Accounts of Materials & Surface Research

Interfacial Adsorption and Layer Structure of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Ionic Liquids

Risa Kawai,^{a,b} Shiho Yada,^b and Tomokazu Yoshimura^{b*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, National Institute Technology, Suzuka College Shiroko-cho, Suzuka, Mie, 510-0294, Japan ^bResearch Group of Chemistry, Division of Natural Science, Nara Women's University Kitauoyanishi-machi, Nara 630-8506, Japan yoshimura@cc.nara-wu.ac.jp

lonic liquids containing long alkyl chains in the constituent molecules have surface activities such as adsorption and aggregation similar to those of classical surfactants. Recently, we have carried out research on novel amphiphilic ionic liquids containing both properties of ionic liquid and surfactant, and have been researching. This review describes the design and synthesis of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic ionic liquids, the surface adsorption behavior of amphiphilic ionic liquid and surfactant,



and layer structure formed by amphiphilic ionic liquid and surfactant.

Keyword: Amphiphilic ionic liquid, Quaternary-ammonium salt-type ionic liquid, Gemini ionic liquid, Surface adsorption, Layer structure

Risa Kawai is an assistant professor of Department of Materials Science and Engineering, National Institute Technology, Suzuka College from April, 2020. She received her Ph. D. degree from Nara Women's University in March, 2020. Her research interest is colloid and surface chemistry: synthesis, physicochemical properties and solution properties of amphiphilic ionic liquids and surfactants.

Shiho Yada is an assistant professor of Research Group of Chemistry, Division of Natural Science at Nara Women's University from April, 2019. She received her Ph. D. degree from Nara Women's University in March, 2019. Her research interest is colloid and surface chemistry: solution properties of polyoxyethylene type nonionic surfactants, and structural analysis of molecular aggregates such as micelle, liquid crystal and foam by using small angle X-ray and neutron scattering techniques.

Tomokazu Yoshimura is a professor of Research Group of Chemistry, Division of Natural Science at Nara Women's University from 2014. He received his Ph. D. degree from Kumamoto University in 2001. He worked previously at Tokyo University of Science as assistant professor and lecture from 2001 to 2006. His research interest is colloid and surface chemistry: (1) evaluation of physicochemical property of novel surfactants designed and synthesized by himself, (2) analysis of nano-structure of soft matters such as micelle, liquid crystal, foam and emulsion using small-angle X-ray and neutron scattering techniques, (3) ionic liquids, and (4) amphiphilic polymers.







四級アンモニウム塩系両親媒性イオン液体の界面吸着と層構造

河合里紗^{a,b}·矢田詩歩^b·吉村倫一^{b*} ^a *鈴鹿工業高等専門学校* ^b 奈良女子大学

1. はじめに

カチオンとアニオンのみで構成されるイオン 液体は,100 ℃ 以下に融点をもつ塩であり,不 揮発性や不燃性の性質から,従来の水や有機 溶媒とは異なる新規の溶媒として注目を集めて いる 1-6)。イオン液体を構成するイオン対の組み 合わせは多く,目的に応じて,融点,密度,粘 度, 極性などの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 ^{2,3)}, 電解質 ^{3,4)}, 触媒 ^{4,5,6)}, 潤滑剤 ^{7,8)}, ドラッグ デリバリー⁹⁾などの幅広い応用に向けて研究が 行われている。これまでに, 天然由来で低毒性 の性質をもつアミノ酸イオン液体 10, 熱や光な どの外部刺激応答をもつイオン液体 11,磁性イ オン液体 12), 難溶性のセルロースを溶解できる イオン液体 ¹³⁾など,さまざまな構造や機能をも つイオン液体が報告されており、今後さらに優 れた性能や機能性をもつ新規イオン液体の開 発が期待される。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,一般の界面活 性剤と同様に界面活性を示し,水溶液中で会 合体を形成することが知られている。これらの両 親媒性イオン液体は、イミダゾリウム系 ^{14,15)}やア ミン塩 16,17)など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。

疎水部と親水部から成る両親媒性イオン液 体は、導電性や各種有機溶媒に対するユニー クな溶解性を示し、疎水部と親水部から成るナ ノ構造を形成する。両親媒性イオン液体を水に 溶解させると、気/水界面に吸着し、水溶液中で ミセルやベシクルなどのさまざまな構造の会合 体を形成する。このように、両親媒性イオン液体

Acc. Mater. Surf. Res. 2022, Vol.7 No.3, 92-102.

はイオン液体と界面活性剤の両特性を併せもち, さらに,優れた性能および機能性の発現が期待 される。我々はこれまでに,新規構造を有する ジェミニ型界面活性剤の開発を精力的に行って きた¹⁸⁻²⁰⁾。さらに,ジェミニ型界面活性剤の延長 上の構造として,3疎水基3親水基構造のトリメ リック型界面活性剤に着目し,研究を展開して きた²¹⁻²³⁾。これらは対応する単鎖型およびジェミ ニ型界面活性剤よりも低い CMC や高い界面活 性を示すことが明らかになっている。

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。プロトン性イオン液体を媒体とし た界面活性剤の研究は、1982年に Evans らに よって報告された硝酸エチルアンモニウム (EAN)のイオン液体中におけるカチオン界面 活性剤のミセル形成に関するものが初めてであ る^{24,25)}。2003年に Anderson らは, イミダゾリウム 系イオン液体中における界面活性剤のミセル形 成について報告した²⁶⁾。Patrascu らは, イミダゾ リウム系イオン液体を媒体としたポリオキシエチ レン(EO)系非イオン界面活性剤の表面張力な どの物性について調べ,空気/イオン液体界面 への吸着とミセル形成に及ぼす対イオンの影響 について報告した 27)。イオン液体中における界 面活性剤の会合体特性に関して, X 線小角散 乱(SAXS),中性子小角散乱(SANS),X 線回 折(XRD)を用いた研究も行われている²⁸⁻³⁰⁾。 長鎖アルキル基を有する両親媒性イオン液体 は、バルク中で秩序的な構造を形成することが 報告されている 31-34)。アルキル鎖長が 10 以上 のイミダゾリウム系イオン液体(Cnmim X, X=Cl-, PF₆)は,液晶相を有することが知られている。

TrioloらはSAXSを用いて³¹⁾, LopesとPaduaら は分子動力学(MD)シミュレーションによってイ オン液体の不均一構造を報告した³³⁾。しかし, これまでの報告は,イミダゾリウム塩タイプのイオ ン液体がほとんどであり,両親媒性イオン液体 のナノ構造に関しては研究例が少ない。

本稿では,筆者らがこれまでに開発したジェミ ニ型およびトリメリック型の四級アンモニウム塩 系両親媒性イオン液体の合成,融点,これらを 媒体とした界面活性剤の界面吸着挙動,バルク 中で形成される層構造,界面活性剤を添加した ときの層構造について解説する。

2. 両親媒性イオン液体の合成

四級アンモニウム塩タイプの単鎖型,ジェミニ 型およびトリメリック型両親媒性イオン液体の合 成について紹介する。

四級アンモニウム塩系単鎖型両親媒性イオ ン液体(C_n X, n はアルキル鎖長で n = 2~10, X は対イオンで X = FSA, NTf₂, Figure 1 (a))は, トリメチルアミンと臭化アルキルにより合成される 四級化物の臭化物イオンを, ビス(フルオロスル ホニル)アミドカリウム(KFSA), ビス(トリフルオロ メタンスルホニル)アミドカリウム(KNTf₂)を用い て, それぞれ FSA⁻, NTf₂⁻にイオン交換すること で得られる³⁵⁾。同種または異種の長さのアルキ ル鎖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(Cm-2-Cn X, mとnはアル キル鎖長で*m* = 4~10, *n* = 2~10, *m* ≥ *n*, X = FSA, NTf₂, Figure 1 (b))は, N, N, N', N'ーテト ラメチルエチレンジアミンと1または2種類の臭 化アルキルの反応により,対イオンに臭化物イ オンを有する四級化物を合成し、この臭化物イ オンをFSA⁻, NTf2⁻にイオン交換して得られる³⁵⁾。 スペーサーに酸素または窒素原子を有する四 級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン 液体($2C_n$ (Spacer) NTf₂, $n = 10 \sim 14$, Spacer = 2-O-2, 2-O-2-O-2, 2-N-2, 2/2-N-2, Figure 1 (b)) は、各種ジメチルアミン誘導体と臭化アルキル の反応により得られる四級化物の臭化物イオン をNTf2⁻にイオン交換して得られる³⁶⁾。四級アン モニウム塩系星状トリメリック型両親媒性イオン 液体(3C_ntris-s-OX, $n = 8 \sim 14$, s はスペーサー 長でs=2, 3, Figure 1 (c))は、トリス (N, N-ジメ (N, N-ジメチル-3-アミノプロピル)アミン(s=3)のメチル化, 次いで臭化アルキルまたはヨウ化 アルキルを作用させて合成される四級化物の臭 化物およびヨウ化物イオンをイオン交換すること で得られる。四級アンモニウム塩系直鎖状トリメ リック型両親媒性イオン液体(3C_nlin-3-Q X, n = 8~14, Figure 1 (d))は, N, N, N', N", N"-ペン タメチルジプロピレントリアミンと臭化アルキルを 作用させて合成される四級化物の臭化物イオン





Acc. Mater. Surf. Res. 2022, Vol.7 No.3, 92-102.

をイオン交換することで得られる37)。

イオン液体は 100 ℃ 以下に融点をもつものと 定義されるため、これらの四級アンモニウム塩 系化合物のうち、融点が 100 ℃ 以下のものを両 親媒性イオン液体とする。

3. 両親媒性イオン液体の融点

両親媒性イオン液体の融点は、対イオンに FSA⁻とNTf₂⁻を用いた場合に 100 ℃ 以下となり, 嵩高い構造により大きく低下する。 ジェミニ型両 親媒性イオン液体 Cm-2-Cn NTf2 の融点と2本 のアルキル鎖の非対称度 $n/m(n \le m)$ の関係を Figure 2 に示す。

融点は、

分子内の 2 本のアル キル鎖が同種のとき(n/m = 1)に高くなり, 異種 のとき $(0.2 \le n/m < 1)$ に低くなる傾向が見られる。 同種のアルキル鎖を含む場合, 分子内のアル キル鎖の対称性が高いためにパッキングしやす く、アルキル鎖間のファンデルワールス力が強く 働くことから高い融点を示すものと考えられる。 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、高い融点を示す。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。ジェミニ型両 親媒性イオン液体は、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



n/m, for Cm-2-Cn NTf2.

力を強めることなく, 融点を40 ℃付近まで低下 できることは大変価値がある³⁵⁾。さらに, 長いス ペーサーや酸素または窒素原子を含むスペー サーと2本の同鎖長のアルキル鎖を有するジェ ミニ型両親媒性イオン液体は, 同種のアルキル 鎖を有するにもかかわらず, 融点を0 ℃以下ま で下げることができる。詳細は筆者らの論文を 参照していただきたい³⁶⁾。

対イオンに 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 3C_ntris-s-O NTf₂, 3C_nlin-3-Q NTf₂の融点とアルキル鎖長の 関係をFigure 3 に示す。星状の 3C_ntris-s-Q NTf₂ の融点は、アルキル鎖長が増加すると、やや減 少する傾向を示す。一方,直鎖状の 3C,lin-3-Q NTf₂は, 鎖長 8, 10のときに0℃以下の低い融 点を示し、鎖長が10から12に長くなると融点は 高くなり,星状タイプとは異なる挙動を示す。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,星状タイプと比べて,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。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と比べて高く, エチレンスペーサーを有するジェミニ型両親媒 性イオン液体よりも低い。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のために、単鎖型両親媒 性イオン液体と比べてアルキル鎖間のファンデ ルワールス力が強く働くのに対し、対応するジェ ミニ型両親媒性イオン液体と比べると、スペーサ ーが柔軟な構造であるために、融点はジェミニ 型 > トリメリック型 > 単鎖型の順になるものと 考えられる。

4. 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

四級アンモニウム系両親媒性イオン液体を媒 体に用いたときの界面活性剤の表面吸着につ いて紹介する^{38,39)}。単鎖型両親媒性イオン液体 (C₄ FSA, C₈ FSA, C₄ NTf₂)およびジェミニ型両 親媒性イオン液体(C₆-2-C₄ NTf₂, C₁₀-2-C₄ FSA) を媒体に用いた単一鎖長 EO 系非イオン界面 活性剤(C_xEO_y, xはアルキル鎖長でx=12, 16, y は EO 鎖長で y = 6, 8),四級アンモニウム塩 系カチオン界面活性剤(C₁₂TAB)およびスルホ ベタイン系両性界面活性剤(C₁₂Sb)の表面張力 と濃度の関係を Figure 4 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 面張力の挙動は、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る。

単鎖型両親媒性イオン液体 C4FSA を媒体に 用いた場合, 非イオン界面活性剤 C12EO_v(v=6, 8)の表面張力は,濃度の増加とともに低下し, わずかに屈曲が認められ, さらに濃度が増加す るとC12EOvの表面張力(C12EO6:35.2 mN m⁻¹, C12EO8:39.2 mN m⁻¹)に近くなる。これより,界面 に吸着していた両親媒性イオン液体は、C12EOv の添加によって C12EOv に置き換わることが示唆 される。これは、界面活性剤のアルキル鎖長 (C12)が両親媒性イオン液体の鎖長(C4)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やすく, 界面が界面活性剤に置換されるものと考えられ る。イミダゾリウム塩タイプのプロトン性イオン液 体(bmimBF₄)を媒体に用いた場合は、C₁₂EO₆ および C12EO8の表面張力曲線に CMC に相当

する明瞭な屈曲が認められ、バルクでは水中で の CMC の約 1000 倍高い濃度でミセルを形成 することが報告されている⁴⁰⁰。一方、四級アンモ ニウム塩系両親媒性イオン液体(C4 FSA)を媒 体に用いた場合は、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 められない。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 イオン液体中では、これらの間で水素結合を形 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 C₈ FSA を媒体に 用いると, 非イオン界面活性剤の濃度が増加し ても表面張力はほとんど低下しない。これは, C₈ FSA の表面張力(37.5 mN m⁻¹)と C₁₂EO_yの表 面張力が近いことに起因する。先述した C₄ FSA 媒体の場合と同様に, C₁₂EO_yの濃度の増加に より界面の C₈ FSA が C₁₂EO_y に置き換わるか, 両親媒性イオン液体の長いアルキル鎖(C₈)に よって C₁₂EO_y との相溶性が向上するために, C₁₂EO_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が 考えられる。

ジェミニ型両親媒性イオン液体 C6-2-C4 NTf2 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るのに対し, C10-2-C4 FSA を媒体に用いた場合,表面張力は濃度増 加により低下する。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 が見られる。C6-2-C4 NTf2 中における C12EO6の 表面張力は 50~1000 mmol dm⁻³の濃度におい て C₆-2-C₄ NTf₂の表面張力に近く, C₁₂EO₆の表 面張力よりも約4mNm⁻¹低い。C10-2-C4FSA媒 体の場合, C12EO6の 1000 mmol dm⁻³の濃度に おいて C12EO6の表面張力よりも約3 mN m⁻¹低 い。C10-2-C4 FSA 媒体では、界面活性剤と両親 媒性イオン液体の相乗効果により表面張力が 低下するものと考えられる。C6-2-C4 NTf2 媒体で は、C12EO6は界面に吸着せずに両親媒性イオ ン液体のみが吸着しているか, C10-2-C4 FSA



Figure 4. Variations in surface tension as a function of 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).

ほどではないが C₁₂EO₆ と両親媒性イオン液体 の両方が弱い相互作用によって界面に吸着し ていることが考えられる。C₆-2-C₄ 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・配向する方が安 定であり,非イオン界面活性剤を添加しても界 面の両親媒性イオン液体は界面活性剤に置き 換わりにくいものと考えらえる。

ジェミニ型両親媒性イオン液体を媒体とした C₁₂EO₆ (500~1000 mmol dm⁻³)の表面張力 (C₆-2-C₄ NTf₂:30 mN m⁻¹, C₁₀-2-C₄ FSA:33~ 34 mN m⁻¹)は、単鎖型両親媒性イオン液体(C₄ FSA, C₈ FSA:37 mN m⁻¹, C₄ NTf₂:36~37 mN m⁻¹)を媒体に用いた場合よりも低い。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効率よく界面に吸着し, 優れた表面張力低下能を示すことは興味深い。

両親媒性イオン液体に添加する非イオン界 面活性剤のアルキル鎖長が12から16に長くな ると、表面張力はいずれの濃度においても $C_{12}EO_y$ よりも低くなる。これは、水中における一 般的な傾向と同様であり、界面活性剤の疎媒性 が増加するためである。イオン性界面活性剤 $C_{12}TAB \geq C_{12}Sb$ を添加した場合、溶解する濃度 領域において表面張力の低下は認められない。 先述した C_8 FSA を媒体とした $C_{12}EO_y$ と同様の 挙動である。

スペーサーに酸素または窒素原子を有する

ジェミニ型両親媒性イオン液体 2C₁₂(Spacer) NTf₂を媒体に用いると、スペーサーに含有する 原子によって表面張力の挙動が異なる。表面張 力は C₁₂EO₆の濃度の増加とともに増加し,酸素 原子を含むスペーサー(2-O-2)と(2-O-2-O-2)で は C₁₂EO₆の表面張力に近くなるものの、窒素原 子を含むスペーサー(2-N-2)と(2/2-N-2)では C₁₂EO₆の表面張力よりも低くなる。これより、ス ペーサーの窒素原子に結合したメチル基およ びメチレン鎖によって両親媒性イオン液体が界 面に強く吸着し、界面活性剤を添加しても完全 には置き換わらないことが示唆される。詳細は 筆者らの論文を参照していただきたい³⁹⁾。

5. 両親媒性イオン液体の層構造

両親媒性イオン液体がバルク中でつくる層構 造について紹介する^{39,41)}。ジェミニ型両親媒性 イオン液体 C₈-2-C_n NTf₂(n = 2, 4, 6, 8)の X 線 広角散乱(WAXS)のプロファイル(q は散乱ベク トル, I(q)は散乱強度)を Figure 5 に示す。散乱 プロファイルには、いずれも 3 つのピーク(低 q側から q_1 , q_2 , q_3)が見られ、これより層構造の形 成が示唆される。単鎖型両親媒性イオン液体 C_n FSA および C_n NTf₂においても鎖長 6 以上 で同様のプロファイルを示すことが報告されて いる³¹⁾。 $d = 2\pi/q$ の関係より見積もられる距離 d_1 ,



ionic liquids C_8 -2- C_n NTf₂ at 60 °C (n = 8: 90 °C).

Acc. Mater. Surf. Res. 2022, Vol.7 No.3, 92-102.

*d*₂, *d*₃ は, それぞれ層の面間隔, 極性ネットワーク内のカチオンーカチオンまたはアニオンーアニオンの距離, カチオンーアニオン間の距離に相当する。

ジェミニ型両親媒性イオン液体の d1 と2 本の アルキル鎖の非対称度 n/m の関係を Figure 6 に示す。d1は、0.5≤n/m≤0.7の範囲で小さくな り,先述した融点(Figure 2)と似た挙動を示す。 これより, 面間隔 d」はジェミニ型両親媒性イオン 液体のカチオン分子の柔軟性が影響し、アルキ ル鎖が互い違いに入り込んだ2分子膜構造をと ることで小さくなるものと考えられる。対称構造の C_8 -2- C_8 NTf₂の d_1 は 1.8 nm であり, Tanford の 式 42)より算出したオクチル鎖の臨界鎖長(1.7 nm)の2倍よりも小さい。非対称になるとd」はさ らに小さくなり、これはアルキル鎖の長さの違い によって容易に入り込みやすくなるためと考えら れる。アルキル鎖の一方がエチル鎖のジェミニ 型両親媒性イオン液体は,非対称な構造である にもかかわらず di が大きくなり, これはアルキル 鎖が短いために鎖間の相互作用が弱いことを 示している。このように,層の面間隔に対応する q1は、ジェミニ型両親媒性イオン液体のアルキ ル鎖長によって制御することができる。しかし、 q2とq3はアルキル鎖長にほとんど影響を受けな



Figure 6. Relationship between layer spacing d_1 and degree of alkyl chain dissymmetry n/m for amphiphilic gemini ionic liquids C_m -2- C_n X.

 \flat

スペーサーに酸素原子を含むジェミニ型両 親媒性イオン液体 $2C_{12}$ (Spacer) NTf₂についても 同様の WAXS プロファイルを示し,層構造の形 成が認められる³⁹⁾。 $2C_{12}$ (2-O-2) NTf₂の低温透 過型電子顕微鏡(cryo-TEM)の像を Figure 7 に 示す。面間隔が 2~3 nm の層が見られ,WAXS の q_1 ピークより見積もられる面間隔とほぼ一致 することから,層構造の形成は明らかである。



Figure 7. Cryo-TEM image of 2C₁₂(2-O-2) NTf₂.

両親媒性イオン液体にEO系非イオン界面活 性剤を添加したときの層構造の挙動について紹 介する^{38,39,41)}。ジェミニ型両親媒性イオン液体 C₆-2-C₄ NTf₂および C₁₀-2-C₄ FSA を媒体とした C₁₂EO₆の 0~1000 mmol dm⁻³ における WAXS プロファイルを Figure 8 に示す。 q2と q3 のピーク は濃度に依存せず一定であるのに対し、 q1は濃 度の増加とともに低 q 側にシフトする。C6-2-C4 NTf₂とC₁₀-2-C₄FSAは単独で層構造を形成し, 層構造の面間隔 d1 はそれぞれ 1.3 nm (q1 = 4.9 nm^{-1}), 2.3 $nm(q_1 = 2.7 nm^{-1})$ と見積もられる。 Tanford の式より、 ヘキシル鎖およびデシル鎖の 臨界鎖長はそれぞれ 0.9, 1.4 nm であり, d1 はこ れらの長さの2倍よりもわずかに小さい。これよ り、C6-2-C4 NTf2と C10-2-C4 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2分子膜のような構造であることが示唆される。 これらの両親媒性イオン液体に C12EO6 を添加 して濃度を増加させると、 d1 は大きくなる。 ジェミ

Acc. Mater. Surf. Res. 2022, Vol.7 No.3, 92-102.

ニ型両親媒性イオン液体が形成する層構造に C12EO6が入り込むことが考えられる。

 $C_{12}EO_6$ の 1000 mmol dm⁻³の濃度において, C₆-2-C₄ NTf₂ 媒体では d_1 は 3.5 nm, C₁₀-2-C₄ FSA 媒体では d_1 は 3.1 nm となる。C₁₂EO₆のア ルキル鎖の長さは, Tanford の式より 1.7 nm と見 積もることができ, EO 鎖の EO ユニットが 0.2 nm である ⁴³⁾ことを考慮すると, d_1 は C₁₂EO₆の分子 サイズ(アルキル鎖長 1.7 nm, EO 鎖長 1.2 nm) の 2 倍よりもかなり小さい。これより, ジェミニ型



Figure 8. WAXS profiles of EO-type nonionic surfactant $C_{12}EO_6$ added to amphiphilic gemini ionic liquids (a) C_6 -2- C_4 NTf₂, (b) C_{10} -2- C_4 FSA at 50 °C. $C_{12}EO_6$ concentrations of 0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, and 1000 mmol dm⁻³ from the bottom.

両親媒性イオン液体と C₁₂EO₆ が形成する層は, アルキル鎖が互い違いに入り込んだ構造である ことが考えられる(Figure 9)。これらの両親媒性 イオン液体は, C₆-2-C₄ NTf₂ のヘキシル鎖およ び C₁₀-2-C₄ FSA のデシル鎖と比べて, C₁₂EO₆ のドデシル鎖の方が長いために, C₁₂EO₆ の添 加によって面間隔が広がるものと考えられる。こ れより, 層構造に界面活性剤が入り込んでいる ことは明らかである。



Figure 9. Image of the layer structure formed by C_{10} -2-C₄ FSA and $C_{12}EO_6$.

ジェミニ型構造の延長として、トリメリック型両 親媒性イオン液体の層構造についても紹介す る。星状構造の $3C_{12}$ tris-s-Q NTf₂(s = 2, 3)およ び直鎖状構造の $3C_{12}$ lin-3-Q NTf₂ のトリメリック 型両親媒性イオン液体の WAXS プロファイルを Figure 9 に示す。単鎖型およびジェミニ型両親 媒性イオン液体と同様に、プロファイルに層構



造に由来する 3 つのピークが見られる。層の面 間隔に対応する q1のピークは、スペーサーの骨 格構造と長さによって異なる。q1 は直鎖状 3C12lin-3-Q NTf2よりも星状 3C12tris-3-Q NTf2の 方が小さく,前者の方が面間隔が大きいことを 示す。星状構造ではスペーサーが柔軟である ためにアルキル鎖が緩く配向するのに対し,直 鎖状構造ではスペーサーが剛直であるために 鎖が密に配向することが考えられる。直鎖状の 分子は層構造を形成しやすいことが考えられる が, q1のピークは, 直鎖状 3C12lin-3-Q NTf2より も星状 3C12tris-3-Q NTf2の方がシャープである。 また, 星状 3C12tris-s-Q NTf2のスペーサー長が 2から3に増加すると、*d*1は2.65から2.70 nmに わずかに増加する。スペーサーが長くなると、そ の鎖が湾曲してアルキル鎖側に配向し、アルキ ル鎖同士が入り込みにくいことが考えられる。

q2 および q3 は、トリメリック型両親媒性イオン 液体のアルキル鎖長、スペーサーの長さおよび 骨格構造に影響を受けず、これは単鎖型およ びジェミニ型両親媒性イオン液体と同様の挙動 である。トリメリック型両親媒性イオン液体のd1は、 アルキル鎖長が8から12に長くなると直線的に 増加する。この直線の傾きは、単鎖型と星状お よび直鎖状トリメリック型ではほとんど同じである。 一方、アルキル鎖長6以下の両親媒性イオン液 体では、鎖長 8~12 の直線関係に対しわずか なずれが見られ、短いアルキル鎖のために層構 造が形成されにくいことが示唆される。

スペーサーに酸素原子を含むジェミニ型両 親媒性イオン液体 2C₁₂(2-O-2) NTf₂に EO 鎖と ポリオキシプロピレン (PO) 鎖の共重合体タイプ の 2 鎖型非イオン界面活性剤を添加すると, ア ルキル鎖に隣接する PO 鎖長の増加とともに層 の面間隔が増加する⁴⁴⁾。

5. おわりに

本稿では、同種または異種の長さのアルキル 鎖を有するジェミニ型、スペーサーに酸素また は窒素原子を有するジェミニ型、星状および直 鎖状のスペーサー骨格を有するトリメリック型の 3 種類の新規四級アンモニウム塩系両親媒性イ オン液体の合成, 融点, 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 層構造について, 筆者らの最近の研究を中心 に概説した。

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 ル鎖の非対称性によっても著しく異なる。トリメリ ック型の構造になると、分子骨格(星状と直鎖状) が影響を受けるが、対イオンが NTf2つときに融 点が 0 ℃ 以下になる。ジェミニ型両親媒性イオ ン液体がバルク中で形成する層構造の面間隔 は、2本のアルキル鎖の非対称度に対して融点 と似た挙動を示す。一方,トリメリック型両親媒性 イオン液体の層構造の面間隔は,直鎖状よりも 星状の方が小さくなり,分子の柔軟性が融点や ナノ構造に影響する(Figure 11)。ジェミニ型両 親媒性イオン液体を媒体に用いると、界面では 界面活性剤との相乗効果によって単鎖型の場 合よりも低い表面張力を示す。バルク中におい て,長鎖長のジェミニ型両親媒性イオン液体と EO 系非イオン界面活性剤はアルキル鎖が互い 違いに入り込んだ2分子膜のような層構造を形 成する。層の面間隔は、両親媒性イオン液体の アルキル鎖長、スペーサーの鎖長および構造、 非イオン界面活性剤のアルキル鎖長とEO 鎖長, PO-EO 共重合体の PO 鎖長に依存して濃度の 増加とともに変化する。

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



Acc. Mater. Surf. Res. 2022, Vol.7 No.3, 92-102.

かつ高機能性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。

6. 謝辞

両親媒性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(大阪)から提供いただいた。 単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル は,日光ケミカルズ株式会社(東京)から快く提 供いただいた。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 965–967.
- 2) T. Welton, Chem. Rev. 1999, 99, 2071-2084.
- 3) J. S. Wilkes, Green Chem. 2002, 4, 73-80.
- K. R. Seddon, J. Chem. Technol. Biotechnol 1997, 68, 351–356.
- J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, Chem. Rev. 2002, 102, 3667–3692.
- C. M. Gordon, *App. Catal. A: General* 2001, 222, 101–107.
- T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Ad. Mater* 2010, *22*, 1196–1221.
- 8) I. Minami, Molecules 2009, 14, 2286-2305.
- M. Moniruzzaman, Y. Tahara, M. Tamura, N. Kamiya, M. Goto, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 1452–1454.
- K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2398–2399.
- Y. Gong, Q. Hu, C. Wang, L. Zang, Li. Yu, Langmuir 2016, 32, 421–427.
- S. Hayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* 2004 33, 1590–1591.
- Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno, Green Chem. 2008, 10, 44–46.
- 14) B. Dong, N. Li, L. Zheng, L. Yu, T. Inoue, *Langmuir* **2007**, *23*, 4178–4182.
- 15) K. Behara, S. Pandey, *Langmuir* **2008**, *24*, 6462–6469.
- 16) K. S. Rao, T. Singh, T. J. Trivedi, A. Kumar,

J. Phys. Chem. B 2011, 115, 13847–13853.

- 17) D. Santos: J. Chem. Eng. Data. 2018, 63, 1480–1487.
- 18) 吉村倫一, 江角邦男, *色材協会誌*, 2004, 77, 177-183.
- 19) 吉村倫一, 色材協会誌, 2009, 82, 568-575.
- 20) 吉村倫一, オレオサイエンス, 2011, *11*, 319-326.
- 吉村倫一,鬼束優香,江角邦男, *色材協 会誌*, 2002, 75, 75-81.
- 22) 吉村倫一, 色材協会誌, 2012, 85, 370-377.
- 23) 吉村倫一, オレオサイエンス, 2013, 13, 587-597.
- 24) D. F. Evans, A. Yamauchi, R. Roman, E. Z. Casassa, J. Colloid Interface Sci. 1982, 88, 89–96.
- 25) D. F. Evans, A. Yamauchi, G. J. Wel, V.A. Bloomfield, J. Phys. Chem. 1983, 87, 3537– 3541.
- J. L. Anderson, V. Pino, E. C. Hagberg, V. V. Sheares, D. W. Armstrong, *Chem. Commun.* 2003, 2444–2445.
- 27) C. Patrascu, F. Gauffre, F. Nallet, R. Bordes, J. Oberdisse, N. De Lauth-Viguerie, C. Mingotaud, *ChemPhysChem.* 2006, 7, 99–101.
- 28) M. U. Araos, G. G. Warr, *Langmuir* **2008**, *24*, 9354–9360.
- 29) T. L. Graves, C. J. Drummond, *Chem. Soc. Rev.*2008, *37*, 1709–1726.
- H. Sakai, T. Saitoh, T. Endo, K. Tsuchiya, K. Sakai, M. Abe, *Langmuir* 2009, 25, 2601–2603.
- A. Triolo, O. Russina, H. -J. Bleif, E. D. Cola, J. Phys. Chem. B. 2007, 111, 4641–4644.
- 32) M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe, O. Yamamuro, J. Phys. Chem. B. 2013, 117, 2773–2781.
- 33) D. W. Bruce, C. P. Cabry, J. N. C. Lopes, M. L. Costen, L. D'Andrea, I. Grillo, B. C.

Marshall, K. G. McKendrick, T. K. Minton, S. M. Purcell, S. Rogers, J. M. Slattery, K. Shimizu, E. Smoll, M. A. Tesa-Serrate, *J. Phys. Chem. B.* **2017**, *121*, 6002–6020.

- 34) K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Kameda, S. Kohara, M. Kanakubo, M. Shibayama, S. Ishiguro, Y. Umebayashi, *J. Chem. Phys.* 2011, 135, 244502.
- 35) R. Kawai, S. Yada, T. Yoshimura, ACS Omega 2019, 4, 14242–14250.
- 36) R. Kawai, M. Niki, S. Yada, T. Yoshimura, *Colloids Surf. A* 2020, 603, 125218.
- 37) R. Kawai, S. Yada, T. Yoshimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21, 25065–25071.
- 38) R. Kawai, S. Yada, T. Yoshimura, *Langmuir* 2020, 36, 5219–5226.
- 39) R. Kawai, M. Niki, S. Yada, T. Yoshimura, *Molecules* 2020, 25, 4881.
- 40) T. Inoue, T. Misono, J. Colloid Interface Sci.2008, 326, 483–489.
- R. Kawai, S. Yada, T. Yoshimura, J. Mol. Liq. 2021, 337, 116459.
- 42) C. Tanford, J. Phys. Chem. 1972, 76, 3020–3024.
- 43) S. K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1462–1473.
- R. Kawai, M. Niki, S. Yada, T. Yoshimura, manuscript in preparation.