

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-81836

(P2019-81836A)

(43) 公開日 令和1年5月30日(2019.5.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 3/00 (2006.01)</b>	C09K 3/00 103M	4H006
<b>C07C 43/225 (2006.01)</b>	C07C 43/225 D	
<b>C07C 41/18 (2006.01)</b>	C07C 41/18	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2017-209503 (P2017-209503)	(71) 出願人	304020177 国立大学法人山口大学 山口県山口市吉田1677-1
(22) 出願日	平成29年10月30日(2017.10.30)	(74) 代理人	100107984 弁理士 廣田 雅紀
(出願人による申告) 平成28年度、国立研究開発法人 科学技術振興機構、研究成果展開事業マッチングプラン ナープログラム、委託研究開発、産業技術力強化法第1 9条の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100102255 弁理士 小澤 誠次
		(74) 代理人	100096482 弁理士 東海 裕作
		(74) 代理人	100188352 弁理士 松田 一弘
		(74) 代理人	100131093 弁理士 堀内 真
		(74) 代理人	100150902 弁理士 山内 正子

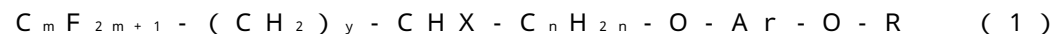
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン液体のゲル化剤

(57) 【要約】

【課題】少量の添加量で多数の有機液体、特に磁性イオン液体をゲル化できるゲル化剤の提供。

【解決手段】イオン液体のゲル化剤が化学式(1)で示されるパーフルオロアルキル基を有する芳香族化合物からなる。



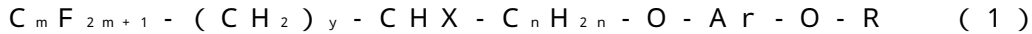
(式中、Xは水素原子又はハロゲン原子であり、Xが水素原子のときyは0であり、Xがハロゲン原子のときyは0又は1である。Arは置換又は無置換の炭素数5~30の2価の芳香族基、Rは飽和又は不飽和の炭素数1~20の1価の炭化水素基、mは6~12の自然数、nは1~4の自然数である。)

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

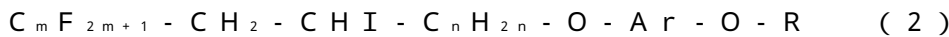
化学式(1)で示されるパーフルオロアルキル基を有する芳香族化合物からなるイオン液体のゲル化剤。



(式中、Xは水素原子又はハロゲン原子であり、Xが水素原子のときyは0であり、Xがハロゲン原子のときyは0又は1である。Arは置換又は無置換の炭素数5～30の2価の芳香族基、Rは飽和又は不飽和の炭素数1～20の1価の炭化水素基、mは6～12の自然数、nは1～4の自然数である。)

## 【請求項 2】

化学式(1)で示されるパーフルオロアルキル基を有する芳香族化合物が、式(2)で表される化合物であり、イオン液体が磁性イオン液体である、請求項1に記載されたゲル化剤。



(式中、Arは置換又は無置換の炭素数5～30の2価の芳香族基、Rは飽和又は不飽和の炭素数1～20の1価の炭化水素基、mは6～12の自然数、nは1～4の自然数である。)

## 【請求項 3】

Arが、フェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基である、請求項1又は2に記載されたゲル化剤。

## 【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載されたゲル化剤で磁性イオン液体がゲル化されているゲル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、パーフルオロアルキル基を有する芳香族化合物からなるイオン液体のゲル化剤、及び、このゲル化剤でイオン液体がゲル化されているゲルに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、塗料、インク、潤滑油、農業、水産、化粧品、医薬品、繊維、樹脂、ゴム、金属等の各種産業分野において、有機液体類(動植物油脂、エステル、ポリオール、エーテル、アルコール、炭化水素等)を固化するゲル化剤が用いられてきた。本発明の発明者らは、少量の添加量で多数の有機液体をゲル化できる有機低分子ゲル化剤としてパーフルオロアルキル基を有する芳香族化合物を検討した(例えば、特許文献1参照)。また、高誘電率を有する非水溶媒、リチウム塩とパーフルオロアルキル基を有する別の芳香族化合物を含むゲル化された電解液を備えるリチウムイオン二次電池が検討された(例えば、特許文献2、3参照)。

## 【0003】

近年、市販の永久磁石に応答し、イオンのみから構成されて高いイオン伝導性を有し、常温で液体である磁性イオン液体が開発されてきている(例えば、非特許文献1参照)。しかし、磁性イオン液体は液体であるから、扱いと加工に制約があった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2007-191661号公報

【特許文献2】特開2010-282728号公報

【特許文献3】特開2010-219032号公報

## 【0005】

10

20

30

40

50

【非特許文献 1】 S. Hayashi, H. Hamaguchi, Chem. Lett. 2004, 33, 1590

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

少量の添加量で多数の有機液体、特に磁性イオン液体をゲル化できるゲル化剤が希求されていたが、そのようなゲル化剤は実現されていなかった。本発明が解決しようとする課題は、少量の添加量で多数の有機液体、特に磁性イオン液体をゲル化できるゲル化剤の提供である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、パーフルオロアルキル基を有する特定の芳香族化合物が、少量の添加量で多数の有機液体、特に磁性イオン液体をゲル化できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、

[1] 化学式(1)で示されるパーフルオロアルキル基を有する芳香族化合物からなるイオン液体のゲル化剤、



(式中、Xは水素原子又はハロゲン原子であり、Xが水素原子のときyは0であり、Xがハロゲン原子のときyは0又は1である。Arは置換又は無置換の炭素数5～30の2価の芳香族基、Rは飽和又は不飽和の炭素数1～20の1価の炭化水素基、mは6～12の自然数、nは1～4の自然数である。)

[2] 化学式(1)で示されるパーフルオロアルキル基を有する芳香族化合物が、式(2)で表される化合物であり、イオン液体が磁性イオン液体である、[1]に記載されたゲル化剤。



(式中、Arは置換又は無置換の炭素数5～30の2価の芳香族基、Rは飽和又は不飽和の炭素数1～20の1価の炭化水素基、mは6～12の自然数、nは1～4の自然数である。)

[3] Arが、フェニレン基、ピフェニレン基又はナフチレン基である、[1]又は[2]に記載されたゲル化剤、

[4] [1]～[3]のいずれかに記載されたゲル化剤で磁性イオン液体がゲル化されているゲルに関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のゲル化剤は、少量の添加量で多数の有機液体、特に磁性イオン液体をゲル化できる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のイオン液体のゲル化剤は、下記化学式(1)で示されるパーフルオロアルキル基を有する芳香族化合物からなる。



(式中、Xは水素原子又はハロゲン原子であり、Xが水素原子のときyは0であり、Xがハロゲン原子のときyは0又は1である。Arは置換又は無置換の炭素数5～30の2価の芳香族基、Rは飽和又は不飽和の炭素数1～20の1価の炭化水素基、mは6～12の自然数、nは1～4の自然数である。)

【0011】

上記芳香族化合物は、特定の製造方法に限定されない。上記芳香族化合物の製造方法の1つの具体例は次のとおりである。下記化学式(2)の水酸基と炭化水素オキシ基を有する芳香族化合物を、上記化学式(1)におけるXが水素の時は下記化学式(3a)のハロ

10

20

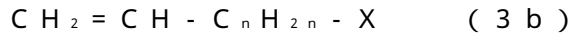
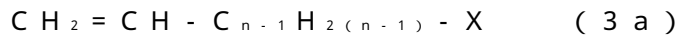
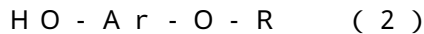
30

40

50

ゲン化アルケンと、上記化学式(1)におけるXがハロゲン原子の時は下記化学式(3b)のハロゲン化アルケンと反応させ、その生成物に下記化学式(4)のハロゲン化パーフルオロアルキルを反応させて生成される。

【0012】



(式中の記号の意味は、化学式(1)の場合と同じ。基Xはチオール基に反応性のハロゲン原子である。)

【0013】

上記式(1)及び(2)における芳香族基Arは、いわゆる「芳香族性」を示す環式化合物の2価の基である。この環式化合物は、炭素環式化合物でも、複素環式化合物でもよい。これらの環式化合物は、置換基により置換されていてもよく、置換されていなくてもよい。芳香族基Arの置換基の具体例は、メチル基、エチル基等のアルキル基；ハロゲン原子などである。

【0014】

芳香族基Arが芳香族炭素環式化合物基である場合、核原子数は6～30であり、置換基により置換されていてもよく、置換されていなくてもよい。芳香族炭素環式化合物基の具体例は、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナンスリレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、フルオランテニレン基等の核を有する化合物である。好ましい芳香族炭素環式化合物基は、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基である。

【0015】

芳香族基Arが芳香族複素環式化合物基である場合、核原子数は5～30である。芳香族複素環式化合物基の具体例は、ピローレン基、フラニレン基、チオフエニレン基、トリアゾレン基、オキサジアゾレン基、ピリジレン基、ピリミジレン基等の核を有する化合物である。

【0016】

上記式(1)及び(4)におけるパーフルオロアルキル基 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ は、炭素数mが6～12のパーフルオロアルキル基である。炭素数mが5以下では、化学式(1)の化合物はゲル化能が小さい。炭素数mが13以上では、化学式(1)の化合物は、有機溶媒の種類によっては、加熱しても溶解しなくなる。

【0017】

上記式(1)及び(3b)における $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 、上記式(3a)における $\text{CH} - \text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)+1}$ で示されるオリゴメチレン基の炭素数は1～4である。当該オリゴメチレン基の炭素数が5以上になると、化学式(1)の化合物は、ゲル化能が小さくなる。

【0018】

上記式(1)及び(2)における炭化水素基Rは、飽和もしくは不飽和の炭素数1～20の1価の炭化水素基である。炭化水素基Rが脂肪族炭化水素の場合、分岐していてもよく、分岐していなくてもよい。また、炭化水素基Rが芳香族炭化水素を含む場合、芳香族核に置換基が存在していてもよい。炭化水素基Rは、もちろんベンジル基などのアリールアルキル基等であってもよい。

【0019】

上記式(1)及び(4)におけるハロゲン原子X、上記式(3a)及び(3b)におけるハロゲン原子Xは、それぞれ、塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素である。

【0020】

本発明のイオン液体のゲル化剤によりゲル化されるイオン液体は、溶融した塩を指すが、近年では室温付近で液体状になるイオン塩を指す(例えば、化学工業 2004 VO

10

20

30

40

50

L . 5 5 NO . 1 1 ) 。 イオン液体は、イオンだけから構成される液体であり、溶媒を全く含まないから、蒸気圧がほとんど無く、不燃性である等の特徴を持つ。さらに、イオン液体は、イオン性化合物の特徴である、高イオン電導性、高耐熱性、不揮発性、不燃性、腐食性がない等の性質を有するから、有機合成反応の溶媒、二次電池の電解質としての利用など様々な分野への応用が進められている。イオン液体は、それを構成するカチオンとアニオンの組み合わせの変更により、様々な特性を有し、現在も多くの研究が進められている化合物である。

#### 【 0 0 2 1 】

イオン液体を構成するカチオンは、特定のカチオンに限定されない。当該カチオンとして、窒素をイオン中心とするもの、リンをイオン中心とするもの、硫黄をイオン中心とするもの、窒素と硫黄をイオン中心とするものなどが挙げられる。

10

#### 【 0 0 2 2 】

窒素をイオン中心とするカチオンの具体例は、イミダゾリウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、キノリニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピペラジニウムカチオン、ピペラジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ピリダジニウムカチオン、ピリミジニウムカチオン、ピラジニウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、チアゾリウムカチオン、オキサゾリウムカチオン、トリアゾリウムカチオン、グアニジウムカチオン、4 - アザ - 1 - アゾニア - ビシクロ - [ 2 , 2 , 2 ] オクタニウムなどである。これらのカチオンは、任意の位置にアルキル基に代表される置換基を有していてもよく、置換基の数は複数でもよい。

20

#### 【 0 0 2 3 】

イミダゾリウムカチオンの具体例は、1 - メチルイミダゾリウム、1 - エチルイミダゾリウム、1 - プロピルイミダゾリウム、1 - ブチルイミダゾリウム、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム [ B M I M ]、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム [ E M I M ]、1 - アリル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 , 3 - ジアリルイミダゾリウム、1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - メチル - 3 - オクチルイミダゾリウム、1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 , 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムなどの1 , 2 , 3 - トリアルキルイミダゾリウム、1 - シアノプロピル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 , 3 - ビスシアノメチルイミダゾリウム、1 , 3 - ビス ( 3 - シアノプロピル ) イミダゾリウム、1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - メトキシエチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - [ 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) - エチル ] - 3 - メチルイミダゾリウム、1 , 3 - ジエトキシイミダゾリウム、1 , 3 - ジメトキシイミダゾリウム、1 , 3 - ジヒドロキシイミダゾリウム、1 - メチル - 3 - ( 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチルイミダゾリウム、1 - メチル - 3 - [ ( トリエトキシシリル ) プロピル ] イミダゾリウムなどである。

30

#### 【 0 0 2 4 】

アンモニウムカチオンの具体例は、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、トリヘキシルテトラデシルアンモニウム、( 2 - ヒドロキシエチル ) トリメチルアンモニウム、N , N - ジエチル - N - ( 2 - メトキシエチル ) - N - メチルアンモニウム [ D E M E ]、トリス ( 2 - ヒドロキシエチル ) メチルアンモニウム、N , N - トリメチル - N - プロピルアンモニウム [ T M P A ]、トリメチル ( 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ヘプタデカフルオロデシル ) アンモニウム、トリメチル - ( 4 - ビニルベンジル ) アンモニウム、トリブチル - ( 4 - ビニルベンジル ) アンモニウム、2 - ( メタクリロイルオキシ ) エチルトリメチルアンモニウム、ベンジルジメチル ( オクチル ) アンモニウム、N , N - ジメチル - N - ( 2 - フェノキシエチル ) - 1 - ドデシルアンモニウムなどである。

40

#### 【 0 0 2 5 】

ピリジニウムカチオンの具体例は、1 - エチルピリジニウム、1 - ブチルピリジニウム、1 - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) ピリジニウム、1 - エチル - 3 - メチルピリジニウム

50

、 1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウム、 1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウム、 1 - ( 3 - シアノプロピル ) ピリジニウムなどである。

【 0 0 2 6 】

ピロリジニウムカチオンの具体例は、 1 - メチル - 1 - プロピルピロリジニウム [ P 1 3 ]、 1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム、 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 1 - メチルピロリジニウム、 1 - エチル - 1 - メチルピロリジニウムなどである。

【 0 0 2 7 】

ピペリジニウムカチオンの具体例は、 1 - メチル - 1 プロピルピペリジニウム、 1 - ブチル - 1 - メチルピペリジニウム、 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 1 - メチルピペリジニウム、 1 - エチル - 1 - メチルピペリジニウムなどである。

10

【 0 0 2 8 】

リンをイオン中心とするカチオンは、一般的にホスホニウムカチオンと呼ばれる。リンをイオン中心とするカチオンの具体例は、テトラブチルホスホニウム、テトラヘキシルホスホニウム、トリヘキシルテトラデシルホスホニウム、トリフェニルメチルホスホニウム、( 2 - シアノエチル ) トリエチルホスホニウム、( 3 - クロロプロピル ) トリオクチルホスホニウム、トリブチル ( 4 - ビニルベンジル ) ホスホニウム、トリイソブチルメチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、トリブチルメチルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、3 - ( トリフェニルホスホニオ ) プロパン - 1 - スルホン酸などである。

【 0 0 2 9 】

硫黄をイオン中心とするカチオンは、一般的にスルホニウムカチオンと呼ばれる。硫黄をイオン中心とするカチオンの具体例は、トリエチルスルホニウム、トリブチルスルホニウム、1 - エチルテトラヒドロチオフェニウム、1 - ブチルテトラヒドロチオフェニウムなどである。

20

【 0 0 3 0 】

アニオンの具体例は、フルオライド、クロライド、ブロマイド、アイオダイド、ジシアナミド、ビス ( フルオロスルホニル ) アミド [ F S A ]、ビス ( トリフルオロメチルスルホニル ) アミド、ビス ( トリフルオロエチルスルホニル ) アミド [ T F S A ]、ビス ( ペンタフルオロエチルスルホニル ) アミド、ビス ( ノナフルオロブチルスルホニル ) アミド、テトラフルオロボレート [ B F <sub>4</sub> ]、テトラキス [ 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ] ボレート、メタンスルホネート、ブチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、テトラフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p - トルエンズルホネート、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゼンスルホネート、スチレンズルホネート、パーフルオロオクタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、3 - スルホプロピルメタクリレート、3 - スルホプロピルアクリレート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、オクチルスルフェート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルスルフェート、ハイドロジェンスルフェート、ヘキサフルオロホスフェート [ P F <sub>6</sub> ]、トリス ( ペンタフルオロエチル ) トリフルオロホスフェート、ジハイドロジェンホスフェート、ジブチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジメチルホスフェート、ビス ( 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル ) ホスフィネート、メチルホスホネート、メチルメチルホスホネート、フォルメート、アセテート、プロピオネート、ブチレート、トリフルオロアセテート、ヒドロキシアセテート、パーフルオロノナノエート、デカノエート、マンデレート、チオサリチレート、ベンゾエート、サリチレート、フルオロハイドロジェネート、ラクテート、グリシネート、アラニネート、ロイシネート、バリネート、トリフルオロメタンスルホニルロイシネート、トリフルオロメタンスルホニルバリネート、ナイトレート、パークロレート、フェノキシド、チオシアネート、トリス ( トリフルオロメタンスルホニル ) メチド、アセスルファメート、サッカリネート、ピラゾレート、イミダゾレート、チアゾレート、トリアゾレート、テトラゾレート、インダゾレート、ベンゾチアゾレート、ヘキサフルオロアスタチネート、ヘキサフルオロアンチモネート、チオシアネート、テトラクロロアルミネート、テトラクロロフェレート

30

40

50

[FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、カルボネート、メチルカルボネート、カルバメートなどである。

【0031】

これらのカチオン及びアニオンが組み合わせられたイオン液体の中で、アニオンとして [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> が組み合わせられたイオン液体は磁性を示す磁性イオン液体である。

【0032】

以下に、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術範囲は、これらに限定されない。合成された化合物の分析方法は以下のとおりである。

【0033】

(1) 融点

各化合物の融点を、ヤナコテクニカルサイエンス(株)製Yanaco Micro Melting Point Apparatus MP J3を用いて測定した。

10

【0034】

(2) 赤外吸収スペクトル

各化合物の赤外吸収スペクトルを、(株)堀場製作所製フーリエ変換赤外分光高度計(Horiba FT 2000)で行った。KBr錠剤法で固体試料を、KRS-5によるフィルム法で液体試料を調製した。

【0035】

(3) <sup>1</sup>H NMRスペクトル

各化合物の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを、日本電子(株)製JEOLJNM 270EXを用いて測定した。室温で、CDCl<sub>3</sub>溶媒で行い、内部基準としてテトラメチルシラン(TMS)を用いた。溶媒がDMSO-d<sub>6</sub>の場合は、DMSO-Hの2.49ppmを内部基準とした。

20

【0036】

(4) <sup>13</sup>C NMRスペクトル

各化合物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを、日本電子(株)製JMN LA500を用いて測定した。室温で、CDCl<sub>3</sub>溶媒で行い、内部基準としてテトラメチルシラン(TMS)を用いた。

【0037】

(5) <sup>19</sup>F NMRスペクトル

各化合物の<sup>19</sup>F NMRスペクトルを、日本電子(株)製JMN ECA500を用いて室温で測定した。

30

【0038】

(6) 磁化率

磁化率を、理研電子(株)製振動試料型磁力計(VSM)(BHV 50)を用いて、室温で最大印加磁場強度15kOeの条件で測定した。

【0039】

合成例

10mmol(1.86g)の4,4-ピフェニルジオールを10mLの3-ペンタノンに溶解し、15mmol(2.07g)の炭酸カリウムを加え、次いで10mmolの1-ブロモアルカンを滴下した。反応混合物を80℃で一日攪拌したあと、濾過して分離した。濾液を減圧濃縮し、ダイソー(株)製IR-60-15173を担体としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、純粋な化合物類Aを無色結晶固体として得た。

40

【0040】

10mmolの化合物類Aを10mLの3-ペンタノンに溶解し、15mmol(2.07g)の炭酸カリウムを加え、次いで10mmolの1-ブロモアルケンを反応混合物に滴下した。反応混合物を80℃で1日間攪拌し、濾過により分離した。ろ液を減圧濃縮し、ダイソー(株)製IR-60-15173を担体としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、純粋な化合物類Bを無色結晶固体として得た。

【0041】

50

3 mmolの化合物類B、3 mmolの1-ハロゲンペルフルオロヘキサン及び3 mmol (0.50 g)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を10 mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、70 °Cで窒素下で1日撹拌した。反応物に炭酸ナトリウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで希釈し、水ですすいだあと、塩水ですすいだ。有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒をエバポレーターで減圧濃縮した。他の精製をしていない残渣をTHFに溶解した。残渣をダイソー(株)製IR-60-15173を担体としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、メタノールから再結晶して、純粋な化合物類Cを無色の固体として得た。

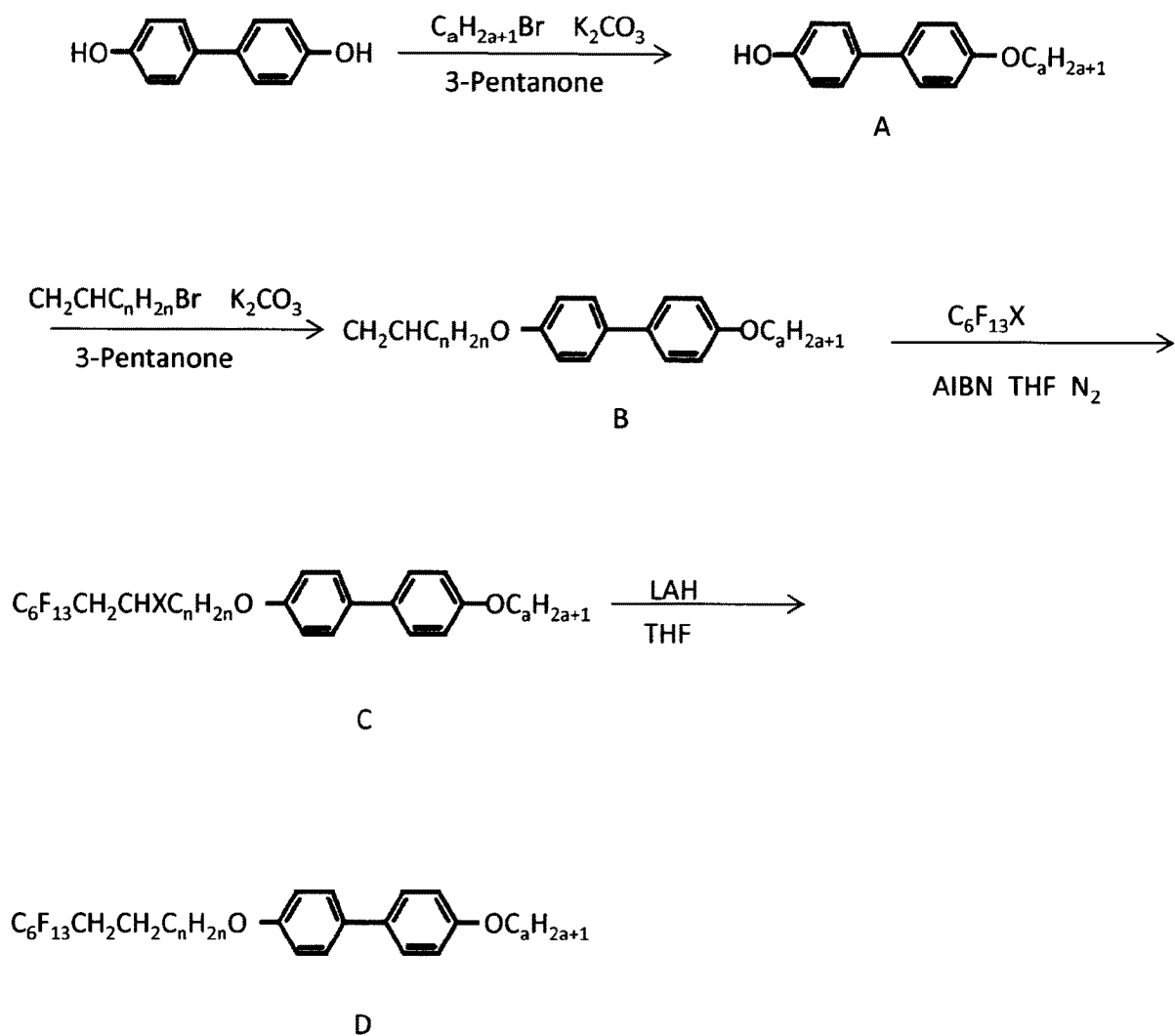
## 【0042】

1 mmolの化合物類Cを大気に触れないように蒸留した2 mlのTHFに溶解し、溶液に1 mmol (0.045 g)の水素化アルミニウムリチウム(LAH)を加え、一晩撹拌した。反応終了後、塩化アンモニウム水溶液を加え、抽出物を水で2回、食塩水で1回洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧除去した。残渣をイソ- (株)製IR-60-15173を担体としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、純粋な化合物類Dを無色結晶固体として得た。上記合成例の概要を下記に示す。

10

## 【0043】

## 【化1】



## 【0044】

化合物類Aにおいてa = 6のときの各種物性

性状：無色針状結晶、収率：45%、融点：155 - 156

50



IR (KBr disc) = 3346.5, 2955.0, 2933.7, 2870.1, 1608.6, 1502.6, 1230.0, 816.0  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.45 7.41 (m, 4H), 6.94 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 6.87 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 5.02 (s, 1H), 3.98 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.82 1.78 (m, 2H), 1.48 1.45 (m, 2H), 1.38 1.32 (m, 4H), 0.91 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.

**【 0 0 4 5 】**

化合物類 A において  $a = 8$  のときの各種物性

性状：無色針状結晶、収率：40%、融点：152 - 153

IR (KBr disc)  $n = 3352.3, 2955.0, 2920.2, 1608.6, 1500.6, 1261.5, 814.0 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $d_6$  DMSO) 9.44 (s, 1H), 7.47 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.41 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 6.94 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 6.81 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 3.96 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 1.79 1.60 (m, 2H), 1.40 (dd,  $J = 14.4, 6.8$  Hz, 2H), 1.36 1.16 (m, 8H), 0.86 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H) ppm.

10

**【 0 0 4 6 】**

化合物類 A において  $a = 10$  のときの各種物性

性状：白色粉末、収率：49.5%、融点：147.4 - 149.1

IR (KBr disc) = 3409.2, 2952.9, 1612.5, 1510.0, 1252.8, 1065.1, 815.8  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, DMSO  $d_6$ ): = 0.85 (3H, t,  $J = 6.7$  Hz), 1.25 1.42 (14H, m), 1.70 (2H, m), 3.96 (2H, t,  $J = 6.4$  Hz), 6.80 (2H, d,  $J = 7.9$  Hz), 6.94 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz), 7.40 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz), 7.46 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz), 9.44 (1H, s) ppm

20

**【 0 0 4 7 】**

化合物類 B において  $a = 6$ 、 $n = 2$  のときの各種物性

性状：無色針状結晶、収率：35%、融点：117 - 118

IR (KBr disc) = 2955.0, 2933.7, 1606.7, 1500.6, 1273.0, 1248.0, 825.5  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.45 7.33 (m, 4H), 6.94 6.84 (m, 4H), 5.85 (ddt,  $J = 17.0, 10.3, 6.7$  Hz, 1H), 5.12 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1H), 5.06 (d,  $J = 10.3$  Hz, 1H), 3.98 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 3.91 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 2.52 2.47 (m, 2H), 1.81 1.62 (m, 2H), 1.47 1.36 (m, 2H), 1.30 1.28 (m, 4H), 0.88 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.

**【 0 0 4 8 】**

化合物類 B において  $a = 8$ 、 $n = 2$  のときの各種物性

性状：無色針状結晶 収率：46% 融点：108 - 110

IR (KBr disc)  $n = 3456.4, 2933.7, 2922.2, 2864.3, 1608.6, 1500.6, 1176.6, 1043.5, 825.5 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.52 7.34 (m, 4H), 7.04 6.87 (m, 4H), 5.93 (ddt,  $J = 17.0, 10.2, 6.7$  Hz, 1H), 5.19 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1H), 5.12 (d,  $J = 10.2$  Hz, 1H), 4.05 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 3.98 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 2.57 (q,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 1.87 1.74 (m, 2H), 1.52 1.41 (m, 2H), 1.41 1.17 (m, 8H), 0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H) ppm

30

**【 0 0 4 9 】**

化合物類 B において  $a = 10$ 、 $n = 1$  のときの各種物性

性状：白色粉末、収率：57.0%、融点：121.4 - 123.6

IR (KBr disc) = 2903.8, 1608.6, 1505.7, 1273.0, 995.3, 825.5  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): = 0.88 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz), 1.27 1.49 (14H, m), 1.79 (2H, m), 3.97 (2H, t,  $J = 6.7$  Hz), 4.56 4.57 (2H, m), 5.29 5.31 (1H, m), 5.41 5.45 (1H, m), 6.04 6.11 (1H, m), 6.93 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz), 6.96 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz), 7.44 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz), 7.46 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz) ppm

40

**【 0 0 5 0 】**

化合物類 B において  $a = 10$ 、 $n = 2$  のときの各種物性

性状：無色針状結晶、収率：45%、融点：107 - 108

IR (KBr disc)  $n = 3437.2, 2955.0, 2931.8, 2850.8, 1820.8, 1510.3, 1275.0, 1246.0$

50

, 827.5 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.56 7.33 (m, 4H), 7.02 6.85 (m, 4H), 5.92 (ddt, J = 17.0, 10.3, 6.7 Hz, 1H), 5.19 (d, J = 17.0 Hz, 1H), 5.12 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 4.05 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 3.98 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.59 2.54 (m, 2H), 1.89 1.67 (m, 2H), 1.47 (dt, J = 15.2, 7.0 Hz, 3H), 1.41 1.13 (m, 13H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H) ppm.

**【 0 0 5 1 】**

化合物類 C において a = 10、n = 1 のときの各種物性

性状：白色粉末、収率：6.16%、融点：67.068.4

IR (KBr disc) = 2922.2, 1606.7, 1500.62, 1207.4, 823.6 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、CDCl<sub>3</sub>): =0.88(3H, t, J=7.3Hz), 1.27 1.49(13H, m), 1.76 1.82(2H, m), 2.77 2.87(1H, m), 3.20(1H, m), 3.98(2H, t, J=6.7Hz), 4.20(1H, m), 4.32(1H, m), 4.51 4.56(1H, m), 4.75(1H, d, J=5.5Hz), 6.95(2H, d, J=8.5Hz), 6.96(2H, d, J=8.5Hz) 7.46(2H, d, J=8.5Hz), 7.48(2H, d, J=8.5Hz)ppm

**【 0 0 5 2 】**

化合物類 D において a = 6、n = 2 のときの各種物性

性状：無色針状結晶、収率：40%、融点：93 - 95

IR (KBr disc) = 2931.8, 2875.9, 1606.7, 1500.6, 1273.0, 1247.9, 1190.1, 1143.8, 1041.6, 825.5, 700.2 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.48 4.73 (m, 4H), 7.02 6.88 (m, 4H), 4.04 (t, J = 5.9 Hz, 2H), 3.99 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.22 2.11 (m, 7.8 Hz, 2H), 1.91 1.70 (m, 6H), 1.54 1.43 (m, 2H), 1.42 1.29 (m, 4H), 1.04 0.81 (m, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 158.37, 157.92, 133.76, 133.23, 127.76, 127.71, 114.78, 114.71, 68.08, 67.23, 31.55, 30.64 (t, J = 22.1 Hz), 29.23, 28.68, 25.69, 22.56, 17.27, 13.96 ppm.

**【 0 0 5 3 】**

化合物類 D において a = 8、n = 2 のときの各種物性

性状：無色針状結晶、収率：35%、融点：103 - 104

IR (KBr disc) n = 3456.4, 2958.8, 2875.9, 1606.7, 1500.6, 1275.0, 1190.1, 1178.5, 1041.6, 825.5 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.49 7.31 (m, 4H), 6.95 6.71 (m, 4H), 3.95 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 3.91 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.15 2.05 (m, 2H), 1.91 1.62 (m, 6H), 1.45 1.33 (m, 2H), 1.33 1.14 (m, 8H), 0.82 (t, J = 6.8 Hz, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 158.37, 157.92, 133.76, 133.22, 127.76, 127.71, 114.77, 114.71, 68.08, 67.23, 31.78, 30.63 (t, J = 22.3 Hz), 29.33, 29.26, 29.21, 28.68, 26.02, 22.61, 17.25, 14.03 ppm.

**【 0 0 5 4 】**

化合物類 D において a = 10、n = 1 のときの各種物性

性状：白色粉末、収率：7.6%、融点：110.2 - 111.5

IR (KBr disc) = 2927.94, 1602.7, 1500.5, 1240.0, 825.5 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、CDCl<sub>3</sub>): =0.88(3H, t, J=6.7Hz), 1.28 1.35(12H, m), 1.43 1.49(2H, m), 1.76 1.82(2H, m), 2.10 2.14(2H, m), 2.28 2.38(2H, m), 3.98(2H, t, J=6.7Hz), 4.07(2H, t, J=5.4Hz), 6.93(2H, d, J=6.7Hz), 6.54(2H, d, J=6.7Hz), 7.45(2H, d, J=7.3Hz), 7.47(2H, d, J=7.9Hz)

**【 0 0 5 5 】**

化合物類 D において a = 10、n = 2 のときの各種物性

性状：無色針状結晶、収率：38%、融点：105 - 106

IR (KBr disc) n = 3446.8, 2922.2, 2852.7, 1608.6, 1500.6, 1275.0, 1190.1, 1179.5, 1143.8, 825.5 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.55 7.36 (m, 4H), 7.03 6.83 (m, 4H), 4.03 (t, J = 5.8

Hz, 2H), 3.98 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.23 2.13 (m, 2H), 1.98 1.71 (m, 6H), 1.51 1.41 (m, 2H), 1.41 1.20 (m, 12H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 158.37, 157.91, 133.76, 133.22, 127.76, 127.71, 114.77, 114.71, 68.08, 67.23, 31.86, 30.63 (t, J = 22.5 Hz), 29.54, 29.52, 29.37, 29.28, 28.68, 26.01, 22.63, 17.25, 14.05 ppm.

<sup>19</sup>F NMR (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 80.68, 114.34, 121.82, 122.78, 123.44, 126.04 ppm

【実施例 1】

【0056】

Xがヨウ素である化合物類Cのイオン液体 [DEME][TFSA]、磁性イオン液体 [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] 最低ゲル化濃度を測定した。結果を表1に示す。

10

【0057】

【表1】

化合物		[DEME][TFSA]	[BMIM][FeCl <sub>4</sub> ]
		最低ゲル化濃度(質量%) / 温度	最低ゲル化濃度(質量%) / 温度
1	a=4 n=1	3.0/33°C	2.0/26°C
2	a=4 n=2	3.0/30°C	2.0/32°C
3	a=5 n=2	3.0/26°C	0.8/30°C
4	a=6 n=2	2.0/30°C	0.4/34°C
5	a=8 n=2	2.0/28°C	4.0/27°C
6	a=10 n=2	0.5/40°C	3.0/37°C

【実施例 2】

【0058】

化合物4の各種イオン液体の最低ゲル化濃度を測定した。結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

イオン液体	最低ゲル化濃度(質量%) / 温度
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	4.0/56°C
[BMIM][TFSA]	3.0/53°C
[BMIM][FSA]	4.0/54°C
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	5.0/23°C
[P13][TFSA]	2.0/37°C
[EMIM][TFSA]	4.0/37°C
[TMPA][TFSA]	4.0/25°C
[AAIM][TFSA]	3.0/42°C

【実施例 3】

【0060】

化合物類Cの各種イオン液体の最低ゲル化濃度を測定した。結果を表3に示す。

【0061】

【表3】

化合物		最低ゲル化濃度(質量%) / 温度				
		[DEME][TFSA]	[BMIM][TFSA]	[BMIM][FSA]	[P13][TFSA]	[EMIM][TFSA]
6	X=I a=10 n=2	—	0.4/32°C	—	5.0/40°C	—
7	X=I a=10 n=1	0.2/28°C	0.4/27°C	0.4/26°C	0.1/27°C	0.1/26°C
8	X=Br a=10 n=2	—	3/30°C	—	—	—

40

## 【実施例 4】

## 【0062】

化合物類 D の各種イオン液体の最低ゲル化濃度を測定した。結果を表 4 に示す。化合物 10 は液晶性を示した。

## 【0063】

## 【表 4】

化合物		最低ゲル化濃度(質量%) / 温度			
		[BMIM][TFSA]	[P13][TFSA]	[TMPA][TFSA]	[BMIM][FeCl <sub>4</sub> ]
9	a=8 n=2	0.6/43°C	—	—	—
10	a=10 n=2	0.3/37°C	0.1/35°C	2.5/35°C	3.5/32°C

## 【実施例 5】

## 【0064】

磁性イオン液体 [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] の磁化率は  $39.86 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ 、5 質量% の化合物 6 を含む当該磁性イオン液体のゲル化物の磁化率は  $44.91 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ 、5 質量% の化合物 7 を含む当該磁性イオン液体のゲル化物の磁化率は  $34.21 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$  であった。なお、磁性イオン液体 [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] の磁化率の文献値は  $40.60 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$  である（非特許文献 1）。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0065】

本発明のゲル化剤は、磁性イオン液体を、医療機器、ロボット等の機械等の磁性アクチュエーター、磁性センサー等の磁性を必要とする部品に加工することを可能にする。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100141391

弁理士 園元 修一

(74)代理人 100198074

弁理士 山村 昭裕

(74)代理人 100145920

弁理士 森川 聡

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(72)発明者 岡本 浩明

山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内

(72)発明者 森田 由紀

山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB99 GP03