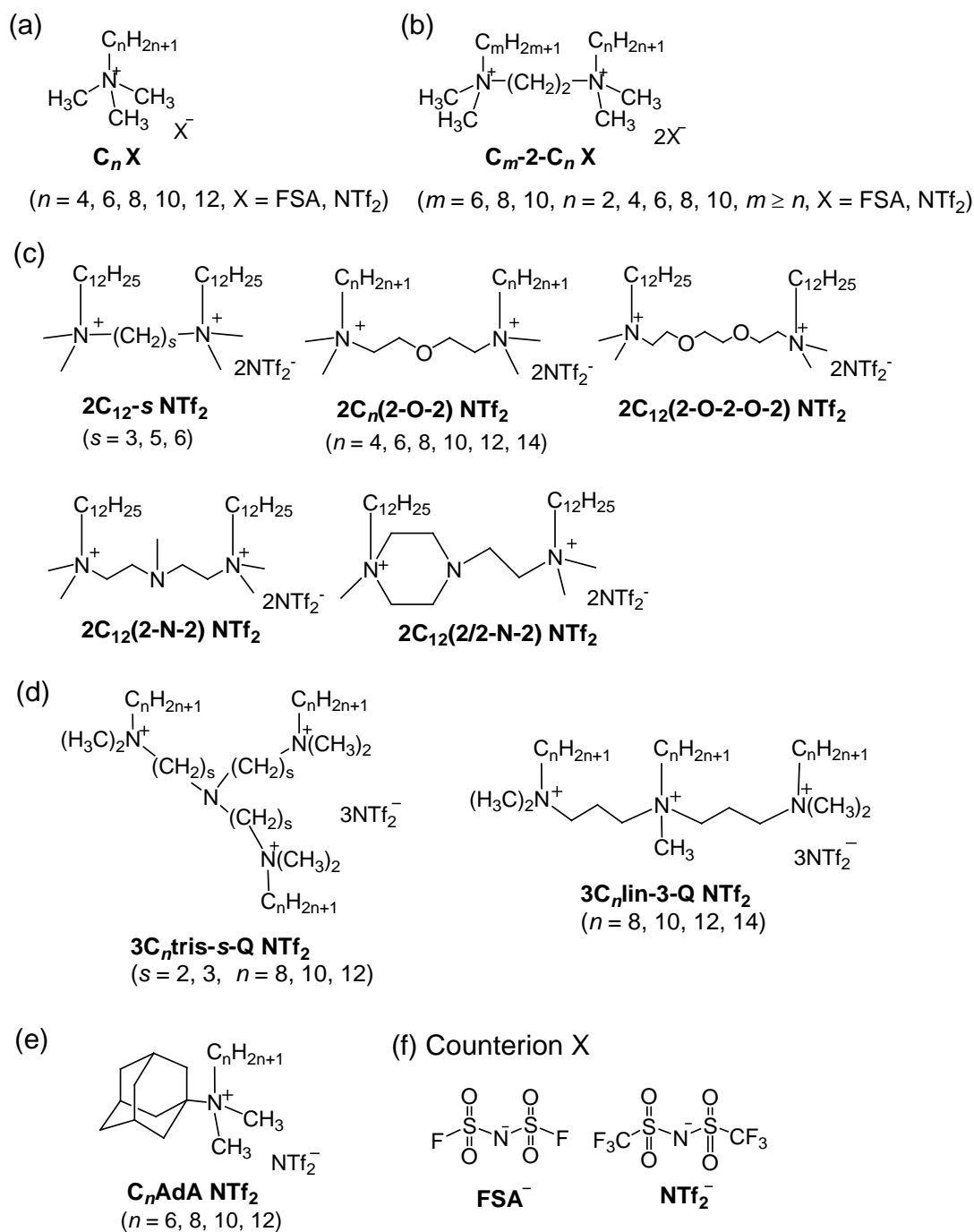


Figure 6.1 Chemical structures of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic ionic liquids: (a) monomeric-type C_n X, (b) gemini-type C_m-2-C_n X, (c) gemini-type 2C_n(Spacer) NTf₂, (d) trimeric-type 3C_n, tris-s-Q NTf₂ and 3C_n, lin-3-Q NTf₂, (e) adamantane-containing-type C_n, AdA NTf₂, and (f) counterions.

6. 2 両親媒性イオン液体および界面活性剤の構造と測定

6. 2. 1 両親媒性イオン液体と界面活性剤の構造

アルキルトリメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド (C_n FSA, $n = 4, 6, 8, 10, 12$) とアルキルブチルトリメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンズルホニル)アミド (C_n NTf₂, $n = 4, 6, 8, 10$) の単鎖型両親媒性イオン液体, N, N -ジメチル- N -[N', N' -ジメチル- N' -(アルキルアンモニオ)エチル]アルキルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド (C_m -2- C_n FSA) と N, N -ジメチル- N -[N', N' -ジメチル- N' -(アルキルアンモニオ)エチル]アルキルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド (C_m -2- C_n NTf₂) のジェミニ型両親媒性イオン液体は, 第2章で合成したもの⁸⁾を用いた。トリス(N -アルキル- N, N -ジメチル-2-アンモニオエチル)アミンビス(トリフルオロメタンズルホニル)アミド (3 C_n tris-2-QNTf₂), トリス(N -アルキル- N, N -ジメチル-3-アンモニオプロピル)アミンビス(トリフルオロメタンズルホニル)アミド (3 C_n tris-3-QNTf₂) の星状トリメリック型両親媒性イオン液体とメチルアルキルビス[3-(ジメチルアルキルアンモニオ)プロピル]アンモニウムビス(トリフルオロメタンズルホニル)アミド (3 C_n lin-3-QNTf₂) の直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体は, 第3章で合成したものを⁹⁾を用いた。 N, N -ジメチル- N -アルキルアダマンチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンズルホニル)アミドのアダマンタン含有両親媒性イオン液体 (C_n AdANTf₂, $n = 6, 8$) は, 第4章で合成したもの¹⁰⁾を用いた。ポリオキシエチレン (EO) 鎖長に分布のないEO系非イオン界面活性剤 (C_8 EO₆, C_{12} EO₆, C_{12} EO₈, C_{16} EO₆) は, 日光ケミカルズ株式会社 (東京, 日本) から提供していただいたものを使用した。ドデシルトリメチルアンモニウムブロミドの四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤 (C_{12} TAB) は, トリメチルアミンと n -ドデシルブロミドの四級化により合成したものを¹¹⁾を用いた。 N -ドデシル- N, N -ジメチル-3-アンモニオ-1-プロパンスルホン酸のスルホベタイン系両性界面活性剤 (C_{12} Sb) は, 1, 3-プロパンスルトンと N, N -ジメチルドデシルアミンの反応により合成したものを¹¹⁾を用いた。

6. 2. 2 バルク中での層構造

(1) X線小角および広角散乱

両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の SAXS および WAXS の測定は, SPring-8 (兵庫) のビームライン BL40B2 に設置された SAXS 装置を用いて行った。X線波長は 0.7 \AA , SAXS のカメラ長は 2.0 m , WAXS のカメラ長は 0.423 m , 露光時間は 20 秒 で行った。散乱ベクトル q は $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ (λ は波長, θ は散乱角

度) の式で定義され, q 領域は, SAXS では $0.1 \sim 5 \text{ nm}^{-1}$, WAXS では $1 \sim 35 \text{ nm}^{-1}$ であった。検出器として Pilatus 2M を使用した。

(2) X線回折

両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の XRD の測定は, Cu K α 線源 (波長 0.15418 nm) の X 線回折装置 PANalytical X'Pert PRO MPD (Almelo, Netherlands) を用いて, 露光時間 20 分で行った。

(3) 低温透過型電子顕微鏡

両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の低温透過型電子顕微鏡 (cryo-TEM) 観察は, JEOL JEM-2100F(G5) (東京, 日本) を用いて行った。試料溶液を銅製グリッド状に滴下し, 過剰量のサンプルをろ紙で吸い取り薄膜化した。そのグリッドを直ちに液体エタン中で急速凍結し, 低温に保った状態 ($< -170 \text{ }^\circ\text{C}$) で加速電圧 200 kV で観察した。

6. 3 結果と考察

6. 3. 1 非対称ジェミニ型両親媒性イオン液体

(1) 非対称ジェミニ型両親媒性イオン液体単独の層構造

一方のアルキル鎖長を 8 に固定した四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体 $\text{C}_8\text{-2-C}_n \text{NTf}_2$ の WAXS プロファイル (q は散乱ベクトル, $I(q)$ は散乱強度) を Figure 6.2 に示す。いずれのアルキル鎖長においても 3 つのピークが見られ, 層構造の形成が認められた。これらのピーク位置を低 q 領域から q_1 , q_2 , q_3 とすると, q_1 はアルキル鎖長によって異なるのに対し, q_2 と q_3 はほぼ同じであった。これより, ジェミニ型両親媒性イオン液体のアルキル鎖の非対称度は, 層の面間隔 (d_1) に影響し, 隣接したカチオン-カチオン間の距離または層構造のカチオン間の距離 (d_2) およびカチオン-アニオン間の距離 (d_3) には影響しないことがわかった。ジェミニ型両親媒性イオン液体 $\text{C}_6\text{-2-C}_n \text{NTf}_2$, $\text{C}_{10}\text{-2-C}_n \text{NTf}_2$, $\text{C}_{10}\text{-2-C}_n \text{FSA}$ についても同様の層構造の傾向が認められた (Figure 6.3)。ジェミニ型両親媒性イオン液体 $\text{C}_m\text{-2-C}_n \text{X}$ の d_1 と 2 本のアルキル鎖の非対称度 n/m の関係を Figure 6.4 に示す。 $d = 2\pi/q$ の関係式を用いると, $\text{C}_8\text{-2-C}_n \text{NTf}_2$ の層構造の面間隔 d_1 はアルキル鎖の非対称度 n/m が 0.5 のときに極小となった。 m が 6 と 10 の場合も同様の傾向が見られ, n/m が 0.6~0.7 で極小となった。対称構造 ($n/m = 1$) の $\text{C}_8\text{-2-C}_8 \text{NTf}_2$ の面間隔 d_1 は 1.8 nm であり, Tanford の式¹²⁾より算出したオクチル鎖の長さ (1.7 nm) の 2 層分よりも小さく, アルキル鎖は互い違いに入り込んだ 2 分子膜のような

層構造であることが示唆される。非対称構造では、鎖長の差により生じた空間にアルキル鎖が入り込み、面間隔が減少するものと考えられる。 n/m が小さい、なわち分子内のアルキル鎖にエチル鎖を含む場合、非対称であるにもかかわらず d_1 は大きくなった。これは、アルキル鎖が短いためにアルキル鎖間の相互作用が弱いことが考えられる。 $C_{10}\text{-}2\text{-}C_n\text{NTf}_2$ の d_1 (1.9~2.3 nm) は、 $C_{10}\text{-}2\text{-}C_n\text{FSA}$ (2.3~2.6 nm) よりも小さく (Figure 6.4), $C_{10}\text{-}2\text{-}C_n\text{NTf}_2$ の d_2 (0.72~0.73 nm) は $C_{10}\text{-}2\text{-}C_n\text{FSA}$ (0.70 nm) よりも大きくなった。対イオンの半径 (FSA^- : 0.327 nm, NTf_2^- : 0.353 nm)¹⁴⁾ を考えると、これらのジェミニ型両親媒性イオン液体の d_2 は、対イオンの半径に依存することが示唆される。対イオンは層構造間に位置していることが考えられ、対イオンの半径が増大すると d_2 が増加したことから、 d_2 は隣接したカチオン-カチオン間の距離ではなく層構造のカチオン間の距離に相当することが明らかとなった。さらに、対イオンの半径が大きいと近接したカチオン分子間の距離も大きくなり、アルキル鎖がより入り込んだ構造をとりやすいために、層の面間隔 d_1 が減少するものと考えられる。非対称ジェミニ型両親媒性イオン液体の層構造の d_1 は、 $C_{10}\text{-}2\text{-}C_4\text{FSA}$ では 2.3 nm (60 °C) であり、 $C_{10}\text{FSA}$ の面間隔 (2.3 nm, 50 °C) と同じであった。

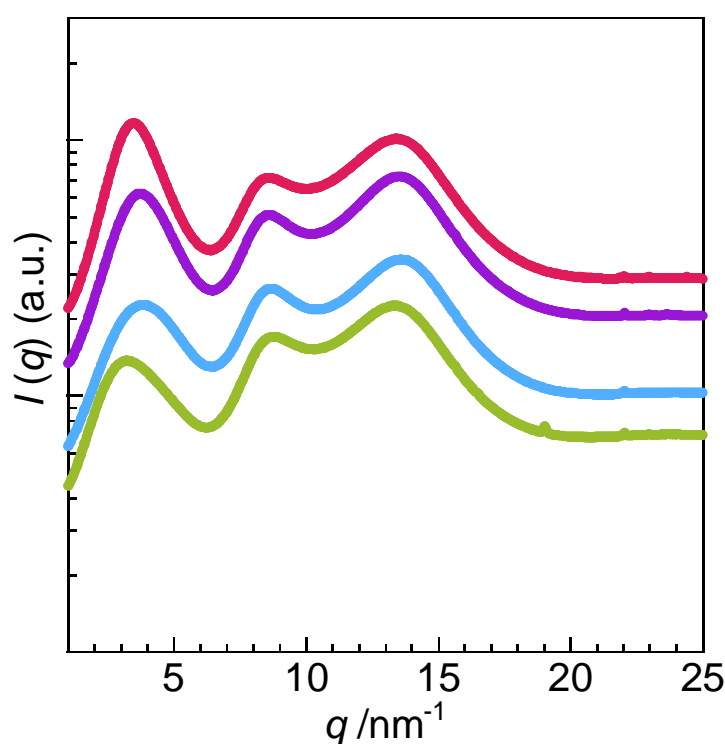


Figure 6.2 WAXS curves for $C_8\text{-}2\text{-}C_n\text{NTf}_2$ at 60 °C (90 °C for $n=8$): ●, $n=2$; ●, $n=4$; ●, $n=6$; ●, $n=8$.

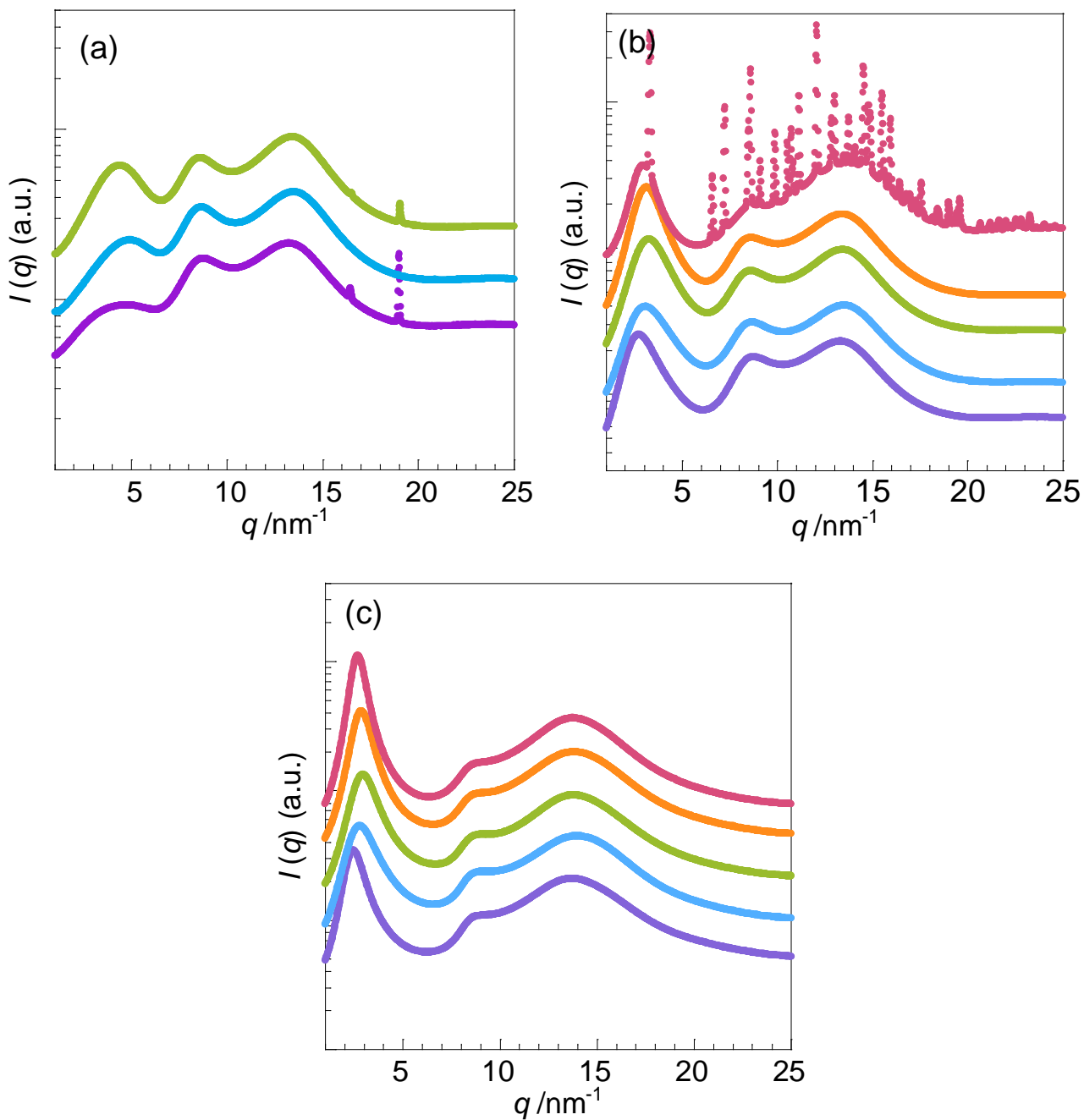


Figure 6.3 WAXS curves for (a) C_6 -2- C_n NTf₂ (90 °C), (b) C_{10} -2- C_n NTf₂ (60 °C for $n = 2, 4, 6, 8$ and 90 °C for $n = 10$), (c) C_{10} -2- C_n FSA (60 °C for $n = 4, 6, 8$ and 90 °C for $n = 2, 10$): ●, $n = 2$; ●, $n = 4$; ●, $n = 6$; ●, $n = 8$; ●, $n = 10$.

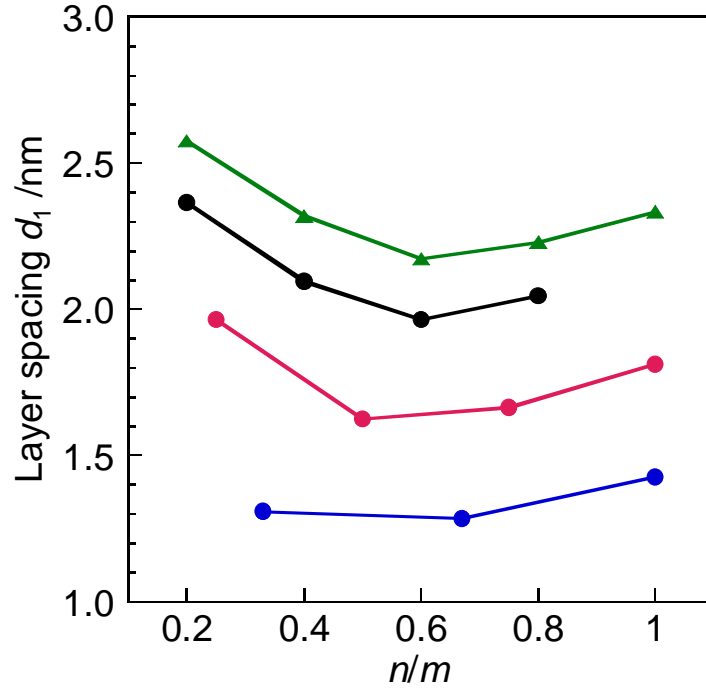


Figure 6.4 Relationship between layer spacing d_1 and degree of dissymmetry of two alkyl chains, n/m , for $C_m-2-C_n X$: ●, $C_6-2-C_n NTf_2$ (90 °C); ●, $C_8-2-C_n NTf_2$ (60 °C for $n = 2, 4, 6$ and 90 °C for $n = 8$); ●, $C_{10}-2-C_n NTf_2$ (60 °C for $n = 2, 4, 6, 8$ and 90 °C for $n = 10$); ▲, $C_{10}-2-C_n FSA$ (60 °C for $n = 4, 6, 8$ and 90 °C for $n = 2, 10$).

(2) 非対称ジェミニ型両親媒性イオン液体と界面活性剤から成る層構造

非対称構造のジェミニ型両親媒性イオン液体 $C_6-2-C_4 NTf_2$ および $C_{10}-2-C_4 FSA$ を媒体とした EO 系非イオン界面活性剤 $C_{12}EO_6$ の WAXS プロファイルを図 6.5 に示す。いずれの濃度においても 3 つのピークが認められ、層構造の形成が示唆された。 $C_6-2-C_4 NTf_2$ 媒体では、 $C_{12}EO_6$ の濃度が 100 mmol dm^{-3} で $q = 5 \text{ nm}^{-1}$ 付近のピークが 250 mmol dm^{-3} 以上で $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に大きくシフトし、高 q 領域の 2 つのピーク (q_2, q_3) と比べて散乱強度が著しく大きくなった。これより、低濃度では $C_6-2-C_4 NTf_2$ 単独で層構造を形成し、 250 mmol dm^{-3} 以上の高濃度になると面間隔が大きくなることが考えられる。さらに、 $C_{12}EO_6$ は $C_6-2-C_4 NTf_2$ (C_6) よりも長いアルキル鎖 (C_{12}) を有するため、高濃度では層構造に $C_{12}EO_6$ が入り込むことで面間隔が大きく増加し、散乱強度 $I(q)$ が増大することから、アルキル鎖が密になり秩序性が高くなることが考えられる。一方、 $C_{10}-2-C_4 FSA$ 媒体では両親媒性イオン液体単独で層構造を形成し、これに $C_{12}EO_6$ を添加すると濃度の増加とともに q_1 が低 q 領域にシフトしたことから、層の面間隔 d_1 が大きくなることがわかった。これは 5 章で述べた SAXS の結果とも一致する。さらに、 $C_6-2-C_4 NTf_2$ および $C_{10}-2-C_4 FSA$ を媒体とした $C_{12}EO_6$ の q_2 (9 nm^{-1} 付近) のピークは、 $C_{12}EO_6$ の濃度の増加とともに散乱強度が減少してブロードになった。これより、非イオ

ン界面活性剤の濃度の増加とともに両親媒性イオン液体の親水基部分の秩序性が低下することがわかった。これは、両親媒性イオン液体のアンモニウム基と比べてEO鎖は長く、折れ曲がって層を形成するためと考えられる。

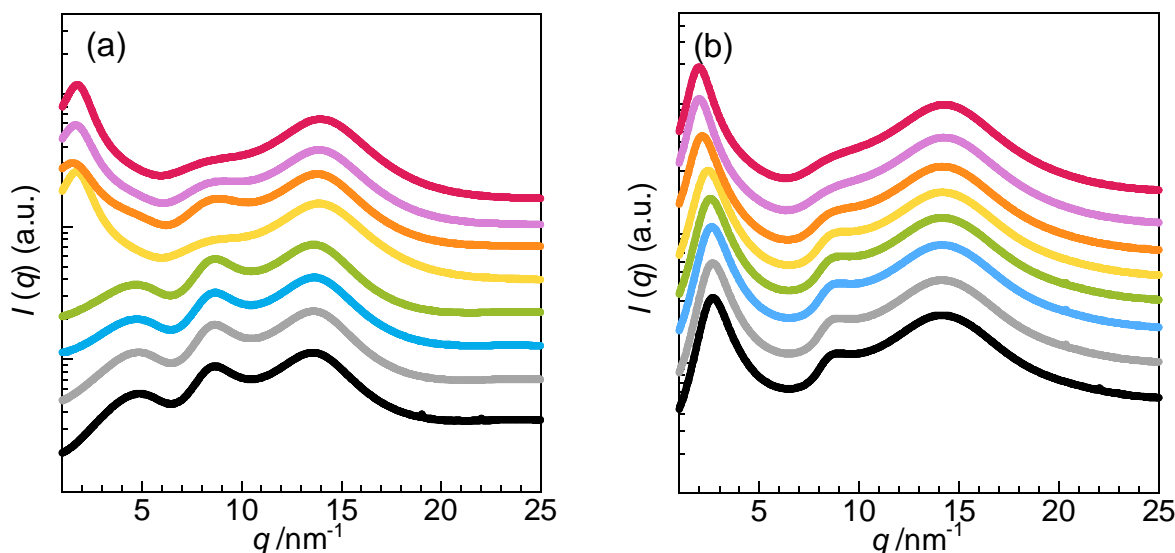


Figure 6.5 WAXS curves for $C_{12}EO_6$ in (a) C_6-2-C_4 NTF₂ and (b) $C_{10}-2-C_4$ FSA at 50 °C: ●, 0 mmol dm⁻³; ●, 10 mmol dm⁻³; ●, 50 mmol dm⁻³; ●, 100 mmol dm⁻³; ●, 250 mmol dm⁻³; ●, 500 mmol dm⁻³; ●, 750 mmol dm⁻³; ●, 1000 mmol dm⁻³.

6. 3. 2 異なるスペーサー構造を有する両親媒性イオン液体

種々のスペーサー構造を有するジェミニ型両親媒性イオン液体 $2C_{12}(\text{Spacer})$ NTF₂ の WAXS プロファイルを図 6.6 に示す。WAXS プロファイルより 3 つのピークが見られ、これらの両親媒性イオン液体はいずれも層構造を形成することがわかった。 $2C_{12}(\text{Spacer})$ NTF₂ の cryo-TEM 画像を図 6.7 に示す。 $2C_{12}(2-O-2)$ NTF₂ は層構造を形成し、面間隔は 3~5 nm であった。 $2C_{12}(\text{Spacer})$ NTF₂ の WAXS プロファイルにおける 3 つのピークより算出した距離 d を Table 1 に示す。 $2C_{12}(\text{Spacer})$ NTF₂ が形成する層構造の面間隔 d_1 は、スペーサー構造によってわずかに異なるのに対し、層構造間の距離 d_2 と対イオンとの距離 d_3 はスペーサー構造に依存しないことがわかった。層の面間隔 d_1 は、スペーサー構造が $(CH_2)_5 = (2-O-2-O-2) < (2-N-2) = (2/2-N-2) \simeq (2-O-2)$ の順に増大した。ペンチル鎖の中央のメチレンが窒素原子または酸素原子に置換されると、剛直な構造になるために面間隔 d_1 が増加することが考えられる。 $2C_{12-s}$ NTF₂ の d_1 は、スペーサー長が 3 から 6 に増加すると増大した。これは、スペーサーが長くなるとスペーサーが湾曲してアルキル鎖側を向くことでアルキル鎖が互

い違いに入り込みにくくなることが考えられる。一方、 $2C_{12}(2-O-2-O-2) NTF_2$ の d_1 は、ペンチル鎖よりも長いスペーサーであるにもかかわらず $2C_{12}-5 NTF_2$ と同じであった。これは、 $2C_{12}(2-O-2-O-2) NTF_2$ のスペーサーがペンタン鎖よりも長いにもかかわらず、親水的なオキシエチレン鎖を 2 つ含むことで疎水的なアルキル鎖との親和性が低くなり、アルキル鎖同士が互い違いに入り込みやすくなるものと考えられる。

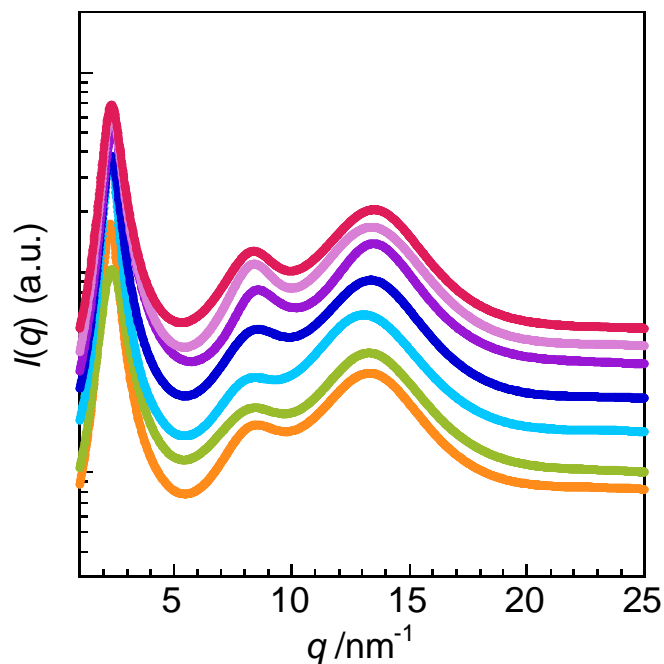


Figure 6.6 WAXS curves for $2C_{12}(\text{Spacer}) NTF_2$ at 25 °C (30 °C for $2C_{12}(2-N-2) NTF_2$): ●, (2-O-2); ●, (2-O-2-O-2); ●, (2-N-2); ●, (2/2-N-2); ●, $(CH_2)_3$; ●, $(CH_2)_5$.

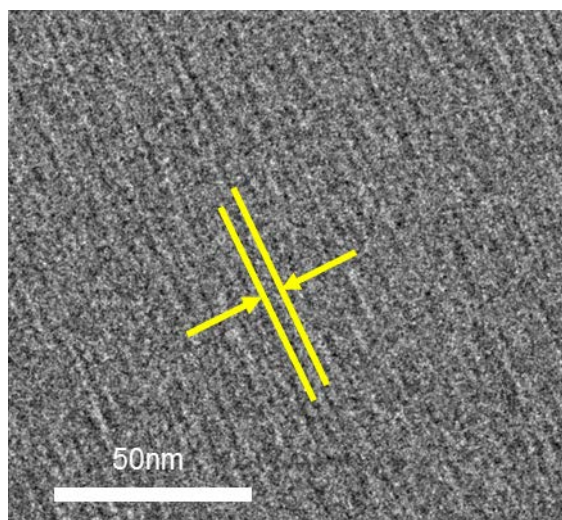


Figure 6.7 Cryo-TEM image for $2C_{12}(2-O-2) NTF_2$.

Table 6.1 Values of d_1 , d_2 , and d_3 obtained from WAXS for amphiphilic gemini ionic liquids $2C_{12}(\text{Spacer})\text{NTf}_2$.

Spacer	d_1 /nm	d_2 /nm	d_3 /nm
(2-O-2)	2.74	0.74	0.47
(2-O-2-O-2)	2.65	0.74	0.47
(2-N-2)	2.72	0.73	0.47
(2/2-N-2)	2.72	0.74	0.48
$(\text{CH}_2)_3$	2.59	0.73	0.47
$(\text{CH}_2)_5$	2.65	0.75	0.47
$(\text{CH}_2)_6$	2.67	0.75	0.46

6. 3. 3 トリメリック型両親媒性イオン液体

(1) トリメリック型両親媒性イオン液体単独の層構造

星状および直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体 $3C_8\text{tris-}s\text{-Q NTf}_2$, $3C_8\text{lin-3-Q NTf}_2$ の WAXS プロファイルを示す。単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体と同様に、層構造に由来するピークが見られ、ピーク q_1 すなわち層の面間隔 d_1 はスペーサー構造によって異なった。星状 $3C_8\text{tris-3-Q NTf}_2$ の q_1 は直鎖状 $3C_8\text{lin-3-Q NTf}_2$ よりも低く、 $3C_8\text{tris-3-Q NTf}_2$ の層の面間隔 d_1 は $3C_8\text{lin-3-Q NTf}_2$ と比べて大きいことがわかった。これより、星状構造の両親媒性イオン液体では、スペーサーの柔軟性によりアルキル鎖のパッキングが緩いのに対し、直鎖構造の両親媒性イオン液体では、スペーサーが剛直であるためアルキル鎖が秩序高く密にパッキングすることが考えられる。星状トリメリック型両親媒性イオン液体のスペーサー長が2から3に増加すると、 d_1 はわずかに増加した。これは、ジェミニ型両親媒性イオン液体と同様の挙動であり、スペーサー長が増加するとスペーサーが湾曲してアルキル鎖側を向くことでアルキル鎖が互い違いに入り込みにくくなることが考えられる。

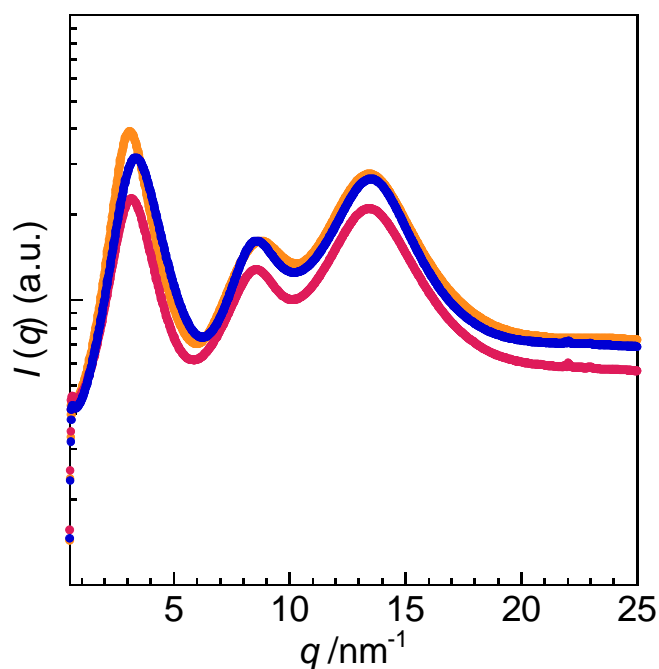


Figure 6.8 WAXS curves for amphiphilic trimeric ionic liquids at 25 °C: ●, 3C₈tris-2-Q NTf₂; ●, 3C₈tris-3-Q NTf₂; ●, 3C₈lin-3-Q NTf₂.

(2) トリメリック型両親媒性イオン液体と界面活性剤から成る層構造

星状トリメリック型両親媒性イオン液体 3C₁₂tris-3-Q NTf₂ を媒体とした非イオン界面活性剤 C₁₂EO₆ の 0～1000 mmol dm⁻³ の濃度における WAXS および SAXS プロファイル を Figure 6.9 に示す。WAXS プロファイルより、1.0～25 nm⁻¹ の q 領域で 3 つのピークが認められ、いずれの濃度領域においても層構造を形成することがわかった。ピーク q_1 は C₁₂EO₆ の濃度の増加とともに低 q 側にシフトし、0～1000 mmol dm⁻³ の濃度領域において d_1 は 2.7 から 2.9 nm に増加した。SAXS プロファイルからも同様の傾向が認められた。ピーク q_2 は濃度の増加とともにブロードになり、ピーク q_3 は濃度に依存せず一定であった。先述したように、ジェミニ型両親媒性イオン液体 C₆-2-C₄ NTf₂ を媒体とした C₁₂EO₆ の添加の場合、C₁₂EO₆ の 0 と 1000 mmol dm⁻³ の濃度で d_1 は 1.3, 3.5 nm, C₁₀-2-C₄ FSA を媒体とした場合 2.3, 3.2 nm であり、濃度が増加すると d_1 は増大するものの、3C₁₂tris-3-Q NTf₂ 媒体では C₁₂EO₆ の添加による d_1 の大きな変化は見られなかった。これは、3C₁₂tris-3-Q NTf₂ と C₁₂EO₆ のアルキル鎖長が同じであるためと考えられる。高濃度では、3C₁₂tris-3-Q NTf₂ からなる層構造の間に C₁₂EO₆ が入り込むことで、EO 鎖によってカチオン間の秩序性が低下するものと考えられる。

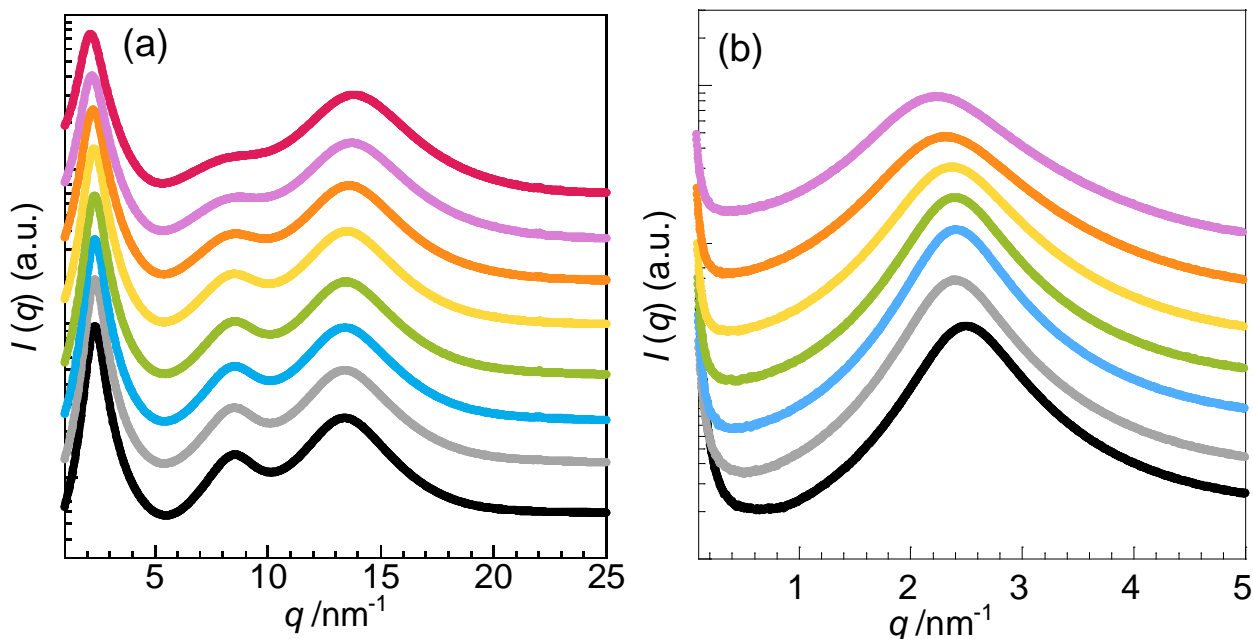


Figure 6.9 (a) WAXS and (b) SAXS curves for $C_{12}EO_6$ in $3C_{12}tris-3-Q NTF_2$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$: \bullet , 0 mmol dm^{-3} ; \circ , 10 mmol dm^{-3} ; $\color{blue}\bullet$, 50 mmol dm^{-3} ; $\color{green}\bullet$, 100 mmol dm^{-3} ; $\color{yellow}\bullet$, 250 mmol dm^{-3} ; $\color{orange}\bullet$, 500 mmol dm^{-3} ; $\color{red}\bullet$, 750 mmol dm^{-3} ; $\color{purple}\bullet$, 1000 mmol dm^{-3} .

6. 3. 4 アダマンタン含有両親媒性イオン液体

(1) アダマンタン含有両親媒性イオン液体単独の層構造

アダマンタン構造を有する両親媒性イオン液体 $C_nAdANTf_2$ ($n=4, 6, 8, 10, 12$) の WAXS および SAXS プロファイルを図 6.10 に示す。比較として、単鎖型両親媒性イオン液体 C_nX ($n=4, 6, 8, 10, 12$, $X = FSA, NTF_2$) の WAXS および SAXS プロファイルを図 6.11 に示す。WAXS プロファイルより、 $C_nAdANTf_2$ と C_nX の鎖長 4 を除いて 3 つのピークが認められ、ジェミニ型およびトリメリック型両親媒性イオン液体と同様に層構造を形成した。 $C_nAdANTf_2$ ($n=8, 10, 12$) の SAXS におけるピーク ($q=3.3\sim 4.7\text{ nm}^{-1}$) は、WAXS の q_1 のピーク ($q=3.3\sim 4.7\text{ nm}^{-1}$) と一致した。鎖長 6 の $C_nAdANTf_2$ は、SAXS で検出可能な q 領域 ($0.1\sim 5\text{ nm}^{-1}$) ではピークは見られなかったのに対し、WAXS の q 領域 ($1\sim 25\text{ nm}^{-1}$) ではピークが見られた。鎖長 4 の $C_nAdANTf_2$ は、SAXS と WAXS プロファイルにピーク q_1 は認められなかった。これらの結果は、単鎖型両親媒性イオン液体 C_nX でも同様に見られた。アダマンタン含有両親媒性イオン液体は、単鎖型両親媒性イオン液体と同様にアルキル鎖長 6 以上で層構造を形成することがわかった。

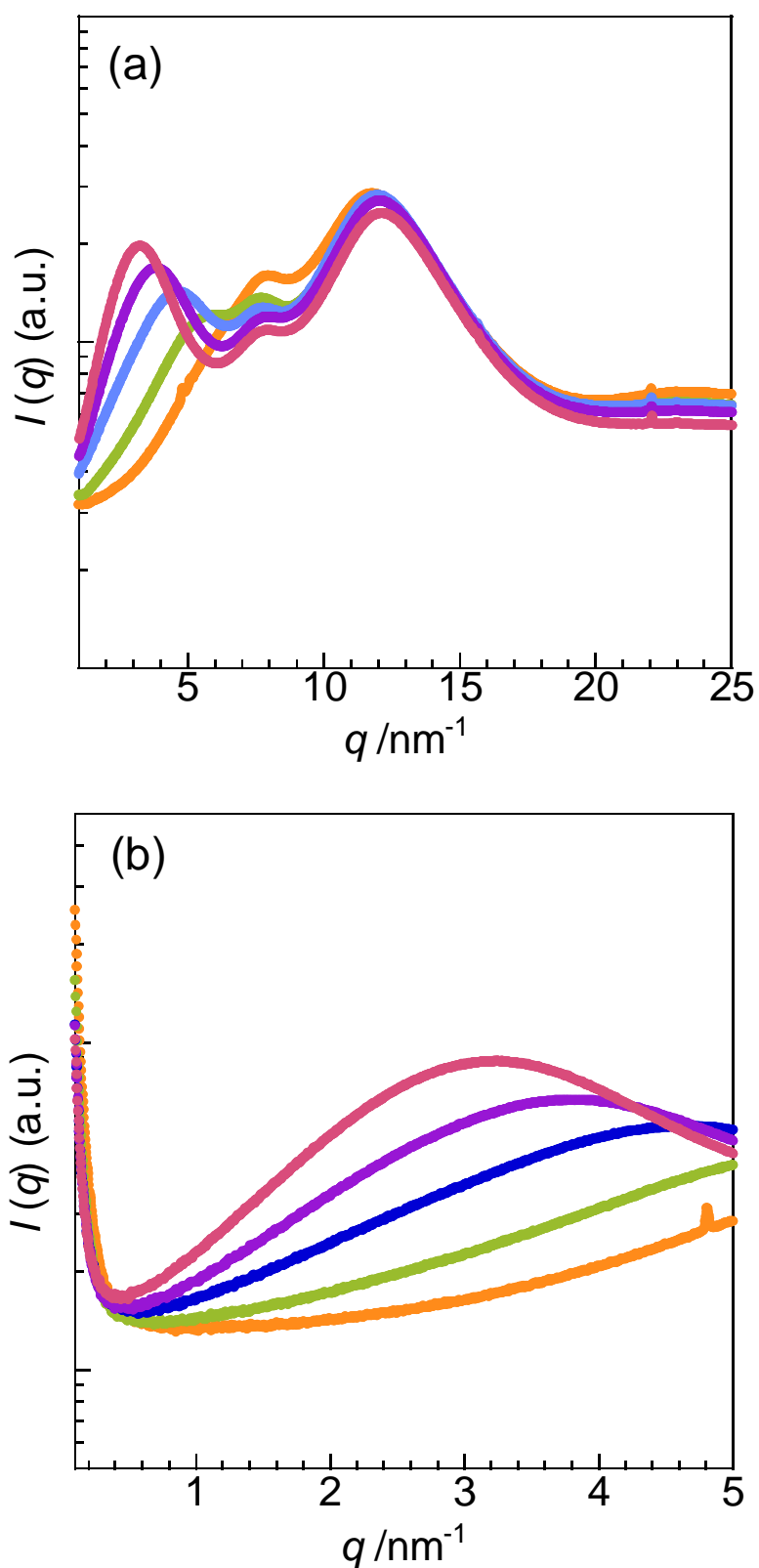


Figure 6.10 (a) WAXS and (b) SAXS curves for $C_n\text{AdANTf}_2$ at 60°C : \bullet , $n = 4$; \bullet , $n = 6$; \bullet , $n = 8$; \bullet , $n = 10$; \bullet , $n = 12$.

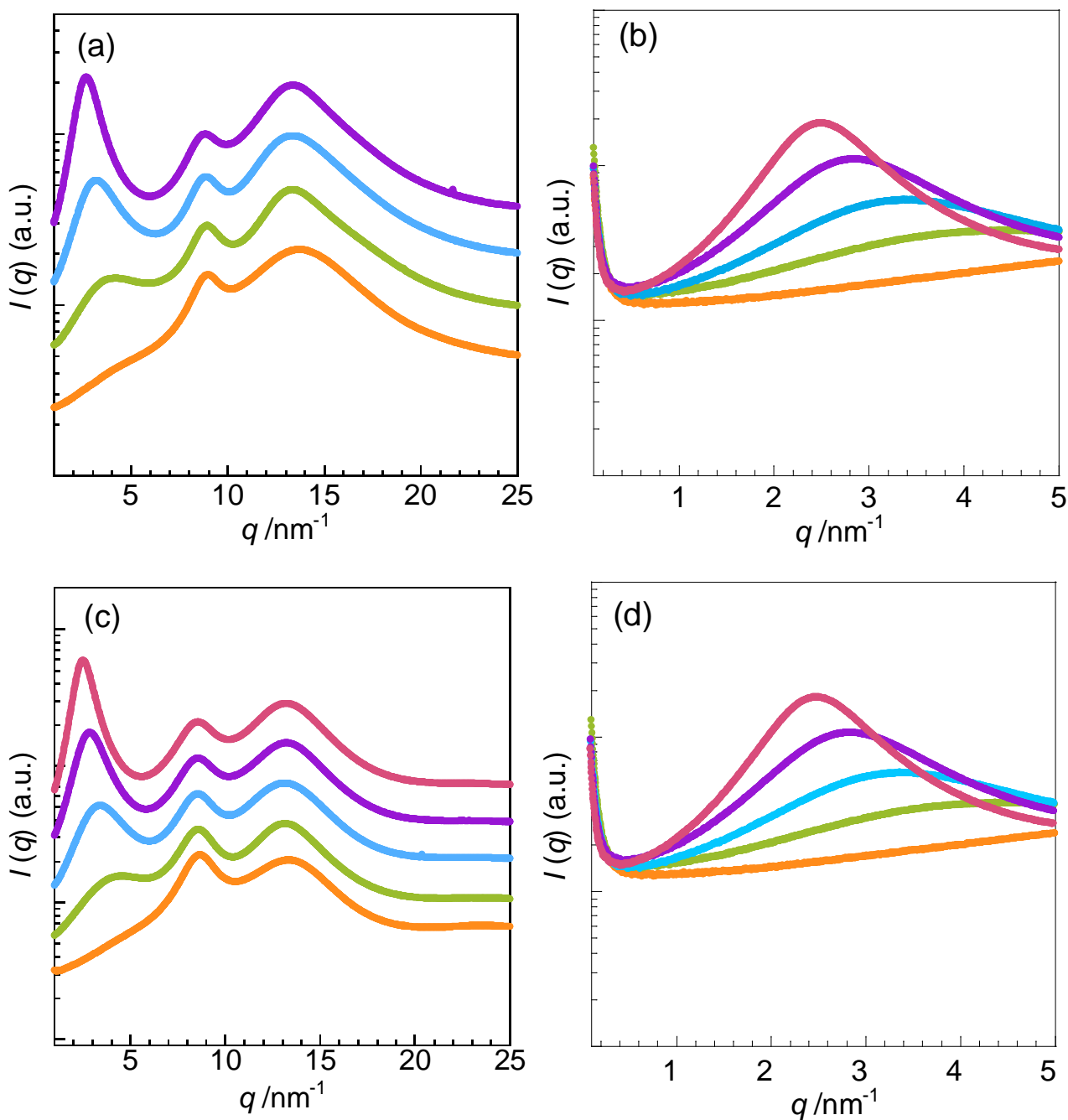


Figure 6.11 WAXS and SAXS curves for amphiphilic monomeric ionic liquids: (a) WAXS for C_n FSA, (b) SAXS for C_n FSA, (c) WAXS for C_n NTF₂, (d) SAXS for C_n NTF₂ at 50 °C: ●, $n = 4$; ●, $n = 6$; ●, $n = 8$; ●, $n = 10$; ●, $n = 12$.

(2) アダマンタン含有両親媒性イオン液体と界面活性剤から成る層構造

アダマンタン含有両親媒性イオン液体 $C_n\text{AdA NTf}_2$ ($n = 6, 8$) を媒体とした $C_{12}\text{EO}_6$ と $C_{16}\text{EO}_6$ の $0\sim 1000$ mmol dm^{-3} における WAXS プロファイルを図 6.12 に示す。 $C_{12}\text{EO}_6$ の濃度が増加すると、ピーク q_1 は低 q 側にシフトした。ピーク q_2 は濃度の増加とともにブロードになり、 500 mmol dm^{-3} 以上の濃度では消失した。ピーク q_3 は $C_{12}\text{EO}_6$ の濃度の増加とともにわずかに高 q 側にシフトした。アダマンタン含有両親媒性イオン液体を媒体とした $C_{12}\text{EO}_6$ と $C_{16}\text{EO}_6$ のピーク q_1 は、 $C_6\text{AdA NTf}_2$ 媒体よりも $C_8\text{AdA NTf}_2$ 媒体の方がシャープであり、 $C_8\text{AdA NTf}_2$ はアルキル鎖が長いために秩序高い層構造を形成することが考えられる。 $C_6\text{AdA NTf}_2$ を媒体とした $C_{12}\text{EO}_6$ の添加の場合、 $C_{12}\text{EO}_6$ の 0 と 1000 mmol dm^{-3} の濃度で q_1 は $4.6, 2.0$ nm^{-1} であり、濃度が増加すると増加した。これは、 $C_{12}\text{EO}_6$ が層構造に入り込むことにより面間隔が増加するためと考えられる。また、単鎖型、ジェミニ型、トリメリック型両親媒性イオン液体を媒体とした $C_{12}\text{EO}_6$ の添加では、 q_2 の消失は見られないのに対し、アダマンタン含有両親媒性イオン液体 $C_n\text{AdA NTf}_2$ 媒体では 500 mmol dm^{-3} 以上の濃度で q_2 が消失したことから、 $C_n\text{AdA NTf}_2$ 媒体の $C_{12}\text{EO}_6$ 添加では層構造を形成するものが高濃度ではカチオン間の秩序性が低下することが示唆される。これより、 $C_{12}\text{EO}_6$ の高濃度では、層構造の $C_n\text{AdA NTf}_2$ 分子間に $C_{12}\text{EO}_6$ が入り込むだけでなく、層構造間にも $C_{12}\text{EO}_6$ が入り込むことが考えられる。この挙動は、ジェミニ型およびトリメリック型両親媒性イオン液体媒体の場合と異なり、嵩高いアダマンタン構造の影響によるものと考えられる。

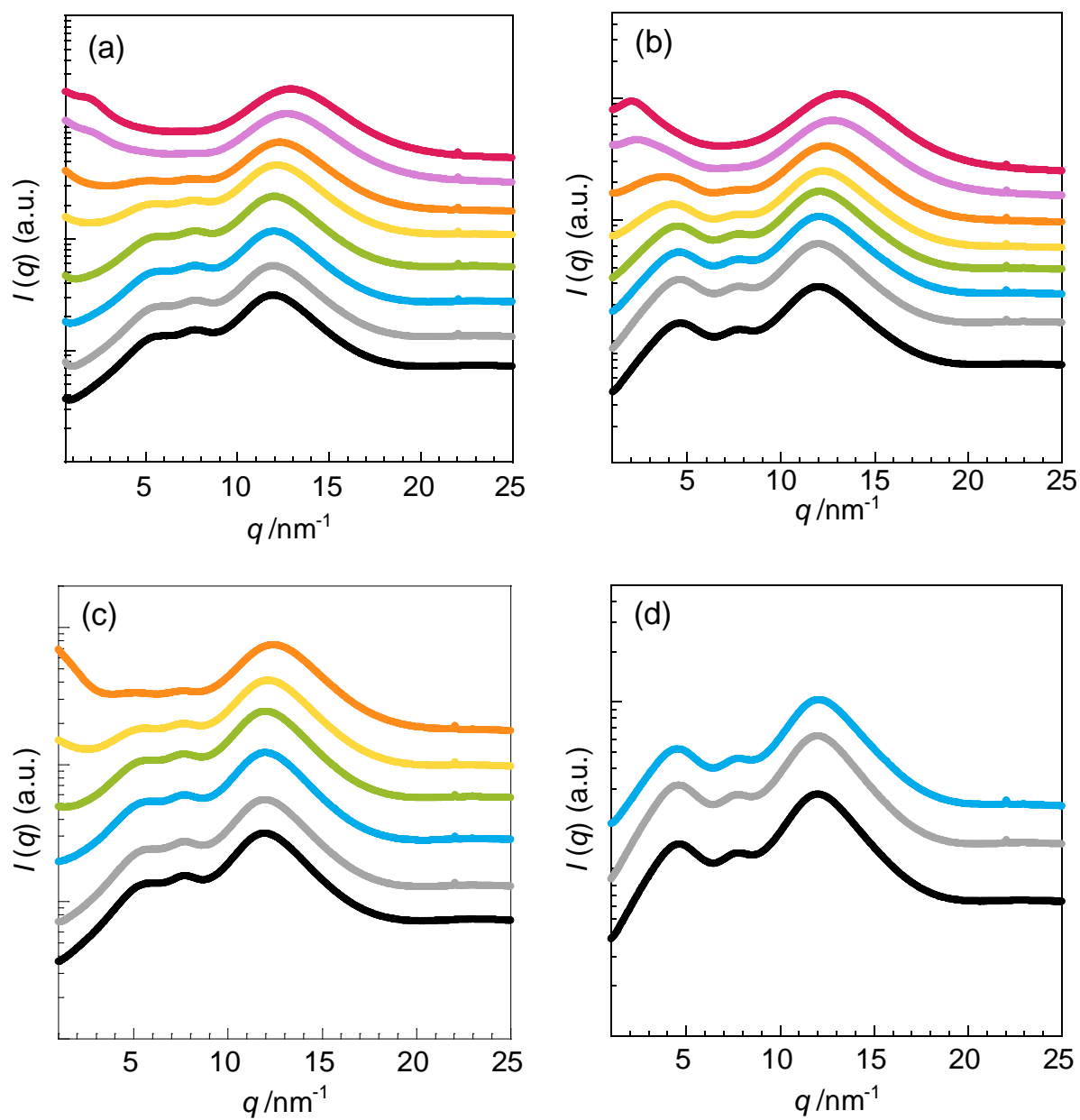


Figure 6.12 WAXS curves for (a) $C_{12}EO_6$ in $C_6AdA NTF_2$, (b) $C_{12}EO_6$ in $C_8AdA NTF_2$, (c) $C_{16}EO_6$ in $C_6AdA NTF_2$, and (d) $C_{16}EO_6$ in $C_8AdA NTF_2$ at 50 °C: ●, 0 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 10 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 50 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 100 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 250 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 500 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 750 $mmol\ dm^{-3}$; ●, 1000 $mmol\ dm^{-3}$.

6. 3. 5 層構造に及ぼす両親媒性イオン液体の構造の影響

ジェミニ型 ($2C_n(2-O-2) NTf_2$), トリメリック型 ($3C_n\text{tris-3-Q} NTf_2$, $3C_n\text{lin-3-Q} NTf_2$), アダマンタン含有 ($C_n\text{AdANTf}_2$) の四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体単独の WAXS のピーク q_1 とアルキル鎖長の関係を Figure 6.13 に示す。いずれもアルキル鎖長が増加すると面間隔は直線的に増大した。ジェミニ型とトリメリック型両親媒性イオン液体ではほぼ同じ面間隔の層を形成し、層の面間隔はカチオン分子の骨格構造に依存しないことがわかった。アダマンタン含有両親媒性イオン液体 $C_n\text{AdANTf}_2$ の d_1 は、対応する単鎖型、ジェミニ型、トリメリック型両親媒性イオン液体と比べて小さくなった。これは、嵩高いアダマンチル基の導入によりカチオン分子間の距離が離れるために、アルキル鎖が互い違いに入り込むことが考えられる。後述するように、温度変化による面間隔の変化は小さいため、これはアダマンタン構造による優位な差であるといえる。

ジェミニ型 ($2C_n(2-O-2) NTf_2$), トリメリック型 ($3C_n\text{tris-3-Q} NTf_2$, $3C_n\text{lin-3-Q} NTf_2$), アダマンタン含有 ($C_n\text{AdANTf}_2$) の四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体単独の WAXS プロファイルの3つのピークより得られた d_1 , d_2 , d_3 の温度依存性を Figure 6.14 に示す。温度が上昇すると、いずれも面間隔 d_1 はやや減少し、層構造のカチオン間の距離 d_2 はほぼ一定、対イオンとの距離 d_3 はやや増大した。温度の上昇によってアルキル鎖が柔軟になり、アルキル鎖が互い違いに入り込むために d_1 は減少するものと考えられる。温度の上昇による d_3 の増大は、熱運動によってイオンの運動性が大きくなるためと考えられる。一方、層構造のカチオン間の距離 d_2 は温度に依存しないことがわかった。

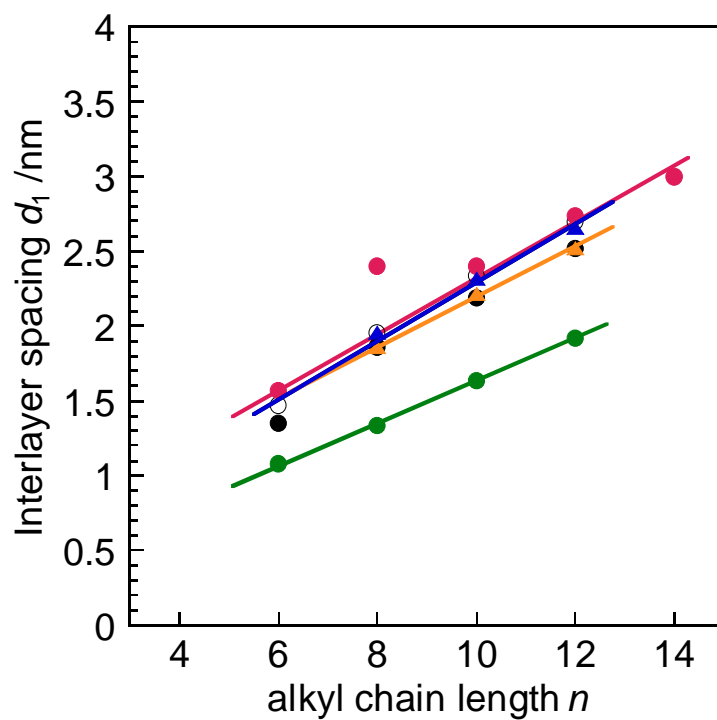


Figure 6.13 Relationship between d_1 and alkyl chain length n for various amphiphilic ionic liquids: \circ , C_n FSA (50 °C); \bullet , C_n NTf₂ (50 °C); \bullet , $2C_n(2-O-2)$ NTf₂ (25 °C for $n = 6, 8, 10, 12$, 40 °C for $n = 14$); \blacktriangle , $3C_n$ tris-3-Q NTf₂ (25 °C); \blacktriangle , $3C_n$ lin-3-Q NTf₂ (25 °C for $n = 8, 10$, 50 °C for $n = 12$); and \bullet , C_n AdA NTf₂ (60 °C).

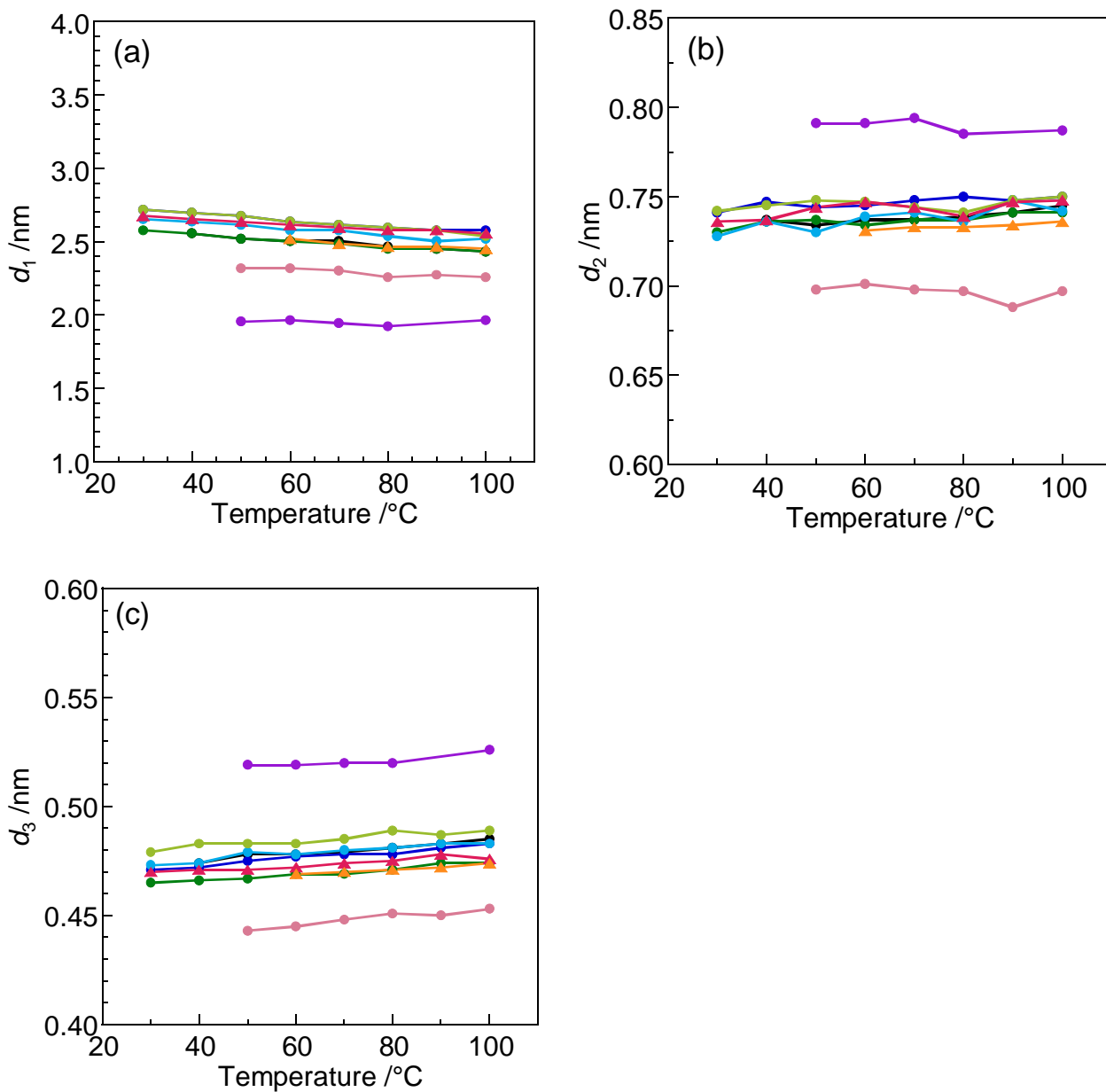


Figure 6.14 Variation in (a) d_1 , (b) d_2 , and (c) d_3 with temperature for various amphiphilic ionic liquids: ●, C_{12} NTf₂; ●, C_{10} -2- C_4 FSA; ●, $2C_{12}$ -3 NTf₂; ●, $2C_{12}$ (2-O-2) NTf₂; ●, $2C_{12}$ (2-O-2-O-2) NTf₂; ●, $2C_{12}$ (2-N-2) NTf₂; ▲, $3C_{12}$ tris-3-Q NTf₂; ▲, $3C_{12}$ lin-3-Q NTf₂; and ●, C_{12} AdA NTf₂.

6. 4 結論

本章では、四級アンモニウム塩系の単鎖型両親媒性イオン液体 $C_n X$ 、同種および異種のアルキル鎖を有するジェミニ型両親媒性イオン液体 $C_m-2-C_n X$ 、異なるスペーサー構造を有するジェミニ型両親媒性イオン液体 $2C_{12}(\text{Spacer}) \text{NTf}_2$ 、トリメリック型両親媒性イオン液体 $3C_n \text{tris-}s\text{-Q} \text{NTf}_2$ と $3C_n \text{lin-}3\text{-Q} \text{NTf}_2$ 、アダマンタン含有両親媒性イオン液体 $C_n \text{AdA} \text{NTf}_2$ がバルクで形成する層構造およびこれらの両親媒性イオン液体に界面活性剤を添加したときの層構造の変化について調べ、両親媒性イオン液体のアルキル鎖長・鎖数、対イオンの構造、スペーサー構造、界面活性剤のアルキル鎖長と親水基構造の影響について検討した。

ジェミニ型、トリメリック型、アダマンタン含有の両親媒性イオン液体は、アルキル鎖長が 6 以上で層構造を形成し、アルキル鎖長に依存して層の面間隔が大きくなり、単鎖型両親媒性イオン液体と同様の傾向が認められた。ジェミニ型両親媒性イオン液体は、2 本のアルキル鎖の非対称度が層構造の面間隔に影響することが明らかとなった。トリメリック型両親媒性イオン液体は、スペーサー構造によって面間隔が異なり、直鎖状の方が星状の構造よりも小さな面間隔を示した。これより、星状構造の両親媒性イオン液体ではスペーサーの柔軟性によりアルキル鎖のパッキングが緩いのに対し、直鎖状構造の両親媒性イオン液体ではアルキル鎖が秩序高く密にパッキングできることが考えられる。アダマンタン含有両親媒性イオン液体の層構造の面間隔は、アダマンタン非含有の両親媒性イオン液体と比べて小さく、アダマンタンの嵩高い構造が層構造に影響した。これらの両親媒性イオン液体は、水溶液中だけでなく単独でもユニークなナノ構造を形成し、分子骨格を変えることでバルク中の層構造を制御できることは大変興味深い。今後、イオンの透過・遮断や薬物の可溶化、情報やエネルギーの伝達システムなどさまざまな用途への応用に発展することを期待したい。

6. 5 参考文献

1. Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. Small-angle X-ray scattering studies of liquid crystalline 1-alkyl-3-methylimidazolium salts. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629–635.
2. Bowlas, C. J.; Bruce, D. W.; Seddon, K. R. Liquid-crystalline ionic liquids. *Chem. Commun.* **1996**, 1625–1626.
3. Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. Nanostructural organization in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330–3335.
4. Pádua, A. A. H.; Costa Gomes, M. F.; Canongia Lopes, J. N. A. Molecular Solutes in Ionic Liquids: A Structural Perspective. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1087–1096.

5. Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Cola, E. D. Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641–4644.
6. Kofu, M.; Nagao, M.; Ueki, T.; Kitazawa, Y.; Nakamura, Y.; Sawamura, S.; Watanabe, M.; Yamamuro, O. Heterogeneous slow dynamics of imidazolium-based ionic liquids studied by neutron spin echo. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2773–2781.
7. Shimizu, K.; Bernardes, C. E. S.; Lopes, J. N. C. Structure and aggregation in the 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid homologous series. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 567–576.
8. Kawai, R.; Yada, S.; Yoshimura, T. Characterization and solution properties of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic gemini ionic liquids. *ACS Omega* **2019**, *4*, 14242–14250.
9. Kawai, R.; Yada, S.; Yoshimura, T. Physicochemical and solution properties of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic trimeric ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 25065–25071.
10. Kawai, R.; Yada, S.; Yoshimura, T. Characterization and solution properties of adamantane-containing quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2019**, *294*, 111586.
11. Yoshimura, T.; Ichinokawa, T.; Kaji, M.; Esumi, K. Synthesis and surface-active properties of sulfobetaine-type zwitterionic gemini surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *273*, 208–212.
12. Tanford, C. Micelle shape and size. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3020–3024.
13. Han, K. S.; Chen, J.; Cao, R.; Rajput, N. N.; Murugesan, V.; Shi, L.; Pan, H.; Liu, J.; Person, K. A.; Mueller, K. T. Effects of anion mobility on electrochemical behaviors of lithium–sulfur batteries. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 9023–9029.

第7章

四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液系の表面吸着と会合体特性

7. 1 緒言

近年、両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合系に関する研究が多く報告されている。両親媒性イオン液体は、アルキル鎖とカチオン性の親水基を有するため、水溶液中でカチオン界面活性剤と同様の挙動を示す。イオン液体と界面活性剤を混合することで、それぞれの単独の水溶液とは異なる物性が発現することが知られている¹⁻⁶⁾。第5章で述べた両親媒性イオン液体と界面活性剤の2成分系に、水を加えた3成分系にすることで、両親媒性イオン液体と界面活性剤の表面吸着と会合挙動はまた興味深い。これらの3成分混合系は、イミダゾリウム系両親媒性イオン液体に関する研究がほとんどあり、四級アンモニウム塩系の両親媒性イオン液体を用いた報告は少ない。さらに、ジェミニ型両親媒性イオン液体を用いることで、単鎖型両親媒性イオン液体の混合系よりも優れた物性が期待される。

本章では、第2章で述べた四級アンモニウム塩系単鎖型両親媒性イオン液体 (C_4 FSA, C_8 FSA, C_4 NTf₂, Figure 7.1) および異なる2本のアルキル鎖をもつ非対称ジェミニ型両親媒性イオン液体 (C_{10} -2- C_4 FSA, Figure 7.1) と界面活性剤の混合水溶液系の表面吸着挙動と会合体特性を調べ、物性に及ぼす両親媒性イオン液体のアルキル鎖長と鎖数、対イオンの構造、界面活性剤の親水基の構造の影響について検討した。

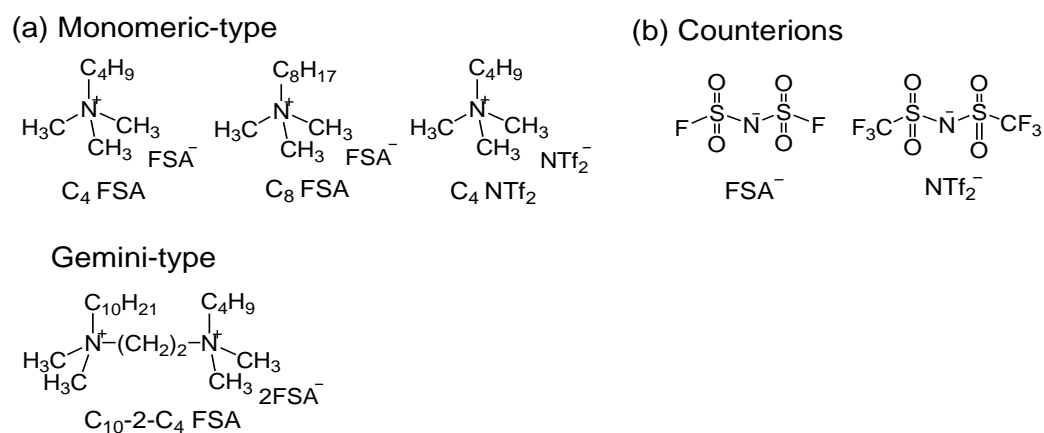


Figure 7.1 Chemical structures of (a) quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic monomeric and gemini ionic liquids, and (b) counterions.

7. 2 両親媒性イオン液体の構造と測定

7. 2. 1 両親媒性イオン液体と界面活性剤の構造

アルキルトリメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル)アミド (C_n FSA, $n = 4, 8$) とアルキルブチルトリメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)アミド (C_4 NTf₂) の単鎖型両親媒性イオン液体, *N, N*-ジメチル-*N'*-[*N'*, *N'*-ジメチル-*N'*-(ブチルアンモニオ)エチル] デシルアンモニウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)アミド (C_{10} -2- C_4 FSA) のジェミニ型両親媒性イオン液体は, 第 2 章で合成したもの⁷⁾を用いた。鎖長分布のない単一鎖長ポリオキシエチレン (EO) 系非イオン界面活性剤 (C_{12} EO₆) は, 日光ケミカルズ株式会社(東京, 日本)から提供していただいたものを使用した。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の硫酸エステル塩系アニオン界面活性剤は, 富士フィルム和光純薬株式会社 (大阪, 日本) から購入したものを使用した。ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (C_{12} TAB) の四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤は, トリメチルアミンと *n*-ドデシルブロミドの四級化により合成したものを用いた。*N*-ドデシル-*N, N*-ジメチル-3-アンモニオ-1-プロパンスルホン酸 (C_{12} Sb) のスルホベタイン系両性界面活性剤は, *N, N*-ジメチルドデシルアミンと 1, 3-プロパンスルトンの反応により合成したもの⁸⁾を用いた。測定に用いた単鎖型およびジェミニ型両親媒性イオン液体の物性を Table 7.1 に示す。

Table 7.1 Melting point (T_m), conductivity (κ), zero-shear viscosity (η_0), density (ρ) and surface tension (γ) values of for C_n X at 25 °C and C_m -2- C_n X at 50 °C.¹⁾

Ionic liquid	T_m /°C	κ /mS m ⁻¹	η_0 /mPa s	ρ /g cm ⁻³	γ /mN m ⁻¹
C_4 FSA	18	269	55.8	1.28	44.6
C_4 NTf ₂	8	166	91.4	1.40	32.5
C_8 FSA	7	134	95.7	1.19	37.5
C_{10} -2- C_4 FSA	42	10.7	1910	1.30	38.5

7. 2. 2 表面吸着挙動

両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液は、比抵抗値 18.2 MΩ cm の超純水 (Direct-Q UV, メルク株式会社, Darmstadt, Deutschland) を用いて調製を行い、25 °C で測定した。

(1) 表面張力

両親媒性イオン液体と界面活性剤混合水溶液の表面張力は、Tracker tensiometer (Teclis, Lyon, France) を用いた Pendant drop 法により測定した。

7. 2. 3 水溶液中における両親媒性イオン液体と界面活性剤の会合体特性

両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液中における会合体特性は、電気伝導度、ピレンの蛍光、粘度、動的光散乱 (DLS)、X 線小角散乱 (SAXS)、低温透過型電子顕微鏡 (cryo-TEM) により調べた。

(1) 電気伝導度

両親媒性イオン液体と界面活性剤 (SDS, C₁₂TAB) の混合系の電気伝導度の測定は、CM-30R TOA 電導度メーターを用いて 25 °C で行い、臨界ミセル濃度 (CMC) を決定した。

(2) 動的光散乱

両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合系の DLS の測定は、ALV-5000E (Hessen, Deutschland) を用いて行った。粒径分布は、CONTIN 法によって求めた。波長は 632.8 nm (He-Ne レーザー)、散乱角は 90°, 測定時間は 10~30 分とし、25 °C で測定を行った。

(3) X 線小角散乱

両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合系の SAXS の測定は、SPRing-8 (兵庫) のビームライン BL40B2 に設置された SAXS 装置を用いて行った。X 線波長は 0.7 Å, カメラ長は 2.0 m, 露光時間は 180 秒とした。散乱ベクトル q は $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ (λ は波長, θ は散乱角度) と定義され, q 領域は 0.1~5 nm⁻¹ であった。検出器は Pilatus 2M を使用した。

(4) 低温透過型電子顕微鏡

両親媒性イオン液体 (C₈FSA) と界面活性剤 (SDS) の混合系の cryo-TEM 観察は、JEOL JEM-2100F(G5) (東京, 日本) を用いて行った。試料溶液を銅製グリッド状に滴下し、過剰量のサンプルをろ紙で吸い取り薄膜

化した。そのグリッドを直ちに液体エタン中で急速凍結し、低温に保った状態($<-170\text{ }^{\circ}\text{C}$)で加速電圧 200 kV で観察した。

7. 3 結果と考察

7. 3. 1 両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液系の表面吸着挙動

単鎖型両親媒性イオン液体 C_8FSA の濃度を 2.5 mmol dm^{-3} に固定したときの界面活性剤との混合水溶液の表面張力と界面活性剤の濃度の関係を Figure 7.2 に示す。表面張力曲線は、界面活性剤の種類によって異なった。非イオン界面活性剤 C_{12}EO_6 を用いた混合系の表面張力は濃度の増加とともに低下し、CMC を示す明瞭な屈曲が認められた。これは、一般の表面張力挙動と同じであった。一方、アニオン界面活性剤 SDS を用いた混合系では、表面張力は SDS の濃度の増加とともに低下し、屈曲を示して一定となった後、増大して再び一定となった。カチオン界面活性剤 C_{12}TAB を用いた混合系では、表面張力は 25 mmol dm^{-3} 以上で濃度の増加とともに増加して一定となった。両性界面活性剤 C_{12}Sb を用いた混合系では、表面張力は濃度の増加とともに低下し、 1.5 mmol dm^{-3} で極小を示した後、増加して一定となった。このように、イオン性界面活性剤の SDS 、 C_{12}TAB および C_{12}Sb を用いた混合系では、特異な表面吸着挙動が認められた。

単鎖型両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液 ($\text{C}_8\text{FSA}/\text{SDS}/\text{water}$, $\text{C}_4\text{FSA}/\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{water}$, $\text{C}_8\text{FSA}/\text{C}_{12}\text{TAB}/\text{water}$, $\text{C}_4\text{FSA}/\text{C}_{12}\text{Sb}/\text{water}$, $\text{C}_8\text{FSA}/\text{C}_{12}\text{Sb}/\text{water}$, $\text{C}_4\text{NTf}_2/\text{C}_{12}\text{Sb}/\text{water}$), ジェミニ型両親媒性イオン液体と C_{12}Sb の混合水溶液 ($\text{C}_{10}\text{-2-C}_4\text{FSA}/\text{C}_{12}\text{Sb}/\text{water}$) のピレンの蛍光強度比 (I_1/I_3) と界面活性剤の濃度の関係を Figure 7.3 に示す。カチオン界面活性剤 C_{12}TAB を用いた混合系では、 20 mmol dm^{-3} 以下の濃度では析出が見られたのに対し、 $25\sim 500\text{ mmol dm}^{-3}$ の濃度領域では溶液は透明であった。 I_1/I_3 は 25 mmol dm^{-3} 以上の濃度において約 1.3 であることから、溶解する濃度領域でミセルを形成することがわかった。 C_8FSA と SDS の混合系の低濃度での表面張力の屈曲は、 I_1/I_3 が低下し始める濃度と一致し、これは CMC に相当する。両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液における CMC および CMC における表面張力 (γ_{CMC}) を、比較として両親媒性イオン液体単独系の表面張力とともに Table 7.2 に示す。 C_8FSA と SDS の混合系における CMC ($0.0741\text{ mmol dm}^{-3}$) は、 SDS 単独水溶液の CMC (8.2 mmol dm^{-3})⁹⁾ よりもかなり低くなった。これは、 SDS の硫酸エステル塩と両親媒性イオン液体の四級アンモニウム塩間の静電的な相互作用によってミセル形成能が向上することが考えられる。CMC 以上の濃度では、 C_8FSA と SDS それぞれの単独よりも低い表面張力を示して一定となった。第2章より、単鎖型両親媒性イオン液体は表面張力曲線に CMC に相当する屈曲を示さなかった。

SDS 無添加 (0 mmol dm^{-3}) では、両親媒性イオン液体は気/液界面に吸着するものの飽和に達していなく、SDS の濃度の増加とともに界面に SDS が吸着することで両親媒性イオン液体との混合効果により表面張力が大きく低下することが考えられる。さらに SDS の濃度が増加すると、表面張力は増大して 50 mmol dm^{-3} 以上の濃度で再び一定となった。この一定値は SDS 水溶液の CMC における表面張力 (37.9 mN m^{-1}) に近いことから、両親媒性イオン液体が界面から脱着し、界面のほとんどが SDS に置き換わるものと考えられる。両性界面活性剤 C_{12}Sb を用いた混合系では、表面張力の極小付近の濃度で I_1/I_3 が低下し、極小の濃度は CMC に相当することがわかった。 C_8FSA と C_{12}Sb の混合水溶液の CMC は $1.53 \text{ mmol dm}^{-3}$ であり、 C_{12}Sb 水溶液の CMC ($3.44 \text{ mmol dm}^{-3}$) よりも低くなった。これは、 C_{12}Sb のスルホン酸塩と C_8FSA の四級アンモニウム塩間の静電的な相互作用によってミセル形成能が向上するものと考えられる。また、ジェミニ型両親媒性イオン液体 ($\text{C}_{10}\text{-2-C}_4\text{FSA}$) と C_{12}Sb の混合系の表面張力 (33.5 mN m^{-1}) は、単鎖型両親媒性イオン液体 (C_4FSA , C_8FSA , C_4NTf_2) を用いた場合よりも小さく、媒体としての両親媒性イオン液体をジェミニ型構造にすることで、混合水溶液系において優れた界面活性を示すことが明らかとなった。

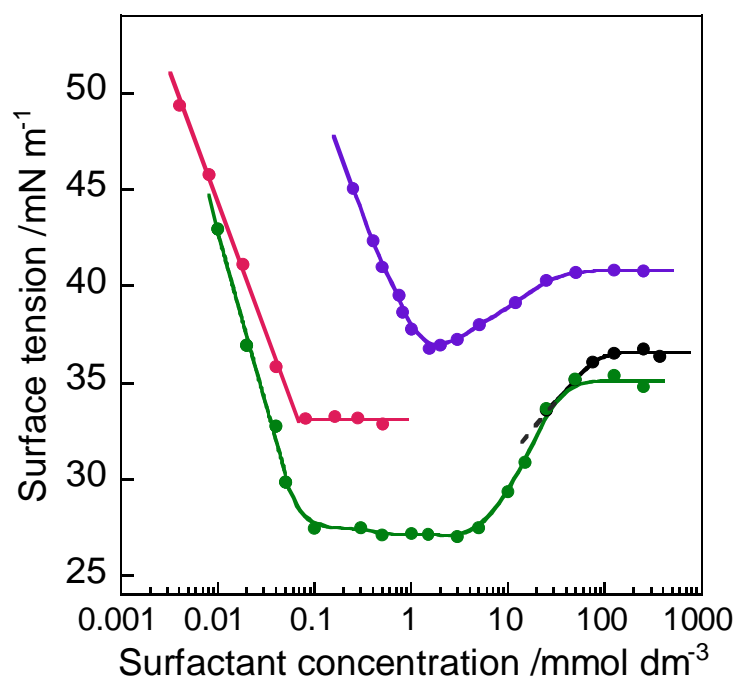


Figure 7.2 Variation in surface tension with concentration of surfactant for mixed aqueous solution of C_8FSA and surfactants at 25°C (concentration of C_8FSA was fixed at 2.5 mmol dm^{-3}): \bullet , C_{12}EO_6 ; \bullet , SDS; \bullet , C_{12}TAB ; \bullet , C_{12}Sb .

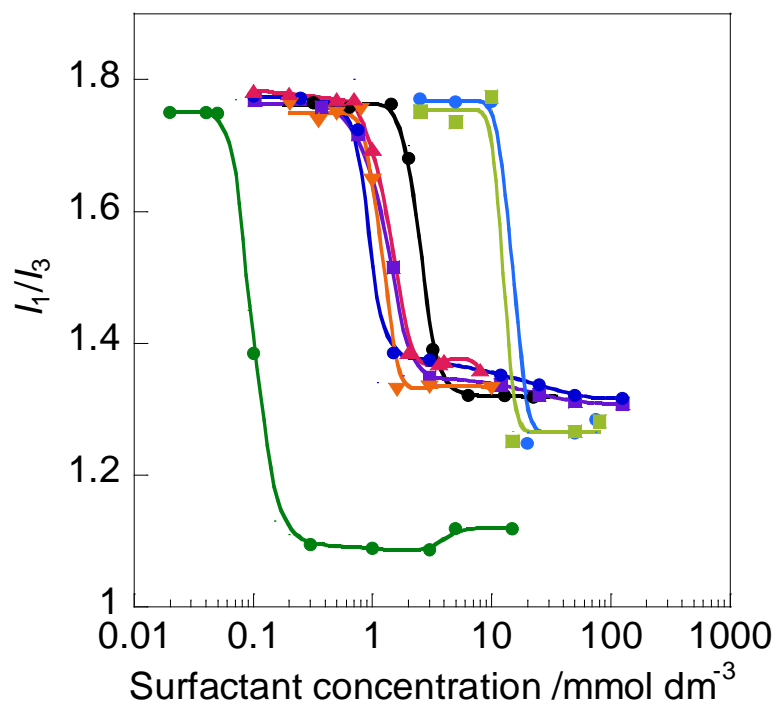


Figure 7.3 Variation in pyrene fluorescence intensity ratio I_1/I_3 with concentration of surfactants for mixed aqueous solution of amphiphilic ionic liquid and surfactant at 25 °C (concentration of amphiphilic ionic liquid was fixed at 0.25 mmol dm⁻³ for C₁₀-2-C₄ FSA and 2.5 mmol dm⁻³ for C_nFSA): ●, C₈FSA/SDS/water; ●, C₈FSA/SDS/water; ■, C₈ FSA/SDS/water; ●, C₁₂Sb/water; ▲, C₄FSA/C₁₂Sb/water; ■, C₈FSA/C₁₂Sb/water; ●, C₄NTf₂/C₁₂Sb/water; ▼, C₁₀-2-C₄ FSA/C₁₂Sb/water.

Table 7.2 CMC and γ_{CMC} values obtained from surface tension for mixed aqueous solution of amphiphilic ionic liquids and surfactants.

ionic liquid	surfactant	CMC /mmol dm ⁻³	γ_{CMC} /mN m ⁻¹
C ₈ FSA	C ₁₂ EO ₆	0.0654	33.1
—	C ₁₂ EO ₆	0.0861	31.4
C ₈ FSA	C ₁₂ Sb	1.53	36.7
C ₄ FSA	C ₁₂ Sb	2.00	39.6
C _{10-2-C₄} FSA	C ₁₂ Sb	1.00	33.5
—	C ₁₂ Sb	3.44	41.9
C ₈ FSA	SDS	0.0741	27.5
—	SDS	8.2 ³⁾	37.9
C ₈ FSA	—	—	56.6 ^a
C _{10-2-C₄} FSA	—	—	50.5 ^b

^asurface tension at 2.5 mmol dm⁻³, ^b surface tension at 0.25 mmol dm⁻³.

7. 3. 2 水溶液中における両親媒性イオン液体と界面活性剤の会合体特性

両親媒性イオン液体 C₈ FSA と SDS の混合水溶液における SAXS, DLS, 粘度を Figure 7.4 に示す。SAXS プロファイルより, q が 2 nm⁻¹ 付近においてコア-シェル構造に由来するピークが認められ, ピークは濃度が増加すると高 q 側にシフトし, 25 mmol dm⁻³ 以上ではほぼ同じであった。DLS より, 1.0~5.0 mmol dm⁻³ の濃度領域において数 10 nm の粒径の会合体が認められ, 大きな会合体の形成が示唆される。表面張力の極小の濃度領域である 3.0, 5.0 mmol dm⁻³ では, 粘度とずり速度の関係より shear thinning が見られたことから, 紐状ミセルの形成が示唆された。C₈ FSA と SDS の混合水溶液の 0.10, 1.0, 3.0, 5.0 mmol dm⁻³ における cryo-TEM 像を Figure 7.5 に示す。0.10 mmol dm⁻³ では大きな会合体の形成は認められずミセルの形成が示唆される。1.0 および 3.0 mmol dm⁻³ では多重層ベシクル, 5.0 mmol dm⁻³ では紐状ミセルと単層ベシクルの共存が確認された。これらの濃度増加に伴う構造転移は, 両親媒性イオン液体 C₈ FSA のアンモニウム塩と SDS の硫酸エステル塩間の静電的相互作用によって分子の曲率が小さくなり, ベシクルや紐状ミセルの大きな会合体を形成するものと考えられる。SDS の濃度が 25~250 mmol dm⁻³ に増加すると, SAXS プロファイルの低 q 領域では, 特

微的な $I(q)$ の q 依存性が見られず $I(q)$ が 0 に収束することから、球状ミセルの形成が示唆される。これは、SDS が C_8FSA よりも過剰になるため曲率が大きくなり、ミセルに転移することが考えられる。

両親媒性イオン液体 C_8FSA とアニオン界面活性剤 SDS の混合水溶液系における電気伝導度と濃度の関係を Figure 7.6 に示す。 C_8FSA と SDS の電気伝導度は、濃度の増加とともに増加し、2つの屈曲を示した。一般に、水溶液中でミセルを形成すると、CMC 以上の電気伝導度の直線の傾きは、CMC 以下と比べて小さくなる。しかし、 C_8FSA と SDS の混合水溶液系では、SDS の濃度が 0 mmol dm^{-3} (C_8FSA が 2.5 mmol dm^{-3}) のとき電気伝導度は 14.3 mS m^{-1} であり、1つ目の屈曲 ($1.87 \text{ mmol dm}^{-3}$) において電気伝導度の直線の傾きは屈曲以下の傾きと比べて大きくなり、2つ目の屈曲 ($8.94 \text{ mmol dm}^{-3}$) では小さくなった。これらの屈曲の濃度より電気伝導度曲線を3つの領域 (I, II, III) に分けると、領域 I では C_8FSA により SDS の電荷が中和されるためにほぼ一定の電気伝導度を示し、領域 II では SDS が過剰になることで電気伝導度が急激に増加するものと考えられる。2つ目の屈曲は、先述したように表面張力が増加し始める濃度付近であり、領域 III では、バルク中で会合体が転移することにより電気伝導度の傾きが小さくなるものと考えられる。

このような特異な表面張力の挙動および水溶液中でのベシクル-ミセル転移は、カチオン界面活性剤とアニオン界面活性剤の混合水溶液において同様の報告がある¹⁰⁻¹²⁾。本章で用いた四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体は、第2章で述べたように水溶液中で単独でミセルを形成しないにもかかわらず、アニオン界面活性剤および両性界面活性剤との混合により優れた表面張力低下能およびミセル形成能を示すことは非常に興味深い。

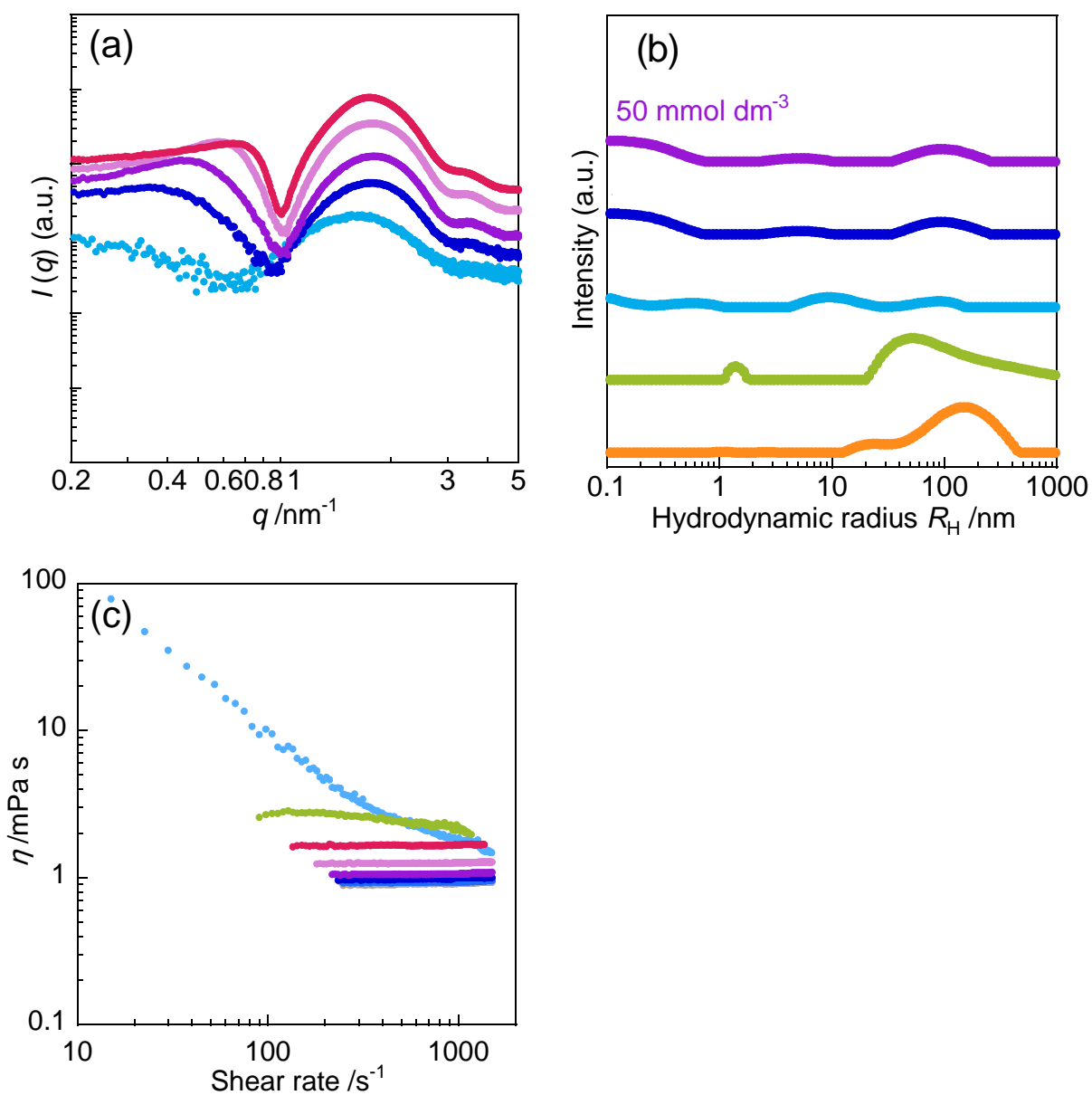


Figure 7.4 (a) SAXS curves, (b) size distribution of micelles and (c) viscosity plots for mixed aqueous solution of C_8 FSA and SDS at 25 °C (concentration of C_8 FSA is fixed at 2.5 mmol dm^{-3}): ●, 0.5 mmol dm^{-3} ; ●, 1 mmol dm^{-3} ; ●, 3 mmol dm^{-3} ; ●, 5 mmol dm^{-3} ; ●, 10 mmol dm^{-3} ; ●, 25 mmol dm^{-3} ; ●, 50 mmol dm^{-3} ; ●, 125 mmol dm^{-3} ; ●, 250 mmol dm^{-3} for SDS concentration.

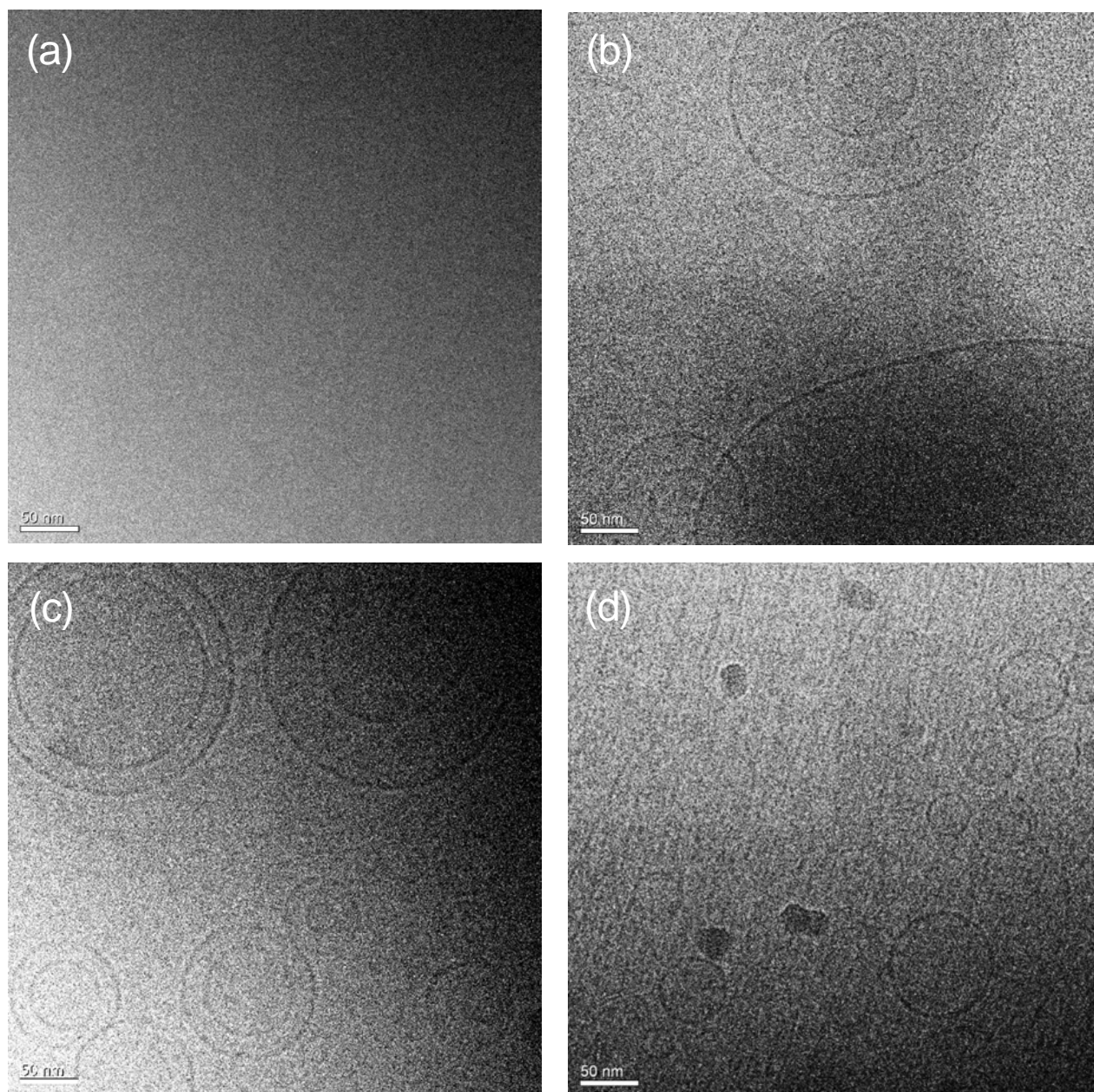


Figure 7.5 Cryo-TEM images for mixed aqueous solution of C₈ FSA and SDS (concentration of C₈ FSA was fixed at 2.5 mmol dm⁻³): (a) 0.10 mmol dm⁻³, (b) 1.0 mmol dm⁻³, (c) 3.0 mmol dm⁻³, and (d) 5.0 mmol dm⁻³ for SDS concentration.

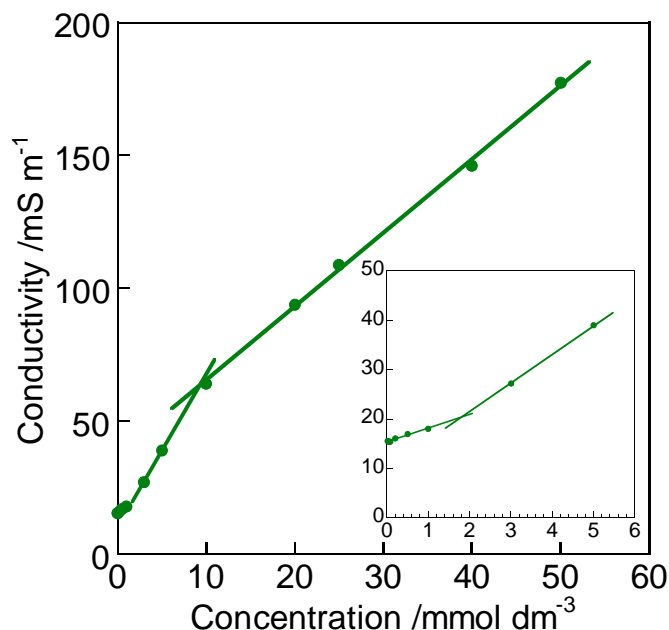


Figure 7.6 Variation in conductivity with concentration of SDS for mixed aqueous solution of C_8 FSA and SDS (concentration of C_8 FSA is fixed at 2.5 mmol dm^{-3}).

7. 4 結論

四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液系における両親媒性イオン液体と界面活性剤の表面吸着と会合体特性を、表面張力、電気伝導度、蛍光、粘度、動的光散乱、X線小角散乱、低温透過型電子顕微鏡の測定により調べ、物性に及ぼす両親媒性イオン液体のアルキル鎖長と鎖数、対イオンの構造、界面活性剤の親水基の構造の影響について検討した。これらの混合水溶液系における表面吸着挙動は、両親媒性イオン液体と界面活性剤の構造によって異なった。両親媒性イオン液体と非イオン界面活性剤を用いた混合水溶液系の表面吸着は、非イオン界面活性剤単独の水溶液系と変わらない、すなわち両者の混合効果は認められないのに対し、アニオンおよび両性界面活性剤の混合水溶液系では特異な表面張力挙動を示した。アニオンおよび両性界面活性剤を用いた混合水溶液の表面張力は、CMC付近の濃度において両親媒性イオン液体と界面活性剤それぞれの単独水溶液よりも低くなり、両親媒性イオン液体と界面活性剤の両方が気/水界面に吸着し、混合効果によって表面張力が大きく低下することが示された。両性界面活性剤を用いた混合水溶液系では、両親媒性ジェミニ型イオン液体を媒体に用いることで、単鎖型両親媒性イオン液体媒体よりもCMCにおける表面張力が低くなり、第5章で述べた両親媒性イオン液体と界面活性剤の2成分系だけでなく、本章の混合水溶液においてもジェミニ型両親媒性イオン液体は優れた界面活性を示すことが示す

ことがわかった。単鎖型両親媒性イオン液体とアニオン界面活性剤および両性界面活性剤の混合系の CMC は、界面活性剤単独よりも低く、両親媒性イオン液体と界面活性剤の相互作用によって優れたミセル形成能を示すことが明らかとなった。両親媒性イオン液体は、水溶液中において単独ではミセルを形成しないが、負電荷を有するアニオンおよび両性界面活性剤と混合することで界面活性剤の表面吸着が促進され、ミセル形成能が向上することが明らかとなった。アニオン界面活性剤を用いた混合水溶液中では、両親媒性イオン液体の四級アンモニウム塩とアニオン界面活性剤の硫酸エステル塩の静電的な相互作用によって、CMC 付近の濃度でベシクルや紐状ミセルの大きな会合体を形成し、アニオン界面活性剤の濃度が増加すると分子の曲率の減少により小さなサイズのみセルに転移した。両親媒性イオン液体を用いた混合水溶液系において、このような特異な表面吸着および会合挙動を示すことは、非常に興味深く価値がある。

7. 5 参考文献

1. Behara, K.; Pandey, S. Ionic liquid induced changes in the properties of aqueous zwitterionic surfactant solution. *Langmuir* **2008**, *24*, 6462–6469.
2. Comelles, F.; Ribosa, I.; González, J. J.; Garcia, M. T. Interaction of nonionic surfactants and hydrophilic ionic liquids in aqueous solutions: can short ionic liquids be more than a solvent? *Langmuir* **2012**, *28*, 14522–14530.
3. Sohrabi B.; Eivazzadeh, S.; Sharifi A.; Azadbakht R. Self-assembled cationic surfactant mixtures in aqueous/ionic liquid systems. *J. Mol. Liq.* **2015**, *211*, 754–760.
4. Pillania, A.; Pal, A. Modulations in surface and aggregation properties of non-ionic surfactant Triton X-45 on addition of ionic liquids in aqueous media. *J. Mol. Liq.* **2017**, *233*, 243–250.
5. Farooq, U.; Ali, A.; Patel, R.; Malik, N. A. Self-aggregation of ionic liquid-cationic surfactant mixed micelles in water and in diethylene glycol–water mixtures: Conductometric, tensiometric, and spectroscopic studies. *J. Mol. Liq.* **2017**, *234*, 452–462.
6. Qin, L.; Wang, X.-H. Surface adsorption and thermodynamic properties of mixed system of ionic liquid surfactants with cetyltrimethyl ammonium bromide. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 51426–51435.
7. Kawai, R.; Yada, S.; Yoshimura, T. Characterization and solution properties of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic gemini ionic liquids. *ACS Omega* **2019**, *4*, 14242–14250.

8. Yoshimura, T.; Ichinokawa, T.; Kaji, M.; Esumi, K. Synthesis and surface-active properties of sulfobetaine-type zwitterionic gemini surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *273*, 208–212.
9. Rosen, M. J. Surfactants and interfacial phenomena, 3rd ed., John Wiley and Sons, *New York* 2004.
10. Sakai, T.; Miyaki, M.; Tajima, H.; Shimizu, M. Precipitate deposition around CMC and vesicle-to-micelle transition of monopotassium monododecyl phosphate in water. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11225–11233.
11. Ghosh, S.; Ghatak, C.; Banerjee, C.; Mandal, S.; Kuchlyan, J.; Sarkar, N. Spontaneous transition of micelle-vesicle-micelle in a mixture of cationic surfactant and anionic surfactant-like ionic liquid: a pure nonlipid small unilamellar vesicular template used for solvent and rotational relaxation study. *Langmuir* **2013**, *29*, 10066–10076.
12. Dutta, R.; Ghosh, S.; Banerjee, P.; Kundu, S.; Sarkar, N. Micelle-vesicle-micelle transition in aqueous solution of anionic surfactant and cationic imidazolium surfactants: alteration of the location of different fluorophores. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *490*, 762–773.

第8章

総括

これまで、電気化学や有機合成化学、医薬品などへの応用に向けた新規イオン液体の開発に関する研究が行われてきたが、それらのほとんどはイミダゾリウム系やアミン塩などのプロトン性に関するものである。本論文では、性能の向上や高機能性の発現を目指して分子設計・合成した四級アンモニウム塩系の新規両親媒性イオン液体の性質、水溶液中における物性および両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の物性について検討し、以下に示す結果を得た。

第2章では、四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体のアルキル鎖長・鎖数、非対称性、対イオンの構造が物理化学的性質および水溶液中における界面化学的性質に影響することが明らかとなった。四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体の融点は、嵩高い対イオンの構造だけでなく、2本のアルキル鎖の長さ（非対称度）を変えることで、ファンデルワールス力を強めることなく融点を40℃付近まで低下させることができた。ジェミニ型両親媒性イオン液体は、対応する単鎖型両親媒性イオン液体と比べて低電導度、高粘度、高密度であり、さまざまな極性の有機溶媒に対して優れた溶解性を示した。また、気液界面において一般の界面活性剤と同等あるいはそれ以上の吸着・配向を示し、鎖長の短い両親媒性イオン液体は、水溶液中でイオン対の形成が示唆された。

第3章では、星状および直鎖状の四級アンモニウム塩系トリメリック型両親媒性イオン液体を新規に分子設計・合成し、イオン液体としての物理化学的性質を調べた。トリメリック型両親媒性イオン液体は、3本のアルキル鎖を有するにもかかわらず、融点是对応するジェミニ型イオン液体よりも低くなり、スペーサー長3の直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体（アルキル鎖長8, 10）および星状トリメリック型両親媒性イオン液体（アルキル鎖長8, 10, 12, 14）では室温以下の融点をもつイオン液体となった。星状トリメリック型両親媒性イオン液体の融点はアルキル鎖長の増加とともにわずかに低下するのに対し、直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体では鎖長が8から14に増加すると著しく上昇した。これより、直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体は鎖長の増加によるファンデルワールス力の影響が星状トリメリック型両親媒性イオン液体よりも大きいことが示唆された。トリメリック型両親媒性イオン液体は、直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体と比べて星状トリメリック型両親媒性イオン液体の方が高電導度、低粘度であり、直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体はアルキル鎖同士の絡み合いが強くなることが示唆された。トリメリック型

両親媒性イオン液体は、水への溶解性が非常に低いものの、極性の低いクロロホルムやベンゼンに対しても可溶であり、ジェミニ型両親媒性イオン液体と比べて幅広い極性の有機溶媒に対して優れた溶解性が認められた。星状および直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体は気/水界面に広がるものの効率的に吸着し、対応する鎖長のカチオン界面活性剤よりも優れたミセル形成能を有することが示された。本章では、四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の物理化学的性質に及ぼすアルキル鎖数と鎖長、スペーサー長、分子骨格および対イオンの構造の影響について明らかとなった。

第4章では、新規に創製したアダマンタン構造を有する四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の物理化学的性質と水溶液物性に及ぼすアダマンタン構造、アルキル鎖長、対イオンの構造の影響について明らかとなった。アダマンタンは結晶性が高く剛直な分子であるが、両親媒性構造の四級アンモニウム塩系化合物に誘導し、嵩高い対イオンにイオン交換することで30℃付近まで融点を下げることができ、さらに特異な温度依存の粘度挙動を有することは、非常に価値がある。

第5章では、四級アンモニウム塩系単鎖型両親媒性イオン液体およびジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体に用いて、界面活性剤の界面吸着およびバルク特性について調べた。イミダゾリウム系やアミン塩などのプロトン性イオン液体を媒体に用いた場合、界面活性剤を添加すると表面張力曲線に臨界ミセル濃度(CMC)に相当する明瞭な屈曲を示し、バルク中でミセルなどの会合体を形成するのに対し、四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体を媒体に用いるとではCMCは得られず、長いアルキル鎖長の両親媒性イオン液体を用いたときにバルク中で両親媒性イオン液体と界面活性剤の両方から成る層構造を形成することがわかった。ジェミニ型両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合系では、単鎖型イオン液体の場合と比べて両方の相乗効果によって優れた表面張力低下能を示し、界面に効率よく吸着・配向することが明らかとなった。

第6章では、ジェミニ型、トリメリック型、アダマンタン含有の両親媒性イオン液体の層構造について、X線小角および広角散乱、X線回折、低温透過型電子顕微鏡を用いて調べた。さらに、両親媒性イオン液体に界面活性剤を添加したときの層構造を同様に調べた。これらの両親媒性イオン液体は鎖長6以上で層構造を形成し、アルキル鎖長に依存して層の面間隔が大きくなった。ジェミニ型両親媒性イオン液体は、2本のアルキル鎖の非対称度が面間隔に影響した。トリメリック型両親媒性イオン液体は、スペーサー構造によって面間隔が異なり、直鎖状の方が星状よりも小さな面間隔を示した。星状トリメリック型両親媒性イオン液体はスペーサーの柔軟性によりパッキングが緩いのに対し、直鎖状トリメリック型両親媒性イオン液体はアルキル鎖が秩序高く密にパッキングできることが考えられる。アダマンタン含有両親媒性イオン液体の層構造の

面間隔は、アダマンタン非含有の両親媒性イオン液体と比べて小さく、アダマンタンの嵩高い構造が層構造に影響した。このように、両親媒性イオン液体の分子構造を変えることで層構造を制御できることが明らかとなった。これらの両親媒性イオン液体は、水溶液中だけでなく単独でもナノ構造を形成し、分子骨格を変えたり界面活性剤を添加することで層構造を制御できることが明らかとなった。

第7章では、両親媒性親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液系の表面吸着および会合挙動は、両親媒性イオン液体と界面活性剤の種類によって異なり、イオン性界面活性剤を用いた混合水溶液系では特異な表面吸着挙動が認められた。アニオン界面活性剤と両性界面活性剤を用いた混合水溶液系の表面張力は、両親媒性イオン液体を含まない場合と比べて低くなり、単鎖型よりもジェミニ型両親媒性イオン液体を用いた混合水溶液系の方が低く、両親媒性イオン液体の構造をジェミニ型にすることで混合系においても優れた界面活性を示すことが明らかとなった。単鎖型両親媒性イオン液体とアニオンおよび両性界面活性剤との混合系では、CMC付近の濃度において表面張力が大きく低下し、なかでもアニオン界面活性剤との混合系ではベシクルや紐状ミセルなどの大きな会合体を形成することが明らかとなった。このように、両親媒性イオン液体と界面活性剤の構造を変えることで、両者の相乗効果により優れた物性を発現することは大変興味深く価値がある。

以上、本論文では、性能の向上や高機能性の発現を目指して分子設計・合成した新規両親媒性イオン液体の性質、水溶液中における物性および両親媒性イオン液体を媒体とした界面活性剤の物性について、さまざまな手法を用いて明らかにした。両親媒性イオン液体は、イオン液体と界面活性剤の両方の特性を兼ね備えることから幅広い応用が期待され、両親媒性イオン液体が形成する層構造は、イオンの透過・遮断や薬物の可溶化、情報やエネルギーの伝達システムなどさまざまな用途への発展が期待される。しかし、イオン液体および界面活性剤の両方の特性を併せもつ両親媒性イオン液体の開発は、低融点化や水溶性の向上などの課題も多い。今後、新しい分子構造を有するイオン液体が開発され、それらのユニークな物性と構造との関係が明らかとなり、さまざまな産業分野で活躍することを期待したい。

業績

(1) 査読付原著論文

1. **R. Kawai**, S. Yada, T. Yoshimura, Surface Adsorption and Bulk Properties of Surfactants in Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Monomeric and Gemini Ionic Liquids, submitted to *J. Colloid Interface Sci.*
2. **R. Kawai**, S. Yada, T. Yoshimura, Physicochemical and Solution Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Trimeric Ionic Liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (45), 25065–25071.
3. **R. Kawai**, S. Yada, and T. Yoshimura, Characterization and Solution Properties of Adamantane-Containing Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Ionic Liquids, *J. Mol. Liq.* **2019**, *294*, 111586.
4. **R. Kawai**, S. Yada, T. Yoshimura, Characterization and Solution Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Gemini Ionic Liquids, *ACS Omega* **2019**, *4* (10), 14242–14250.

(2) 解説・総説

1. **河合里紗**, 吉村倫一, 「四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の開発」月刊ファインケミカル, シーエムシー出版, **2018**, *47* (9), 5–13.
2. **河合里紗**, 矢田詩歩, 吉村倫一, 「四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体」, 色材協会誌, **2020**, *93* (3), 掲載予定.

(3) 参考論文

1. H. Iwase, **R. Kawai**, K. Morishima, S. Takata, T. Yoshimura, M. Shibayama, Rheo-SANS Study on Relationship between Micellar Structures and Rheological Behavior of Cationic Gemini Surfactants in Solution, *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, *538*, 357–366.

(4) 国際会議における発表

1. **R. Kawai**, M. Niki, S. Yada, T. Yoshimura, “Characterization of Amphiphilic Gemini Ionic Liquids Having Various Spacers and Their Properties with Nonionic Surfactants”, Okinawa Colloids 2019, PT01-48, Okinawa (Bankoku Shinryokan), Japan, November 6, 2019.
2. **R. Kawai**, M. Niki, S. Yada, T. Yoshimura, M. Ohno, T. Koda, “Surface Adsorption and Layer Structure of Mixed System of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Gemini Ionic Liquid and Homogeneous Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactant”, Okinawa Colloids 2019, PT01-07, Okinawa (Bankoku Shinryokan), Japan, November 6, 2019.
3. H. Iwase, **R. Kawai**, T. Yoshimura, “Rheo-SANS Study on Rheological Behavior Observed in Cationic Gemini-Type Surfactant Solution”, Okinawa Colloids 2019, PT05-22, Okinawa (Bankoku Shinryokan), Japan, November 6, 2019.
4. **R. Kawai**, M. Niki, S. Yada, T. Yoshimura, “Characterization of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Gemini Ionic Liquids with Various Spacer Structures”, The 33rd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS), 218, Leuven (KU Leuven), Belgium, September 10, 2019.
5. **R. Kawai**, S. Yada, T. Yoshimura, “Solution Properties of Polyoxyethylene Type Double Chained Nonionic Surfactants”, The 33rd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS), 151, Leuven (KU Leuven), Belgium, September 9, 2019.
6. **R. Kawai**, S. Yada, T. Yoshimura, S. Hashimoto, T. Suzuki, “Properties of Quaternary Ammonium Salt-Type Gemini Ionic Liquids and Surface Adsorption Behavior of Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactant in Ionic Liquid”, 8th International Colloids Conference, P1.13, Shanghai (Fudan University), China, June 10, 2018
7. **R. Kawai**, T. Yoshimura, “Properties of Quaternary Ammonium Salt-Type Ionic Liquids with Adamantyl Group”, IUPAC Workshop Advances in Analytical Chemistry II, P01, Nara (Nara Women’s University), Japan, April 27, 2018.
8. **R. Kawai**, S. Yada, T. Yoshimura, S. Hashimoto, T. Suzuki, “Surface Adsorption Behavior of Nonionic and Ionic Surfactants in Quaternary Ammonium Salt-type Ionic Liquids”, 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 3PA-71, Tsukuba (Tsukuba International Congress Center), Japan, October 23, 2017.

(5) 国内での学会発表

1. 河合里紗, 大野 正司, 好田 年成, 矢田詩歩, 吉村倫一, 「四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体の層構造」, 日本化学会第 100 回春季年会, 千葉 (東京理科大野田キャンパス), 2D5-49, 2020 年 3 月 23 日.
2. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 「四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体と界面活性剤の 2 成分系および水を含む 3 成分系における表面吸着とバルク特性」, 第 10 回イオン液体討論会, 豊中 (大阪大学豊中キャンパス), 1P04, 2019 年 11 月 21 日.
3. 河合里紗, 中川真緒, 矢田詩歩, 吉村倫一, 岡田篤, 稲岡享, 「ポリオキシエチレン系 2 鎖型非イオン界面活性剤を用いた固体表面の濡れ性評価」, 日本油化学会第 58 回年会, 3C-09, 東京 (東京海洋大, 品川キャンパス), 2019 年 9 月 26 日.
4. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 「四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体/界面活性剤/水の 3 成分系における界面吸着および会合挙動」, 日本油化学会第 58 回年会, 3P-21, 東京 (東京海洋大, 品川キャンパス), 2019 年 9 月 26 日.
5. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 「種々の構造を有する四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の開発」, 第 37 回関西界面科学セミナー, 吹田 (関西大学千里山キャンパス), 6, 2019 年 7 月 20 日.
6. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 岡田篤, 稲岡享, 「ポリオキシエチレン系 2 鎖型非イオン界面活性剤の水溶液中における会合体特性」, 第 68 回高分子学会年次大会, 大阪 (大阪府立国際会議場), 1P060, 2019 年 5 月 29 日.
7. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 岡田篤, 稲岡享, 「ポリオキシエチレン系 2 鎖型非イオン界面活性剤の水溶液物性」, 日本化学会第 99 回春季年会, 神戸 (甲南大学岡本キャンパス), 2I1-37, 2019 年 3 月 17 日.
8. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 「種々の構造の四級アンモニウム塩系新規両親媒性イオン液体の開発」, 第 9 回イオン液体討論会, 鳥取 (米子コンベンションセンター-BiG SHiP), P02, 2018 年 10 月 30 日.
9. 仁木舞子, 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 村井将紀, 関口孝治, 「四級アンモニウム塩系ジェミニ型イオン液体中におけるポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体ジアルキルエーテルの界面吸着と層構造」, 第 9 回イオン液体討論会, 鳥取 (米子コンベンションセンター-BiG SHiP), P12, 2018 年 10 月 30 日.
10. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体と界面活性剤の 2 成分系および水を含む 3 成分系における表面吸着と会合挙動」, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会, つくば (筑波大学筑波キャンパス), 1D09, 2018 年 9 月 18 日.

11. 仁木舞子, 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「四級アンモニウム塩系ジェミニ型イオン液体と単一鎖長ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の 2 成分系における表面張力および会合挙動」, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会, つくば (筑波大学筑波キャンパス), 1D11, 2018 年 9 月 18 日.
12. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「アダマンタン構造を有する四級アンモニウム塩系イオン液体の物性とイオン液体を媒体とした非イオン界面活性剤の表面吸着および会合挙動」, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会, つくば (筑波大学筑波キャンパス), P007, 2018 年 9 月 20 日.
13. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体と界面活性剤の混合水溶液系における表面吸着挙動」, 日本油化学会第 57 回年会, 3A-19, 神戸 (神戸学院大学有瀬キャンパス), 2018 年 9 月 6 日.
14. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「四級アンモニウム塩系イオン液体/界面活性剤/水の 3 成分系におけるイオン液体と界面活性剤の表面吸着挙動」, 日本化学会第 98 回春季年会, 1E5-10, 船橋 (日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部), 2018 年 3 月 20 日.
15. **R. Kawai**, S. Yada, T. Yoshimura, S. Hashimoto, T. Suzuki, “Development of Quaternary Ammonium Salt-Type Novel Ionic Liquids and Properties of Surfactants in Ionic Liquids”, 日本化学会第 98 回春季年会, 1PC-069, 船橋 (日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部), 2018 年 3 月 20 日.
16. 仁木舞子, 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「単一鎖長ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の四級アンモニウム塩系ジェミニ型イオン液体中における界面化学的性質」, 日本化学会第 98 回春季年会, 1E5-12, 船橋 (日本大学船橋キャンパス), 2018 年 3 月 20 日.
17. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「四級アンモニウム塩系イオン液体/界面活性剤/水の 3 成分系における表面吸着挙動」, 第 8 回イオン液体討論会, P029, 東京 (東京農工大学小金井キャンパス), 2017 年 11 月 24 日.
18. 仁木舞子, 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「種々のスペーサー構造を有する四級アンモニウム塩系ジェミニ型イオン液体中における単一鎖長ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の挙動」, 第 8 回イオン液体討論会, P046, 東京 (東京農工大学小金井キャンパス), 2017 年 11 月 24 日.
19. 河合里紗, 吉村倫一, 「四級アンモニウム塩系トリメリック型両親媒性イオン液体の合成・物性と水溶液中での界面化学的性質」, The Asian Conference on Oleo Science (ACOS) 2017 & 日本油化学会第 56 回年会, 1E01, 東京 (東京理科大学神楽坂キャンパス), 2017 年 9 月 11 日.
20. 仁木舞子, 河合里紗, 吉村倫一, 「各種エチレンジアミン誘導体をスペーサーに用いた四級アンモニウム塩系ジェミニ型イオン液体の性質と水溶液中での物性」, 日本油化学会第 56 回年会, 3D04, 東京 (東京理科大学神楽坂キャンパス), 2017 年 9 月 13 日.

21. 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体中における非イオンおよびイオン性界面活性剤の表面吸着挙動」, 第68回コロイドおよび界面化学討論会, 1B41, 神戸 (神戸大学鶴甲第1キャンパス), 2017年9月7日.
22. 仁木舞子, 河合里紗, 矢田詩歩, 吉村倫一, 橋本悟, 鈴木敏幸, 「種々のスペーサーを有する四級アンモニウム塩系ジェミニ型イオン液体を媒体とした単一鎖長ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の物性」, 第68回コロイドおよび界面化学討論会, P013, 神戸 (神戸大学鶴甲第1キャンパス), 2017年9月8日.

(6) その他

1. SPring-8 大学院生提案型課題の採択
2019B1782 「四級アンモニウム塩系新規イオン液体の集合体の構造解析」, 2019年10月19~21日 実験実施

謝 辞

本研究は、奈良女子大学 理学部化学科，同大学院 人間文化研究科 化学専攻および共生自然科学専攻 機能性物質科学講座において、2014年から2020年にわたり行ったものである。

本研究を遂行するにあたり、終始熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました、奈良女子大学大学院自然科学系化学領域 吉村 倫一 教授に深く感謝申し上げます。

X線小角散乱をはじめ、実験データに関して多くの有益なご指導、ご助言をいただきました矢田 詩歩 助教に厚く感謝申し上げます。

本論文の審査委員として、数々のご指導、ご助言をいただきました大学院自然科学系化学領域 飯田 雅康 名誉教授、衣川 健一 教授、中澤 隆 教授、竹内 孝江 准教授に心から感謝申し上げます。

元素分析の測定は、大学連携研究設備ネットワークを利用して、長崎大学共同研究交流センター産学官連携戦略本部の地福 寿史 氏、岩田 光 氏に依頼しました。多くの新規化合物の構造を確認することができ、心より感謝いたします。イオン液体の合成に用いたビス(フルオロスルホニウム)アミドカリウム (KFSA) は、株式会社日本触媒から提供していただきました。感謝申し上げます。ポリオキシエチレンアルキルエーテル ($C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$, $C_{16}EO_6$) は、日光ケミカルズ株式会社から快く提供していただき、多くの物性評価を行うことができました。ニッコールグループ株式会社コスモステクニカルセンター 橋本 悟 博士、鈴木 敏幸 博士に深く感謝いたします。X線小角散乱の測定は、高輝度光科学研究センター 太田 昇 博士よりご指導いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。低温透過型電子顕微鏡の測定は、京大微細構造解析プラットフォームを利用して行いました。京都大学化学研究所 倉田 博基 教授、小川 哲也 特定研究員に大いに感謝申し上げます。X線回折の測定は、日産化学株式会社物質材料研究所の大野 正司 博士、好田 年成 氏にご協力いただき、多くの助言をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。埼玉大学教育学部自然科学講座 松岡 圭介 准教授には、SPring-8での実験などの機会、数々のご協力、ご助言をいただきました。心から感謝申し上げます。

実験を進めるにあたり、数々のご協力、ご助言をいただいた先輩の守田 つかさ 氏、実験に協力してくれて有意義な議論を交わした仁木 舞子 氏に感謝申し上げます。また、日夜ともに熱心に実験に取り組んだ長野 真季 氏、吉岡 優惟子 氏、脇坂 都 氏、際川 香菜 氏、松本 悠里 氏、山崎 美波 氏、村松 歩香 氏、王 珊 氏、天野 沙耶 氏、安部 美季 氏、黒田 瑞穂 氏、小林 礼実 氏、中川 真緒 氏、高橋 悠実 氏に感謝の意を表します。

最後に、学位論文を完成させるにあたって、温かいご支援をいただきました多くの皆様と、精神的、経済的にも支えとなっただきました父母、祖父母に深く感謝いたします。

2020年3月