

四級ホスホニウム型イオン液体の最近の研究開発動向

Recent Trends in Research and Development of Quaternary Phosphonium Ionic Liquids

日本化学工業株式会社 有機事業本部 有機研究部 綱島 克彦

KATSUHIKO TSUNASHIMA

日本化学工業株式会社 有機事業本部 有機研究部 杉矢 正

MASASHI SUGIYA

Organic Chemicals R&D Department, Organic Chemicals Division,
Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.

1. はじめに

アニオンとカチオンのみから構成される“イオン液体”（常温溶融塩）は、特殊な溶解性、高いイオン密度、難揮発性、難燃性のような分子性液体には見られない特異な物理化学特性を有する新しい液体材料である。その応用展開は、有機合成反応や抽出分離プロセスの溶媒、種々の電気化学デバイスの電解質、潤滑油、高分子添加剤などのように多岐の分野に渡っている¹⁻³⁾。現在のところ、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、四級アンモニウム塩などの窒素系カチオン誘導体がイオン液体の主流となっている。

一方、四級アンモニウム塩のりん・アナログとして、四級ホスホニウム塩が存在する(図1)⁴⁾。四級ホスホニウム塩が四級アンモニウム塩と同様にイオン液体を形成することは、イオン液体研究の黎明期から既に認知されていた^{5,6)}。しかしながら、窒素系イオン液体に比べると四級ホスホニウム型イオン液体の情報は極端に少なく、2003年にカナダのRobertsonらにより報告されたトリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムカチオン(C₆H₁₃)₃C₁₄H₂₉P⁺を有するイオン液体が登場するまで、体系的な研究は見られなかった⁷⁾。この種のイオン液体は主として欧米において拡販され、四級ホスホニウム型イオン液体の認知度の向上に大きく貢献した。さらに最近では日本国内においても、大野らによるアミノ酸誘導体アニオンを有するホスホニウムイオン液体や⁸⁻¹⁰⁾、伊藤らによるアルコキシ基置換型ホスホニウムイオン液体のように^{11,12)}、ユニークな構造を有する新しいイオン液体が次々と創製されている。

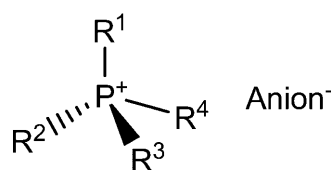


図1 四級ホスホニウム塩の構造

我々も四級ホスホニウム系に興味を抱き、イオン液体を形成するカチオン構造の探索を行ってきた。その結果、既存の四級ホスホニウム型イオン液体よりも小さなサイズのカチオンを設計し、低粘性を示す四級ホスホニウム型イオン液体を得ることに成功している^{13,14)}。また、種々の検討により四級ホスホニウム型イオン液体の物理化学的データが蓄積され、窒素系イオン液体とは異なる特性が明らかになってきた。本稿では、我々が得た知見を交えながら、脂肪族四級ホスホニウムカチオンを有するイオン液体の特徴と応用事例を紹介し、その研究開発動向を概説する。

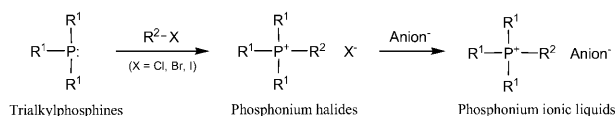
2. 代表的な四級ホスホニウム型イオン液体

代表的な四級ホスホニウム型イオン液体とその物性を表1に列挙する。これまでに、トリメチルホスフィン(CH₃)₃P、トリエチルホスフィン(C₂H₅)₃P、トリブチルホスフィン(C₄H₉)₃P、トリヘキシルホスフィン(C₆H₁₃)₃Pのような3級ホスフィン化合物から誘導されるホスホニウムカチオンと種々のアニオンとの組み合わせによって、バラエティに富む四級ホスホニウム型イオン液体が報告されている。これらのイオン液体は、3級ホスフィン化合物とアルキルハライドとの求核反応によって四級ホスホニウムハライドを得たのち、所望のアニオンに交換することによって合成される(スキーム1)⁷⁾。

表1 代表的な四級ホスホニウム型イオン液体の物理化学特性

イオン液体	R ¹ -P ⁺ (R ²) ₃ -R ¹	Anion	略号	融点 / °C	密度 (25°C) / g cm ⁻³	粘度 (25°C) / mPa s	導電率 (25°C) / mS cm ⁻¹	熱分解 温度 / °C	文献
CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₁₁₁₆ -TFSI	21	1.34	150	0.92	15	
C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₂₂₂₂ -TFSI	17	1.32	88	1.7	380	13
C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₂₂₂₂ -TFSI	< -50	1.26	129	0.98	400	13
C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₂₂₂₍₁₂₎ -TFSI	13	1.21	180	0.47	408	13
C ₂ H ₅	CH ₃ OCH ₃	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₂₂₂₍₁₀₁₎ -TFSI	14	1.42	35	4.4	388	13
C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ OCH ₃	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₂₂₂₍₂₀₁₎ -TFSI	10	1.39	44	3.6	404	13
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	CH ₃	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₄₄₄₍₇₎ -TFSI	16	1.28	207	0.42	379	14
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	BF ₄ ⁻	P ₄₄₄₍₈₎ -BF ₄ ⁻	< -50	1.02	1240	0.069	399	14
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	PF ₆ ⁻	P ₄₄₄₍₉₎ -PF ₆ ⁻	20	1.12	1720	0.047	363	14
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	SO ₃ CF ₃ ⁻	P ₄₄₄₍₁₀₎ -OTf ⁻	< -50	1.08	778	0.087	408	14
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₄₄₄₍₁₁₎ -TFSI	< -50	1.18	250	0.27	373	14
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	BF ₄ ⁻	P ₄₄₄₍₁₂₎ -BF ₄ ⁻	25	0.97	1310	0.047	391	14
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₄₄₄₍₁₃₎ -TFSI	16	1.13	303	0.18	383	14
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	(CH ₃) ₂ OCH ₃	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₄₄₄₍₂₀₁₎ -TFSI	9.5		72		11,12	7
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻	P ₆₆₆₍₁₄₎ -Cl ⁻			2469 ^a			
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	BF ₄ ⁻	P ₆₆₆₍₁₄₎ -BF ₄ ⁻		0.93				7
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	PF ₆ ⁻	P ₆₆₆₍₁₄₎ -PF ₆ ⁻		1.03 ^b				7
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	NSO ₂ CF ₃) ₂	P ₆₆₆₍₁₄₎ -TFSI	-76 ^c	1.08 ^a	450 ^a		400	16
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	N(CN) ₂ ⁻	P ₆₆₆₍₁₄₎ -DCA	-67 ^c	0.90 ^a	490 ^a		395	16

^a 20 °C, ^b 30 °C, ^c ガラス転移点.



スキーム1 四級ホスホニウム型イオン液体の合成ルート

一般的に四級アンモニウム塩型イオン液体は、カチオン構造の対称性が下がると融点が低下することが知られているが、四級ホスホニウム塩についても同様であり、非対称な構造を有するカチオンの場合に融点が低下してイオン液体を形成する。特に、P₄₄₄₈カチオンおよびP₆₆₆₍₁₄₎カチオンは、低融点のイオン液体を形成する傾向がある。これらのカチオンの場合、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、トリフレート、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(TFSI)などのような種々のアニオンとの組み合わせが可能であり、アニオンの選択肢が多いことが一つの特徴である。

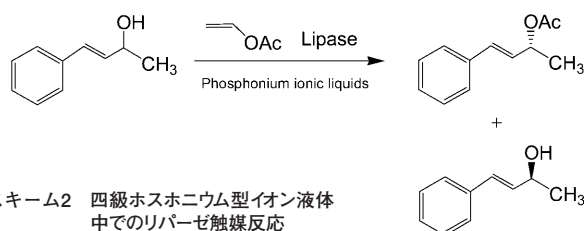
しかしながら、トリブチルホスフィンやトリヘキシルホスフィンから誘導されるサイズが大きいホスホニウムカチオンの場合、van der Waals相互作用の寄与が大きく、得られるイオン液体は高い粘度を示す傾向がある。そこで我々は、トリエチルホスフィンから誘導される小さいサイズのホスホニウムカチオンと、低融点と低粘性を与えることで知られているTFSIアニオンとの組み合わせによって、低い粘度を示す四級ホスホニウム型イオン液体が得られることを見出した¹³⁾。また、粘度と導電率には相関があり、粘度低下に伴って導電率が高くなる傾向も見られた。さらに小さなホスホニウムカチオンを有するイオン液体として、P₁₁₁₆-TFSIが報告され

ているが、逆に粘度はやや増加する傾向があるようである。カチオンサイズが小さすぎると静電的相互作用の寄与が大きくなり、その結果として粘度増加を招くのかかもしれない。

また、更なる低粘度化の試みとしてホスホニウムカチオンの側鎖にメキシ基を導入したところ、著しく低い粘度を示すイオン液体を得ることに成功した(P₂₂₂₍₁₀₁₎-TFSI, P₂₂₂₍₂₀₁₎-TFSI¹³⁾。伊藤らも、トリブチルホスフィンから誘導されるホスホニウムカチオンにメキシ基を導入し、低い粘度を示すイオン液体を合成している(P₄₄₄₍₂₀₁₎-TFSI^{11,12)}。アルコキシ基の導入による低粘度化の効果については四級アンモニウム型イオン液体系ではよく知られており、アルコキシ基の電子供与によりカチオン電荷が弱められて低粘性を発現すると解釈されている。メキシ基置換型ホスホニウムイオン液体の場合においても、同様の効果で低粘性が発現しているものと考えられる。イオン液体の低粘度化は多くの応用分野で主要な課題の一つであり、これらの低粘性型ホスホニウムイオン液体は重要な役割を演じるものと期待される。

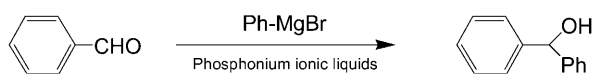
3. 有機合成反応溶媒への応用

長鎖アルキル基を有する四級ホスホニウム型イオン液体は、疎水性が高く、有機化合物の溶解性が高いという特徴を有するため、有機合成反応の溶媒としてしばしば検討されてきた。これまでに、Heck反応^{17,18)}、Suzukiクロスカップリング¹⁹⁾、ヒドロホルミル化(Rh触媒)²⁰⁾、Diels-Alder反応²¹⁾、カルボニル化合物の還元反応^{22,23)}、Michael付加反応²⁴⁾、種々の求核置換反応²⁵⁾、エステル化²⁶⁾、ニトロ化²⁷⁾、アルドール反応²⁸⁾などの報告例がある。また伊藤らは、アルコキシ基置換型ホスホニウムイオン液体がリパーゼ触媒によるエステル交換反応の溶媒としても効果的であることを見出している(スキーム2)¹²⁾。これらの報告では反応基質や触媒がホスホニウムカチオンと何らかの相互作用を持つことが示唆されており、窒素系イオン液体では見られない特殊性として興味深い。



スキーム2 四級ホスホニウム型イオン液体中のリパーゼ触媒反応

特筆すべき報告例は、Grignard反応の溶媒への応用である。まずClybruneらは、 P_{666} (14) カチオンを有するイオン液体中でのフェニルマグネシウムブロミドとベンズアルデヒドとの反応を調査した(スキーム3)²⁹⁾。窒素系イオン液体の場合、酸性部位がGrignard試薬のような強塩基性試薬の攻撃を受けるために反応溶媒としては不適であると言われているが、当ホスホニウムイオン液体中ではGrignard試薬の寿命が延び、反応溶媒として使用できることが確認されている。また伊藤らは、Grignard試薬がエーテル溶媒中で安定化されることに着目してアルコキシ基置換型ホスホニウムイオン液体を設計し、この反応系に適用してさらに発展させている¹¹⁾。



スキーム3 四級ホスホニウム型イオン液体中でのGrignard反応

Grignard反応に使用できるということは、四級ホスホニウム型イオン液体が高い耐塩基性を有することを意味している。Clybruneらの解釈によれば、長鎖アルキル基による立体的影響が、カチオン中心に対するGrignard試薬の攻撃を抑制する効果に起因すると説明されている²⁹⁾。我々のプロトンNMRによる調査でも、ホスホニウムカチオン中心に隣接する水素原子の電子密度が対応するアンモニウムカチオンのそれに比べて高まっている(すなわち水素原子の酸性度が低下している)ことが判明しており、ホスホニウムカチオンの耐塩基性を支持している¹³⁾。

以上のように、四級ホスホニウム型イオン液体は、窒素系イオン液体とは異なる反応場を提供するメディアとして興味深い。本稿で紹介した報告例以外にも、四級ホスホニウム型イオン液体を溶媒とする特異かつ有用な有機合成反応系が見出される可能性は高いといえる。

4. 電気化学デバイスの電解質への応用

旧知の四級ホスホニウム型イオン液体はカチオンサイズが大きいために高い粘度を示し、それに伴って導電性が著しく低下する傾向がある。この特徴のため、四級ホスホニウム型イオン液体を電解質として使用する試みは少な

かった。これまでに、種々のレドックス対のボルタンメトリー測定³⁰⁾、電気二重層キャパシタ電解質³¹⁾、色素増感型太陽電池電解質^{32,33)}、ポリピロールの電解酸化重合³⁴⁾に関する報告例が見られるが、殆どの場合、有機溶媒の添加によって粘度を低下させて導電性を確保する方法がとられている。

この問題点を解決するために、表1に示したように、我々はカチオンサイズを小さくして低粘性かつ高導電性を有する四級ホスホニウム型イオン液体を開発した¹³⁾。これらの四級ホスホニウム型イオン液体の物性を対応する四級アンモニウム型イオン液体のそれと比較検討したところ、より低粘性かつ高導電性を示すことが判明している¹³⁾。また、ボルタンメトリー法によって電位窓を評価したところ、四級アンモニウム型イオン液体と同等の高い電気化学的安定性を有することも確認された(図2)^{13,14)}。これらの低粘性ホスホニウム型イオン液体の特性が明らかになったことによって、種々の電気化学系の電解液への適用性がさらに広がったと考えられる。

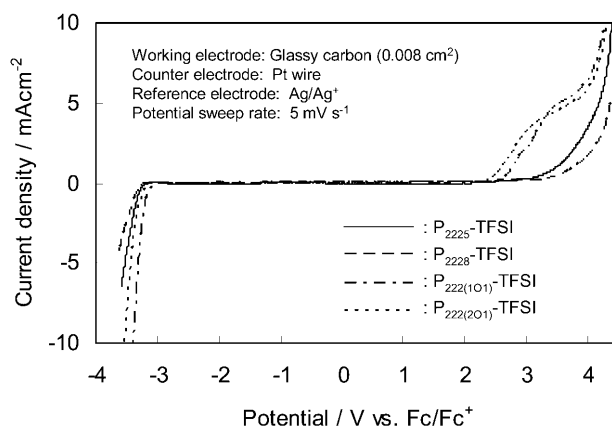


図2 四級ホスホニウム型イオン液体の電位窓

そこで我々は、ホスホニウム系では事例が見られなかったリチウム電池電解質への応用を試みた^{35,36)}。図3に示すように、コバルト酸リチウムを正極、金属リチウムを負極とするリチウム二次電池の電解質として低粘性型ホスホニウムイオン液体($P_{222(201)}$ -TFSI)を用いたところ、良好な放電容量およびサイクル特性を示すことが確認された³⁶⁾。また功刀らは、低粘性型ホスホニウムイオン液体(P_{2225} -TFSI)を色素増感型太陽電池電解質に適用し、対応する四級アンモニウム型イオン液体系を上回る光電変換特性を示すことを報告している³⁷⁾。

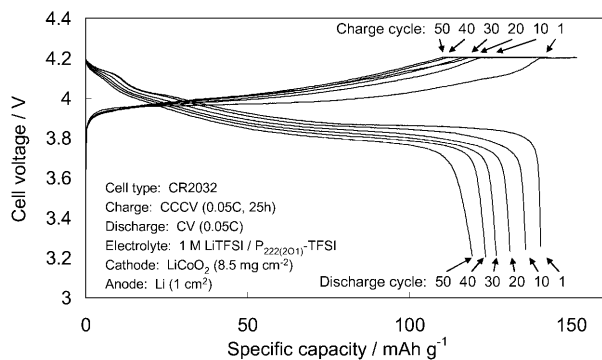


図3 四級ホスホニウム型イオン液体を電解質として用いたリチウム二次電池の充放電特性

現在のところ低粘性型ホスホニウムイオン液体の電解質への応用の端緒が開けた段階であるが、種々の窒素系イオン液体と同様に、電気化学デバイスに使用されるイオン液体電解質の候補となりうる事が明らかとなった。四級ホスホニウム型イオン液体の電気化学的応用は、今後更なる発展が期待される。

5. 熱安定性

イオン液体の熱安定性は、応用分野を問わず、耐久性や安全性の観点からみて最も重要な特性の一つである。四級ホスホニウム塩が熱安定性に優れることは古くから知られており、また四級ホスホニウム塩は難燃剤として使用されることもあることから、四級ホスホニウム型イオン液体の熱分解挙動には大きな関心が寄せられるところである。

図4は、四級ホスホニウム型イオン液体の熱分解曲線を、対応するアンモニウム塩のそれと比較した結果である¹³⁾。これらの曲線形状から明らかなように、四級ホスホニウム型イオン液体の熱重量減少は、対応する四級アンモニウム型イオン液体のそれよりも緩やかな傾向があり、ホスホニウムカチオンによる熱安定性向上の効果が現れている。また、高温下で少量の不揮発性残渣が見られることも、四級ホスホニウム型イオン液体の特徴である。このような熱安定性向上の効果は、大野らによって報告されたアミノ酸アニオン型ホスホニウムイオン液体においても観測されている⁸⁾。

現時点では、四級ホスホニウム型イオン液体の詳細な熱分解機構については推測の域を脱し得ないが、熱分解曲線から考えるとホスホニウム系の場合には難揮発性の含りん化学種が生成している可能性があり、四級ホスホニウム型イオン液体が窒素系イオン液体とは異なる熱分解挙

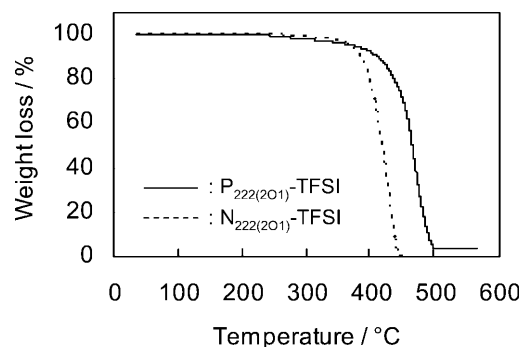
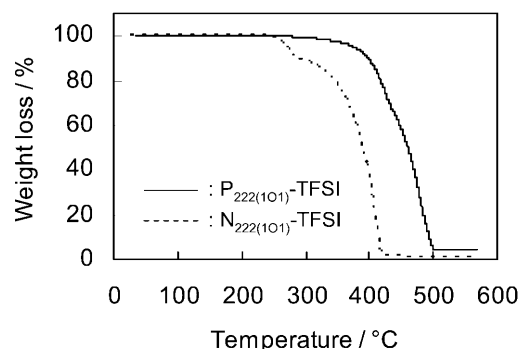
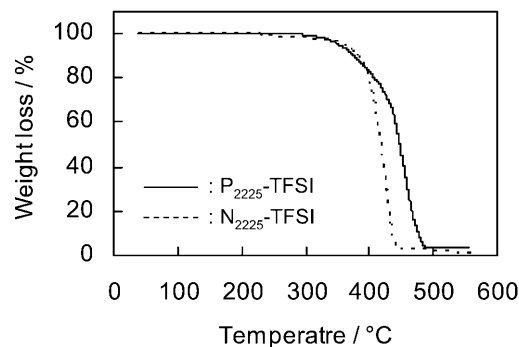


図4 四級ホスホニウム型イオン液体(実線)と対応する四級アンモニウム型イオン液体(点線)の熱重量減少曲線

動を示すことは明らかである。これに関して、澤田らの報告によれば、四級ホスホニウム型イオン液体を含有するシリカのナノ粒子は800°Cまで加熱されても重量減少を示さず、何らかの状態で有機成分がシリカナノ粒子中に保持されるという現象が観測されている³⁸⁻⁴⁰⁾。これは、四級ホスホニウム型イオン液体および/またはその熱分解生成物が関与している現象であると推測されるだけでなく、四級ホスホニウム型イオン液体による材料への耐熱性付与という観点からも興味を惹く知見である。

5. おわりに

本稿では、代表的な四級ホスホニウム型イオン液体の物理化学特性について解説し、窒素系イオン液体との相

違点を記述しながら、有機合成反応溶媒や電気化学デバイスの電解質に関する報告事例を紹介した。そのほかにも、高分子可塑剤⁴¹⁾、帯電防止性能⁴²⁾、潤滑特性⁴³⁾、抗菌活性^{42, 44)}などの特性や応用が報告されており、これらの方面についても今後の進展が期待される。とはいえ、窒素系イオン液体に比べると四級ホスホニウム型イオン液体を取り扱った研究例は未だ少ない。それゆえに、四級ホスホニウム型イオン液体およびその応用には開拓の余地が広がっており、ホスホニウム系ならではの新しい応用系が見出される可能性は十分に高いと考えられる。

引用文献

- 1) “イオン性液体,” 大野弘幸監修, シーエムシー出版 (2003).
- 2) “イオン液体 II,” 大野弘幸監修, シーエムシー出版 (2006).
- 3) “Green Industrial Applications of Ionic Liquids,” ed. by R. D. Rogers, K. R. Seddon and S. Volkov, Kluwer Academic, Netherlands (2003).
- 4) G. M. Kosolapoff, “Organophosphorous Compounds,” Wiley, New York, Chap. 5, p. 78 (1950).
- 5) T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
- 6) P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772 (2000).
- 7) C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson and Y. Zhou, *Green Chem.*, **5**, 143 (2003).
- 8) J. Kagimoto, K. Fukumoto and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 2254 (2006).
- 9) K. Fukumoto, Y. Kohno and H. Ohno, *Chem. Lett.*, **35**, 1252 (2006).
- 10) K. Fukumoto and H. Ohno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1852 (2007).
- 11) T. Itoh, K. Kude, S. Hayase and M. Kawatsura, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 7774 (2007).
- 12) Y. Abe, K. Kude, S. Hayase, M. Kawatsura, K. Tsunashima and T. Itoh, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **51**, 81 (2008).
- 13) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007).
- 14) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochemistry*, **75**, 734 (2007).
- 15) H. Matsumoto, H. Sakaebe and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **146**, 45 (2005).
- 16) R. E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson and J. S. Wilkes, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 2536 (2005).
- 17) D. E. Kaufmann, M. Nouroozian and H. Henze, *Synlett*, 1091 (1996).
- 18) D. A. Gerritsma, A. Robertson, J. McNulty and A. Capretta, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 7629 (2004).
- 19) J. McNulty, A. Capretta, J. Wilson, J. Dyck, G. Adjabeng and A. Robertson, *Chem. Commun.*, 1986 (2002).
- 20) N. Karodia, S. Guise, C. Newlands and J. -A. Andersen, *Chem. Commun.*, 2341 (1998).
- 21) P. Ludley and N. Karodia, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2011 (2001).
- 22) C. Comyns, N. Karodia, S. Zeler and J. -A. Andersen, *Catal. Lett.*, **67**, 113 (2000).
- 23) T. Ramnial, N. K. Hauser and J. A. C. Clyburne, *Aust. J. Chem.*, **59**, 298 (2006).
- 24) N. Karodia, X. Liu, P. Ludley, D. Pletsas and G. Stevenson, *Tetrahedron*, **62**, 11039 (2006).
- 25) J. McNulty, J. J. Nair, S. Cheekoori, V. Larichev, A. Capretta and A. J. Robertson, *Chem. Eur. J.*, **12**, 9314 (2006).
- 26) J. McNulty, S. Cheekoori, J. J. Nair, V. Larichev, A. Capretta and A. J. Robertson, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3641 (2005).
- 27) B. D. Powell, G. L. Powell and P. C. Reeves, *Lett. Org. Chem.*, **2**, 550 (2005).
- 28) J. McNulty, J. Dyck, V. Larichev, A. Capretta and A. J. Robertson, *Lett. Org. Chem.*, **1**, 137 (2004).
- 29) T. Ramnial, D. D. Ino and J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.*, 325 (2005).
- 30) N. W. Duffy and A. M. Bond, *Electrochem. Commun.*, **8**, 892 (2006).
- 31) E. Frackowiak, G. Lota and J. Pernak, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 164104 (2005).
- 32) R. E. Ramirez and E. M. Sanchez, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, **90**, 2384 (2006).
- 33) R. E. Ramirez, L. C. Torres-Gonzalez and E. M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B229 (2007).
- 34) J. M. Pringle, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Synth. Met.*, **155**, 684 (2005).
- 35) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, A17 (2008).
- 36) K. Tsunashima, F. Yonekawa and M. Sugiya, *Chem. Lett.*, **37**, 314 (2008).
- 37) Y. Kunugi, H. Hayakawa, K. Tsunashima and M. Sugiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2473 (2007).
- 38) H. Sawada, S. Kodama, K. Tsunashima and M. Sugiya, *J. Mater. Sci.*, **42**, 2532 (2007).
- 39) H. Sawada, T. Narumi, S. Kodama, M. Kamijo, R. Ebara, M. Sugiya and Y. Iwasaki, *Coll. Polym. Sci.*, **285**, 977 (2007).
- 40) 沢田英夫, *機能材料*, **27**, 13 (2007).
- 41) M. Rahman and C. S. Brazel, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 3371 (2006).
- 42) A. Cieniecka-Roslonkiewicz, J. Pernak, J. Kubis-Feder, A. Ramani, A. J. Robertson and K. R. Seddon, *Green Chem.*, **7**, 855 (2005).
- 43) X. -Q. Liu, F. Zhou, Y. -M. Liang and W. -M. Liu, *Wear*, **261**, 1174 (2006).
- 44) J. Ranke, A. Müller, U. Bottin-Weber, F. Stock, S. Stolte, J. Arning, R. Stömann and B. Jastorff, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **67**, 430 (2007).