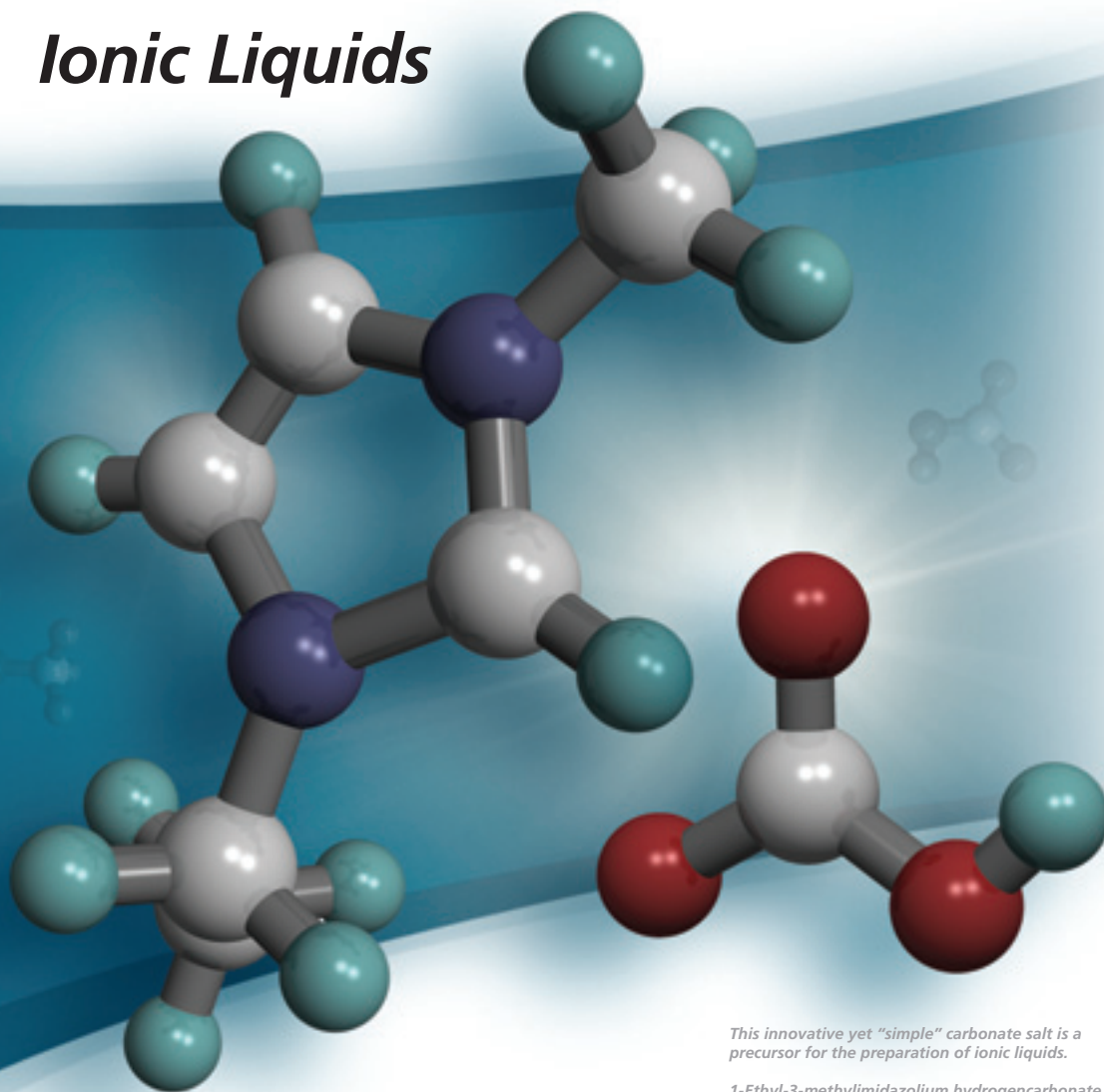


**イオン液体 Vol.2**  
*Ionic Liquids*



CELLIONICS™

NEW BASIONICS™

CBILS®

DIBUTYLPHOSPHATE  
AND "NATURAL"  
IONIC LIQUIDS

TRIOCTYLMETHYL-  
AMMONIUM  
THIOSALICYLATE  
(TOMATS)

NITRILE (CYANO)  
FUNCTIONALIZED  
IONIC LIQUIDS

*This innovative yet "simple" carbonate salt is a precursor for the preparation of ionic liquids.*

*1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogencarbonate*

## はじめに

近年、イオン液体は大学や基礎研究機関の研究対象のみならず、様々な分野で利用されるようになっており<sup>1</sup>、イオン液体の工業的応用に関する文献の引用も増えています。中でも、BASF 社による BASIL™ プロセスのライセンス供与<sup>2</sup> や、Degussa 社が顔料ペーストの添加剤としてイオン液体を使用したことは、よく知られています<sup>3</sup>。この他、有望な工業的応用の例として、セルロース溶解があります。Sigma-Aldrich は、BASF 社との提携により、ready-to-use のセルロースのイオン液体溶液である CELLIONIC™ を市販試薬として初めて供給します。イオン液体により、機械工学分野における長年の夢がようやく実現したと言えます。また、Linde 社が開発した温度を一定に保ったまま気体を圧縮できる（等温圧縮）イオンコンプレッサー<sup>4</sup> では、作動液としてオーストリアの Proionic 社によって開発されたイオン液体が用いられています。

これら最近の成功事例が示すように、今後、イオン液体技術の利用は確実に拡大していくでしょう。

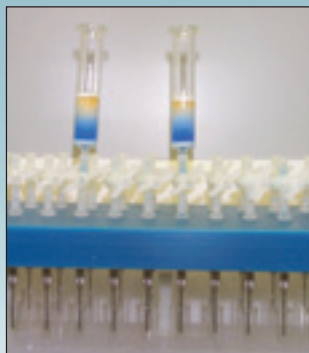
Sigma-Aldrich では、お客様に選ばれるイオン液体のサプライヤーとなるべく努力しています。イオン液体製品の総合一覧は、当社の Web サイト [sigma-aldrich.com/ionicliquids](http://sigma-aldrich.com/ionicliquids) でご覧ください。お求めの製品が見つからない場合は、弊社テクニカルサポート [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com) へお問い合わせください。お客様のご意見・ご要望を今後の製品拡充に活かしていきたいと考えております。

**References:** (1) *Chem. Eng. News* **2006**, 84, 14. (2) *ChemFiles* Vol. 5 No. 6. (3) Weyershausen, B.; Lehmann, K. *Green Chem.* **2005**, 7, 15. (4) Linde Technology – Reports on Science and Technology, January 2006, available as PDF from [www.linde.com](http://www.linde.com).

## Coming in November: Sigma-Aldrich's Newest Web-Based Seminar

### Fluorous Chemistry for Synthesis, Separation, and Enrichment

- Featuring the latest innovative chemical synthesis technologies and products
- Access directly via your desktop browser
- Convenient navigation



#### Contents:

- Introduction
- Fluorous Separation Techniques
- Small Molecule Synthesis and Purification
- Fluorous Oligonucleotide, Peptide, and Carbohydrate Chemistry
- Fluorous Products Available Through Sigma-Aldrich

To view Sigma-Aldrich's new Web-based chemistry seminar series, please visit [sigma-aldrich.com/cheminars](http://sigma-aldrich.com/cheminars).

## 表紙について

表紙の図は、オーストリア **proionic 社** から販売されている 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIM) hydrogencarbonate を表しています。この斬新かつシンプルな炭酸塩はイオン液体の前駆体であり、どんなブレンステッド酸とも定量的に反応して、EMIM カチオンとブレンステッド酸の共役アニオンからなる目的のイオン液体を与えます。副生成物の水と二酸化炭素は生成したイオン液体から容易に除去できます。

## Cellionics™

### セルロースのイオン液体溶液

Dr. Matthias Maase, Dr. Klemens Massonne, Dr. Eric Uerdingen,  
Dr. Uwe Vagt, BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen,  
Germany, www.basionics.com

地球上で最も大量に存在する天然有機物質であるセルロースは、その量およそ7千億トンと推定されており、重要な再生可能資源となっています。そのうち年間400億トンが再生されますが、加工原料として使われるのはわずか2億トンです。

化学プロセスに使える適切な溶媒がなかったため、今日まで、再生可能原料としてのセルロースの開発が妨げられてきました。アラバマ大学のRobin Rogersらは、イオン液体を溶媒として使用することにより、有用な濃度のセルロース溶液を得ることに初めて成功しました<sup>1</sup>。この新しい技術は、セルロースの加工処理や、セルロースを原料とする新材料開発の可能性を広げました。

パルプを溶解してセルロース繊維を生産する現行の方法では、様々な添加剤を大量に使用かつ廃棄しなくてはなりません。この用途のために、年間約60万トンの二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)が消費され、セルロース繊維を1トン生産するたびに、2トン以上の廃棄物が排出され、このプロセスに伴い、処理が必要な大量の廃棄水が生じます。ほぼ完全にリサイクルできるイオン液体溶媒を使えば、これらのプロセスは大幅に簡素化され、助剤の量を減らすことができます (Figure 1)。

BASF社とデンケンドルフ繊維研究所(ITCF)は、パイロットプラントでセルロースのイオン液体溶液から紡いだ繊維の特性を共同研究しています。得られた繊維は、表面が滑らかで円状の断面を持っています (Figure 2)。

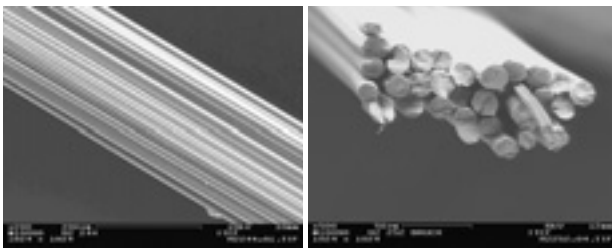


Figure 2: SEM micrographs of cellulose fibers spun from an ionic liquid solution.

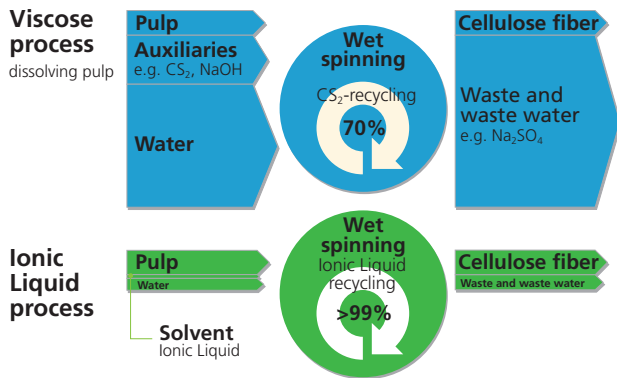


Figure 1: Current viscose process<sup>2</sup> compared to an ionic liquid-based solvent process. The new ionic liquid process does not need CS<sub>2</sub> as an auxiliary and offers the potential to significantly decrease the waste-per-ton cellulose fiber produced.

BASF社はまたアラバマ大学と提携し、セルロース溶解、加工分野における様々なイオン液体技術のライセンス供与をしています<sup>3</sup>。BASF社は、ユーザーや共同研究者と協力し、この素晴らしい技術が持つ可能性について、用途に応じた開発を進めています<sup>4</sup>。

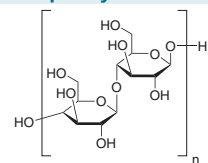
セルロースの結晶はイオン液体に溶解すると完全に消失し、これまでセルロースの再生利用を制限してきた課題を解決しました。BASIONIC™ BC 01は、最大25 wt %のセルロースを溶解し、溶液は、高温でも優れた長期安定性を示し、平均重合度(DP)の著しい低下も見られません。また、ゲル粒子を含まず、空気中で安定です。

BASF社は、CELLIONIC™と名付けた一連のセルロースイオン液体溶液の供給を開始しました。平均重合度が約350、680、1000のセルロースをそれぞれ5wt%含有するEMIMアセテート(BASIONIC™ BC 01)溶液です。セルロース原料は、Cellulose Fibers Business of Weyerhaeuser Companyが供給しています。Sigma-Aldrichは、100g及び1kgのラボスケール容量を取り扱っています。

References: (1) WO 2003 029329; Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974. (2) Albrecht, W.; Küller, H.; Wulfhorst, B. *Chemiefasern/Textilindustrie* **1990**, *92*, 1046. (3) BASF press release, P-05-519, November 14, 2005. (4) BASF press release, P-06-367, August 29, 2006.

#### CELLIONIC BCW 700 – Cellulose solution, 5% in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, BASF quality NEW

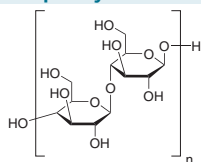
Weyerhaeuser cellulose  
HW-14917-40-2 with DP  
of approximately 680



672157-100G	100 g	¥74,900
672157-1KG	1 kg	¥206,700

#### CELLIONIC BCW 1100 – Cellulose solution, 5% in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, BASF quality NEW

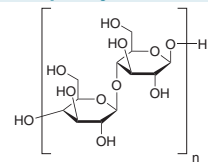
Weyerhaeuser cellulose  
HW-14917-40-1 with DP  
of approximately 1100



672041-100G	100 g	¥74,900
672041-1KG	1 kg	¥206,700

#### CELLIONIC BCW 400 – Cellulose solution, 5% in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, BASF quality NEW

Weyerhaeuser cellulose  
EM-14911-11 with DP  
of approximately 350



672270-100G	100 g	¥84,300
672270-1KG	1 kg	¥232,500

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com



## New BASIONICS™

BASF社のイオン液体 BASIONICS™ とシリーズをご紹介します。  
この製品ポートフォリオは、(1)スタンダード、(2)酸性、(3)塩基性、(4)室温で液体、(5)低粘度のイオン液体、に分類でき幅広い用途に対応できるようになっています。お客様からのご要望にこたえ、BASIONICS™ シリーズに、5つの新製品が加わりました。BASIONICS™ シリーズは、kg スケールで Sigma-Aldrich が独占的に販売しています。

### BASIONIC™ FS 65 Choline salicylate

サリチル酸コリン (BASIONIC™ FS 65) は、低融点 (36-38℃) のイオン液体です。特許文献に記載されている溶媒以外の用途は次の通りです。

- ドリル液としての使用<sup>1</sup>
- 医薬品の添加剤<sup>2</sup>
- ポリオキシメチレン共重合の添加剤<sup>3</sup>

Molar Mass		Melting Point (°C)	
241.48		36-38	
Viscosity at rt (mPa-s)	Viscosity at 80 °C (mPa-s)	Density at rt (g/cm <sup>3</sup> )	
	89.5		
Density at 80 °C (g/cm <sup>3</sup> )	Electrochemical Window (V)	Electric Conductivity (μS/cm)	
1.1467			
Heat Conductivity (W/(m-K))	Heat Capacity (J/(g-K))	Flashpoint (°C)	
		183	
Flammability Point (°C)	Solubility in Water		
325			

### BASIONIC™ FS 85 Choline Acetate

酢酸コリン (BASIONIC™ FS 85) は、バイオ触媒反応用の反応媒体です。クロロペルオキシダーゼを触媒としてメチルフェニルスルフィドをスルフォキシドに変換する際、酢酸コリンは好適な共溶媒となり、高い収率と優れたエナンチオ選択性を与えます。また、スルフォキシドからスルフォンへの過酸化が認められません<sup>4</sup>。

Molar Mass		Melting Point (°C)	
163.21		85	
Viscosity at rt (mPa-s)	Viscosity at 80 °C (mPa-s)	Density at rt (g/cm <sup>3</sup> )	
	89.5		
Density at 80 °C (g/cm <sup>3</sup> )	Electrochemical Window (V)	Electric Conductivity (μS/cm)	
	-2.5/+1.2		
Heat Conductivity (W/(m-K))	Heat Capacity (J/(g-K))	Flashpoint (°C)	
		140	
Flammability Point (°C)	Solubility in Water		
285			

## BASIONIC™ FS 01 Tris(2-hydroxyethyl)methylammonium methylsulfate

BASIONIC™ FS 01 は、20℃以下でも液体として存在するイオン液体 (RTIL / Room Temperature Ionic Liquid) であり、毒性や環境毒性の点においても優れています。

**Table 1:** BASIONIC™ FS 01, an ecologically friendly RTIL with a complete toxicological data set.

	BMIM Cl*	EMIM EtOSO <sub>3</sub> **	MTEOA MeOSO <sub>3</sub> ***
Acute oral toxicity	Toxic	Not harmful	Not harmful
Skin irritation	Irritant	Non-irritant	Non-irritant
Eye irritation	Irritant	Non-irritant	Non-irritant
Sensitization	Non-sensitizing	Non-sensitizing	Non-sensitizing
Mutagenicity	Non-mutagenic	Non-mutagenic	Non-mutagenic
Biological degradability	Not readily degradable	Not readily degradable	Readily biodegradable
Toxicity to <i>daphniae</i>	Acutely toxic	Not acutely harmful	Not acutely harmful
Toxicity to fish	Not acutely harmful	-	Not acutely harmful

\*BMIM Cl = 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride

\*\*EMIM EtOSO<sub>3</sub> = 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate

\*\*\*MTEOA MeOSO<sub>3</sub> = Tris(2-hydroxyethyl)methylammonium methylsulfate

Molar Mass		Melting Point (°C)	
275.32		< -20	
Viscosity at rt (mPa-s)	Viscosity at 80 °C (mPa-s)	Density at rt (g/cm <sup>3</sup> )	
686	53.4	1.34	
Density at 80 °C (g/cm <sup>3</sup> )	Electrochemical Window (V)	Electric Conductivity (μS/cm)	
1.31			
Heat Conductivity (W/(m-K))	Heat Capacity (J/(g-K))	Flashpoint (°C)	
		198	
Flammability Point (°C)	Solubility in Water		
380	∞		



## BASIONIC™ ST 33 1,2,4-Trimethylpyrazolium methylsulfate

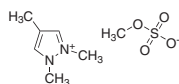
メチル硫酸 1,2,4- トリメチルピラゾリウムは、DSC 分解開始温度が 350℃という高い熱安定性を示します。したがって、Diels-Alder 反応のような高温を要する反応に適しています。また、熱流体として利用できる可能性があります。

Molar Mass		Melting Point °C
222.29		33-34
Viscosity (at rt mPas)	Viscosity (at 80 °C mPas)	Density (at rt g/cm <sup>3</sup> )
	27.2	
Density (at 80 °C g/cm <sup>3</sup> )	Electrochemical (Window V)	Electric Conductivity (μS/cm)
1.250	-1.7/+2.0	
Heat Conductivity (W/(m·K))	Heat Capacity (J/(g·K))	Flashpoint (°C)
		142
Flammability Point (°C)	Solubility in Water	
420	∞	

**References:** (1) Haliburton Energy Services, USA, US 643685. (2) Hebei Normal University, Peoples Republic of China, CN 1651089. (3) Asahi Chemicals, Inc, Japan, JP 2000119357. (4) Chiappe, C.; Neri, L.; Pieraccini, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5089.

### 1,2,4-Trimethylpyrazolium methylsulfate, BASF quality, ≥95%

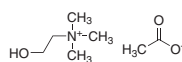
C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S  
FW: 222.26  
[856614-13-6]



56595-100G	100 g	¥33,600
56595-1KG	1 kg	¥92,600

### Choline acetate, BASF quality, ≥95%

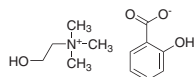
C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>  
FW: 163.21  
[14586-35-7]



73215-100G	100 g	¥33,600
73215-1KG	1 kg	¥92,600

### Choline salicylate, BASF quality, ≥95%

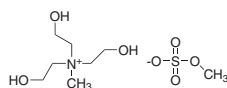
C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>  
FW: 241.28  
[2016-36-6]



43785-100G	100 g	¥33,600
43785-1KG	1 kg	¥92,600

### Tris(2-hydroxyethyl)methylammonium methylsulfate, BASF quality, ≥95%

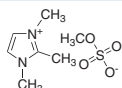
C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>S  
FW: 275.32  
[29463-06-7]



91198-100G	100 g	¥16,800
91198-1KG	1 kg	¥46,300

### 1,2,3-Trimethylimidazolium methylsulfate, BASF quality, ≥95%

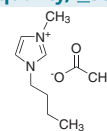
C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S  
FW: 222.26  
[65086-12-6]



50365-100G-F	100 g	¥20,000
50365-1KG-F	1 kg	¥55,300

### 1-Butyl-3-methylimidazolium acetate, BASF quality, ≥95%

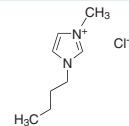
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
FW: 198.26  
[284049-75-8]



39952-100G-F	100 g	¥50,100
39952-1KG-F	1 kg	¥138,300

### 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride, BASF quality, ≥95%

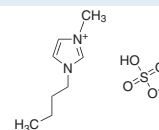
C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>  
FW: 174.67  
[79917-90-1]



38899-100G-F	100 g	¥9,300
38899-1KG-F	1 kg	¥26,000

### 1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate, BASF quality, ≥95%

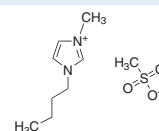
C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S  
FW: 236.29  
[262297-13-2]



57457-100G-F	100 g	¥25,000
57457-1KG-F	1 kg	¥69,100

### 1-Butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate, BASF quality, ≥95%

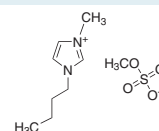
C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S  
FW: 234.32  
[342789-81-5]



30881-100G-F	100 g	¥25,000
30881-1KG-F	1 kg	¥69,100

### 1-Butyl-3-methylimidazolium methylsulfate BASF quality, ≥95%

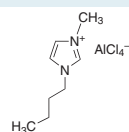
C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S  
FW: 250.32  
[401788-98-5]



53177-100G-F	100 g	¥20,000
--------------	-------	---------

### 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate, BASF quality, ≥95%

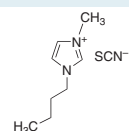
C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>AlCl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 308.01  
[80432-09-3]



55292-100G-F	100 g	¥25,000
55292-1KG-F	1 kg	¥69,100

### 1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanate, BASF quality, ≥95%

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S  
FW: 197.30  
[344790-87-0]



42254-100G-F	100 g	¥40,100
42254-1KG-F	1 kg	¥110,600

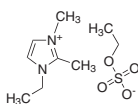
バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com



**1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium ethylsulfate BASF quality, ≥95%**

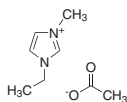
$C_9H_{18}N_2O_4S$   
FW: 250.32  
[516474-08-1]



05338-100G-F	100 g	¥20,000
05338-1KG-F	1 kg	¥55,300

**1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate, BASF quality, ≥90%**

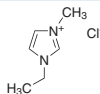
$C_8H_{14}N_2O_2$   
FW: 170.21  
[143314-17-4]



51053-100G-F	100 g	¥55,100
51053-1KG-F	1 kg	¥152,100

**1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride, BASF quality, ≥95%**

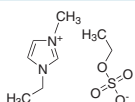
$C_8H_{11}ClN_2$   
FW: 146.62  
[65039-09-0]



30764-100G-F	100 g	¥25,000
30764-1KG-F	1 kg	¥69,100

**1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, BASF quality, ≥95%**

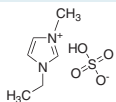
$C_8H_{16}N_2O_4S$   
FW: 236.29  
[342573-75-5]



51682-100G-F	100 g	¥20,000
51682-1KG-F	1 kg	¥55,300

**1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate, BASF quality, ≥95%**

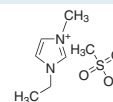
$C_8H_{12}N_2O_4S$   
FW: 208.24  
[412009-61-1]



56486-100G-F	100 g	¥30,100
56486-1KG-F	1 kg	¥83,000

**1-Ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate, BASF quality, ≥95%**

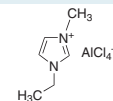
$C_7H_{14}N_2O_3S$   
FW: 206.26  
[145022-45-3]



29164-100G-F	100 g	¥30,100
29164-1KG-F	1 kg	¥83,000

**1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate, BASF quality, ≥95%**

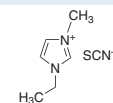
$C_8H_{11}AlCl_4N_2$   
FW: 279.96  
[80432-05-9]



51059-100G-F	100 g	¥30,100
51059-1KG-F	1 kg	¥83,000

**1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate, BASF quality, ≥95%**

$C_7H_{11}N_2S$   
FW: 169.25  
[331717-63-6]



43437-100G-F	100 g	¥45,100
43437-1KG-F	1 kg	¥124,400

**1-Methylimidazolium chloride, BASF quality, ≥95%**

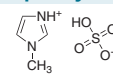
$C_4H_6N_2 \cdot HCl$   
FW: 118.56  
[35487-17-3]



40477-100G-F	100 g	¥22,500
40477-1KG-F	1 kg	¥62,200

**1-Methylimidazolium hydrogensulfate, BASF quality, ≥95%**

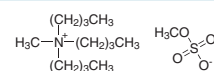
$C_4H_6N_2 \cdot H_2SO_4$   
FW: 180.18  
[681281-87-8]



59760-100G-F	100 g	¥22,500
59760-1KG-F	1 kg	¥62,200

**Tributylmethylammonium methylsulfate, BASF quality, ≥95%**

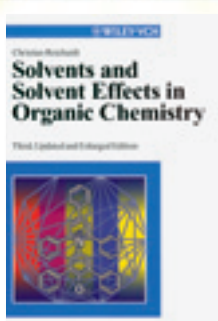
$C_{14}H_{33}NO_4S$   
FW: 311.48  
[13106-24-6]



38938-100G-F	100 g	¥15,000
38938-1KG-F	1 kg	¥41,500

**SciBook™**  
Selected

Best Books for the Best Minds  
sigma-aldrich.com/books

**Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**

C. Reichardt, Wiley, 2003, 654 pp., Hardcover. In most cases, every chemist must deal with solvent effects, whether voluntarily or otherwise. Since its publication, this has been the standard reference on all topics related to solvents and solvent effects in organic chemistry. Christian Reichardt provides reliable information on the subject, allowing chemists to understand and effectively use these phenomena. The 3rd Edition, updated and enlarged with 35% more content, includes current developments about ionic liquids.

**Z553492-1EA**  
¥21,100

**Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications, 2nd Edition**

B. Cornils and W. A. Herrmann, Wiley, 2004, 780 pp., Hardcover. This is a method which facilitates separation in an efficient and "green" way. Time, waste, and money are saved and the application of this technology in chemical industry on a large-scale clearly underlines its practicability not only in academia but for everyone working in this field.

**Z558419-1EA**  
¥39,600

## CBILS®

## イオン液体合成のための画期的な技術

Roland St. Kalb and Michael J. Kotschan, proionic Production of Ionic Substances GmbH, Leoben, Austria; www.proionic.at; info@proionic.at



「私がイオン液体に関する研究を始めた当初は、この分野で最も興味深いテーマであるイオン液体の構造を研究することなど、まったく叶わぬ夢でした。品質の良いものが市販されていないばかりか、

全く入手できないものもあり、また信頼性の高い予測可能な合成経路もありませんでした。新しい合成法を開発して新しい構造を現実のものにするには、長い時間がかかりました。スクリーニングの効率はひどいものでした」と語るの、オーストリアの proionic Production of Ionic Substances 社の科学部門ディレクターである有機化学者 Roland Kalb です。現在、同社の Michael Kotschan は「炭酸エステルを用いたイオン液体合成」を利用した CBILS® (Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis) は画期的な試薬です。ごく標準的な実験設備があれば、1日に一人で20種類以上の新規イオン液体を容易に合成することができます」と述べています。

## CBILS® の反応機構は？

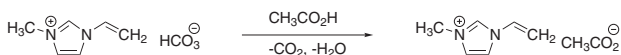


従来のイオン液体合成は複雑でかつハロゲン化物の不純物による影響を受けやすく、高品質のイオン液体を期待通りに合成する方法はありませんでした。CBILS® が、非常にシンプルな合成を可能にしました。

例えば、CBILS® 前駆体：炭酸水素 1-ビニル-3-メチルイミダゾリウムに1当量の酢酸を反応させることにより、酢酸

リウムが得られます。

アニオンは、酢酸アニオンによって交換され、最終的に二酸化炭素として除去されます。この反応は、市販されているどのプレンステッド酸を用いても（不溶性のものを含む）定量的に行うことができます。イオン液体は、溶媒と副生成物である水を蒸留除去させるだけで単離できます。



## 一週間で 100 種類の新規物質を合成可能？



イオン液体やアナログの合成に CBILS® を用い、10種類の前駆体と10種類のプレンステッド酸の組み合わせにより、一人で一週間に100種類の新規物質の合成が可能で

す。脱水溶媒を使う必要がなく、ハロゲン不純物や副生成物が生成せず、合成経路を憶測することがなく、廃棄物も出ません。カチオン前駆体と

## CBILS® 一炭酸塩を用いたイオン液体合成について

Sigma-Aldrich では、イミダゾリウム系、アンモニウム系、ホスホニウム系、ピロリジニウム系、ピペリジニウム系、モルフォリニウム系の各種イオン液体の合成に用いる 11 種類の CBILS® 前駆体のメチル炭酸塩と炭酸水素塩を提供しています。以下の簡単な手順で、目的の構造を合成できます。

1. CBILS® 前駆体からカチオンを選択する
2. プレンステッド酸からアニオンを選択する
3. イオン液体を生成するのに必要な化学量を計する
4. CBILS® 前駆体とプレンステッド酸を混和し、CO<sub>2</sub> の発生が収まるまで攪拌します。物質の量や種類によって、通常 5 分～1 時間かかります。



5. エバポレーターで溶媒と副生成物（水かメタノール）を除去する

特に、界面活性剤のような長鎖構造を有する場合には、CO<sub>2</sub> の起泡に対するヘッドスペースとして、通常、反応量の 2 倍程度の大きな反応容器を用いてください。また、エタノールや 2-プロパノールのような溶媒を添加すると起泡を抑えることができます。溶媒を除去する際の変色を避けるには、不活性ガス下での操作をお勧めします。さもなくば、若干変色する可能性があります。可視スペクトルでの光学的用途に用いるのであれば、一般に変色がイオン液体の品質に影響を及ぼすことはありません。

単純な無機酸から複雑な酸、不斉中心や多置換の酸など、酸性度の大小や溶解性に関係なく、市販されている無数のプレンステッド酸をアニオンとして選べます。二酸化炭素ガスの生成により、化学平衡が連続的に移動するので、反応は常に 100% の変換率を達成します。

有機・無機酸無水物などのプレンステッド酸を用いることもできます。例えば、水性溶媒にほとんど溶けない酸化モリブデンや酸化タングステンを用いて、モリブデン酸塩やタングステン酸塩のイオン液体を合成することに成功しました。緩やかで持続的な CO<sub>2</sub> の発生により、どちらのイオン液体も 100% の変換率で得られました。また、生成したイオン液体の可溶性、粘度、凝集性は反応に影響しません。生成物が水に不溶な場合にも、速やかに析出します。

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpcf@sial.com



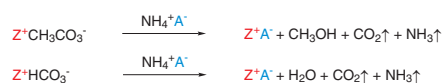
## 化学量論

イオン液体は未反応遊離酸や炭酸塩の影響を受けやすい場合があるため、反応の化学量論を正確に求めることが極めて重要となります。CBILS® 製品は、ロットごとの濃度をラベルに表示しています。使用する酸の濃度は、試薬のロット試験成績書の記載もしくはアルカリ滴定により 1%以内の精度で正確に把握しておく必要があります。

化学量論を変更すれば、二塩基プレンステッド酸の水素化アニオンも容易に合成することができます：



遊離酸が不安定もしくは全く不明であるために、プレンステッド酸経由では得られないアニオンも存在します。その例がチオシアン酸アニオン (SCN<sup>-</sup>) です。遊離チオシアン酸 (HSCN) は、温度 0℃ の 5% 水溶液中でのみ安定に存在し、試薬として市販されていません。この場合は、対応するアンモニウム塩をかわりに使用することが可能であり、反応混合物を 60℃ で最低 30 分間おだやかに加熱したのち最低 70℃ で溶媒を除去します：



この場合も、すべての反応副生成物は容易に除去され、反応の変換効率は 100% に達します。

(注意！アンモニアは有害で腐食性のある物質です。作業は排気効率のよいドラフト内で行って下さい)

### 1,3-Dimethylimidazolium hydrogencarbonate, 50% solution in water

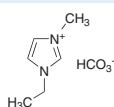
C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
FW: 158.18



670052-10G	10 g	¥17,300
670052-100G	100 g	¥47,800

### 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogencarbonate, 50% solution in water

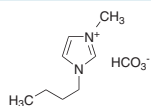
C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
FW: 172.18



670626-10G	10 g	¥18,300
670626-100G	100 g	¥90,000

### 1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogencarbonate, 50% solution in water

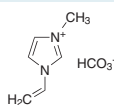
C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
FW: 200.23  
[366491-15-8]



670723-10G	10 g	¥18,300
670723-100G	100 g	¥90,000

### 1-Vinyl-3-methylimidazolium hydrogencarbonate 50% solution in water

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
FW: 170.17



670389-10G	10 g	¥26,800
670389-100G	100 g	¥73,900

プレンステッド酸に代わる第 2 の方法としては、CBILS® 炭酸前駆体をカルシウム、亜鉛、マンガンその他の金属塩と反応させることで、この結果生じるのは不溶性の金属炭酸塩です。たとえば、チオシアン酸カルシウム (Ca(SCN)<sub>2</sub>) を炭酸塩前駆体と反応させると、目的のチオシアン酸ベースのイオン液体が生じ、炭酸カルシウムが沈殿します。反応の結果生じた固体は、濾過もしくは遠心により容易に除去することができます。

## 安定性・取り扱い・保存方法

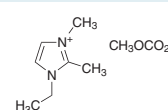
すべての CBILS® イオン液体は、ビニル誘導体などの例外を除いて特に断らない限り、40-60% 水溶液もしくは水/メタノール溶液として出荷され、室温で数年間安定です。各ロットの正確な濃度はラベルに表示されていますが、この濃度を維持するため、使用後は直ちに試薬ボトルのふたを閉めてください。メタノールを含有するため、溶液は弱い毒性を示します。CBILS® イオン液体は通常 pH 8-11 で、特に目に対し刺激性があります。

## その他

すべてのジアルキルイミダゾリウム炭酸水素塩 (1,3-dimethylimidazolium hydrogencarbonate, 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogencarbonate, 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogencarbonate, 1-vinyl-3-methylimidazolium hydrogencarbonate) については、ジアルキルイミダゾリウムカルボン酸塩 (dialkylimidazolium carboxylates) が不可逆的に生じるため、イオン液体の合成に先立って純粋な CBILS® イオン液体前駆体を単離するために溶媒を除去することはお勧めしません。

### 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium methylcarbonate, 50% solution in water/methanol (3:2)

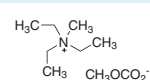
C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
FW: 200.23  
[625120-68-5]



670952-10G	10 g	¥37,700
670952-100G	100 g	¥104,000

### Triethylmethylammonium methylcarbonate, 50% solution in water/methanol (3:2)

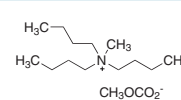
C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>  
FW: 191.27  
[113840-08-7]



671053-10G	10 g	¥28,100
671053-100G	100 g	¥77,500

### Tributylmethylammonium methylcarbonate, 50% solution in water/methanol (3:2)

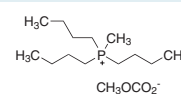
C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>  
FW: 275.49



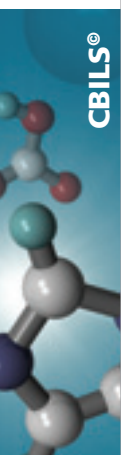
671177-10G	10 g	¥24,600
671177-100G	100 g	¥67,800

### Tributylmethylphosphonium methylcarbonate, 50% solution in water/methanol (3:2)

C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>PO<sub>3</sub>  
FW: 292.45

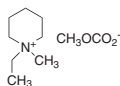


671282-10G	10 g	¥24,100
671282-100G	100 g	¥66,500



**1-Ethyl-1-methylpiperidinium methylcarbonate, 50% solution in water/methanol (3:2)**

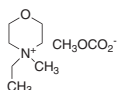
NEW

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>  
FW: 203.28

671509-10G	10 g	¥21,100
671509-100G	100 g	¥58,200

**4-Ethyl-4-methylmorpholinium methylcarbonate 50% solution in water/methanol (3:2)**

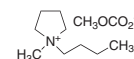
NEW

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>  
FW: 205.25

671614-10G	10 g	¥21,200
671614-100G	100 g	¥58,200

**1-Butyl-1-methylpyrrolidinium methylcarbonate 50% solution in water/methanol (3:2)**

NEW

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>  
FW: 189.25

672386-10G	10 g	¥19,400
672386-100G	100 g	¥53,500

Reference: (1) 宇恵誠, 「イオン性液体 - 開発の最前線と未来 -」 第2章イオン性液体の合成, 2003 (シーエムシー出版)

**ジブチルリン酸と「天然」イオン液体**

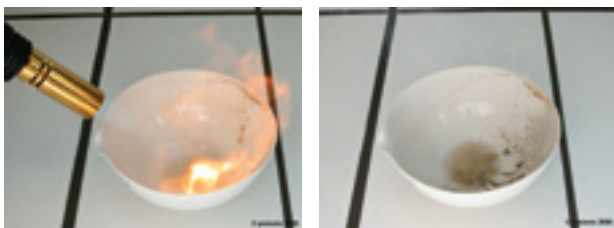
Roland St. Kalb and Michael J. Kotschan, *proionic Production of Ionic Substances GmbH, Leoben, Austria; www.proionic.at; info@proionic.at*

**ジブチルリン酸アンモニウムおよびホスホニウム**

大半の市販イオン液体は、ジアルキルまたはトリアルキルイミダゾリウムカチオンベースが主流であり、テトラアルキルアンモニウムもしくはテトラアルキルホスホニウムカチオンベースのものはむしろ少数です。これは、後者のイオン液体の融点が異常に高く、粘度も高いことによると考えられます。これに対し、たとえばトリブチルメチルアンモニウム、トリブチルメチルホスホニウム、トリエチルメチルアンモニウムもしくはトリエチルメチルホスホニウムのジブチルリン酸塩のような短鎖四級アンモニウムもしくはホスホニウムのジアルキルリン酸塩は以下のような一般的な性質を示します。

- 許容粘度: 1000-1500 mPa (20°C), 200-300 mPa (40°C), 20-30 mPa (90°C)
- 氷点: <-10°C
- 良好な熱安定性、引火点 150-250°C
- 加水分解をおこさない
- 強塩基に対し安定 (イミダゾリウム型のイオン液体と異なり、酸性プロトンがない)
- 特異な溶媒特性: カチオン側に芳香族性π電子や遊離の孤立電子対が存在しないため、溶質とのドナー-アクセプター相互作用がより少ない
- 水および極性溶媒と混和

各種ジブチルリン酸ホスホニウムは、極めて高い熱安定性を示します。1300°Cにおける熱分解中に、無機リン酸塩が生じて発火を抑制します。従って、これらの物質は難燃性に優れ、すでに不燃性油圧油としての応用が試みられています<sup>1</sup>。



Treatment of tributylmethylphosphonium dibutylphosphate by a gas burner flame for 60 seconds.

**ジブチルリン酸ジアルキルイミダゾリウム**

1-Ethyl-3-methylimidazolium dibutylphosphate (EMIM-DBP) および 1-butyl-3-methylimidazolium dibutylphosphate (BMIM-DBP) は、「平凡な」EMIM および BMIM イオン液体の代替物として興味深い物質です。不純物としてハロゲンや硫黄を含まず、加水分解に対して安定で低粘度かつ低融点です。

**キラルな「天然」イオン液体**

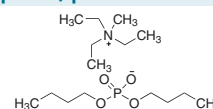
1-Ethyl-3-methylimidazolium L-(+)-lactate および 2-hydroxyethyltrimethylammonium L-(+)-lactate はキラルなアニオンを含む2種類のイオン液体で、エナンチオ選択的な有機合成において溶媒として用いた場合、不斉誘導に利用できる可能性があります。乳酸アニオンと 2-hydroxyethyltrimethylammonium カチオンの双方の水酸基は、生体触媒反応において基質および酵素との水素結合形成が可能です。キラル化合物でありながら、いずれの物質も典型的なイオン液体の性質を示します。

2-Hydroxyethyltrimethylammonium L-(+)-lactate およびアキラルな 2-hydroxyethyltrimethylammonium acetate は、一般によく知られ、しかも天然に存在するイオンから構成されていることから「天然」イオン液体と呼ぶ物質です。すなわち、これらは生分解性があり、毒性もないため、現在入手可能なイオン液体の中で最も「環境にやさしい」物質と言ってもよいでしょう。2-Hydroxyethyltrimethylammonium acetate は proionic 社によりエアコンの「環境にやさしい」冷媒として試験され、好結果をおさめています。

Reference: (1) Roland Kalb, 2006, "Basic Research and Development of non-flammable Hydraulic Safety Fluids"; <http://www.bmvit.gv.at/innovation/verkehrstechnologie/isb/workshop/index.html>

**Triethylmethylammonium dibutylphosphate, purum**

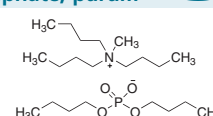
NEW

C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>4</sub>P  
FW: 325.42

669849-5G	5 g	¥15,900
669849-50G	50 g	¥57,100

**Tributylmethylammonium dibutylphosphate, purum**

NEW

C<sub>21</sub>H<sub>48</sub>NO<sub>4</sub>P  
FW: 409.58

669962-5G	5 g	¥16,100
669962-50G	50 g	¥57,800

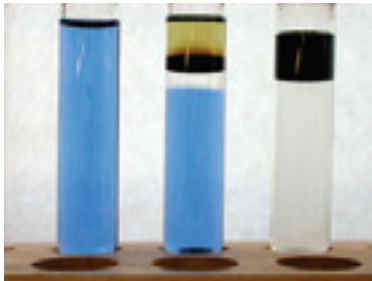
バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpcf@sial.com



## TOMATS の用途

青色の  $\text{Cu}^{2+}$  - テトラミン水層 (左の試験管) から銅を抽出する様子を **Figure 3** に示します。イオン液体 TOMATS を加えると、振盪しなくても良好な拡散がみられ、銅を含まない無色の層および銅を含む暗色の層が上部に観察されます (中央の試験管)。振盪して静置すると、銅はすべて上層に抽出され、暗色の有機銅化合物が形成されます (右の試験管)。



**Figure 3:** Extraction of Copper

二層に分離するには長い時間を要することがありますが、これは TOMATS の粘度が  $20^\circ\text{C}$  で  $1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$  と比較的高いためです。この欠点は、酢酸エチルやジクロロメタンのような水不混和性の有機溶媒を数パーセント加えたり (粘度が数百  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  に低下します)、加熱したりして解消することができます。

遠心分離機を使用したり、振盪前の水層に硫酸ナトリウムを少量加えることによってさらに効率よく分離されます。水層が混濁している場合は、一般的なメンブランフィルター (孔径  $\mu\text{m}$  レベル) で濾過することができます。

## Nitrile (Cyano) Functionalized Ionic Liquids

Dongbin Zhao, Zhaofu Fei, and Paul J. Dyson, Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne EPFL-BCH, CH-1015 Lausanne, Switzerland.

イオン液体が、化学者のみならず他領域の科学者の想像力をもかき立てていることは言うまでもありません<sup>1</sup>。しかし、化学研究においては、合成反応や触媒反応の代替溶媒としての利用が中心であったということもあり、頻繁に利用されているものよりもさらに優れた物理的・化学的性質を備え、中でも特定目的に適したイオン液体の開発が、多大な情熱を持って取り組まれてきました<sup>2</sup>。数多くのイオン液体が開発された中でも、次ページに掲載したような、カチオンにシアノアルキル鎖が結合している比較的単純なイオン液体が特に有用であることが、一連の研究から明らかになっています。

イオン液体のカチオン (一般的にはイミダゾリウムもしくはピリジニウムカチオン) の存在により、ニトリル基は官能基としては弱塩基にすぎないとはいえ、金属中心には弱いながらも配位結合することができ<sup>3</sup>、以下の利点があります：

1. イオン液体中の金属塩の溶解を促進する
2. 結合力が弱いため、反応中に配位結合部位を遮断して触媒活性を低下させることがない
3. 触媒を安定化し、遷移状態の形成を促進して触媒の寿命を延長する
4. 反応生成物の抽出中にイオン液体中の触媒の固定化を促進し、これにより再利用率が改善される

以上の利点は、Suzuki 反応、Heck 反応、および Stille 反応などのパラジウム触媒による C-C 結合形成反応において効果

## Characterization of TOMATS

外観： オリーブグリーン色の粘性液体

溶解性：
 

- アルコール、酢酸エチル、THF、アセトニトリル、アセトン、ジクロロメタン、DMSO に可溶
- 水、ヘキサンに不溶

ネルンスト分配係数： $^1\text{ Cd}^{2+} >1500$ ;  $\text{Cu}^{2+} >3000$ ;  
 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+} >5000$

屈折率： $n_D^{20} = 1.5185$

水への溶解度： $<0.5\%$

比重・粘度：

## Viscosity and Density Temperature Dependence Data

T [ $^\circ\text{C}$ ]	TOMATS 100%		TOMATS 95% (5% ethyl acetate)	
	d ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\eta$ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	d ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\eta$ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )
20	0.9556	1.500	0.9534	509
40	0.9445	352	0.9424	158
60	0.9325	119	0.9300	63
80	0.9213	50	0.9185	30

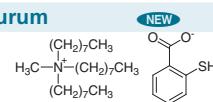
References: (1) Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, Jr., J. H. *Chem. Commun.* **2001**, 135. (2) Decontamination of Heavy Metal polluted Process Water, *Waste Water and Filter Cake with High Performance*, Roland St. Kalb, Regina Krachler, and Bernhard K. Keppler, EMChE 2006 Conference Book, Vienna, May 3–5, 2006. (4) Aqueous phase with 5 to 50 ppm metal, 1:1 extraction, detection using AAS and ICP-AES.

## Methyltriocetylammmonium thiosalicylate, purum

$\text{C}_{32}\text{H}_{59}\text{NO}_2\text{S}$

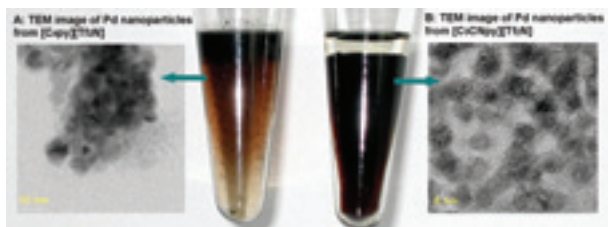
FW: 521.88

m.p.:  $<10^\circ\text{C}$



08354-1G	1 g	¥21,500
08354-5G	5 g	¥59,300

を発揮しました<sup>4</sup>。**Figure 1** は触媒反応後のイオン液体溶液を比較したもので、ニトリル基を有するイオン液体の利点がよく示されています。さらに、触媒反応後に分離したパラジウムナノ粒子の TEM により、ニトリル基を有するイオン液体が Pd(0) の供給源として存在しているパラジウムナノ粒子を安定化することが明らかになりました。有機層の ICP 分析を行ってパラジウム残渣量を調べた結果は、多くの場合検出限界 (1 ppm) 未満であり、残留金属不純物量がきわめて低くなければならない医薬品や液晶の製造に、こうしたイオン液体が有用である可能性を示唆しています。

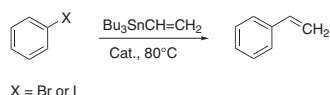


**Figure 1:** Comparison of ionic liquid-organic biphases after catalysis and TEM images of nanoparticles extracted from the ionic liquid phase; (left)  $[\text{C}_4\text{py}][\text{Tf}_2\text{N}]$  and (right)  $[\text{C}_3\text{CNpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Note the absence of precipitates and clarity of the organic phase with the nitrile-functionalized ionic liquid.

ニトリル基を有するイオン液体は、アルキル置換イオン液体として、ビニル基を導入する Still 反応で用いるパラジウム触媒の固定化に対してかなり効果的です (**Scheme 1**)。イオン液体から抽出したナノ粒子の TEM 分析により、金属中心にペンダント状に挿入されたニトリル基により安定化効果が生まれていることが示されました。

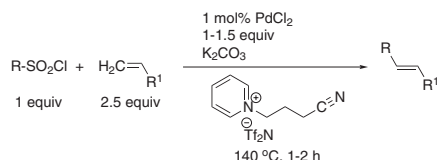
バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com



Scheme 1

上述の例ではモデル基質を用いましたが、複雑な前駆体を用いてアルケンの脱亜硫酸的溝呂木-Heck型アリール化反応を試みたところ、反応は収率良く進行し (Scheme 2)、ニトリル基を有するイオン液体が一般的な有機溶媒および単純なイオン液体よりも優れていることが再び示されました<sup>6</sup>。



Scheme 2

全く別の応用例では、イオン液体が色素増感太陽電池で不揮発性電解質として使用されており、イミダゾリウムカチオンに結合したニトリル基を含むイオン液体は neat もしくは binary system<sup>注)</sup>における電解質としての性能評価が行われています (Figure 2)<sup>7</sup>。優れたエネルギー変換効率が見られ、binary system においては低光照射量領域で約 8% を達成しました。さらに、1,000 時間のエイジング中においても優れた光照射安定性が認められ、卓越した堅牢性を示しました。

注) neat 及び binary system: それぞれ、単一及び 2 種類の電解質を用いる系のこと

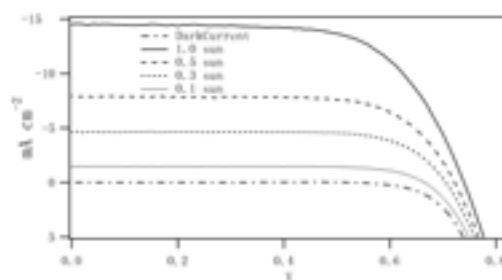


Figure 2: Current density-voltage characteristic of a DSC device containing a [C<sub>3</sub>CNC<sub>3</sub>im]<sup>+</sup>-based ionic liquid electrolyte under AM 1.5 simulated full sunlight (100 mW cm<sup>-2</sup>) illumination.

一般に、これらのニトリル基を有するイオン液体は、アセトニトリルと等価な揮発性物質が有利と予想されるあらゆる場合に代替品として使用可能です。アセトニトリルもしくは他のニトリルベースの溶媒が最適とされる反応に、ニトリル基を有するイオン液体を用いてみれば、このイオン液体が合成反応および触媒反応において大きな可能性を秘めていることは明らかとなるでしょう。

References: (1) For example see: (a) Seddon, K. R. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, 68, 351. (b) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071. (c) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **2000**, 39, 3772. (d) Dupont, J.; Souza, R. F. D.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667. (e) Chiappe, C.; Pieraccini, D.; *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 275. (2) (a) Davis Jr., J. H. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1072. (b) Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Zhao, D.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2122. (3) Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2197. (4) Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15876. (5) Chiappe, C.; Pieraccini, D.; Zhao, D.; Fei, Z.; Dyson, P. J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 68. (6) Reddy, D. S.; Zhao, D.; Fei, Z.; Rao Volla, C. M.; Dyson, P. J.; Vogel, P. *Synlett* **2006**, 3155. (7) Mazille, F.; Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1585.

**1-(Cyanomethyl)-3-methylimidazolium chloride purum** NEW  
 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>CIN<sub>3</sub>  
 FW: 157.60  
 [154312-63-7]

04909-5G-F	5 g	¥29,300
04909-25G-F	25 g	¥81,000

**1-(3-Cyanopropyl)-3-methylimidazolium chloride purum** NEW  
 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>CIN<sub>3</sub>  
 FW: 185.65  
 [683224-96-6]

04124-5G-F	5 g	¥42,200
04124-25G-F	25 g	¥116,400

**1-(3-Cyanopropyl)-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide** NEW  
 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
 FW: 430.35  
 [778593-18-3]

38943-5G-F	5 g	¥53,200
38943-25G-F	25 g	¥146,700

**1-(3-Cyanopropyl)-3-methylimidazolium dicyanamide, purum** NEW  
 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>  
 FW: 216.24

76902-5G-F	5 g	¥51,300
76902-25G-F	25 g	¥141,700

**1-(3-Cyanopropyl)pyridinium chloride purum** NEW  
 C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>CIN<sub>2</sub>  
 FW: 182.65

12136-5G-F	5 g	¥22,000
12136-25G-F	25 g	¥60,700

**1-(3-Cyanopropyl)pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, purum** NEW  
 C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
 FW: 427.34

16819-5G-F	5 g	¥44,000
16819-25G-F	25 g	¥121,400

**1,3-Bis(cyanomethyl)imidazolium chloride, purum** NEW  
 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CIN<sub>4</sub>  
 FW: 182.61

38904-5G-F	5 g	¥40,300
38904-25G-F	25 g	¥111,300

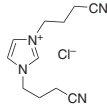
**1,3-Bis(cyanomethyl)imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, purum** NEW  
 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
 FW: 427.30

28961-5G-F	5 g	¥47,700
28961-25G-F	25 g	¥131,600

\* 本ページに掲載の製品は、2007年8月より国内供給予定です。

**1,3-Bis(3-cyanopropyl)imidazolium chloride, purum** NEW

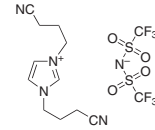
$C_{11}H_{15}ClN_4$   
FW: 238.72



16959-5G-F	5 g	¥36,700
16959-25G-F	25 g	¥101,200

**1,3-Bis(3-cyanopropyl)imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, purum** NEW

$C_{13}H_{15}F_6N_5O_4S_2$   
FW: 483.41



44493-5G-F	5 g	¥47,700
44493-25G-F	25 g	¥131,600

\* 上記 2 製品は、2007 年 8 月より国内供給予定です。

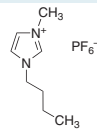
**触媒反应用新規イオン液体**

イオン液体中のわずかな不純物が、特に触媒反応において反応結果に悪影響を及ぼすことを、多数の研究者が明らかにしてきました。Annegret Stark 博士（ドイツ、Jena、Friedrich-Schiller 大学）は、水、未反応アミン（1-methylimidazole など）、微量の塩化物といった不純物がイオン液体の調製中に最も頻繁に生じていることを見出しています。たとえば、同博士はオレフィンメタセシス反応に使用されるイオン液体の純度の重要性を示しました（弊社 ChemFiles Vol. 5, No. 6, p. 8 を参照）。

Sigma-Aldrich は高純度の触媒反应用イオン液体の製品ポートフォリオをさらに拡大してまいります。一般に、製品の含水量は 200 ppm 未満、過剰ハロゲン含量は 10 ppm 未満です。

**1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate for catalysis**

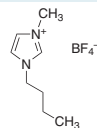
$C_8H_{15}F_6N_2P$   
FW: 284.18  
[174501-64-5]



18122-5G-F	5 g	¥6,900
18122-50G-F	50 g	¥47,400

**1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for catalysis**

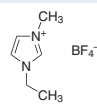
$C_8H_{15}BF_4N_2$   
FW: 226.02  
[174501-65-6]



39931-5G-F	5 g	¥15,300
39931-50G-F	50 g	¥49,500

**1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for catalysis, ≥98.5% T**

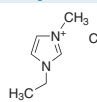
$C_6H_{11}BF_4N_2$   
FW: 197.97  
[143314-16-3]



39736-5ML-F	5 mL	¥18,000
39736-50ML-F	50 mL	¥129,600

**1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride, puriss., dry** NEW

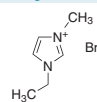
$C_8H_{11}ClN_2$   
FW: 146.62  
[65039-09-0]



53096-5G	5 g	¥24,500
53096-25G	25 g	¥97,900

**1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide puriss., dry** NEW

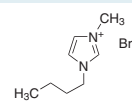
$C_8H_{11}BrN_2$   
FW: 191.07  
[65039-08-9]



03938-5G	5 g	¥24,500
03938-25G	25 g	¥97,900

**1-Butyl-3-methylimidazolium bromide, puriss., dry, ≥98.5% HPLC** NEW

$C_8H_{11}BrN_2$   
FW: 219.12  
[85100-77-2]



64133-5G	5 g	¥11,800
64133-25G	25 g	¥46,700

**1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride, puriss., dry** NEW

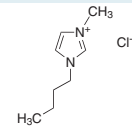
$C_{10}H_{19}ClN_2$   
FW: 202.72  
[171058-17-6]



15689-5G	5 g	¥24,500
15689-25G	25 g	¥97,900

**1-Butyl-3-methylimidazolium chloride, dry, ≥99.0% HPLC**

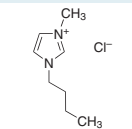
$C_8H_{15}ClN_2$   
FW: 174.67  
[79917-90-1]



55509-5G-F	5 g	¥6,800
55509-25G-F	25 g	¥27,000

**1-Butyl-3-methylimidazolium chloride puriss., dry, ≥99.0% HPLC**

$C_8H_{15}ClN_2$   
FW: 174.67  
[79917-90-1]



04129-5G-F	5 g	¥6,700
04129-50G-F	50 g	¥26,800

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com

## Ionic Liquid Precursors

### N-Methylpyrrolidine, 97%

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N  
FW: 85.15  
[120-94-5]



M79204-5ML	5 mL	¥1,400
M79204-100ML	100 mL	¥3,500
M79204-500ML	500 mL	¥12,900

### 1-Butylpyrrolidine, 98%

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N  
FW: 127.23  
[767-10-2]



280372-250ML	250 mL	¥15,100
--------------	--------	---------

### 1-Methylimidazole, ≥99%, redistillation

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 82.10  
[616-47-7]



336092-100ML	100 mL	¥6,900
336092-1L	1 L	¥32,300
336092-2L	2 L	¥55,700

### 1,2-Dimethylimidazole, 98%

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 96.13  
[1739-84-0]



136131-5G	5 g	¥2,100
136131-100G	100 g	¥5,100
136131-500G	500 g	¥20,000

### 2-Ethylimidazole, 98%

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 96.13  
[1072-62-4]



239348-100G	100 g	¥4,600
239348-500G	500 g	¥13,200

### 1-Vinylimidazole, ≥99%

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 94.11  
[1072-63-5]



235466-25G	25 g	¥4,600
235466-100G	100 g	¥12,000

### 1-Butylimidazole, 98%

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 124.18  
[4316-42-1]



348414-25G	25 g	¥5,900
348414-100G	100 g	¥15,700

### 1-Benzylimidazole, 99%

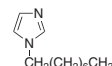
C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 158.20  
[4238-71-5]



116416-5G	5 g	¥6,300
116416-25G	25 g	¥20,600

### 1-Octylimidazole, purum, ≥98.0% GC

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 180.29  
[21252-69-7]



75078-5ML	5 mL	¥78,400
75078-25ML	25 mL	¥310,000

### 1-Benzyl-2-methylimidazole, technical grade, 90%

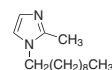
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 172.23  
[13750-62-4]



369713-25ML	25 mL	¥2,300
369713-100ML	100 mL	¥7,000
369713-500ML	500 mL	¥23,300

### 1-Decyl-2-methylimidazole, 97%

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>  
FW: 222.37  
[42032-30-4]



433799-5ML	5 mL	¥4,000
433799-25ML	25 mL	¥13,200

### 4-Picoline, 99%

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N  
FW: 93.13  
[108-89-4]



239615-50ML	50 mL	¥3,600
-------------	-------	--------

### 3-Ethylpyridine, 98%

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N  
FW: 107.15  
[536-78-7]



142395-5G	5 g	¥9,600
-----------	-----	--------

### 4-Ethylpyridine, 98%

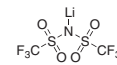
C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N  
FW: 107.15  
[536-75-4]



112437-25G	25 g	¥4,500
112437-100G	100 g	¥14,200

### Bis(trifluoromethyl)sulfonimide lithium salt, ≥99.95%

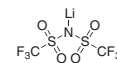
C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>LiNO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
FW: 287.09  
[90076-65-6]



544094-5G	5 g	¥4,100
544094-25G	25 g	¥13,300

### Bis(trifluoromethyl)sulfonimide lithium salt, puriss., ≥99.0% <sup>19</sup>F-NMR

C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>LiNO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
FW: 287.09  
[90076-65-6]



15224-10G-F	10 g	¥7,300
15224-50G-F	50 g	¥28,400

# Hydrophobic Ionic Liquids

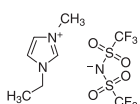
近年、大きな注目を集めているイオン液体は、融点100°C以下の新規な塩であり、以下のような特徴があります：

- 蒸気圧が極めて低い
- 溶解性を調整可能
- 引火性がない
- 導電性が高い
- 熱に安定である

Covalent Associate 社との提携により、Sigma-Aldrich は、熱に安定でかつ水に安定な、疎水性の高いイオン液体を提供しています。

## 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, purum, ≥97.0% NMR

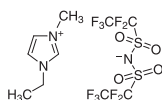
$C_8H_{11}F_6N_3O_4S_2$   
FW 391.31  
[174899-82-2]



11291-1G-F	1 g	¥20,900
11291-5G-F	5 g	¥85,300

## 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide, purum, ≥97.0% H-NMR

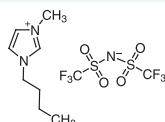
$C_{10}H_{11}F_{10}N_3O_4S_2$   
FW 491.33  
[216299-76-2]



39056-1G-F	1 g	¥35,300
39056-5G-F	5 g	¥150,300

## 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, purum, ≥98.0% NMR

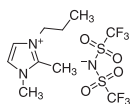
$C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$   
FW 419.35  
[174899-83-3]



77896-1G-F	1 g	¥15,900
77896-5G-F	5 g	¥69,500

## 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, purum, ≥97.0% H-NMR

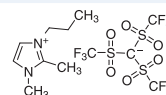
$C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$   
FW 419.36  
[169051-76-7]



50807-1G-F	1 g	¥29,700
50807-5G-F	5 g	¥79,000

## 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium tris(trifluoromethylsulfonyl)methide, purum, ≥97.0% HPLC

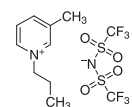
$C_{12}H_{15}F_9N_2O_6S_3$   
FW 550.44  
[169051-77-8]



74305-1G-F	1 g	¥45,500
74305-2.5G-F	2.5 g	¥97,900

## 3-Methyl-1-propylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, purum, ≥97.0% HPLC

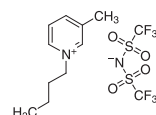
$C_{11}H_{14}F_6N_2O_4S_2$   
FW 416.36  
[817575-06-7]



30565-1G-F	1 g	¥24,400
30565-5G-F	5 g	¥50,500

## 1-Butyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, purum, ≥97.0% H-NMR

$C_{12}H_{16}F_6N_2O_4S_2$   
FW 430.39  
[344790-86-9]



14654-1G-F	1 g	¥24,400
14654-5G-F	5 g	¥90,300

## References

- (1) Koch, V. R. et al. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L116.
- (2) McEwen, A. B. et al. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1687.
- (3) Ngo, H. L. et al. *Thermochim. Acta* **2000**, *357–358*, 97.



[sigma-aldrich.com/ionicliquids](http://sigma-aldrich.com/ionicliquids)

For larger quantities of these materials, please visit [covalentassociates.com](http://covalentassociates.com).

**ALDRICH**  
Advancing Science

## Chemistry サイトの Web カタログ Chem Product Central をクリック!

4万点の有機化学用試薬を用途・構造別に分類

Register for additional site benefits. | Login | Your Profile | Order Center | Search | Oligos & Peptides | Support | Help

Chem Product Central™  
Sigma-Aldrich

Catalog Index

Visit the Chemical Synthesis Center - Click Here -

Substructure Search    X→Y Reaction Database

Beta Version

- Building Blocks**
  - Organic Building Blocks
  - Heterocyclic Building Blocks
  - Amino Acid Derivatives
  - Unnatural Amino Acid Derivatives
  - Monosaccharides
  - Nucleosides
  - Chiral Building Blocks
- Organometallic Reagents**
  - Boronic Acids and Derivatives
  - Grignard Reagents
  - Reike and Organozinc Reagents
  - Organosilicon
  - Organotin
  - Organolithium
  - Organoaluminum
  - Others
- Synthetic Reagents**
  - Coupling
  - C-C Bond Formation
  - C-X Bond Formation (Halogen)
  - C-X Bond Formation (Non-halogen)
  - Oxidation
  - Reduction
  - Protection and Derivatization
  - Radical Chemistry
  - Phase Transfer Catalysts
  - Chelation/Complexation Compounds
- Specialty Synthesis**
  - Peptide Synthesis
  - Carbohydrate Synthesis
  - Oligonucleotide Synthesis
  - Phosphazene Bases
  - Organic Bases
  - Inorganic Bases
  - Inorganic Salts
  - Dehydrating Reagents
  - Compressed and Liquefied Gases
- Asymmetric Synthesis**
  - Chiral Catalysts, Ligands, and Reagents
  - Chiral Auxiliaries
  - Chiral Building Blocks
  - Chiral Resolution Reagents
- Catalysis & Inorganic Chemistry**
  - All Metals
  - Palladium
  - Ruthenium
  - Rhodium
  - Nickel
  - Platinum
  - Titanium
  - Gold
  - Silver
  - Copper
  - Zinc
  - Aluminum
  - Boron
  - Chromium
  - Cobalt
  - Iridium
  - Iron
  - Manganese
  - Molybdenum
  - Osmium
  - Rare Earth Metals
  - Rhenium
  - Tin
  - Tungsten
  - Vanadium
  - Zirconium
  - Phosphorus Compounds
  - NHC Ligands
  - Porphyryns
  - Other Ligands
  - Metal Scavengers
- Ionic Liquids**
  - Ammonium
  - Choline
  - Imidazolium
  - Phosphonium
  - Pyrazolium
  - Pyridinium
  - Pyrrrolidinium
  - Sulfonium

各製品番号ごとに、MSDS、ロット試験成績表、NMR/IR スペクトル、在庫状況、価格を公開しています。

ご不明の点はテクニカルサポートへお気軽にお問い合わせください。

在庫状況と価格をご覧になるには、Your Profile メニューから、1) Web language=Japanese 2) MSDS language=English 3) Country=Japan の3つを選択して Submit してください。(次回よりこの設定が保存されます)

本カタログに掲載の製品及び情報は2007年3月1日現在の内容であり、収載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございますので、予めご了承ください。製品のご注文に際し価格、在庫は弊社カスタマーサービスにお問い合わせください。また、弊社日本語サイト (sigma-aldrich.com/japan) 上で「カタログ訂正」「ブランド別価格検索」のご利用により、最新の情報をご確認いただけます。なお、掲載価格には消費税は含まれておりません。弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売されています。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。



**SIGMA-ALDRICH**

**シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社**

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ

