

# 1,2,4-トリアゾリウムジメチルリン酸イオン液体の 調湿機構の解明

伊 藤 敏 幸\*

## Elucidation of the Moisture Absorption Mechanism of 1,2,4-Triazolium Dimethylphosphate Ionic Liquids

Toshiyuki ITOH\*



\*伊藤 敏幸 フェロー

Ionic liquids (ILs) have received an extensive attention due to their interesting physicochemical properties, and numerous applications of ILs have been proposed in various fields. However, the molecular origins of many of their properties are still not well understood. To clarify the origin of the moisture absorption capability of the ILs, we systematically synthesized 18 types of ILs by the combination of the dimethylphosphonium anion with various types of alkyl group-substituted cyclic cations, i.e., imidazolium, pyrazolium, 1,2,3-triazolium, and 1,2,4-triazolium cations, and found that the ILs exhibited a high dehumidification capability (DC); the best DC was attained for 1-(cyclohexylmethyl)-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethylphosphate and this salt displayed over a 14-times higher DC (mol) compared to that of the popular solid desiccants like  $\text{CaCl}_2$  and silica gel. The small- and wide-angle X-ray scattering (SWAXS) analysis of 8 types of 1,2,4-triazolium dimethylphosphate ILs revealed that three types of nanostructures exist in these ILs and these forms depend on the water contents. Water molecules in the atmosphere are absorbed in the space of the nanostructure and the space works as a water pocket. Since the aggregation form of the ILs depends on the alkyl side chain of the cation, it can determine the DC and the temperature-driven equilibrium water vapor pressure of the IL. We thus succeeded in clarifying the origin of the moisture absorption mechanism of the IL from the molecular base.

### 1. は じ め に

社会が豊かになるにつれてエアコンの普及率が加速度的に増大し、現在では全世界で1億台を超えるエアコンが稼働している<sup>1)</sup>。このため空調機の消費電力抑制技術の開発は現代社会の重要な課題になっている。現行のコンプレッサー式空調機は、有機溶媒が気化する際に熱を奪い、液化する際に熱を放出する現象を利用して空調を行っている。ところが、その際に冷媒として優れた性能を示すフロンなどのフルオロアルカンが環境保全の観点から使用できなくなり、省エネコンプレッサー式空調機開発が困難になった。そこで、コンプレッサー式空調機とは異なる原理で動作する液式調湿空調機が省エネ空調機として脚光を浴びてきた<sup>2-8)</sup>。液式調湿空調機は現行のコンプレッサー式空調機と比較して20%以上の省電力運転が可能であり、しかも換気を行いつつ除湿冷房あるいは加湿暖房ができるという利点を持つ<sup>2-8)</sup>。ところが、現行の液式調湿空調機では塩化リチウム30質量%

水溶液を調湿材に使用している。塩化リチウムは金属腐食性が大きく、このため配管やセンサーに特殊な材料が不可欠であり高価な製品となっており、加えてリチウムは産出国が偏在する地政学的リスクが高い元素である<sup>9)</sup>。このため、元素戦略の観点からも塩化リチウムに替わる新たな調湿材が求められている。

イオン液体は常圧で100℃以下の融点を持つ熔融塩であり、分子液体、液体金属に続く第3の液体と呼ばれ、活用範囲がこの20年間に飛躍的に拡大した<sup>10)</sup>。イオン液体には水蒸気<sup>11-13)</sup>や二酸化炭素<sup>14)</sup>などの気体を吸収する機能が知られている。従って、吸湿性が高いイオン液体は液式調湿空調機用の調湿材になると期待されている<sup>15-24)</sup>。そこで筆者らは液式調湿空調機用の調湿材となるイオン液体の開発研究を行い、トリブチル(メチル)ホスホニウムカチオン([P<sub>1,4,4,4</sub>])とリン酸ジメチル、リン酸ジエチルアニオンと組み合わせたイオン液体が安定で且つ高い吸湿性を示すことを見いだし<sup>25)</sup>、ついでコリニウムカチオンとジメチルリン酸アニオンのイオン液体([Ch][DMPO<sub>4</sub>])が優れた調湿作用を持ち金属腐食性が低いことを明らかにした<sup>26)</sup>。従来、イオン液体の吸湿性はアニオン構造に

2024年3月31日受理

\*豊田理化学研究所フェロー

鳥取大学名誉教授、理学博士

専門分野：有機合成化学（イオン液体、フッ素化学）

大きく依存することが報告されていたが、当研究所に着任後はアニオンをリン酸アニオンに固定し、イオン液体の吸湿性を調べた結果、図1中のカチオン(Di-QA, Pip, Mor)からなるイオン液体が優れた調湿機能を持つことを明らかにした<sup>27-31)</sup>。さらに、80質量%水溶液における平衡水蒸気圧の温度変化を調べたところ、低温(25℃)における平衡水蒸気圧はカチオン構造で大きな差が無いが、高温(50℃)時の平衡水蒸気圧はカチオン構造に大きく依存することがわかった<sup>27,31)</sup>。

イオン液体調湿空調機では、冷却したイオン液体を外気と接触させ、外気から水蒸気を吸収しつつドライ冷気を産出する。水蒸気を吸収したイオン液体は、ヒートポンプで加温したのちに外気と接触させると、今度は外気に水蒸気を渡して加湿暖気を産出して乾燥状態に戻る。従って、低温で大きな吸湿性を有することに加えて、高温時と低温時の平衡水蒸気圧の差が大きいイオン液体が必要になる<sup>25)</sup>。そのようなイオン液体をデザインするためにはイオン液体の調湿機構の解明が不可欠である。

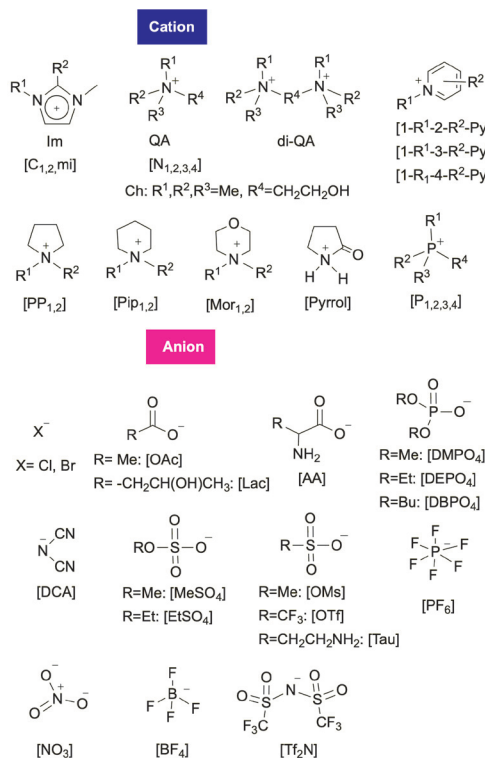


図1 吸湿性が報告されている主なイオン液体の構成カチオンとアニオン<sup>27,32)</sup>。

## 2. カチオン構造による吸湿性能の相違

昨年度までの研究でジカチオン性第4級アンモニウム(di-QA)のジメチルリン酸塩がシリカゲルや塩化カルシウムを遙かに凌駕する強力な吸湿性を示すことを明らかにした<sup>27,31)</sup>。そこで、検討すべきイオン液体のカチオン構造のデザイン指針を得るために、MDシミュレーシ

ン実験でイオン液体水溶液の集合状態を調べることを試みた。ところが、第4級アンモニウムカチオンには安定コンフォーマーが多数存在し、各コンフォーマーのエネルギー差が小さいためカチオン構造の違いによる水蒸気圧変化をMDシミュレーションで考察することが難しいことがわかった<sup>27)</sup>。そこで、今回、より単純な構造を取ると期待されるイミダゾリウム、ピラゾリウム、124-トリアゾリウム、123-トリアゾリウムカチオンについて系統的にアルキル置換基を変化させたカチオンとジメチルリン酸塩18種(図2)を合成し、これらイオン液体について水蒸気吸収力(DC)および水蒸気吸収速度(Rate)をモルならびに質量(g)で比較した結果を図3に示す。

3-メチルイミダゾリウム塩においては1位の置換基がエチル基からブチル基になると吸湿力、吸湿速度が共に低下した(図3)。Brennecke<sup>11)</sup>、Mu<sup>12)</sup>らがイミダゾリウム=トリフルオロ酢酸塩ではイミダゾリウム環のアルキル置換基が疎水性になると吸湿性が低下すると報告しているが、ジメチルリン酸塩も同様の結果になることがわかった。さらに、123-トリアゾリウム=リン酸ジメチルもアルキル側鎖が長くなりカチオンの疎水性が増大すると吸湿力が低下し、なかでもメトキシエチル基を導入した123-Tz-1,4-MEにおいては最も吸湿力が低くなった(図3)。水分子はリン酸アニオン $[\text{PO}_4]^{3-}$ と水素結合ネットワークを形成することで水分子を捕捉し、さらにカチオン周囲にも水分子が水素結合で配位されるため、カチオンの疎水性が増大すると水分子の捕捉力が低下すると考えられている<sup>11,12,13,33,34)</sup>。また、ヒドロキシエチ

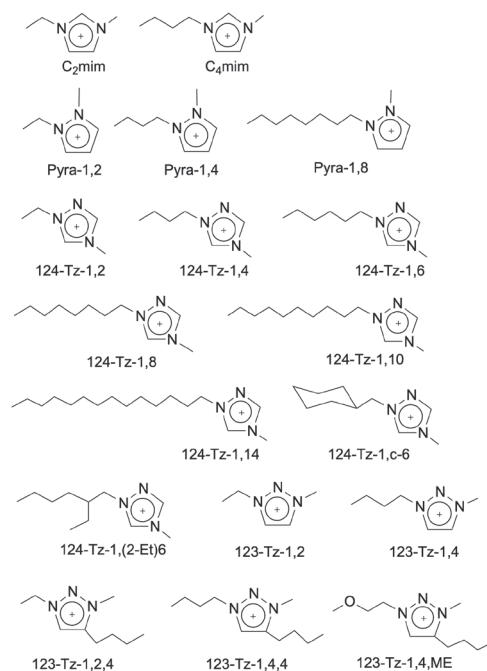


図2 吸湿機能を調べたイオン液体の構成カチオン。アニオンはジメチルリン酸に固定した。

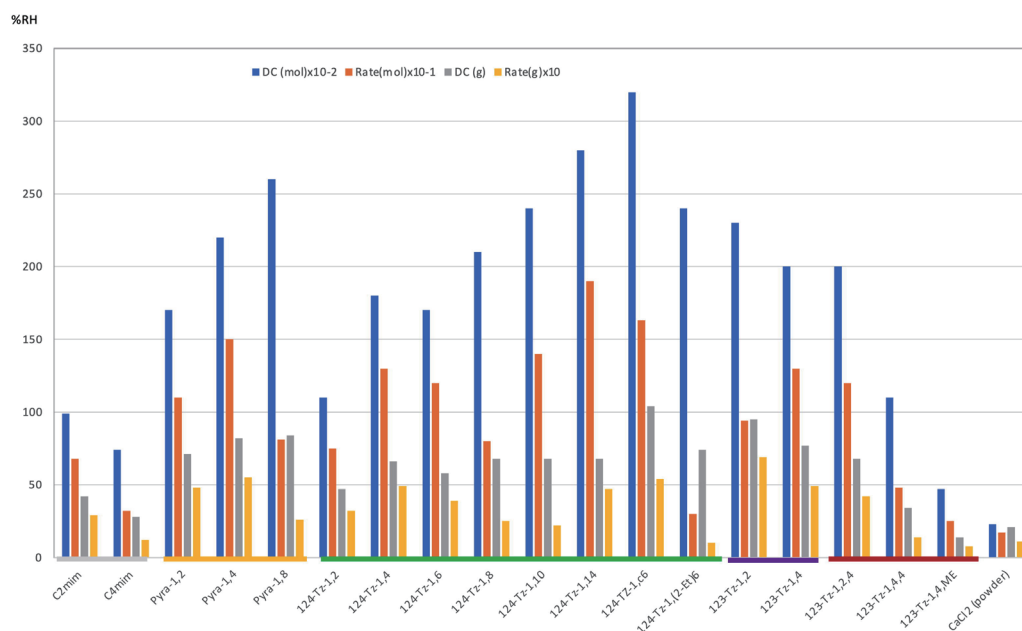


図3 イミダゾリウム, 1,2-ピラゾリウム, 1,2,4-トリアゾリウム, 1,2,3-トリアゾリウムリン酸ジメチル塩の吸湿性能。  
 $DC (mol) = \%RH/mol$ ;  $Rate (mol) = \%RH/min, mol$ ;  $DC (g) = \%RH/g$ ;  $Rate (g) = \%RH/min, g$ .  
 このグラフでは4種のデータをまとめて一つのグラフで視覚化するため,  $DC (mol)$  は実測値に  $10^{-2}$  倍,  $Rate (mol)$  は実測値に  $10^{-1}$  倍,  $DC (g)$  ならびに  $Rate (g)$  は実測値に 10 倍を掛けた値で示した.

ル基のようにアニオンと水素結合性がある官能基を導入すると, カチオンとアニオンの相互作用が強くなり, アニオン部と水分子のネットワーク形成を阻害するために吸湿力が低下すると説明されている<sup>11)</sup>. メトキシエチル基を持つ 123-Tz-1,4-ME で吸湿力が低下した原因もこの理由で説明できると思われる. 一方, ピラゾリウムならびに 124-トリアゾリウム = リン酸ジメチルでは, アルキル基が長くなり疎水性が増大すると吸湿力が上がることがわかった (図 3). なかでも非常に疎水性の強いテトラデカニル基を持つ 124-Tz-1,14, シクロヘキシルメチル基を持つ 124-Tz-1,c6 が極めて強力な吸湿力を示したことは予想外の結果であった (図 3).

次に, これらのイオン液体の 80% 水溶液について平衡水蒸気圧の温度変化を測定した. 25℃ と 50℃ における平衡水蒸気圧差 ( $\Delta P_{V_{50-25}}$ ) の測定結果を図 4 に示す. 図 4 における破線は現行の液式調湿空調機で調湿材として使用されている塩化リチウム (LiCl) 30 質量% 水溶液の  $\Delta P_{V_{50-25}}$  値 (37 hPa) を示している. 前述したように, 液式調湿空調機用においては高温時と低温の平衡水蒸気圧の差が大きい, すなわち大きな  $\Delta P_{V_{50-25}}$  を示す調湿材が効率的な水蒸気交換を達成するために好ましい.

昨年までの研究により平衡水蒸気圧差 ( $\Delta P_{V_{50-25}}$ ) はイオン液体のカチオン構造に大きく依存することがわっている<sup>27, 31)</sup>. 今回の研究で LiCl 30 質量% 水溶液を上回る  $\Delta P_{V_{50-25}}$  値を示すイオン液体 8 種 (Pyra-1,2, Pyra-1,4, Pyra-1,8, 124-Tz-1,2, 124-Tz-1,6, 124-Tz-1,8, 124-Tz-1,14, 124-Tz-1,c-6) を見いだすことができた. これらの

イオン液体は, 水蒸気交換効率が LiCl 水溶液よりも優れており吸湿力も極めて高い.

なお, 昨年ジカチオン性イミダゾリウム塩, ピラゾリウム塩, 124-トリアゾリウムのリン酸ジメチル塩が極めて高い吸湿力を示すことを報告したが<sup>31)</sup>, ジカチオン塩は  $\Delta P_{V_{50-25}}$  値が低く, ひとたび水蒸気を捕捉すると容易に水蒸気交換を起こさないため, 乾燥状態への再生が困難であった. 空調機の調湿材用途には今回開発したモノカチオン塩イオン液体が好ましい.

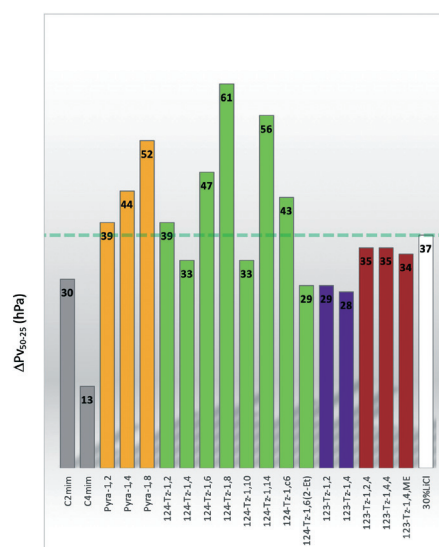


図4 イオン液体 80 質量% 水溶液の平衡水蒸気圧の温度変化.  
 $\Delta P_{V_{50-25}} : P_{V_{50}} - P_{V_{25}}$  (hPa).  $P_{V_{50}}$ : 50℃ における平衡水蒸気圧 (hPa),  $P_{V_{25}}$ : 25℃ における平衡水蒸気圧 (hPa).



### 3. イオン液体水溶液の構造と吸湿性の相関

イオン液体がユニークなナノ集合体が形成することがMDシミュレーション実験や中性子散乱測定でわかっている<sup>35-40)</sup>。そこで、124-トリアゾリウム塩イオン液体に焦点を当て、124-トリアゾリウム塩水溶液の構造と吸湿機能との関係を考察することにした。先述したように、ピラゾリウム塩や124-トリアゾリウム塩はカチオンの疎水性を上げると吸湿性が上がるという従来のイオン液体の吸湿性の起源では説明できない性質を示した(図3)。また、これらのイオン液体は $\Delta P_{V_{50-25}}$ 値も大きいことがわかった。昨年の研究で $\Delta P_{V_{50-25}}$ 値はカチオン構造に依存することがわかっている<sup>28)</sup>。水溶液中のナノ粒子の構造推定には小角X線散乱スペクトル測定(SWAXS)が有効であることがよく知られている。そこで、豊田中央研究所の井川泰爾博士に124-トリアゾリウム塩リン酸ジメチル水溶液のSWAXSを測定していただき、同時にカーネギーメロン大学のHyung J. Kim教授にMDシミュレーション実験を行っていただいた。

図5にアルキル側鎖がオクチル、ブチル、エチルからなる3種の124-トリアゾリウム塩イオン液体のSWAXS分析結果を示した。SWAXS分析では最も電子密度の大きな原子間距離に応じたピークが得られる。これらのイオン液体において最も電子密度の大きな原子はリン原子であり、図5の各々のピークはこれらイオン液体中のリン原子間の距離に対応している。いずれのイオン液体においても二つのピークが得られ、TZ8 (124-Tz-1,8) では

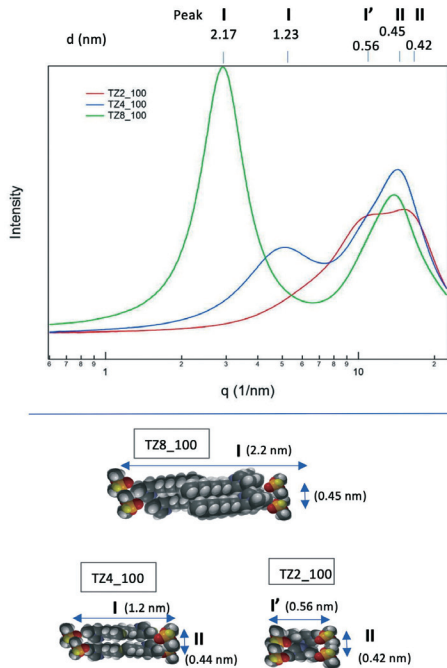


図5 3種124-トリアゾリウム＝ジメチルリン酸イオン液体のSWAXS実験結果。

TZ8-100 : 124-Tz-1,8. TZ4-100 : 124-Tz-1,4. TZ2-100 : 124-Tz-1,2.  $q = |q| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ,  $d = \lambda/2 \sin\theta = 2\pi/q$ .

2.17 nm (ピークI) と0.45 nm (ピークII), TZ4(124-Tz-1,4)では1.23 nm (ピークI) と0.44 nm (ピークII), TZ2 (124-Tz-1,2)では0.56 nm (ピークI') と0.42 nm (ピークII) の部分構造からなる構造が存在する事がわかった。MM計算からTZ8のカチオンの長軸の長さは1.2 nm, TZ4では0.83 nm, TZ2では0.65 nmであり、リン酸ジメチルの大きさは0.37 nm程度と推察された。従って、TZ8のSWAXS分析で観測されたピークI (2.17 nm) とピークIIは124-Tz-1,8とリン酸ジメチルの2対がお互いに向き合い、カチオンのアルキル鎖が一部入れ子状になった構造を示唆している。またTZ4, TZ2においても同様の構造を示唆していると考えられる(図5)。

次にTZ8について各水溶液のSWAXS分析を行ったところ、水分濃度に応じて長軸方向(Peak I)が10質量%毎に0.27 nm程度伸長してくることがわかった(図6-

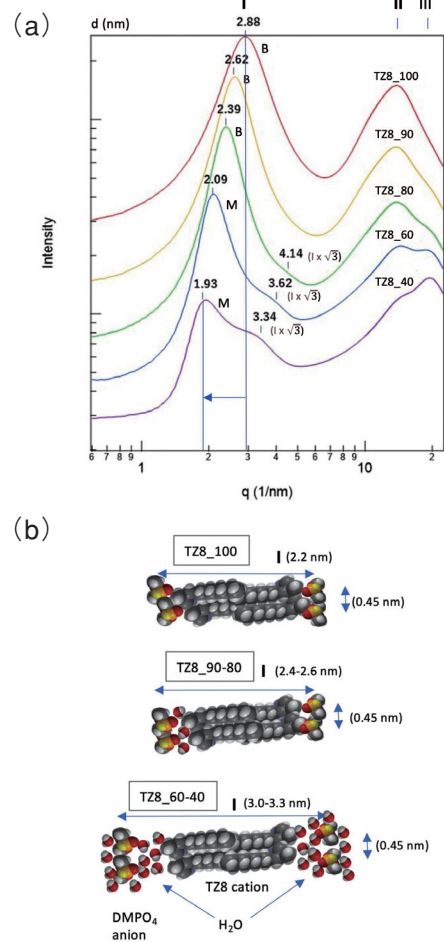


図6 124-Tz-1,8水溶液のSWAXS実験結果と各水分濃度における構造モデル。  
 $q = |q| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ,  $d = \lambda/2 \sin\theta = 2\pi/q$ . TZ8\_100 : pure IL, TZ8\_90 : 90% (w/w) aq. solution ( $\chi_{IL} = 0.34$ ), TZ8\_80 : 80% (w/w) aq. solution ( $\chi_{IL} = 0.18$ ), TZ8\_60 : 60% (w/w) aq. solution ( $\chi_{IL} = 0.08$ ), TZ8\_40 : 40% (w/w) aq. solution ( $\chi_{IL} = 0.04$ ). B : Bicontinuous microemulsion-type form, M : Micelle-like form.

(a)). 一方、短軸方向 (Peak II) の距離は水分濃度を上げてても変化しない。

MM計算から水分子の直径は0.15 nm程度であると推察され、広角X線散乱測定から得られた二つの水分子の酸素分子間距離は0.31 nmであった。従って、0.27 nmは水分子1ないし2個に相当する。また、MDシミュレーション実験によりTZ8 (124-Tz-1,8) はBicontinuous micro emulsion form<sup>50)</sup>と名付けられたナノ構造体(B)を取る事がわかった(図7)。従ってTZ8においてはイオン対が集合しナノ集合体Bを形成しており、これに水を加えると、水分子がトリアゾリウムカチオンとジメチルリン酸アニオンで形成されている極性ドメイン部に入り込み<sup>33)</sup>、極性ドメイン部分が拡大して構造変化を引き起こしたと思われる(図6-(b))。TZ8においてはカチオンのアルキル鎖がvan del Waals結合で強固に結びついているためにイオン対集合体が崩壊しづらいために80質量%水溶液でもB formをとっていると考えられる。ところが、さらに水分濃度が増加したTZ8\_60においてはpeak Iに対して $\sqrt{3}$ 倍の位置に新たなシグナルが現れた(図6(a))。このようなSWAXSシグナルは界面活性剤水溶液においてはhexagonal cylinder formに認められることが知られている<sup>41, 42)</sup>。一方、長鎖アルキル基を持つ疎水性イミダゾリウム塩イオン液体の水溶液においてはミセル粒子 (micelle-like form : M)<sup>43, 44)</sup>もしくは透水性脂質二重膜様粒子が形成されることが示唆されている<sup>45-49)</sup>。いずれの集合体でも部分構造は同じになるが、TZ8の60%水溶液のモル濃度 ( $\chi$  値) はわずか8%であり、このような希薄条件ではエントロピー的にミセルが有利になると考えられる。そこでTZ8\_60およびTZ8\_40をM formと帰属した(図7)。

TZ8の80質量%水溶液 (TZ8-80) のMDシミュレーション実験結果を図8に示した。酸素原子 (赤で表示した) からなる大きな極性ドメインが認められ、水分子は

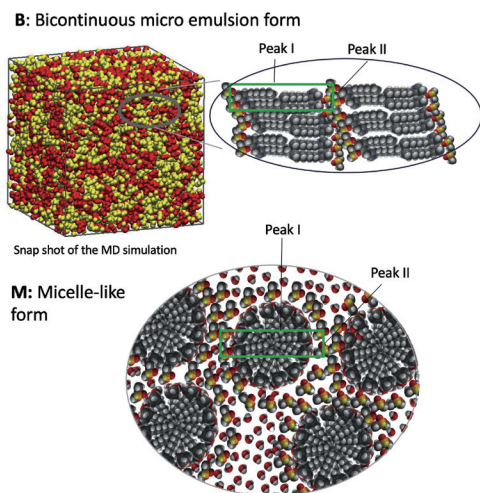


図7 124-Tz-1,8の二種のナノ構造体モデル。

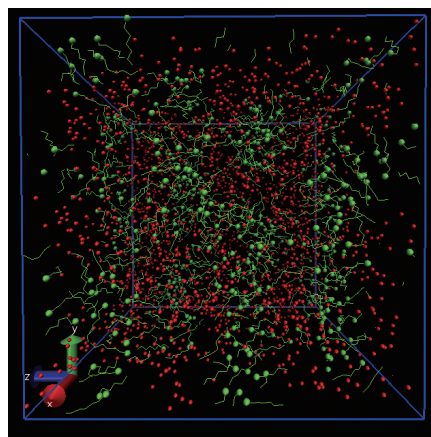


図8 TZ8 (124-Tz-1) 80質量%水溶液のMDシミュレーションのナップショット。

緑は炭素原子を示し、124-Tz-1,8のカチオン部に相当する。赤は酸素原子を示し、リン酸ジメチルアニオンと取り込まれた水分子中の酸素原子を示す。

この領域に取り込まれていることがわかる。炭素原子を緑で示したが、オクチル基同士がvan del Waals力で集合してからみついて極性ドメインを囲み、水分子を封じ込んでいる様子がよくわかる。この極性ドメインは阿部等が提唱しているイオン液体水溶液中のwater pocket<sup>51)</sup>に相当していると考えられる。これはTZ8の大きな吸湿力が極性ドメイン構造の安定さに起因していることを明確に示している。

テトラデカニル基という疎水性長鎖アルキル基を持つ124-Tz-1,14が非常に高い吸湿力を示した(図3)。そこで、次にTZ14 (124-Tz-1,14) についてSWAXS測定を行い、このイオン液体水溶液の構造を調べた(図9ならびに10)。

矢田らは界面活性剤ポリエチレンアルキルエーテル  $C_{12}EO_8OM$  の会合状態の構造をSWAXS分析とCryo-TEM観測で調べ、 $C_{12}EO_8OM$  では水分濃度を増加させると会合体がラメラ→ヘキサゴナルシリンダー→棒状ミセルに構造転位することを報告している<sup>52)</sup>。 $C_{12}EO_8OM$  は非イオン性、TZ14はイオン性という違いはあるが、TZ14は $C_{12}EO_8OM$  との構造類似性が高いと考えられる。そこで、 $C_{12}EO_8OM$  とのSWAXSスペクトルを比較してTZ14の各水分濃度の集合体構造を図9のように帰属した。TZ14の基本構造はラメラ (L form) であり、この構造が80質量%水溶液まで保持され、60質量%まで水分を増やすと構造が変化してヘキサゴナルシリンダー構造 (H form) を取り、40質量%水溶液になるとM formになると考えられる。図9に示したようにTZ14に水を加えていくと長軸方向が大きく伸長し、その値は水分10質量%あたり0.73~1.20 nmになった。水分子の直径は0.15 nm程度であるため、TZ14では10質量%当たり少なくとも水分子5個の厚みに相当する水が極性ド

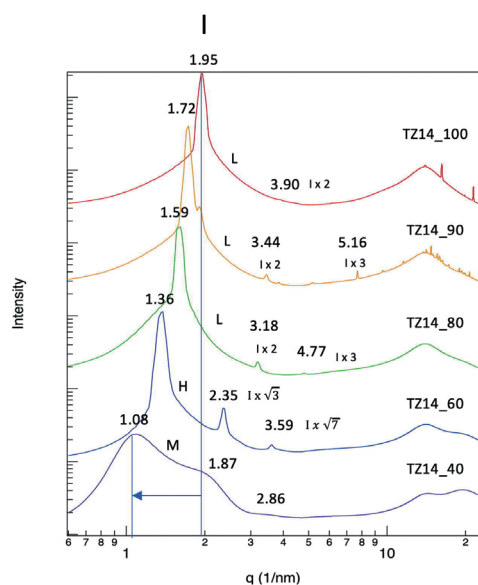
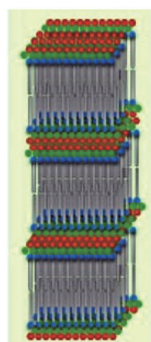


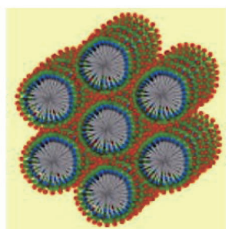
図9 TZ14のSWAXS分析結果。

$q = |q| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ,  $d = \lambda/2 \sin\theta = 2\pi/q$ . TZ14\_100: pure IL ( $\chi_{IL} = 1.0$ ), TZ14\_90: 90% (w/w) aq. solution ( $\chi_{IL} = 0.29$ ), TZ14\_80: 80% (w/w) aq. solution ( $\chi_{IL} = 0.15$ ), TZ14\_60: 60% (w/w) aq. solution ( $\chi_{IL} = 0.06$ ), TZ14\_40: 40% (w/w) aq. solution ( $\chi_{IL} = 0.03$ ). L: Lamellar form, H: Hexagonal cylinder form, M: Micelle-like form.

L: Lamellar form



H: Hexagonal cylinder form



M: Micelle-like form

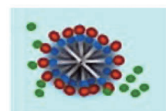


図10 TZ14の集合状態モデル。

メインに保持されたことを示している。この値はTZ8よりも大きく、TZ8とTZ14の吸湿力 (DC) の違いを良く反映している。TZ14 (124-Tz-1,14) においては長鎖アルキル鎖がvan der Waals力で強く結合しているためにラメラ構造が安定になり、極性ドメインに多くの水分子を捕捉することができたと考えられる。なお、TZ14は高い吸湿力を示すが、室温でゲル状であり、その水溶液の粘性が極めて高い。従って吸湿材には好適であるが調湿空調機の調湿材用途には向かないと考えられる。

残る6種の124-トリアゾリウム塩についてもSWAXS分析を行い、各水分濃度における集合状態を図11に示した。124-TZ-1,10, 124-TZ-1,8, 124-TZ-1,6, 124-TZ-1,(2-Et)6, 124-TZ-1,c6, 124-Tz-1,4では基本構造はB formであり、水濃度が増えていくと構造変化を起こし、124-TZ-1,10ではH formを経由してミセル構造 (M form) に変化することがわかる。このなかでは124-TZ-1,c-6の測定結果が注目される。このイオン液体は立体的に嵩高い疎水性シクロヘキシル基をカチオン部に有する。図11に示したように、124-TZ-1,c-6は60質量%水溶液までB formをとり、M formを経由せずにN formになることがわかった。N formは特別な集合体が形成されない「溶媒和」の状態である。また、124-Tz-1,4においてはM formを経由することなく60質量%水溶液でN formになることがわかった。124-Tz-1,2においては、80質量%水溶液まではP-P間の距離に対応するスペクトルがそろって認められたためN(B)と示したが、60質量%以下では完全にN formになり集合体を形成しないことがわかった。124-Tz-1,2の吸湿力が最低であり、124-Tz-1,4は次に吸湿力が低い。従って、この結果は、124-トリアゾリウム＝リン酸ジメチルイオン液体が大きな吸湿力を発揮するためにはL formもしくはB formが重要であることを示唆している。

124-Tz-1,6, 124-Tz-1,8, 124-TZ-1,10, および124-Tz-1,c-6は吸湿力が大きく、しかも80質量%水溶液の平衡水蒸気圧 $\Delta PV_{50-25}$ の値が大きい。従って、B formもしくは

| IL               | IL concentration              |  |  |  |  |
|------------------|-------------------------------|--|--|--|--|
|                  | 100% (w/w)<br>$\chi_{IL}=1.0$ | 90% (w/w)<br>$\chi_{IL}=0.29\sim 0.41$ | 80% (w/w)<br>$\chi_{IL}=0.15\sim 0.23$ | 60% (w/w)<br>$\chi_{IL}=0.06\sim 0.10$ | 40% (w/w)<br>$\chi_{IL}=0.03\sim 0.05$ |
| 124-TZ-1,14      | L                             |  |  | H                                      |  |
| 124-TZ-1,10      | B                             |  |  | H                                      |  |
| 124-TZ-1,8       |                               |  |  |  | M                                      |
| 124-TZ-1,(2-Et)6 |                               |  |  |  |  |
| 124-TZ-1,6       |                               |  |  |  |  |
| 124-TZ-1,c6      |                               |  |  |  |  |
| 124-TZ-1,4       |                               |  |  |  |  |
| 124-TZ-1,2       | N(B)                          |  |  | N                                      |  |

図11 8種124-トリアゾリウム＝ジメチルリン酸イオン液体の各水分濃度における集合形態マップ。

L: Lamellar form, H: Hexagonal cylinder form, B: Bicontinuous micro emulsion form, M: Micelle-like form, N(B): Partly aggregated form, N: No aggregation form.



はL formが安定であり極性ドメイン構造が保持されることが、高い吸湿性と大きな $\Delta PV_{50-25}$ を示すために重要であると考えられる。

#### 4. ま と め

イオン液体は次世代の省エネ空調機として期待される液式調湿空調機用の調湿材として期待されている。優れた調湿性イオン液体をデザインするために、系統的にアルキル置換基を変化させたイミダゾリウム、ピラゾリウム、124-トリアゾリウム、123-トリアゾリウムカチオンのジメチルリン酸塩18種を合成し、これらイオン液体について吸湿機能、平衡蒸気圧の温度変化を調べた。その結果、強力な吸湿力と大きな $\Delta PV_{50-25}$ を示すイオン液体が見つかった。つぎに、これらイオン液体の構造と吸湿機能の相関をしらべるために124-トリアゾリウム塩イオン液体に焦点を当てて小角X線散乱スペクトルを測定した結果、124-トリアゾリウム塩イオン液体およびその水溶液はラメラ (L form), hexagonal cylinder (H form), Bicontinuous micro emulsion (B form), ミセル様集合体 (M form), および無定型N formの集合状態をとり、その状態はイオン液体のカチオン置換基の構造と水分濃度に依存することが明らかになった。また、TZ8のMDシミュレーション実験により、水分子はイオン液体が形成するナノ集合体内の極性ドメインに蓄積し、水分量が増加するにつれてドメインサイズが拡大することがわかった。イオン液体が特有のナノ集合体を形成することが知られていたが<sup>35-40)</sup>、その構造がイオン液体のいかなる性質に反映されているかという点は不明であった<sup>40)</sup>。本研究はイオン液体の吸湿性能がイオン液体のナノ集合体の構造に起因することを明らかにした最初の例である<sup>53)</sup>。

液式調湿空調機の調湿材に使用するためには低粘性で金属腐食性を示さないことも求められている。今回合成したイオン液体水溶液はLiCl水溶液と較べて粘性が大きいものの、金属腐食性は顕著に低く、水蒸気交換効率もLiCl水溶液を上回るため液式調湿空調機用の調湿材になると期待される。これらのイオン液体は地政学的リスクが少なく入手容易な材料で合成できる点も特筆できる。実用化までに克服すべき課題はまだ多いと思われるが、イオン液体が液式調湿空調機に使われる日が来ることを楽しみにしている。

#### 5. 実 験 の 部

核磁気共鳴スペクトルはMagritek製Spinsolve 80 carbon (80 MHz for  $^1\text{H}$ , 20 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) あるいは日本電子製JNM-ECA500 (500 MHz for  $^1\text{H}$ , 125 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) を使用し、重クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ), 重メタノール ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) もしくは重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) を用いて室温で測定した。 $^1\text{H}$  NMR

の化学シフトはテトラメチルシラン (TMS) を内部標準とした。高分解能質量分析 (HRMS) はThermo Fisher Scientific EXACTIVE mass spectrometerを使用して測定した。

広角・小角X線散乱 (SWAXS) 測定はあいちシンクロトロン光センター BL8S3広角・小角X線散乱測定装置を使用して行った。各試料と水を混合し、イオン液体純品 (IL-100), 90 wt% (IL-90), 80 wt% (IL-80), 60 wt% (IL-60), 40 wt% (IL-40) を調製し、 $\phi$  1.5 mmの石英キャピラリーに封入し、波長0.92 Å (13.5 KeV), カメラ長45 cm, qレンジ0.60  $^{-23}$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) 検出器PILATUS 300Kで散乱スペクトルを測定した。

MDシミュレーションにはGromacs program<sup>54)</sup>を使用した。OPLS-AA force field parameters<sup>55)</sup>をカチオン、アニオンに使用し、水分子についてはTIP4P2005 potential model<sup>56)</sup>を使用した。カチオン電荷はGaussian 09<sup>57)</sup>MP2/cc-pVTZ (-f)/RHF/6-31G (d) levelでCHelpG method<sup>58)</sup>で求めた結果を使用した。シミュレーションはCubic cellに180個のTZ8イオン対と820個の水分子を入れ (TZ8の80質量%水溶液 ( $\chi_{\text{IL}} = 0.18$ ) に相当する), Nose-Hoover thermostat法<sup>59, 60)</sup>で1 barの条件で緩和時間を0.1および5 psに設定し, isotropic Parrinello-Rahman barostatで行かない<sup>61)</sup>, クーロン力はsmooth Particle-Mesh Ewald法 (SPME)<sup>62)</sup>で算出した。Real-space cut-off distanceはLennard-Jones (LJ) とクーロン相互作用, 共に1.2 nmで設定した。NPT ensembleにおけるStochastic dynamics simulationsを行い, Bennett Acceptance Ratio (BAR) 法<sup>63)</sup>を使用して溶媒和における自由エネルギーを見積もった。

##### 5.1.1. 1-ethyl-2-methylpyrazolium dimethylphosphate ([Pyra-1,2] [DMPO<sub>4</sub>]) の合成

(1) ジムロートコンデンサーと100 mL円筒型滴下ロートを装着した500 mL三口ナスフラスコに水素化ナトリウム (NaH) (12.4 g, ca. 60% in Mineral oil, 310 mmol) をはかり取り, アルゴン置換したのち室温でdryヘキサンを加えて上澄みを取り除き (2回), 鉱物油成分を除いた。ついでdryテトラヒドロフラン (THF) 100 mLを室温で加えて懸濁液とし, このフラスコを氷浴に浸け, ピラゾール (11) (20.42 g, 300 mL) の脱水THF (100 mL) 溶液を0°Cで滴下した。この時, 水素ガスが発生するため, 発生した水素ガスを逃がしながら1時間かけて滴下してナトリウム塩 (12) を生成させた。滴下終了後に室温で1時間攪拌し, ついでヨウ化エチル (51.47 g, 330 mmol) のdry THF (100 mL) 溶液を室温で30分かけて滴下し, 滴下終了後70°Cで19時間環流させた。放冷後に0°Cで氷片5.58 g (310 mmol) を加え, 室温で30分攪拌した。析出したヨウ化ナトリウムをセライト濾過して除き, 内容物を500 mL一口ナスフラスコに移

し、ロータリーエバポレータで減圧濃縮して溶媒を概ね留去させたのち、vigilue管を装着して減圧条件でクライゼン蒸留を行い、1-ethyl-1,2-pyrazole (bp 72–75°C/22 hPa, 21.17 g, 220 mmol) を収率73%で得た：<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ1.47 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 4.17 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 6.22 (1H, t, *J* = 2.4 Hz), 7.37 (1H, d, *J* = 4.0 Hz), 7.48 (1H, d, *J* = 2.4 Hz); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ15.6, 45.8, 105.2, 128.1, 139.0; bp 72–75°C /22 hPa.

(2) ジムロートコンデンサーを装着した200 mL二口ナスフラスコに1-ethyl-1,2-pyrazole (20.60 g, 214 mmol) をとり、側管からリン酸トリメチル (33.1 g, 236 mmol) を室温に加え、アルゴンガスでフラッシュして反応系内をアルゴンガスで置換したのち120°Cで72時間攪拌した。室温まで放冷後に純水100 mLを加えて水溶液として、水層をエーテルで3回洗浄したのち、凍結乾燥、ついで50°C, 7.1 hPaで7時間乾燥したところ半融解状無色油状物として[Pyra-1,2] [DMPO<sub>4</sub>] (49.29 g, 209 mmol) を収率97%で得た：<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ1.60 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 3.56 (3H, s), 3.71 (6H, s), 4.42 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 6.80 (1H, t, *J* = 2.4 Hz), 8.16 (2H, t, *J* = 3.2 Hz); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ13.1, 36.5, 45.3, 53.0, 53.2, 107.3, 137.1, 139.6 ppm. HRMS (ESI) C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> 111.09227; found 111.0922; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9995.

同様の手法で、1-butyl-2-methyl-1,2-pyrazolium dimethyl phosphate ([Pyra-1,4] [DMPO<sub>4</sub>]), 1-octyl-2-methyl-1,2-pyrazolium dimethyl phosphate ([Pyra-1,8] [DMPO<sub>4</sub>]) を合成した。

[Pyra-1,4] [DMPO<sub>4</sub>] : <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ0.87 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.23–1.60 (2H, m), 1.72–2.09 (2H, m), 3.42 (3H, s), 3.44 (3H, s), 4.28 (3H, s), 4.57 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 6.57 (1H, t, *J* = 2.4 Hz), 8.47 (1H, s), 8.84 (1H, d, *J* = 3.2 Hz); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ13.5, 19.4, 31.3, 37.1, 50.0, 52.2, 52.5, 107.7, 137.8, 139.7; HRMS (ESI) (M<sup>+</sup>) C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> 139.12359; found 139.1221; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9986.

[Pyra-1,8] [DMPO<sub>4</sub>] : <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ0.79 (3H, t, *J* = 5.6 Hz), 1.30–1.70 (10H, m), 1.76–2.50 (2H, m), 3.54 (3H, s), 3.41 (3H, s), 3.43 (3H, s), 4.19 (3H, s), 4.50 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 6.65 (1H, t, *J* = 3.2 Hz), 8.26 (1H, d, *J* = 3.2 Hz), 8.56 (1H, d, *J* = 3.2 Hz); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ14.1, 22.6, 26.2, 29.1, 29.4, 31.7, 37.2, 50.3, 52.3, 52.6, 107.5, 137.7, 139.7; HRMS (ESI) (M<sup>+</sup>) C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> 195.18623; found 195.1847; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9992.

### 5.1.2. 1-ethyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethylphosphate ([124-Tz-1,2] [DMPO<sub>4</sub>]) の合成

(1) ジムロートコンデンサーと100 mL円筒型滴下ロータを装着した500 mL三口ナスフラスコにナトリウムエメトキシド (NaOMe: 10.86 g, 320 mmol) をはかり取り、アルゴン置換したのち室温で脱水メタノール (MeOH) 70 mLを加えて溶解した。この溶液に1*H*-1,2,4-triazole (13.81 g, 200 mmol) の脱水メタノール (50 mL) 溶液を0°Cで30分かけて滴下した。滴下終了後に混合液を室温で1時間攪拌し、ついで1-bromoethane (23.97 g, 220 mmol) の脱水メタノール (50 mL) 溶液を室温で30分かけて滴下した。滴下終了後、混合液を80°Cで24時間攪拌すると灰白色の懸濁液が得られた。析出した臭化ナトリウムをセライト濾過して除き、内容物を500 mL一口ナスフラスコに移し、ロータリーエバポレータで減圧濃縮し、メタノールを概ね留去させたのち減圧条件でClaisen蒸留を行い1-ethyl-1*H*-1,2,4-triazole (13.19 g, 136 mmol) を無色液体として収率68%で得た：bp 53–55°C, 2.9 hPa; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ1.46 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 4.18 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 7.87 (1H, s), 8.04 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ15.0, 44.6, 142.2, 151.8.

(2) ジムロートコンデンサーを装着した100 mL一口ナスフラスコに1-ethyl-1*H*-1,2,4-triazole (13.14 g, 135 mmol) をとり、室温でtrimethyl phosphate (20.85 g, 149 mmol) を加え、アルゴンガスでフラッシュして反応系内をアルゴンガスで置換したのち120°Cで24時間攪拌した。室温まで放冷後にヘキサン (2回)、ジエチルエーテル1回デカント洗浄し、残渣をメタノール (50 mL) に溶かして活性炭 (1.0 g) を加えて50°Cで1時間攪拌し、活性炭をセライト濾過して除去した濾液からメタノールをロータリーエバポレータで減圧除去し、ついで50°Cで減圧 (5.7 hPa) 乾燥を5時間行うことで[123-Tz-1,4] [DMPO<sub>4</sub>] (32.11 g, 135 mmol) を褐色油状物として定量的に得た：<sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ1.63 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 3.53 (3H, s), 3.66 (3H, s), 4.20 (3H, s), 4.53 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 9.36 (1H, s), 11.53 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ14.3, 34.5, 47.8, 52.5, 52.7, 144.4, 145.7; HRMS (ESI) (M<sup>+</sup>) C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 112.08751; found 112.0874; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9986.

同様の手法で、1-butyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,4] [DMPO<sub>4</sub>]), 1-hexyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,6] [DMPO<sub>4</sub>]), 1-octyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,8] [DMPO<sub>4</sub>]), 1-decyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,10] [DMPO<sub>4</sub>]), 1-tetradecyl-4-methyl-1,2,4-triazolium



dimethyl phosphate ([124-Tz-1,14] [DMPO<sub>4</sub>]), 1-(cyclohexyl)methyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,c6] [DMPO<sub>4</sub>]), ならびに 1-(2-ethyl)hexyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,92-Et]6] [DMPO<sub>4</sub>]) を合成した.

[124-Tz-1,4] [DMPO<sub>4</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ0.99 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.19–1.54 (2H, m), 1.64–2.15 (2H, m), 3.53 (3H, s), 3.62 (3H, s), 4.19 (3H, s), 4.46 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 9.36 (1H, s), 11.63 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ13.4, 19.4, 30.9, 34.5, 52.2, 52.4, 52.7, 144.8, 145.7; HRMS (ESI) (*M*<sup>+</sup>) C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 140.11883; found 140.1183; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9986.

[124-Tz-1,6] [DMPO<sub>4</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (500MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ0.94 (3H, t, *J* = 5.6 Hz), 1.25–1.75 (6H, m), 1.70–2.25 (2H, m), 3.44 (3H, s), 3.57 (3H, s), 4.23 (3H, s), 4.49 (2H, *J* = 7.2), 9.4 (1H, s), 11.5 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ14.0, 22.4, 25.9, 29.0, 31.3, 52.5, 52.8, 52.8, 144.7, 145.8; HRMS (ESI) (*M*<sup>+</sup>) C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 166.15015; found 166.1494; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9992.

[124-Tz-1,8] [DMPO<sub>4</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ0.92 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.2–1.6 (10H, brs), 1.9–2.2 (4H, m), 3.56 (3H, s), 3.69 (3H, s), 4.22 (3H, s), 4.47 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 9.43 (1H, s), 11.55 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ14.1, 22.6, 26.2, 29.1, 31.7, 34.5, 52.5, 52.8, 144.7, 145.8; HRMS (ESI) (*M*<sup>+</sup>) C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 196.18147; found 196.1813; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9987.

[124-Tz-1,10] [DMPO<sub>4</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ0.95 (3H, t, *J* = 5.6 Hz), 1.25–1.75 (17H, m), 1.75–2.25 (2H, m), 3.57 (3H, s), 3.70 (3H, s), 4.25 (3H, s), 4.47 (2H, t, *J* = 5.6 Hz), 9.50 (1H, s), 11.5 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ14.2, 22.7, 26.3, 29.1, 29.3, 29.5, 31.9, 34.5, 52.5, 52.8, 144.6, 146.0; HRMS (ESI) (*M*<sup>+</sup>) C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 224.21279; found 224.212; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9994.

[124-Tz-1,14] [DMPO<sub>4</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ0.98 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.20–1.75 (22H, brs), 2.0 (2H, brs), 3.62 (3H, s), 3.75 (3H, s), 4.23 (3H, s), 4.52 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 9.02 (1H, s), 11.2 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ14.2, 22.8, 26.3, 29.1, 29.4, 29.5, 29.7, 32.0, 34.6, 52.6, 52.9, 144.6, 145.4; HRMS (ESI) (*M*<sup>+</sup>) C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 280.27543; found 280.2744; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9993.

[124-Tz-1,c6] [DMPO<sub>4</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ0.75–1.20 (5H, m), 1.20–20.0 (6H, m), 3.40 (3H, s), 3.52 (3H, s), 3.87 (3H, s), 4.16 (2H, d, *J* = 6.4),

8.70 (1H, s), 9.64 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ24.9, 25.2, 25.5, 29.4, 34.0, 37.0, 52.8, 52.9, 58.0, 142.5, 145.4; HRMS (ESI) (*M*<sup>+</sup>) C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 180.15015; found 112.0874; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9992.

1-(2-ethyl)hexyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,92-Et]6] [DMPO<sub>4</sub>]): <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ10.94 (3H, t, *J* = 5.6), 1.25–1.75 (6H, brs), 1.70–2.25 (2H, m), 3.44 (3H, s), 3.57 (3H, s), 4.23 (3H, s), 4.49 (2H, t, *J* = 7.2), 9.40 (1H, s), 11.46 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ9.6, 13.3, 22.2, 22.8, 27.7, 29.3, 34.0, 38.6, 52.8, 52.9, 55.5, 144.7, 145.8; HRMS (ESI) (*M*<sup>+</sup>) C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 196.18147; found 196.1804; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9992.

### 5.1.3. 1-butyl-3-methyl-1,2,3-triazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,4] [DMPO<sub>4</sub>]) の合成

(1) ジムロートコンデンサーと円筒形滴下ロート (100 mL) を装着した 500 mL 三口フラスコに水素化ナトリウム (NaH, ca. 60% in 鉱物油) (4.00 g, 100 mmol) をはかり取り, アルゴン置換したのち室温で dry hexane を加え生じた懸濁液の上澄みを 2 回シリンジで取り出して被覆用鉱物油を除去した. ついで脱水 THF 50 mL を加えた. 生じた懸濁液に 1*H*-1,2,3-トリアゾール (25) (6.91 g, 100 mmol) の dry THF (25 mL) 溶液を 0℃ で 40 分かけて滴下し, ついで室温で 1 時間攪拌した. 滴下と共に水素ガスが発生し灰白色懸濁液が得られた. この懸濁液に室温で 1-ヨードブタン (20.2 g, 110 mmol) の THF (25 mL) 溶液を 30 分かけて滴下し, 滴下終了後, アルゴンガス雰囲気下, 70℃ で 48 時間攪拌すると溶液は灰白色懸濁液から白色懸濁液に変化した. 放冷して室温になったところで, 水 (1.80 g, 100 mmol) を 0℃ で加え過剰の水素化ナトリウムを分解すると淡褐色透明の溶液が得られた. これに無水硫酸ナトリウムを加えて攪拌して脱水し, 濾液をエバポレータで濃縮したのちシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィーを行い (ヘキサン-酢酸エチル 10:1~1:2) 1-butyl-1*H*-1,2,3-triazole (9.45 g, 75.5 mmol) を収率 76% で得た: <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ0.98 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 1.20–1.62 (2H, m), 1.76–2.07 (2H, m), 4.44 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 7.66 (1H, s), 7.71 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ13.5, 19.7, 32.3, 49.9, 123.4, 133.7.

(2) 1-butyl-1*H*-1,2,3-triazole (9.45 g, 75.5 mmol) (9.45 g, 75.5 mmol) を 300 mL 一口ナスフラスコに取り, 室温でリン酸トリメチル (21) (11.63 g, 83.0 mmol) を加え, アルゴン雰囲気下で 120℃, 48 時間攪拌した. 室温まで放冷した後, ヘキサンでデカント洗浄 (3 回) したのち, 酢酸エチル (100 mL) を加えて溶解

し、活性炭 (5.0 g) を加えて 40℃ で 1 時間攪拌した。セライト濾過して活性炭を除去し、濾液をロータリーエバポレータで濃縮、ついで真空乾燥して [123-Tz-1,4] [DMPO<sub>4</sub>] (16.47 g, 62.1 mmol) を収率 83% で得た: <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.07 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.25–1.73 (2H, m), 1.92–2.28 (2H, m), 3.61 (3H, s), 3.74 (3H, s), 4.58 (3H, s), 4.84 (2H, q, *J* = 6.4 Hz), 9.90 (2H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.4, 19.5, 31.7, 40.1, 52.4, 52.7, 53.6, 132.5, 133.3; HRMS (ESI) (*M*<sup>+</sup>) C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 140.11883; found 140.1183; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9987.

同様の手法で 1-ethyl-3-methyltriazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,2] [DMPO<sub>4</sub>]) を合成した: <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.69 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 3.54 (3H, s), 3.68 (3H, s), 4.49 (3H, s), 4.82 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 9.56 (1H, s), 9.61 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.8, 40.1, 49.3, 52.6, 52.9, 131.9, 133.0; HRMS (ESI) (*M*<sup>+</sup>) C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 112.08751; found 112.0873; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.000382; found 124.9985.

#### 5.1.4. 4-butyl-1-ethyl-3-methyl-1,2,3-triazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,2,4] [DMPO<sub>4</sub>]) の合成

(1) ジムロートコンデンサーと 100 mL 円筒型滴下ロートを装着した 1L 三口ナスフラスコにアジ化ナトリウム (NaN<sub>3</sub>) (26.0 g, 400 mmol) をはかり取り、アルゴン置換したのち室温で DMF 50 mL を加えた (完全には溶解しない)。これに室温で臭化エチル (21.8 g, 200 mmol) の DMF (25 mL) 溶液を 30 分かけて滴下し、滴下終了後 80℃ で 24 時間攪拌すると反応系内に白色沈殿が析出した。放冷して室温になったところで、側管からヨウ化銅 (CuI) (3.81 g, 20 mmol) を投入したところオレンジ色に着色した。ついで、滴下ロートから 1-hexyne (19.7 g, 240 mmol) の *N,N*-dimethylformamide (DMF) (25 mL) 溶液を 30 分かけて滴下し、ついで 80℃ で 24 時間攪拌した。1-hexyne の滴下と共にオレンジ色が消え灰白色懸濁液に変化した。放冷して反応液が室温になったことを確認後に酢酸エチル (100 mL) で希釈し、セライト濾過してヨウ化銅を除去した。濾過を行うと濾液は暗緑色に着色した。この濾液をロータリーエバポレータ (70℃) で DMF を除いた。残渣を酢酸エチル (100 mL) とジエチルエーテル (20 mL) に溶解後、水洗 (3 回) したのち、有機層を無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、ロータリーエバポレータ、ついで真空乾燥すると褐色液体 (42.36 g) が得られた。これを減圧条件 (4.8 hPa) でクライゼン蒸留すると 4-butyl-1-ethyl-1*H*-1,2,3-triazole (26.2 g, 171 mmol, bp 97℃, 4.6 hPa) が無色液体として収率 85% で得られた: <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.98 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.33–1.89 (4H, m), 1.58 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.77 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 4.42 (2H, q, *J* = 7.2

Hz), 7.39 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.9, 15.6, 22.4, 25.5, 31.7, 45.1, 120.1, 148.4.

(2) 4-Butyl-1-ethyl-1*H*-1,2,3-triazole (26.2 g, 171 mmol) を 500 mL 一口ナスフラスコに取り、室温でリン酸トリメチル (9) (205 mmol, 28.70 g) を加え、アルゴン雰囲気下で 120℃, 24 時間攪拌した。室温まで放冷した後、ヘキサンでデカント洗浄 (3 回) したのち、メタノール (100 mL) を加えて溶解し、活性炭 (5.0 g) を加えて 50℃ で 1 時間攪拌した。セライト濾過して活性炭を除去した後、5 時間真空乾燥 (65℃, 5.5 hPa) を行い [123-Tz-1,2,4] [DMPO<sub>4</sub>] (45.74 g, 156 mmol) を淡褐色液体として収率 91% で得た: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.98 (3H, t, *J* = 7.3 Hz), 1.47–1.49 (2H, m), 1.67 (3H, t, *J* = 6.7 Hz), 1.75–1.85 (2H, m), 2.89 (2H, t, *J* = 7.8 Hz), 3.58 (6H, s), 4.22 (3H, s), 4.83 (2H, q, *J* = 7.1 Hz), 9.70 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.6, 14.7, 22.2, 23.1, 29.1, 37.6, 49.3, 52.5, 130.3, 144.3; ESI-MS *m/z* (*M*<sup>+</sup>) calcd for C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 168.15015, found 168.1486, *m/z* (*X*<sup>−</sup>) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.0004; found 124.9990; mp −77.4℃ (DSC), 10% decomposition temperature was 204℃ (TG-TDA).

同様の手法で 1,4-dibutyl-3-methyl-1,2,3-triazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,4,4] [DMPO<sub>4</sub>]) (CAS 1198330-44-7) ならびに 1-(2-methoxy)ethyl-3-methyl-4-butyl-1,2,3-triazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,4,ME] [DMPO<sub>4</sub>]) を合成した。

[123-Tz-1,4,4] [DMPO<sub>4</sub>] (CAS 1198330-44-7): mp −65.7℃ (DSC), 10% decomposition temperature was 205℃ (TG-TDA); <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.05 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.28–2.19 (8H, m), 3.02 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 3.56 (3H, s), 3.69 (3H, s), 4.37 (3H, s), 4.82 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 0, 9.56 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.5, 13.7, 19.6, 22.3, 23.2, 29.3, 31.5, 37.7, 52.3, 52.6, 53.7, 130.4, 144.5; ESI-MS *m/z* (*M*<sup>+</sup>) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> 196.18147, found 196.1797, *m/z* (*X*<sup>−</sup>) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.0004; found 124.9989.

[123-Tz-1,4,ME] [DMPO<sub>4</sub>]: mp −61.7℃ (DSC); <sup>1</sup>H NMR (80 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.01 (3H, t, *J* = 6.4), 1.29–2.00 (4H, m), 2.93 (2H, t, *J* = 7.2), 3.97 (2H, t, *J* = 6.4), 3.39 (3H, s), 3.52 (3H, s), 3.65 (3H, s), 4.30 (3H, s), 9.75 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (20 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>) δ 13.6, 22.3, 23.2, 29.1, 37.5, 52.2, 52.5, 53.7, 58.8, 69.6, 130.7, 144.35; ESI-MS *m/z* (*M*<sup>+</sup>) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 196.16072, found 198.1601, *m/z* (*X*<sup>−</sup>) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>−</sup> 125.0004; found 124.9986.

## 5.2. イオン液体の吸湿性能試験<sup>25)</sup>

5.2.1. 吸湿能測定: サンプル入りのシャーレ、湿度計 (株式会社 T&D 製照度・紫外線・温度・湿度データロ

ガー TR-74Ui) と共にステンレス皿 (200×185×30 mm) 上に置き、すべてをチャック付きポリ袋 (旭化成ホームプロダクツ株式会社製ジップロック (登録商標), 273 mm×268 mm) に入れ (内容量 1,110 cm<sup>3</sup>)。これを 30℃ の恒温槽に入れて静置し、ポリ袋内の湿度が平衡状態に達するまでの湿度変化を測定した。測定は次の様に実施した。予めポリ袋内に含水紙を入れてポリ袋内の湿度 (%RH) が 80% 以上になったことを確認後に含水紙を取り除き、手早く秤量したイオン液体が入ったシャーレをポリ袋に入れて直ちに封止し、ポリ袋内の湿度変化をデータロガーで記録した。吸湿性能は湿度の減少値 ( $\Delta\%RH$ ) を塩のモル質量当たりおよびの値を算出し、吸収能 (DC (mol)) として表記した。また、吸湿速度は、飽和蒸気圧時から吸湿して飽和に達した湿度の中間値 ( $1/2\Delta\%RH$ ) を求め、その値に達するまでの時間 ( $1/2T$ ) で割りモル当たりで算出し Rate (mol) として示した。他の塩についても同様に吸湿能を評価し、比較として  $\text{CaCl}_2$  (ナカライテスク脱水用, Lot No. MOA0090, 開封直後) について吸湿能と吸湿速度を算出した。さらに、質量 (g) 当たりの吸収能と吸収速度も算出し、それぞれ DC (g) ならびに Rate (g) として示した。この実験方法は簡易であるが有効数字 2 桁で十分な再現性があることを確認している。

#### 5.2.2. イオン液体水溶液の飽和水蒸気圧ならびに平衡水蒸気圧測定試験<sup>27, 31)</sup>

昨年度までの報告と同様に 200 mL 二口ナスフラスコにサンプル溶液 10.0 g を入れ、側管から熱電対型の温度計を差し込み、センサーをサンプル液中に入れた。三方コックを経由してデジタルピラニー圧力計 (Okano i-Pascal) と真空ラインにつなぎ、サンプル水溶液が 5℃ 以下になるまで水浴を冷却したのち真空ラインと接続し、減圧して一定圧になったところで真空ラインと切り離した。ついで、水浴を 65℃ まで約 15 分程度かけて昇温し、サンプル水溶液について 2℃ 間隔で水蒸気圧を測定した。今回合成したイオン液体については 80 質量%, 60 質量%, 40 質量% 水溶液について平衡水蒸気圧を測定し、平衡水蒸気圧の評価には 80 質量% 水溶液の測定結果を使用して  $\Delta P_{v, 50-25}$  値を算出した。

#### 謝 辞

本研究は科研費基盤研究 (C) No. 21K05159 とダイキン工業、豊田理化学研究所の支援を受けて行った。高分解能質量分析と DSC による融点測定については鳥取大学工学部野上敏材教授、博士前期課程学生である鎌田健太郎氏にお世話になった。同氏は、現在、京都大学大学院エネルギー科学研究科博士後期課程でさらに研鑽を積んでいる。小角 X 線散乱スペクトル測定と解析は豊田中央研究所井川泰爾博士によるものであり、トリアゾリウ

ム塩イオン液体の MD シミュレーションは米国カーネギーメロン大学 Hyung J. Kim 教授と Andrew DeYoung 博士によるものである。また、イオン液体の 500 MHz NMR スペクトルの測定は豊田中央研究所の八木謙一氏にお世話になった。イオン液体の吸湿性の起源を分子レベルで解き明かす研究は非常に面白いテーマであり、ここに記した多くの方に助けていただき本研究を完遂することができた。深い謝意を表したい。

#### 文 献

- 1) 「世界のエアコン需要推定」2023 年 6 月, JRAIA 日本冷凍空調工業会, [https://www.jraia.or.jp/statistic/2306\\_aircon.pdf](https://www.jraia.or.jp/statistic/2306_aircon.pdf).
- 2) L. Mei and Y. J. Dai, *Renewable Sus. Energy Reviews*, **12** (2008) 662-689.
- 3) L. Yang, J. Yan and J. C. Lam, *Applied Energy*, **115** (2014) 164-173.
- 4) G. Fekadu and S. Subudhi, *Renewable Sus Energy Reviews*, **93** (2018) 364-379.
- 5) H-X. Fu and X-H. Liu, *Building and Environment*, **116** (2017) 158-172.
- 6) A. Giampieri, Z. Ma, A. Smallbone and A. P. Roskilly, *Applied Energy*, **220** (2018) 455-479.
- 7) R. P. Singh, V. K. Mishra and R. K. Das, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **404** (2018) 012005.
- 8) M. Salikandi, B. Ranjbar, E. Shirkhan, S. S. Priya, I. Thirunavukkarasu and K. Sudhakar, *J. Building Engineering*, **33** (2021) 101579.
- 9) C. Rongguo, G. Juan, Y. Liwen, D. Huy and M. Liedtke, *Supply and Demand of Lithium and Gallium*, *BGR* (2016), ISBN: 978-3-943566-33-8.
- 10) 西川恵子, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 化学の要点シリーズ 37, イオン液体, 日本化学会 編集, 共立出版, 東京 (2021). ISBN: 978-4-320-04478-4.
- 11) L. E. Ficke and J. F. Brennecke, *J. Phy. Chem. B*, **114** (2010) 10496-10501.
- 12) Y. Cao, Y. Chen, X. Sun, Z. Zhang and T. Mu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 12252-12262.
- 13) 河野雄樹, 牧野貴至, 金久保光央, *The Chemical Times*, **4** (2017) 20-23.
- 14) S. Zeng, X. Zhang, L. Bai, X. Zhang, H. Wang, J. Wang, D. Bao, M. Li, X. Liu and S. Zhang, *Chem. Rev.*, **117** (2017) 9625-9673.
- 15) Y. Luo, S. Shao, H. Xu and C. Tian, *Appl. Thermal Eng.*, **31** (2011) 2722-2777.
- 16) Y. Luo, S. Shao, H. Xu and C. Tian, *Appl. Thermal Eng.*, **31** (2011) 2722-2777.
- 17) B. V. Feyecon, *Patent PCT/NL* (2011) 050909.
- 18) Y. Luo, S. Shao, F. Qin, C. Tian and H. Yang, *Solar Energy*, **86** (2012) 2718-2724.
- 19) G. García, M. Atilhan and S. Aparicio, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015) 5546-5557.



- 20) M. T. Zegenhagen, C. Ricart, T. Meyer, R. Kühn and F. Ziegler, *Energy Procedia*, **70** (2015) 544-551.
- 21) R. J. Verela, N. Gianetti, S. Yamaguchi, K. Saito, X. M. Wang and H. Nakayama, *Int. J. Refrig.*, **88** (2018) 472-482.
- 22) N. Giannetti, R. J. Verela, H. M. Ariyadi, S. Yamaguchi, K. Saito, X. M. Wang and H. Nakayama, *ASME J. Fluids Eng.*, **140** (2018) 121109.
- 23) N. Giannetti, S. Yamaguchi, A. Rocchetti and K. Saito, *Entropy*, **20** (2018) 595.
- 24) M. Qu, O. Abdelaziz, X.-G. Sun and H. Yin, *Applied Thermal Eng.*, **124** (2017) 271-278.
- 25) H. Watanabe, T. Komura, R. Matsumoto, K. Ito, H. Nakayama, T. Nokami and T. Itoh, *Green Energy & Environment*, **4** (2019) 139-145.
- 26) S. Maekawa, R. Matsumoto, K. Ito, T. Nokami, J.-X. Li, H. Nakayama and T. Itoh, *Green Chemical Engineering*, **1** (2020) 109-116.
- 27) T. Itoh, M. Hiramatsu, K. Kamada, T. Nokami, H. Nakayama, K. Yagi, F. Yan and H.-J. Kim, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9** (2021) 14502-14514.
- 28) 伊藤敏幸, 豊田研究報告, **75** (2022) 49-57.
- 29) 「調湿材および装置」: 発明者: 伊藤敏幸, 井上 僚, 安藤達弥, 池上周司: 公益財団法人豊田理化学研究所, ダイキン工業株式会社: 特願2022-101625: 2022年6月29日.
- 30) 「調湿材および装置」: 発明者: 伊藤敏幸, 井上 僚, 安藤達弥, 池上周司: 公益財団法人豊田理化学研究所, ダイキン工業株式会社: 特願2022-129089: 2022年8月12日.
- 31) 伊藤敏幸, 豊田研究報告, **76** (2023) 29-37.
- 32) Z. Bai, A. Chinnappan, J. Deng, C.-M. Shu, E. R. Ghomi, S. Yao, X. Duan, B. Chinnappan and S. Ramakrishna, *J. Molecular Liquids*, **383** (2023) 122033.
- 33) K. E. Gutowski, G. A. Broker, H. D. Willauer, J. G. Huddleston, R. D. Swatloski, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 6632-6633.
- 34) Y. Chen, C. Yan, X. Ma, Y. Cao and T. Mu, *J. Molecular Liquids*, **203** (2015) 169-180.
- 35) J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 3330-3335.
- 36) A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif and E. D. Cola, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 4641-4644.
- 37) W. Jiang, Y. Wang and G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 4812-4818.
- 38) O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. A. Bartsch, E. L. Qutevis, N. Plechkova and K. R. Seddon, *J. Phys. Condens. Matter*, **21** (2009) 424121.
- 39) K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Kameda, S. Kohara, M. Kanakubo, M. Shibayama, S.-i. Ishiguro and Y. Umebayashi, *J. Chem. Phys.*, **135** (2011) 244502.
- 40) R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, *Chem. Rev.*, **115** (2015) 6357-6426.
- 41) B. R. Pauw, *Phys. Condens. Matter*, **25** (38) (2213) 383201.
- 42) A. Milsom, A. M. Squires, I. Quant, N. J. Terrill, S. Huband, B. Woden, E. R. Cabrera-Martinez and C. Pfrang, *J. Phys. Chem. A*, **126** (2022) 7331-7341.
- 43) M. U. Araos and G. G. Warr, *Langmuir*, **24** (2008) 9354-9360.
- 44) M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B*, **117** (2013) 2773-2781.
- 45) K. O. Evans, *Int. J. Mol. Sci.*, **9** (2008) 498-511.
- 46) K. O. Evans, *Colloids Surf. A*, **274** (2006), 11.
- 47) G. Bhattacharya, R. P. Giri, H. Saxena, V. V. Agrawal, A. Gupta, M. K. Mukhopadhyay and S. K. Ghosh, *Langmuir*, **33** (2017) 1295-1304.
- 48) A. Benedetto, F. Heinrich, M. A. Gonzalez, G. Fragneto, E. Watkins and P. Ballone, *J. Phys. Chem. B*, **118** (2014) 12192-12206.
- 49) S. Kumar, H. A. Scheidt, N. Kaur, T. S. Kang, G. K. Gahlay, D. Huster and V. S. Mithu, *Langmuir*, **35** (2019) 12215-12223.
- 50) D. Melodia, A. Bhadra, K. Lee, R. Kuchel, D. Kundu, N. Corrigan and C. Boyer, *Small* (2023) 2206639.
- 51) H. Abe, T. Takekiyo, M. Aono, H. Kishimura, Y. Yoshimura and N. Hamaya, *J. Mol. Liquids*, **210** (2015) 200-214.
- 52) S. Yada, T. Suzuki, S. Hashimoto and T. Yoshimura, *J. Molecular Liquids*, **284** (2019) 586-591.
- 53) T. Itoh, K. Kamada, T. Nokami, T. Ikawa, K. Yagi, S. Ikegami, R. Inoue, A. DeYoung and H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, *submitted*.
- 54) M. J. Abraham, T. Murtola, R. S. Schulz, J. Páll, C. Smith, B. Hess and E. Lindahl, *SoftwareX*, **1** (2015) 19-25.
- 55) W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 11225-11236.
- 56) J. L. F. Abascal and C. A. Vega, *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 234505.
- 57) M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc. (2013).
- 58) C. M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, **11** (1990) 361-373.
- 59) S. A. Nose, *Mol. Phys.*, **52** (1984) 255-268.
- 60) W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **31** (1985) 1695-1697.
- 61) M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 7182-7190.
- 62) U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee and L. G. A. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 8577-8593.
- 63) C. H. Bennett, *J. Comput. Phys.*, **22** (1976) 245-268.