

平成 27 年度 博士論文

ジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤を用いた
ソフトマテリアルの開発とキャラクターゼーション

Characterization and development of soft materials based on
gemini aprotic low molecular gelators

山口大学大学院 理工学研究科 物質工学系専攻

有機分子材料工学研究室 博士後期課程

吉田 知弘

目 次

第 1 章 序論 —研究目的と背景—	1
1-1 ソフトマテリアル—低分子ゲルを中心として—	1
1-2 含フッ素化合物—自己組織化材料への展開—	5
1-3 イオン液体	8
1-4 ガス分離技術—イオン液体を中心として—	15
1-5 研究目的と論文構成	18
第 2 章 オルガノゲルの形成	21
2-1 ジェミニ型化合物の合成	21
2-2 有機溶媒中におけるゲル化能	22
2-3 ゴルーゲル転移温度	27
2-4 顕微鏡観察	30
2-5 繊維状集合体の熱物性	32
2-6 第 2 章のまとめ	33
第 3 章 イオノゲルの形成	34
3-1 ジェミニ型化合物の合成	34
3-2 イオン液体中におけるゲル化能	35
3-3 ゴルーゲル転移温度	39
3-4 顕微鏡観察	43
3-5 第 3 章のまとめ	44
第 4 章 イオノゲルの微視的な物性解析	45
4-1 イオン伝導度	45
4-2 自己拡散係数	48
4-3 自己解離度	55
4-4 第 4 章のまとめ	55
第 5 章 二酸化炭素分離材料への応用	56
5-1 二酸化炭素収着挙動	56
5-2 第 5 章のまとめ	63

第 6 章 総括	64
第 7 章 実験 —ジェミニ型化合物の合成—	67
7-1 ジェミニ型化合物群 I、II、III の合成	67
参考文献	101
研究業績	106
謝辞	

略語表

AAIL	Amino acid based ionic liquid
AN	Acetonitrile
BF ₄	Tetrafluoroborate
BMIM	1-Buty-3-methylimidazolium
BPP	Bipolar Pulse Pairs
BuPy	<i>N</i> -Butylpyridium
COSMO-RS	Conductor like Screening Model for Realistic Solvents
DOSY	Three Dimensional-Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy
DEME	<i>N</i> -Diethyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(2-methoxyethyl)ammonium
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamide
DMSO	Dimethylsulfoxide
DMPEG	Dimethyl ethers of polyethylene glycol
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
ESI	Electrospray Ionization
FSA	Bis(fluorosulfonyl)amide
GBL	γ -Butyrolactone
HPLC	High Performance Liquid Chromatograph
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
IL	Ionic liquid
IR	Infrared Spectrometry
KBr	Potassium bromide
LED	Longitudinal Eddy Current Delay
MEA	Monoethanolamine
MGC	Minimum Gel Concentration
mp	Melting point
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry
OA-TOF-MS	Orthogonal Acceleration Time of Flight Mass Spectroscopy
P13	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -propylpyrrolidinium
PC	Propylene carbonate
PF ₆	Hexafluorophosphate
PFG	Pulsed Field Gradient
PP13	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -propylpiperidinium

PILM	Poly ionic liquid membrane
SEI	Secondary Electron Image
SEM	Scanning Electron Microscope
SILM	Supported ionic liquid membrane
SILGM	Supported ionic liquid gel membrane
SPM	Scanning Probe Microscope
Tetra-PEG	Tetra-arm polyethylene glycol
TfO	Trifluoromethylsulfonate
TFSA	Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
THF	Tetrahydrofuran
TOF-MS	Time of Flight Mass Spectroscopy
TMPA	<i>N,N,N</i> -Trimethyl- <i>N</i> -propylammonium
TMS	Tetramethylsilane
UPLC	Ultra High Performance Liquid Chromatograph

第 1 章

序論 —研究目的と背景—

1-1 ソフトマテリアル—低分子ゲルを中心として—

ソフトマテリアルとは、高分子、液晶、コロイド、エマルジョン、ゲルなどの「柔らかい物質」を総称した言葉であり、ソフトマターともいう。ソフトマテリアルは、金属、セラミックス、半導体などのハードマテリアルと比較して当該物質を構成する単位が複雑な形、構造を持ち、その内部自由度も大きいことが特徴である¹⁾。これらの複雑な集合体は、個々の分子では持ち得なかった高度な機能を発現し得る。そのため、社会基盤を支える多種多様な材料の中でソフトマテリアルへの関心が高まっている。本節では、ソフトマテリアルの中でも本研究と関連が深い低分子ゲルに焦点を絞り述べていく。

1-1-1 ゲル

ゲルは、ゼリー (寒天やゼラチン)、蒟蒻、豆腐などの食品から、芳香剤、保冷材、衛星用品、化粧品など日用品としても馴染み深い、最も身近な素材の形態の一つであり、一般的に分散質であるゲル化剤が分散媒 (溶媒) 中で緻密な繊維状ネットワークを構築し、それらの網目に溶媒分子が取り込まれることで、系全体として固化 (ゲル) したものを指す²⁾。因みに「ゲル」という言葉は、19 世紀のコロイド科学の創始者である T. Graham が提唱したものである³⁾。具体的なゲルの定義については、1949 年に P. H. Hermans によって発行された学術雑誌 *Gels in Colloid Science* によると (1) 少なくとも 2 成分以上の組成をもつ凝集性の分散系で、(2) 固体の特徴をもつ力学挙動を示し、(3) 分散質、分散媒の両方とも全試料系に連続的に広がっている状態とされている⁴⁾。



Figure 1-1-1-1. (a) ゼリーの写真 (<http://www.allwalls.org>)、(b) 繊維状ネットワーク

ゲルの存在は古くから認識されていたものの、科学的な研究の歴史は浅く、1926年の D. J. Lloyd に始まり⁵⁾、1940年代の P. J. Flory らの研究が今日の発展の起点となっている⁶⁾。その後、1980年代に T. Tanaka らによりゲルの相転移現象が見出され⁷⁾、それ以後、普遍的な存在状態として「ゲル」に対する科学的理解が進んでいる。2000年代に入ると機能性材料としての応用を見据えた研究が盛んになり、現在では、吸水・保湿材料だけではなく、バイオ・生体、吸着・分離、各種センシング機能、防振・緩衝、さらにはアクチュエータのような力学エネルギー変換材料への応用も期待されている⁸⁾。

1-1-2 ゲルの分類と特徴

分散質 (ゲル化剤)

分散質が低分子化合物であるものを低分子ゲル、高分子化合物であるものを高分子ゲル、無機化合物であるものを無機ゲルと呼ぶ。

分散媒 (溶媒)

分散媒が水であるものをハイドロゲル、有機溶媒であるものをオルガノゲル、イオン液体であるものをイオノゲル、空気であるものをキセロゲルと呼ぶ。

架橋方法

架橋方法による分類がゲルの特徴を理解する上で特に重要である²⁾。架橋点が共有結合によって三次元的に結ばれたものを化学ゲルと呼ぶ。化学ゲルは、強固な共有結合によって架橋されているため、物理的に堅固で脆いゲルが形成されやすく、ゲル形成過程は不可逆である。これに対して、架橋点が水素結合やファンデルワールス力などの弱い相互作用 (非共有結合) によって架橋されたものを物理ゲルと呼ぶ。物理ゲルは、光や温度などの外部刺激によって架橋点が解離できるため、ゾルーゲル間の相転移が可逆的である。

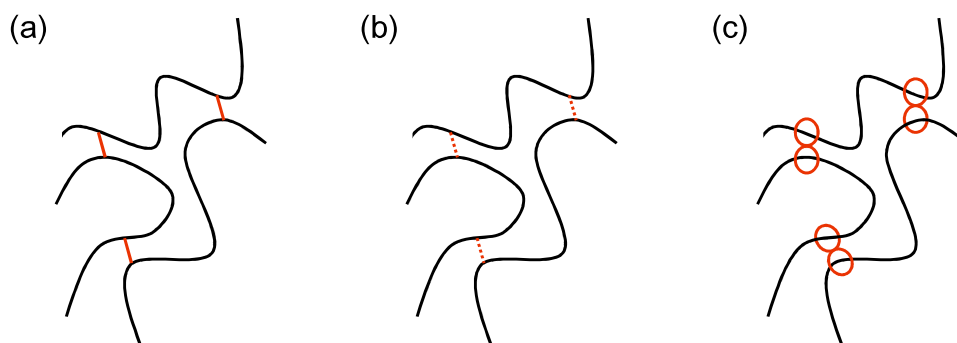


Figure 1-1-2-1. 架橋点の種類とイメージ : (a) 化学ゲル、(b) 物理ゲル、(c) 環動ゲル

また、分子の幾何学的拘束を用いてネットワークが形成されているものを環動ゲル（トポロジカルゲル）と呼ぶ⁹⁾。環動ゲルは、架橋点が滑車のように自由に動くこと（滑車効果）により、ゲル全体の構造および応力の不均一性を分散することが可能であるため、驚異的な膨潤性と伸長性を示す¹⁰⁾。

1-1-3 低分子ゲル

低分子ゲルは、物理ゲルの代表的な系の一つである。一般的に分子量が数百から数千程度の有機化合物を溶媒中で加熱溶解させると均一な溶液となる。これを放冷すると溶解度差により結晶化するか、あるいは溶液のままのいずれかの状態になる。しかし、稀に結晶化することなく、ゲルを形成する場合がある。結晶化は、分子が水素結合やファンデルワールス力などの非共有結合により、三次元秩序をもった完璧な配列を形成することで溶媒から相分離する現象である。それに対してゲル化は、二次元的な配列で繊維状集合体が網目構造を形成し、これらの網目に溶媒分子が取り込まれることで起こる。また、ゲルを形成しても数日から数週間で結晶へと転移する現象もしばしば見られるが、その逆の現象は見られないことから、ゲル化は結晶（最安定状態）に至る前の準安定状態と考えられている¹¹⁾。溶媒中でこのような挙動を示す低分子化合物を「低分子ゲル化剤」と呼ぶ。

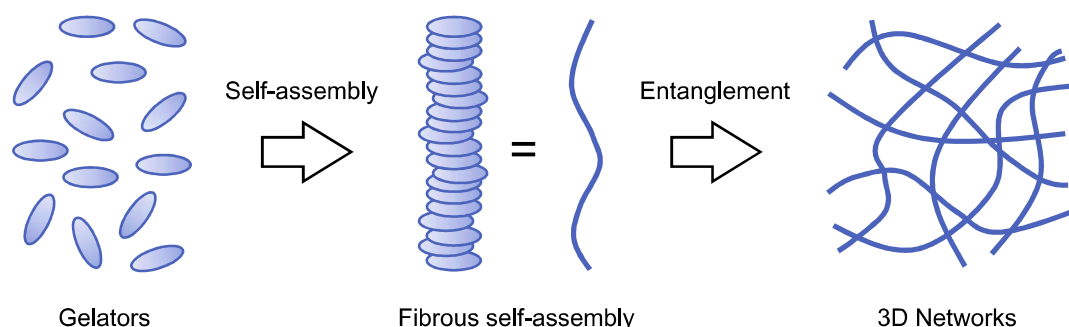


Figure 1-1-3-1. 低分子ゲルの構築機構

低分子化合物によるゲル化現象は古くから、再結晶操作によって精製する際に期せずして形成してしまう「厄介者」として見出されていた¹²⁾。事実、低分子化合物によるゲル化現象が初めて学術雑誌に掲載されたのは 1841 年のことである (A. Von Lipowitz はリチウムウレイトを用いたハイドロゲル形成に関して報告している)¹³⁾。それから 1989 年まで学術雑誌への掲載数は、年間 100 報に満たない状態が続いた。それでも、1990 年代になると、低分子ハイドロゲルは、徐々に研究対象として注目を集めるようになった。

一方、低分子オルガノゲルに関する研究は遅々として進まなかった。事実、1997 年に P. Terech と R. G. Weiss によって発表された総説 *Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels* には 50 種類弱の化合物しか記載されていない¹⁴⁾。その後、多種多様な分子構造が検討されているが、現在でも数百種類の化合物群にゲル化能が

認められている程度である¹⁵⁾。その中には一部、光¹⁶⁾、超音波¹⁷⁾、生理活性物質¹⁸⁾などの外部刺激によりゲルとゾルを制御できるものも報告されている。

代表的な低分子オルガノゲル化剤の分子構造を Figure 1-1-3-2 に示す。これらの低分子オルガノゲル化剤に共通することは、分子間相互作用できる部位と結晶化を抑制する(結晶化しにくい)部位の両方を分子内にもつことである。なかでも、分子内に複数の水素結合性官能基、不斉炭素、長鎖アルキル基をもつ脂肪酸、アミノ酸、糖、コレステロール誘導体がゲル化能を発現しやすいことが報告されている。これらは、水素結合をゲル化駆動力とするため、「プロトン性低分子オルガノゲル化剤」と呼ばれている。それに対して、一部のコレステロール、アントラセン、セミペルフルオロアルキルアルカン誘導体のように水素結合をゲル化駆動力としないものもゲル化能を発現することが報告されている。それらは、「非プロトン性低分子オルガノゲル化剤」と呼ばれている¹⁹⁾。

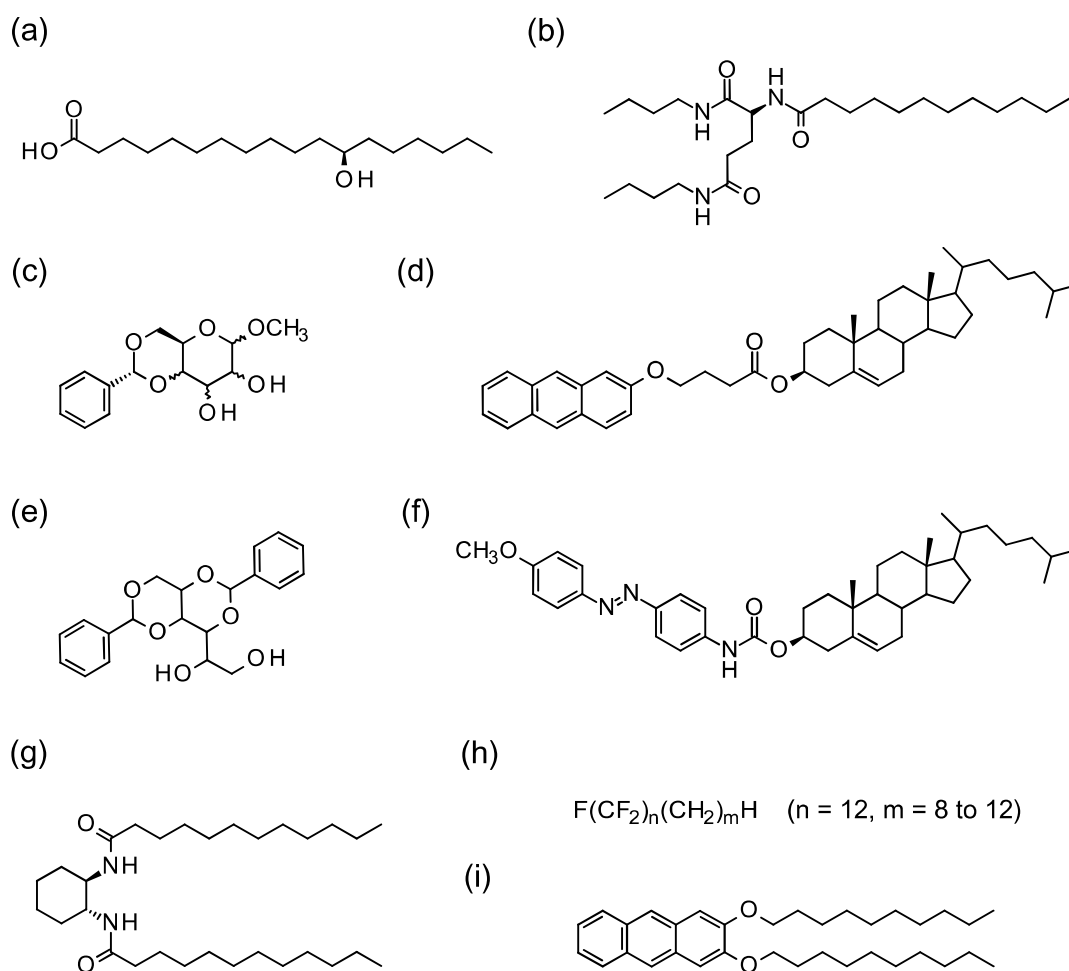


Figure 1-1-3-2. 代表的な低分子オルガノゲル化剤の分子構造

後者はゲル形成を水素結合に依存しないため、前者の適用が難しかった分野での応用が期待できる。ところが後者に関する報告例は極めて少ないことに加えて、これらのゲル形成機構や集合体構造の解明を中心とした研究がなされていない。そのため、現在も開発指針が全く確立されておらず、未開拓の分野となっている。

これらの低分子ゲル化剤に共通する特徴として、反応における触媒のように極少量 (<50 gL⁻¹) の存在で基盤となる溶媒の粘性を劇的に変化させ、その一方でこれまで不可能であった溶媒の基本的な物性を保持できることが知られている²⁰⁾。事実、液晶²¹⁾ や電解液²²⁾ などの機能性溶媒のゲル化に関する研究が幾つか報告されている (イオン液体のゲル化に関する研究は 1-3-5 節で詳しく述べる)。

1-2 含フッ素化合物—自己組織化材料への展開—

フッ素は学術的のみならず、工業的、医学・薬学的にも大変興味深い元素であり、フッ素化合物は、耐薬品性、耐熱性、耐光性、非粘着性、撥水撥油性、低摩擦性、電気絶縁性、放射感応性、低屈折率、低誘電率、特異な生理活性など他をもって替えがたい性質をもつため、高分子材料、エネルギー材料、半導体関連材料、医薬品・農薬などのあらゆる分野で利用されている²³⁾。なかでも、ソフトマテリアル分野に目を向けると高次構造形成にペルフルオロアルキル基の剛直性や疎溶媒性・親フルオラス性が重要な役割を果たしている。本節では、本研究と関連が深いペルフルオロアルキル基をもつ化合物の自己組織化現象について述べていく。

1-2-1 含フッ素化合物の特徴²³⁾

フッ素原子は、いわゆるハロゲン原子のひとつである。フッ素の価電子の軌道 (2p) は水素のそれ (1s) よりも 5 eV (8×10^{-19} J) も低いため、核に電子が強く引きつけられ、電子が揺らぎにくい。つまり、外部磁場によって歪められた電荷分布の通常の状態からの偏差 (分極率) が小さくなる。また、電気陰性度はあらゆる原子の中で最も大きい値 3.98 を示す。さらに、原子半径 (ファンデルワールス半径) は 0.135 nm と水素の 0.120 nm に次いで小さい。そのため、C-F 結合エネルギーが水素や他のハロゲン原子の場合と比較して大きく、分極率が小さいといった特徴がある。C-X 結合の特徴を Table 1-2-1-1 にまとめた。

Table 1-2-1-1. Properties of C-X bond

Properties	C-H	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Bond length / nm	0.1091	0.1317	0.1766	0.194	0.213
Bonding energy / kJ mol ⁻¹	411	484	323	269	212
Polarizability (χ_2) / 10 ⁻²⁴ cm ⁻³	0.66	0.68	2.58	—	—
Dipole moment (μ) / D ^a	0.3	1.51	1.56	1.48	1.29

^aD stands for debye (1 D = 3.33564×10^{-30} C m).

1-2-2 ペルフルオロアルキル基の特徴²³⁾

アルキル基の水素原子がすべてフッ素原子に置換されたものをペルフルオロアルキル基という。対応するアルキル基と比較してフッ素が水素原子より大きい分だけ炭素鎖の周りを覆い尽くす形態となりフッ素原子同士の反発から剛直な構造をとる。そのため、配向や結晶化などの「秩序構造」を形成しやすい特徴をもつ。一方、フッ素原子が大きな電気陰性度をもつため、ペルフルオロアルキル基部分では電子の揺らぎが非常に小さく、それに起因する分子間力 (ファンデルワールス力) が非常に小さくなることが知られている。そのため、ペルフルオロアルキル基間の凝集エネルギーは非常に小さくなる。このような化合物は一般的な有機溶媒や水に対してほとんど溶解性を示さない。これは、非常に弱いファンデルワールス力のみをもつ化合物が、それらと比較して大きな分子間力をもつ有機溶媒や水と相互作用しにくいことに由来する。また、ペルフルオロアルカンなどの液体は、有機溶媒や水と相分離し、フルオラス相を形成する。これは、非常に弱いファンデルワールス力のみをもつ化合物は、それらと比較して大きな分子間力をもつ有機および水相からはじき出され、あたかもペルフルオロアルカンに凝集力があるかのように見える現象 (親フルオラス効果) に由来する。従って、ペルフルオロアルキル基は、剛直性、疎溶媒性、親フルオラス性を示す部位である。



Perfluoroicosane : $F(CF_2)_{20}F$



Twisted

Table 1-2-2-1. Intramolecular cohesive energy

Structure	Cohesive energy / kJ	Structure	Cohesive energy / kJ
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	5.69	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	15.8
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	7.36	$\begin{array}{c} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \end{array}$	35.6

1-2-3 自己組織化

両親媒性分子は、古くから溶媒中でミセルやベクシルなどの自己集合体を形成することが知られている。このような自己組織化現象は、分子内に親水性部位と親油性・疎水性部位の両方をもつことに由来する。これらの一方を親フルオラス性部位であるペルフルオロアルキル基に置換するとバルクあるいは溶媒中で特異な自己集合体を形成することが知られて

いる。バルクでの自己組織化現象に焦点を絞ると、ペルフルオロアルキル基 (あるいはモノ、ジフルオロアルキル基) は液晶材料の高性能化・高機能化に利用されている²⁴⁾。一方、溶媒中での自己組織化現象に焦点を絞ると、1989年に T. Kunitake らはペルフルオロアルキル基をもつ両親媒性分子が水や有機溶媒中で二分子膜を形成することを報告している (Figure 1-2-3-1)²⁵⁾。さらに1994年に J. G. Reiss らは両親媒性分子にペルフルオロアルキル基を導入すると溶媒中で繊維状集合体の形成が促進されることを報告している²⁶⁾。

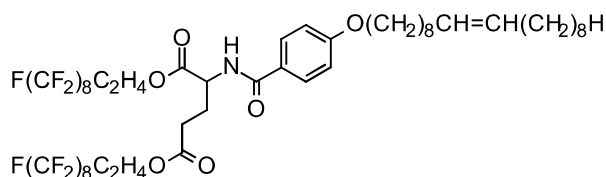


Figure 1-2-3-1. ペルフルオロアルキル基をもつ自己組織化材料の分子構造

ところが、これらの両親媒性分子がゲル化能を発現するという報告はないことから、繊維状集合体形成はゲル化能発現の必要十分条件ではない。つまり、三次元的な網目構造を構築する過程もゲル化能発現の必要条件となることを意味している。従って、溶媒中で繊維状集合体が三次元的な網目構造を構築できれば、ゲル化現象は起こると考えられる。ところが、二分子膜を形成する両親媒性分子とペルフルオロアルキル基をもつ低分子オルガノゲル化剤 (Figure 1-2-3-2) の分子構造には共通点が多いため、三次元的な網目構造を構築する過程を制御することは容易ではないだろう。

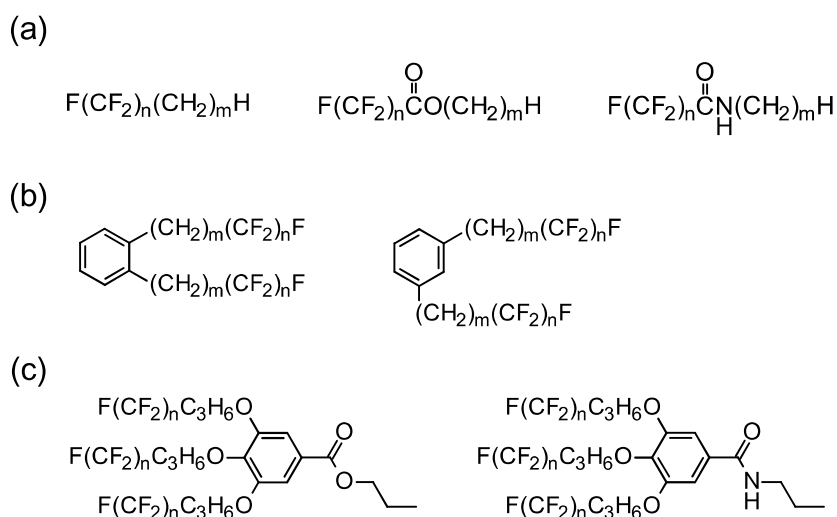


Figure 1-2-3-2. ペルフルオロアルキル基をもつ低分子ゲル化剤の分子構造²⁷⁾

1-3 イオン液体

イオン液体は、幅広い温度領域で液体として存在するカチオンとアニオンのみで構成されている塩で、融点が 100°C 以下で液体状態であるものを示す²⁸⁾。イオン液体は、カチオンとアニオンのみから構成されているため、原子性液体や分子性液体とは全く異なる物性を示す²⁹⁾。その詳細については 1-3-3 節で述べる。イオン液体を構成する典型的なカチオンおよびアニオンの構造と略称を Figure 1-3-1-1 に示す。

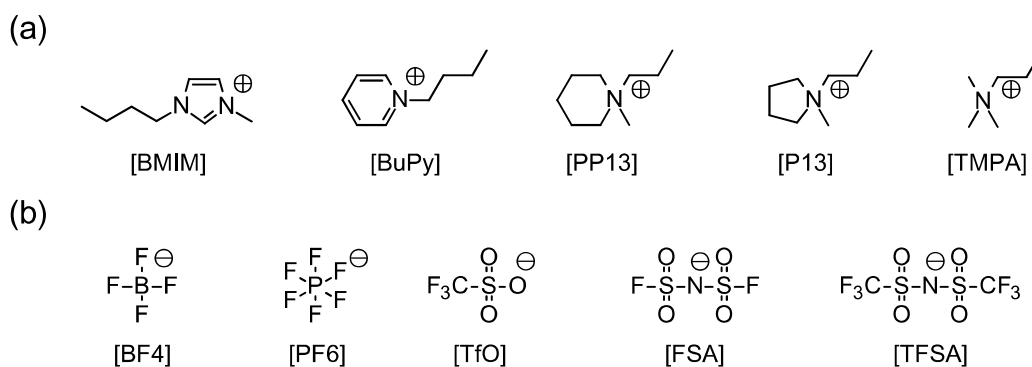


Figure 1-3-1-1. イオン液体を構成する典型的な (a) カチオンおよび (b) アニオンの構造と略称 (*略称は複数あるので注意が必要である)

1-3-1 イオン液体の歴史

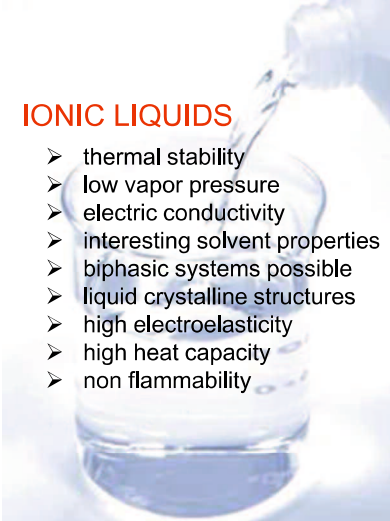
低融点の塩に関する研究の歴史は古く、1914 年に P. Walden によって、初めて融点が室温以下の 12°C である硝酸エチルアンモニウムが報告された³⁰⁾。その後、1951 年に F. H. Hurley と T. P. Wier によって臭化エチルピリジニウムと三塩化アルミニウムの混合物が³¹⁾、1979 年に J. Robinson と R. A. Osteryoung によって、塩化ブチルピリジニウムと三塩化アルミニウムの混合物が³²⁾、1982 年に J. S. Wilkes らによって塩化 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムと三塩化アルミニウムの混合物が室温溶融塩を形成することが見出された³³⁾。これらの溶融塩は、アニオン種として塩化アルミナートイオン (AlCl_4^- や Al_2Cl_7^-) を含むため、アルミニウム電析を始めとする電気化学反応の溶媒として検討されたが、酸素や水分に対して非常に不安定であるため、実用的な研究が進まなかった。その後、1992 年に J. S. Wilkes と M. J. Zaworotko によって、酸素や水分に対して安定な室温溶融塩 (イオン液体) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート³⁴⁾ が報告されたのを契機にイオン液体に関する研究が爆発的に広がった。その後、1997 年に日清紡ホールディングス株式会社によって四級アンモニウム系イオン液体を電解質として使用した電気二重層キャパシタが製品化された³⁵⁾。

1-3-2 イオン液体の融点

塩の融点は、その塩を構成しているイオンの構造に依存する。これはイオン間の相互作用力が格子エネルギーに支配されているためである³⁶⁾。すなわち、イオン半径を大きくし、電荷を非局在化させると、塩の格子エネルギーは低くなる。従って、電荷を特定の原子上に置いたまま、さまざまな置換基を付けて、単にイオンを太らせることは、塩の融点を低下させることにあまり大きく寄与しない。むしろイオン性が薄れてきてしまい、分子としての挙動を示すようになる。それよりも、共役した π 電子軌道などを利用して特定の原子上の電荷密度を低下させ、しかもイオン同士があまり近づけないように立体障害を考慮して塩を設計すると効果的に融点が低下する³⁷⁾。しかし、電荷が非局在化した大きなイオンを使えば、必ず塩の融点を下げることができるわけでない。現在では、イオンの組み合わせと塩の融点に関して多くのデータが蓄積されており、液体の塩を得るために必要な要件が整理されつつある。

1-3-3 イオン液体の物性

一般的にイオン液体は、内部の強力なクーロン相互作用により、蒸気圧が極めて低く（分解が起こらない限り）、不燃性であり、熱的、物理的、電気化学的にも安定性が高い。これらの極めて興味深い特徴に加え、溶媒としての特性にも魅力があり、水や有機溶媒との混ざることなく相分離する性質をもつ。このような特異な物性は、そのとき選択するイオン種そのものの性質とその間（同種イオン間も含む）のクーロン力や広義のファンデルワールス力といった相互作用によって決まる。



IONIC LIQUIDS

- thermal stability
- low vapor pressure
- electric conductivity
- interesting solvent properties
- biphasic systems possible
- liquid crystalline structures
- high electroelasticity
- high heat capacity
- non flammability

ELECTROLYTES

- ❑ fuel cell
- ❑ sensors
- ❑ batteries
- ❑ capacitors
- ❑ metal finishing
- ❑ coating

SOLVENTS

- ❑ bio-catalysis
- ❑ organic reactions & catalysis
- ❑ nano-particle-synthesis
- ❑ polymerization

SEPARATION

- ❑ gas separations
- ❑ extractive distillation
- ❑ extraction
- ❑ membranes

ANALYTICS

- ❑ MALDI-TOF-matrices
- ❑ GC-head-space-solvents
- ❑ mobile and stationary phases
- ❑ protein crystallization

LIQUID CRYSTALS

- ❑ displays

LUBRICANTS & ADDITIVES

- ❑ lubricants
- ❑ fuel additives

HEAT STRAGE

- ❑ thermal fluids

ELECTROELASTIC MATERIALS

- ❑ artificial muscles
- ❑ robotics

Figure 1-3-3-1. イオン液体の特異な物性とアプリケーション³⁸⁾

加えて、カチオンとアニオンの構造や組合せにより自由に分子を設計することができ、目的により様々な物性を付与できることも、イオン液体の特徴の一つである。しかし、イオン液体の各物性と構造との相関は解明されていない部分も多く、応用研究・用途開発を加速するためにも、更なる基礎研究の充実が望まれている。イオン液体は、この 20 年ほどの間にさまざまな分野で活発に研究され、すでに実用化されている技術および今後応用が期待される分野は多岐にわたる。それらの一部を Figure 1-3-3-1 にまとめた。

1-3-4 イオン液体のガス溶解特性

イオン液体ーガス系の相挙動

1999 年に J. F. Brennecke らは、イオン液体に二酸化炭素 (CO₂) を加圧していくと、モル分率で約 0.8 を超えるくらいまで、すなわち、イオン液体 1 分子に対して CO₂ が 4~5 分子程度溶解することを報告している³⁹⁾。この圧力変化は、温度に依存するが、およそ 10 MPa 以下でほぼ飽和溶液に達する。さらに加圧していくと、液化炭酸あるいは超臨界状態になる。そのような高圧条件では、多くの分子性液体は CO₂ と均一相を形成し、CO₂ 中に吸収液が溶出するのに対して、イオン液体は CO₂ と均一相を形成しないことを報告している。また、フルオロホルムのように極性が高いガスの場合には均一相が形成されるが⁴⁰⁾、基本的に非極性の CO₂ の場合には、気相にイオン液体そのものが溶出しないことも報告している。

その後、J. F. Brennecke らによる精力的な研究によって、(1) イオン液体の CO₂ 溶解度はカチオンの構造によって大きく変化しないが、イミダゾリウム系カチオンをもつイオン液体が比較的高い CO₂ 溶解度を示す、(2) イオン液体の CO₂ 溶解度はアニオンの構造に大きく影響を受け、含フッ素系のアニオンをもつイオン液体が高い CO₂ 溶解度を示すことが報告されている⁴¹⁾。一方で、2006 年に M. F. C. Gomes らは、典型的なイオン液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートを用い、種々のガスの溶解度を報告している⁴²⁾。多くのガスが低圧でヘンリー則に従い、圧力増加に伴い溶解するが、その分母に当たるヘンリー定数はガスの種類により大きく異なり、CO₂、SO_x、NO_x などの酸性ガスのヘンリー定数は、N₂ や H₂ などのガスと比較して 20 倍以上大きいことを報告している⁴³⁾。そのため、イオン液体は、次世代の CO₂ 分離材料としての応用が期待されている。現在では、イオンの組み合わせとガス溶解度に関して多くのデータが蓄積されつつあることに加えて、計算科学の発展 (COSMO-RS 理論の確立) によって使用用途に適したイオン液体の分子設計が行われている⁴⁴⁾。

イオン液体ーガスの溶解構造

イオン液体における酸性ガスの吸着機構は、X 線回折実験からアニオン種のルイス塩基性が高い部位に酸性ガスが優先的に溶媒和されることが駆動力であるとされている⁴⁵⁾。これは、イオン液体のガス吸着能はアニオン種の構造の違いには非常に敏感であるが、カチオン種の構造の違いにはほとんど影響を受けないことに一致している。現在では、計算科学を

用いたシミュレーションにより、イオン液体中へのガスの溶解機構が解明されつつある。

イオン液体ーガスの体積変化と輸送現象

一般に CO₂ が分子性液体に多量に溶け込むと、液体の体積が大きく膨張し、急激な粘度の低下が起こることが知られている。このように CO₂ が溶け込み、体積が増加した状態をガス膨潤液体と呼ぶ。CO₂ 収着に伴うイオン液体の体積変化は、イオン液体 1 分子に対して CO₂ が 4~5 分子溶け込んだ状態でも、わずか 20~30% しか増加しない⁴¹⁾。この要因は、カチオンとアニオンから構成されるイオン液体では、クーロンのようなイオン間相互作用が主要で、CO₂ がある程度溶解しても長距離の分子間力が働いて、体積膨張が抑えられるためと考えられる。一方、CO₂ 収着に伴いイオンが動きやすくなることが電気伝導度測定から明らかにされている⁴⁶⁾。つまり、イオン液体は CO₂ 収着に伴いガスの収脱着速度 (輸送現象) が低下しない。この要因は、CO₂ がある程度溶解することでクーロンのようなイオン間相互作用が弱まるためと考えられる。

イオン液体のガス溶解メカニズム

イオン液体と CO₂ の親和性を高めるという観点から言えば、CO₂ とアニオンのフッ素原子とのルイス酸ー塩基的な相互作用が重要となる。例えば、典型的なイミダゾリウム系イオン液体の中で CO₂ を比較的良好に溶かすアニオン 3 種 (BF₄、PF₆、TFSA) に着目すると、フッ素原子のルイス塩基性が高いものほど、CO₂ との相互作用が強く好ましい。実際、気相における CO₂ とアニオンの結合エネルギーの計算結果は、BF₄ や PF₆ の方が TFSA より大きく、強く相互作用する傾向を示している⁴⁷⁾。確かに、CO₂ 収着におけるエンタルピーはその傾向とほぼ一致しているが、TFSA が最も小さいヘンリー定数 (CO₂ 収着量) を示している (Table 1-3-4-1) ので、イオン液体における CO₂ 収着はエンタルピーよりもエントロピーの寄与が大きい。すなわち、CO₂ 収着ではアニオンとの相互作用だけでなく、イオン液体中にガスを収着させる空間を作り出すという過程が重要であることが分かっている⁴⁸⁾。言い換えれば、イオンの構造がバルキーで電荷が非局在化しているような場合には、イオン間の相互作用を抑えられ、ガスを収着できる空間も多く (モル体積 (V_m) も大きく)、比較的高いガス収着量が得られる。

Table 1-3-4-1. Thermodynamic parameters of CO₂ solubility^a

Ionic liquids	$V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$H_{\text{CO}_2} / \text{MPa}$	$\Delta h / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta s / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Porosity / %
[BMIM][BF ₄]	188	5.90	-13.9	-45.6	35.9
[BMIM][PF ₆]	207	5.34	-14.3	-47.8	36.3
[BMIM][TFSA]	293	3.30	-12.5	-41.3	39.2

^a V_m , H_{CO_2} , Δh , and Δs are molar volume, Henry's constant of CO₂, enthalpy change for CO₂ solubility, and entropy change for CO₂ solubility at 25°C, respectively.

イミダゾリウム系のカチオンおよび含フッ素系のアニオンをもつイオン液体の融点、粘度、モル体積 (V_m)、 CO_2 ヘンリー定数 (H_{CO_2})、 CO_2/N_2 選択性 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$) を Table 1-3-4-2 にまとめた^{41-43,49}。確かにイオン液体のモル体積が大きくなるに伴って、 CO_2 溶解度が大きくなっている。一方、 CO_2 溶解度が大きくなるに伴って CO_2/N_2 選択性は小さくなっている。つまり、イオン液体の CO_2 溶解度と CO_2/N_2 選択性はトレードオフの関係にある。

Table 1-3-4-2. H_{CO_2} and $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ for imidazolium based ionic liquids^a

Ionic liquids	mp / °C	η / cP	V_m / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	H_{CO_2} / MPa	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
[BMIM][BF4]	-71	75	188	5.90	—
[BMIM][PF6]	10	182	207	5.34	26
[BMIM][TFSA]	-3	40	293	3.30	31
[EMIM][TFSA]	-33	32	259	3.56	36
[BMIM][TFSA]	-3	40	293	3.30	31
[HMIM][TFSA]	-9	56	327	3.16	29
[OMIM][TFSA]	-78	91	361	3.0	27
[C ₆ H ₄ F ₉ MIM][TFSA]	< 25	—	346	2.84	20
[C ₈ H ₄ F ₁₃ MIM][TFSA]	< 25	—	401	2.73	16
Methanol	-98	0.61 ^b	40.5	15.4	23
AN	-45	0.32	52.2	6.04	64
PC	-49	2.8 ^b	85.9	6.69	57

^amp, η , V_m , H_{CO_2} , and $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ are melting point, viscosity, molar volume, Henry's constant of CO_2 , and CO_2/N_2 selectivity at 25°C, respectively. ^b20°C.

新奇なイオン液体の開発

S. Dai らは、含シアノ系のアニオンをもつイオン液体が比較的高い CO_2 ヘンリー定数 (H_{CO_2}) と CO_2/N_2 選択性 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$) の両立が可能であることを報告している⁵⁰。この要因は明らかではないが、計算科学を用いたシミュレーションから、 CO_2 吸着に伴い空隙率 (モル体積) が変化するためと考えられている⁵¹。加えて、これらのイオン液体は、フッ素系のアニオンをもつイオン液体と比較して低粘度であるため、吸脱着速度の向上が期待できる。

Table 1-3-4-3. H_{CO_2} and $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ for cyanated anion based ionic liquids^a

Ionic liquids	mp / °C	η / cP	V_m / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	H_{CO_2} / MPa	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
[BMIM][N(CN) ₂]	< -50	33	192	—	51
[BMIM][C(CN) ₃]	< 25	26	221	—	45
[BMIM][B(CN) ₄]	< 25	29	245	3.23	40
[EMIM][B(CN) ₄]	13	16	219	3.89	53
[P14][B(CN) ₄]	22	45	263	3.04	38
[PP14][B(CN) ₄]	< 25	81	249	3.02	37

^amp, η , V_m , H_{CO_2} , and $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ are melting point, viscosity, molar volume, Henry's constant of CO_2 , and CO_2/N_2 selectivity at 25°C, respectively.

一般的なイオン液体は CO₂ を物理吸着するため、混合ガス中において CO₂ 分圧が低いと溶解度が小さくなる。そこで、J. F. Brennecke らは、アミノ酸系のアニオンを有するイオン液体トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムプロリナートが 0.1 MPa において約 1 : 1 の化学量論比で CO₂ と物理・化学吸着することを報告している⁵²⁾。ところが、CO₂ 吸着に伴い粘度が急激に上昇し⁵³⁾、ゲル状になることで吸脱着速度の著しく低下すること、さらに、化学吸着を含むため、CO₂ の吸着に伴うエンタルピー変化が $\Delta h = -80 \text{ kJ mol}^{-1}$ と非常に大きく、脱着に莫大なエネルギーを必要とすることが問題とされている。近年、このようなアミノ酸系のアニオンをもつイオン液体を 100°C 以上の高温条件で使用する試みがなされている。これらに関しては 1-5-3 節で詳しく述べる。

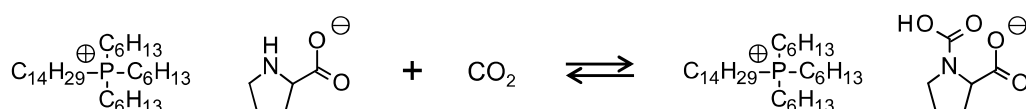


Figure 1-3-4-1. アミノ酸系のアニオンを有するイオン液体の CO₂ 吸着機構

1-3-5 イオン液体のゲル化

イオン液体は、高い化学的安定性、極めて低い蒸気圧、高いイオン伝導度などの特異な物性を示すため、電気化学をはじめとする幅広い分野での応用が期待されている。ところが、イオン液体の特異な性質を損なうことなくゲル化する技術はほとんど知られていない。ここでは、作製したイオノゲルのイオン伝導度 (ゲルネットワーク中でのイオンの動きやすさ) に焦点を絞り、高分子、低分子、無機化合物を用いたゲル化技術について述べる。

高分子材料を用いたイオン液体のゲル化に関する研究は盛んに行われているが、多くの場合、作製したイオノゲルのイオン伝導度は、イオン液体のみの場合と比較して 100 分の 1 程度の非常に小さな値となる⁵⁴⁾。なかには、高いイオン伝導度を保持できる高分子材料が報告されているが、適用できるイオン液体の種類が限られている場合が多い。それでも、2012 年に M. Yoshida らは、高分子の主鎖にイオン液体骨格を有する電解質型高分子が多種多様な 6 種類のイオン液体を 20 g L⁻¹ 程度の添加でゲル化できることを報告している⁵⁵⁾。このような電解質型ゲルは、イオン液体のみの場合と同程度のイオン伝導度を示すことに加えて、チキソトロピー性による自己修復能があることを報告している。2012 年に M. Shibayama らは、イオン液体中で均質網目構造をもつ高強度・柔軟性 Tetra-PEG イオノゲルが、イオン液体のみの場合と同程度のイオン伝導度を示すことを報告している⁵⁶⁾。

一方、低分子ゲル化剤を用いたイオン液体のゲル化に関する研究も行われているが、有機溶媒に対して高性能であった既知の低分子ゲル化剤を用いても多くの場合、イオン液体に対して溶解や結晶化が起き、ゲル化しにくいことが報告されている⁵⁷⁾。それでも、2001 年に S. Shinkai らは、コレステロール誘導体が 3 種類のイオン液体を 1 wt% 程度の添加でゲル化できることを報告している (Figure 1-3-5-1 (a))⁵⁸⁾。続いて、2005 年に K. Hanabusa ら

は、アスパルテーム由来の環状アミノ酸誘導体が多種多様な 24 種類のイオン液体を 30 g L⁻¹ 程度の添加でゲル化できることを報告している (Figure 1-3-5-1 (b))⁵⁷⁾。さらに、2012 年に T. Maruyama らは、L-バニリン誘導体が多種多様な 6 種類のイオン液体を 1 wt% 程度の添加でゲル化できることを報告している (Figure 1-3-5-1 (c))⁵⁹⁾。これらの分子構造に共通点はないが、有機溶媒のゲル化に適した既知の低分子ゲル化剤の誘導体であるため、基本骨格 (ゲル化能発現に重要な部位) は使いまわせる。ところが、置換基の選択に関しては指針が明確にされていないため、スクリーニング試験が必要である。また、報告されているイオン液体のゲル化に適した低分子ゲル化剤は、プロトン性のものに限られており、非プロトン性のものは報告されていない。

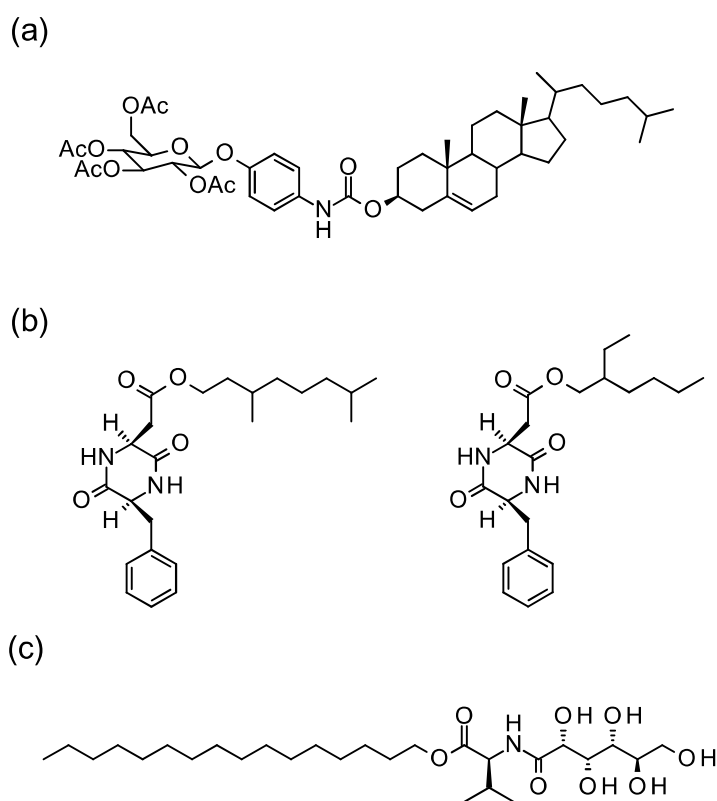


図 1-3-5-1 イオン液体のゲル化に適した低分子ゲル化剤の分子構造

その他、2008 年に M. Watanabe らは、シリカナノ粒子を分散させて構築したイオノゲルがイオン液体のみの場合と同程度のイオン伝導度を示すことを報告している⁶⁰⁾。

最後に、イオン液体の特異な性質、ここではイオン伝導度を損なうことなくゲル化する技術に関して述べてきたが、使用用途によって重視する物性は異なる。そのため、ここで紹介したゲル化技術がその他と比較して必ずしも優れているわけではない。

1-4 ガス分離技術—イオン液体を中心として—

気体分離技術は、化学製品の基礎原料や新エネルギーの開発のために重要な役割を果たしている。また、化学工業では省エネルギー・設備のコンパクト化を達成するための有用な技術として高性能化が求められ、地球環境問題となる排気ガスの処理技術としても注目されている⁶¹⁾。本節では、イオン液体を用いた CO₂ 分離技術に焦点を絞り述べていく。

1-4-1 イオン液体と従来のガス分離溶剤

イオン液体と従来の CO₂ 分離溶剤の性能を Table 1-4-1-1 にまとめた (分離機構が異なる溶剤を比較し、優越を議論するのは少々乱暴である)⁶²⁾。

イオン液体を CO₂ 分離溶剤として使用した場合、化学的に安定ないものを選択すれば、気体に同伴されて蒸発することがないため、分離溶剤の損失を防ぐことができ、原理的にガスの収脱着のサイクルを半永久的に続けることができる⁴⁸⁾。さらに難燃性であるため、高温での使用や処理を安全に行うことができる。また、従来の分離溶剤では、水蒸気の存在が性能を著しく低下させるため、予め脱水操作を行う必要があった。ところが、イオン液体は疎水性の強いものを選択すれば、水の溶解度が 0.1% 以下に抑えられるため、脱水操作を行う必要がない⁴⁸⁾。一方で、一般的なイオン液体は CO₂ を物理収着するため、混合ガス中において CO₂ 分圧が低いとイオン液体への溶解度が小さくなることが問題である。

Table 1-4-1-1. CO₂ separation properties of ionic liquids^a

Properties	Econamine FG SM	Selexol TM	Ionic Liquids
Chemical	MEA ^c	DMPEG	Salts
Type Sorption	Chemical	Physical	Physical
η / cP	18.98	5.8	20 ~ 1000
ρ / g cm ⁻³	1.007	1.030	0.8 ~ 1.5
P_{vap} / mmHg	0.36	0.00073	0.000001
mp / °C	10.5	-28	-140 ~ 180
bp / °C	171	275	> 250
$T_{\text{max operating}}$ / °C	150	175	depend on stability
$P_{\text{operating}}$	Low	High	High
ΔH_{abs} / kJ mol ⁻¹	-85	-14.3	-20 ~ -10
Solubility / m ³ m ⁻³	50 ~ 85 ^d	3.63	> 2.51
$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ ^b	High	50	20 ~ 100
ΔH_{vap} / kJ mol ⁻¹	49.8	76.16 ^e	> 120
H ₂ O miscibility	Yes	Yes	Variable ^f

^a η , ρ , P_{vap} , mp, bp, $T_{\text{max operating}}$, $P_{\text{operating}}$, ΔH_{abs} , $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$, and ΔH_{vap} stand for viscosity, density, vapor pressure, melting point, boiling point, max operating temperature, operating pressure, enthalpy of CO₂ absorption, CO₂/N₂ selectivity, and enthalpy of vaporization at 25°C and 1 bar, respectively.

^bIdeal selectivity, ^cProperties of pure MEA, ^dSolubility, selectivity in a 30 wt% aqueous MEA solution, ^eProperty of tetra-ethylene glycol dimethyl ether,

^fRanging from completely miscible to immiscible.

それに対して、モノエタノールアミン (MEA) 水溶液は、低 CO_2 分圧においても CO_2 の溶解度は大きく、 CO_2 分圧を増大させても溶解度はそれほど変化しない。また、MEA 水溶液のような CO_2 と化学反応を起こし強く結合する媒体を用いた分離法 (アミン法) では、その高い反応性のため、燃焼排ガスなどの低分圧 CO_2 にも適用できる一方、化学的に強く結合した媒体から CO_2 を再生するために莫大なエネルギーを必要とする。さらに、気化による溶剤損失ならびに H_2S や SO_x などの CO_2 よりも酸性度が大きいガスを吸収すると MEA 水溶液の CO_2 吸収能が失活することが問題である。

セレクトソール™ と呼ばれる高分子由来の物理吸収液は、イオン液体を用いた場合と同様に CO_2 の再生に必要な消費エネルギーは小さいが、高い CO_2 分圧を必要とすることに加えて、予め脱水操作を行う必要がある。

最後に、必ずしもイオン液体が最適な CO_2 分離溶剤となるわけではなく、排出源の CO_2 分圧および分離すべきガスの組成によってどの分離溶剤が最適であるかは異なる。

1-4-2 イオン液体を用いたガス分離技術

現在、イオン液体を CO_2 分離溶剤として応用するのではなく、多孔質材料に担持・充填させたイオン液体支持膜 (SILM) として応用することが提案されており、それらに関する研究は数多く報告されている⁶³⁾。この方法では、膜前後での CO_2 分圧差 (濃度差) が分離の駆動力となる⁶⁴⁾。分圧の高い CO_2 を膜で分離できれば、吸収分離や吸着分離と比較して、媒体の移動や再生に対するエネルギーが不要になるため、省エネルギープロセスとなる。

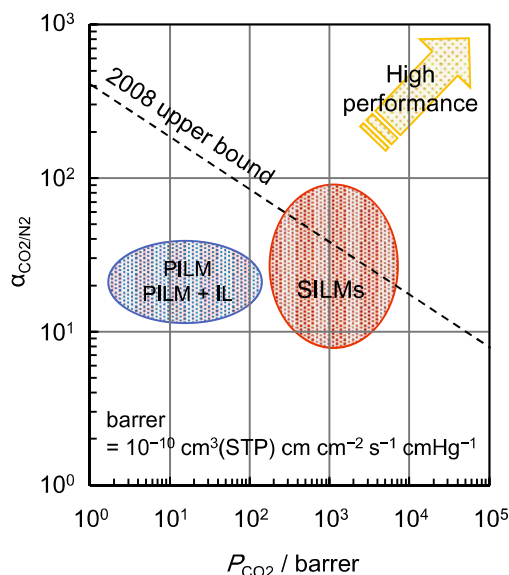


Figure 1-4-2-1. CO_2/N_2 混合ガス中における SILM の CO_2 透過性 (P_{CO_2}) と CO_2/N_2 選択性 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$) の関係

ポリエーテルスルホンなどの高分子膜にイオン液体を担持させた SILM のガス分離能は溶解拡散を分離機構とする高分子膜とよく比較される。一般に、溶解拡散を分離機構とする高分子膜では、ガス透過性と選択性の上限限界値 (Robeson Upper Bound) が存在し、それをなかなか越えられないことが知られている⁶⁵⁾。それに対して、SILM は担持させるイオン液体の種類によって性能は多少異なるものの上限限界線を超えることが容易に可能である。ところが、SILM は担持させたイオン液体の漏液を回避できない、膜厚の低減が困難であるなどの課題がある。そのため、高分子材料を用いて SILM をゲル化したイオン液体ゲル支持膜 (SILGM) が提案されているが、ゲルネットワーク中でのガスの動きやすさ (ガス透過性) が大きく低下することが知られている。また、側鎖にイオン液体骨格をもつ高分子で作製したポリイオン液体分離膜 (PILM)⁶⁶⁾ や PILM にさらにイオン液体を担持させた分離膜 (PILM + IL)⁶⁷⁾ なども検討されているが、PILM の分子構造や担持されるイオン液体の種類にもよるが、SILM と比較して CO₂ 透過性が大きく低下することが報告されている。

それに対して、2009 年以降、Bret A. Voss らは、低分子ゲル化剤を用いて作製した SILGM がイオン液体のみの場合と同程度の CO₂ 透過性を示すことを報告している⁶⁸⁾。今後、これらの実用化を考えると高圧・高温条件でも使用できる強度・柔軟性と耐熱性、CO₂ 溶解に伴う周囲の pH 変化に強いなどが必要条件となるだろう。

1-4-3 イオン液体を用いた促進輸送膜

2012 年に H. Matsuyama らはこのようなアミノ酸系のアニオンをもつイオン液体を用いて作製した促進輸送型 SILM を 100°C の高温条件で使用すると CO₂ 透過性が 5000 barrer、CO₂/N₂ 選択性が 150 と驚異的な CO₂ 分離能を示すことを報告している⁶⁹⁾。

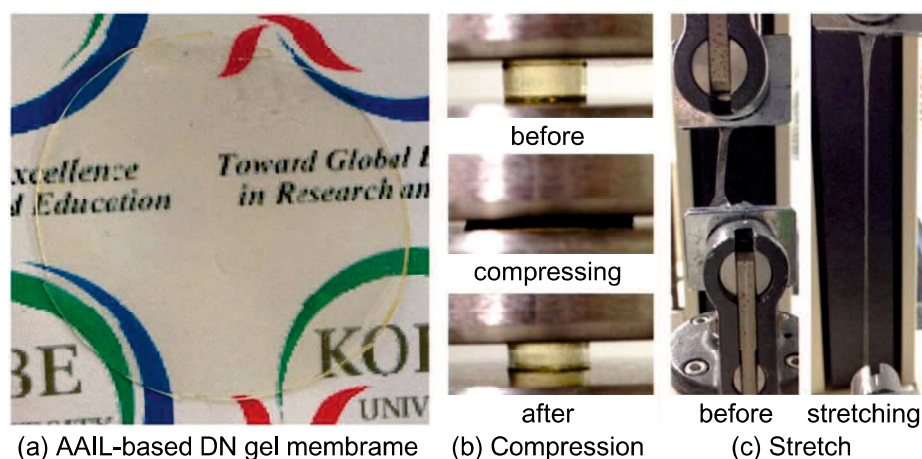


Figure 1-4-3-1. ダブルネットワークゲルを用いて作製した高強度・柔軟性 SILGM (H. Matsuyama, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 13658 より抜粋)^{70a)}

2014年にはダブルネットワークゲルを用いて、イオン液体のみの場合と同程度のガス透過性を示す高強度・柔軟性 SILGM の作製にも成功している⁷⁰⁾。彼らは、ダブルネットワークゲルを用いてイオン液体をゲル化するとガス透過性が大きく低下するという課題を、SILGM の薄膜化 (約 60 μm) により克服している。

1-5 研究目的と論文構成

1-5-1 研究目的

イオン液体は、高い化学的安定性、極めて低い蒸気圧、高いイオン伝導度などの特異な性質をもつため、電気化学をはじめとする幅広い分野での応用が期待されている。ところが、イオン液体の特異な性質を損なうことなくゲル化する技術はほとんど知られていない。

一方、低分子ゲル化剤を用いると溶媒の基本的な物性を保持した状態でゲル化できる。それらは、ゲル化駆動力が水素結合であるか否かによってプロトン性と非プロトン性に分類できる。後者はゲル形成を水素結合に依存しないため、前者の適用が難しかった分野での応用が期待できる。ところが後者を用いたイオン液体のゲル化に関する報告はない。

本研究では、以前、H. Okamoto らが液晶材料の開発過程で偶然発見した非プロトン性低分子ゲル化剤 4-[(2-ペルフルオロアルキル)エチルスルファニル]-1-アルコキシベンゼン⁷¹⁾を基本骨格とし、イオン液体のゲル化に適した新規な非プロトン性低分子ゲル化剤の開発および高性能化、作製したイオノゲルの物性解析、応用用途の提案を含む基礎研究を進展させることを目的とした。

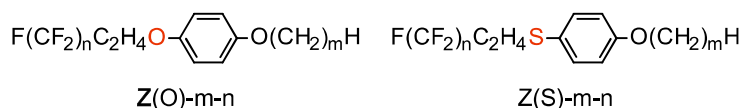


Figure 1-5-1-1. 本研究の発端となった非プロトン性低分子ゲル化剤

1-5-2 論文構成

本論文は、第 1 章 序論、第 2 章 オルガノゲルの形成、第 3 章 イオノゲルの形成、第 4 章 イオノゲルの微視的な物性解析、第 5 章 二酸化炭素分離材料への応用、第 6 章 総括、第 7 章 実験から構成されている。

第 1 章 序論 —研究目的と背景—

本研究と関連が深い低分子ゲル化剤、含フッ素化合物による自己組織化現象、イオン液体の物性やゲル化技術、イオン液体を用いたガス分離技術についての基礎に加え、最新の研究動向を紹介し、本論文の目的と意義を明確にした。

第 2 章 オルガノゲルの形成

第 1 章で述べた基本骨格をもとに新規なジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤の開発を試みた。これらの分子構造を Figure 1-5-1-2 に示す。新規にペルフルオロアルキル基の炭素数 (n)、アルキレン基の炭素数 (m)、硫黄原子の酸化度 (X, Y)、フェニレン基の数が異なるジェミニ型化合物 **1-11- m - n** の合成を行い、有機溶媒中におけるゲル化能 (適用できる有機溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゾルゲル転移温度) のスクリーニング試験を系統的に行い、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。

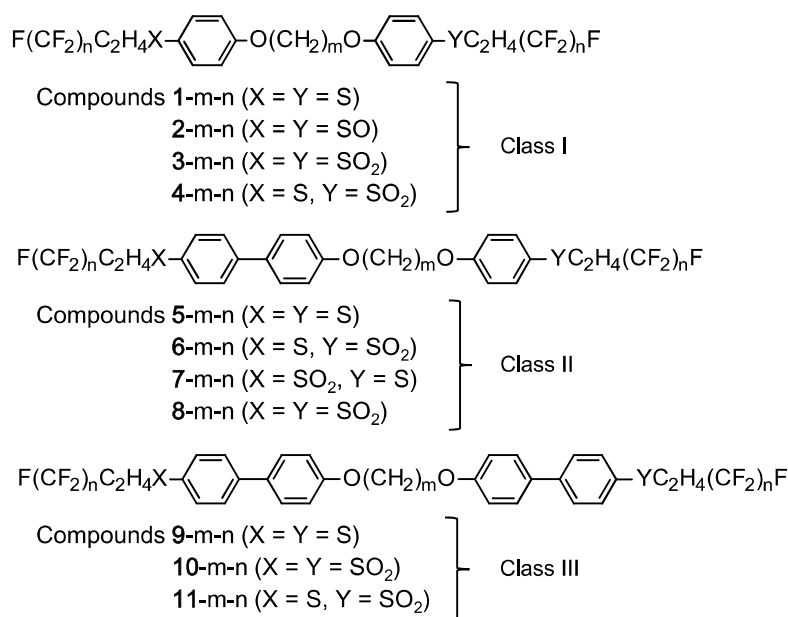


Figure 1-5-2-1. 新規に提案したジェミニ型化合物の分子構造

第 3 章 イオノゲルの形成

第 2 章で合成したジェミニ型化合物 **1-11- m - n** を用い、イオン液体中におけるゲル化能のスクリーニング試験を行い、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。

第 4 章 イオノゲルの微視的な物性解析

新規に開発したジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤を用いて作製したイオノゲル中での各イオン種の微視的な物性を電気化学および分光学的手法により解析した。ゲルネットワーク中での各イオン種の微視的な物性を理解することは、系全体の物性を理解するための知見が得られることが推測される。

第 5 章 二酸化炭素分離材料への応用

新規に開発したジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤を用いて作製したイオノゲルの CO_2 分離材料へ応用を試みた。イオン液体は、圧力変化によって CO_2 などの酸性ガスを選

択的に物理吸着する特長が報告されており、次世代の CO₂ 分離材料としての応用が期待されている。現在、イオン液体を多孔質の支持膜に充填して利用する方法が提案されているが、圧力変化によって支持膜からイオン液体が漏れ出すことが問題となっている。ところが、イオン液体の気体輸送挙動を維持した状態でゲル化する技術はほとんど知られていない。

本章では、イオノゲルの CO₂ 吸着量、CO₂ 吸着量が平衡に達するまでの時間 (拡散係数)、CO₂/N₂ 選択性などの CO₂ 分離材料への応用を考える上で必要不可欠なイオノゲルの CO₂ 吸着挙動に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。

第 6 章 総括

第 2 章から第 5 章までの結果をまとめ、本研究の総括とした。

第 7 章 実験 – ジェミニ型化合物の合成 –

新規なジェミニ型化合物 **1-11-*m-n*** ならびに中間体の詳細な合成・精製方法やスペクトルデータをまとめた。

第 2 章

オルガノゲルの形成

本章では、以前、H. Okamoto らが発見した非プロトン性低分子ゲル化剤 4-[(2-ペルフルオロアルキル)エチルスルファニル]-1-アルコキシベンゼンを基本骨格とした新規なジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤の開発を試みた。具体的には、新規なジェミニ型化合物の合成を行い、有機溶媒中におけるゲル化能 (適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性、ゾルーゲル転移温度) のスクリーニング試験から、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。

2-1 ジェミニ型化合物の合成

本節では、ペルフルオロアルキル基の炭素数 (n)、アルキレン基の炭素数 (m)、硫黄原子の酸化度 (X, Y)、フェニレン基の数が異なる新規なジェミニ型化合物 **1-11- m - n** の合成を行った。それらの分子構造を Figure 2-1-1-1 に示す。

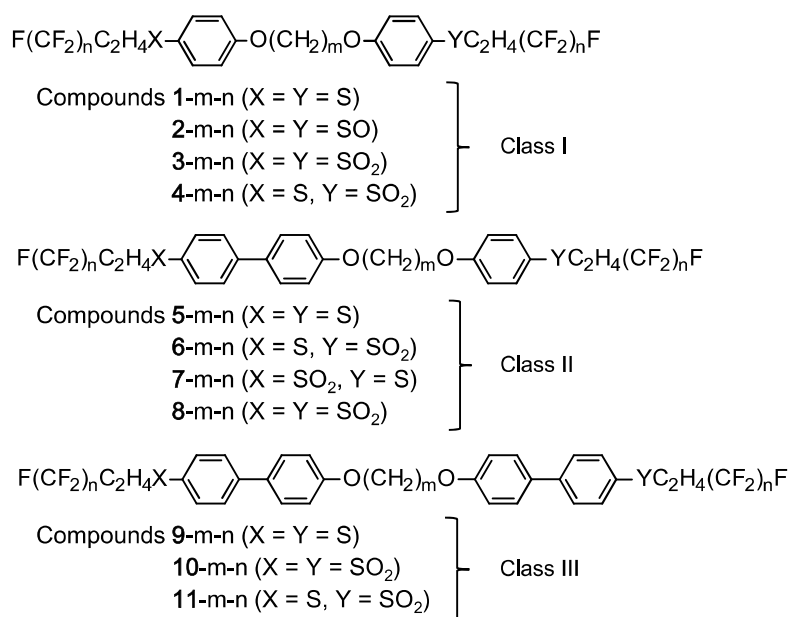


Figure 2-1-1-1. ジェミニ型化合物の分子構造

ジェミニ型化合物 **1-11- m - n** ならびに中間体の同定は、NMR、IR、MS スペクトル解析により行った。また、合成した化合物の純度は、HPLC を用いて測定した。これらの詳細な合成・精製方法やスペクトルデータは、第 7 章にまとめた。

2-2 有機溶媒中におけるゲル化能

2-2-1 実験機器および測定方法

実験機器

マイクロチューブ (株式会社マルエム No. 4)、電子天秤 (株式会社島津製作所 LIBROR AX-120B)、リボンヒーター (アズワン株式会社 JK-6) を用いた。

ゲル化能の測定 (最低ゲル化濃度)

マイクロチューブ内に合成した化合物を 5 mg 秤量し、そこへ適当量の溶媒を添加した。それらを加熱溶解させた後、20°C になるまで放冷してゲル化の有無を目視で確認した。そのとき、マイクロチューブを反転させても液が垂れずに固まっているものをゲルと判断した。ゲルを形成したものはさらに溶媒を添加し、化合物の濃度を低下させていき、同様の操作を繰り返すことによって最低ゲル化濃度 (MGC) を測定した。ここで最低ゲル化濃度とは、20°C においてゲル状態を維持できる最小添加量であるため、数値が小さいほどゲル化剤としての性能が優れていることを意味する。

ゲルの安定性評価

ゲル化剤濃度が 3 wt% のゲルを作製した後、20°C の部屋に静置し、ゲル状態を維持できる時間を観察することで、ゲルの安定性を評価した。

2-2-2 有機溶媒中におけるゲル化能

ジェミニ型化合物群 I のゲル化能

ジェミニ型化合物 **1-*m-n***、**2-*m-n***、**3-*m-n***、**4-*m-n*** の有機溶媒中におけるゲル化能の測定結果を Table 2-2-2-1、Table 2-2-2-2、Table 2-2-2-3 に示す。

Table 2-2-2-1 から、ペルフルオロアルキル基の炭素数 (*n*) が 10 および 8 の化合物 **1-12-*n*** は、一部の非プロトン性極性溶媒を 1 wt% 以下の添加でゲル化できたものの、多くの有機溶媒に対して不溶あるいは沈殿を生じた。それに対して、ペルフルオロアルキル基の炭素数が 6 および 4 の化合物 **1-12-*n*** は、多様なアルコールおよび非プロトン性極性溶媒を 1 wt% 以下の添加でゲル化できた。これらの結果から、ペルフルオロアルキル基の炭素数 (*n*) の増加は、有機溶媒中において不溶性ならびに結晶性を向上させることが分かった。これは、ペルフルオロアルキル基の炭素数 (*n*) の増加に伴って、ジェミニ型化合物の剛直性と疎溶媒性が向上したためと考えられる。

Table 2-2-2-2 から、アルキレン基の炭素数 (*m*) が 12 の化合物は、多様なアルコールおよび非プロトン性極性溶媒を 1 wt% 以下の添加でゲル化できたのに対して、アルキレン基の炭素数 (*m*) が 10 に減少すると最低ゲル化濃度が低下、8 になるとゲル化できる溶媒の種類が減少、6 以下になると有機溶媒中でゲルを形成することなく沈殿を生じた。これらの

結果から、アルキレン基の炭素数 (m) の増加は、ジェミニ型化合物の結晶性を抑制し、ゲル化能を向上させることが分かった。これは、アルキレン基の炭素数 (m) の増加に伴って、ジェミニ型化合物の自由度が向上し、結晶状態のパッキングがとりにくくなったためと考えられる。

Table 2-2-2-3 から、スルファニル基 (>S) のみをもつ化合物は、多様なアルコールおよび非プロトン性極性溶媒を 1 wt% 以下の添加でゲル化できたのに対して、スルフィニル基 (>SO) に酸化した化合物は、ゲル化できる溶媒の種類が減少、さらにスルホニル基 (>SO₂) まで酸化した化合物は、有機溶媒中でゲルを形成することなく不溶あるいは沈殿を生じた。一方、スルファニル基 (>S) とスルホニル基 (>SO₂) の両方をもつ化合物は、最低ゲル化濃度の低下は見られたものの、多様なアルコールおよび非プロトン性極性溶媒を 3 wt% 以下の添加でゲル化できた。これらの結果から、有機溶媒中においてスルファニル基 (>S) の導入がゲル化能の発現に有利に働くことが分かった。この要因は明らかではないが、有機溶媒中でジェミニ型化合物が自己組織化するとき、分子内にスルフィニル基 (>SO) やスルホニル基 (>SO₂) などの大きく分極した置換基が存在するとそれらの双極子モーメントを打ち消すように配向する必要があるため、ゲル形成に有利なパッキングがとりにくくなり、結果的に結晶性が向上したためと考えられる。

続いて、作製したオルガノゲルの写真を Figure 2-2-2-1 に示す。その結果、化合物 1-12- n を用いて作製した PC ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) は、すべて半透明であった。それに対して、化合物 1-12-6 を用いて作製したオルガノゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) は、溶媒の種類によって透明度が大きく異なった。このようなゲルの透明度の違いは、有機溶媒中でジェミニ型化合物が自己組織化して形成された集合体のサイズによるものと考えられる。

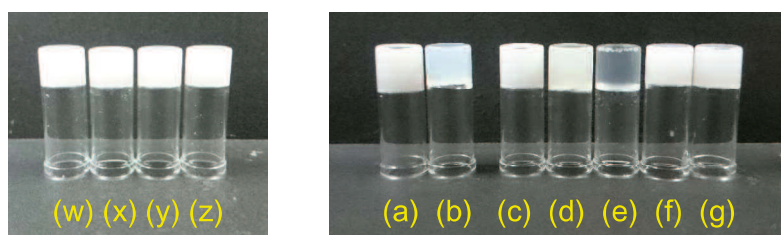


Figure 2-2-2-1. 化合物 1-12- n を用いて作製した PC ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) : (w) 10、(x) 8、(y) 6、(z) 4 ; 化合物 1-12-6 を用いて作製したオルガノゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) : (a) エタノール、(b) 1-オクタノール、(c) AN、(d) DMF、(e) DMSO、(f) PC、(g) GBL

Table 2-2-2-1. Gelation tests and MGCs for 1-12-n

Solvents	Compounds (concentration, wt%) ^a			
	4	6	8	10
Octane	S	G (6.0)	P	P
Toluene	S	S	P	P
Ethanol	G (0.9)	G (0.3)	I	I
1-Octanol	G (0.6)	G (0.5)	P	P
AN	G (0.6)	G (0.8)	I	I
DMF	G (0.8)	G (0.8)	P	P
DMSO	G (0.1)	G (0.1)	G (0.3)	P
PC	G (0.2)	G (0.5)	G (0.6)	G (1.0)
GBL	G (0.9)	G (0.7)	G (1.0)	G (1.0)

^aG, S, P, and I are gel, sol, precipitate, and insoluble states, respectively.

Table 2-2-2-2. Gelation tests and MGCs for 1-m-6

Solvents	Compounds (concentration, wt%) ^a				
	4	6	8	10	12
Octane	P	P	P	G (8.0)	G (6.0)
Toluene	P	P	P	S	S
Ethanol	P	P	P	G (1.0)	G (0.3)
1-Octanol	P	P	P	G (0.8)	G (0.5)
AN	P	P	P	G (2.0)	G (0.8)
DMF	P	P	G (8.0)	G (3.0)	G (0.8)
DMSO	P	P	G (0.6)	G (0.3)	G (0.1)
PC	P	P	G (2.0)	G (0.4)	G (0.5)
GBL	P	P	G (2.0)	G (0.5)	G (0.7)

^aG, S, and P are gel, sol, and precipitate states, respectively.

Table 2-2-2-3. Gelation tests for 1-4-12-6

Solvents	Compounds (concentration, wt%) ^a			
	1-12-6	2-12-6	3-12-6	4-12-6
Octane	G (6.0)	G (1.0)	I	P
Toluene	S	P	I	P
Ethanol	G (0.3)	P	I	G (2.0)
1-Octanol	G (0.5)	P	P	G (2.0)
AN	G (0.8)	G (5.0)	I	G (1.0)
DMF	G (0.8)	P	P	G (3.0)
DMSO	G (0.1)	G (0.3)	P	G (2.0)
PC	G (0.5)	G (2.0)	P	G (1.0)
GBL	G (0.7)	G (2.0)	P	G (2.0)

^aG, S, P, and I are gel, sol, precipitate, and insoluble states, respectively.

ジェミニ型化合物群 II のゲル化能

ジェミニ型化合物 **5-*m-n***、**6-*m-n***、**7-*m-n***、**8-*m-n*** の有機溶媒中におけるゲル化能の測定結果を Table 2-2-2-4 および Table 2-2-2-5 に示す。

Table 2-2-2-4 および Table 2-2-2-5 から、スルファニル基 (>S) をもつ化合物 **5-*m-n***、**6-*m-n***、**7-*m-n*** は、比較的沸点が高い有機溶媒を 1 wt% 以下の添加でゲル化できた。それに対して、スルホニル基 (>SO₂) のみをもつ化合物 **8-*m-n*** は、有機溶媒中でゲルを形成することなく不溶あるいは沈殿を生じた。この傾向は、前述したジェミニ型化合物群 I の結果と一致していた。一方、アルキレン基の炭素数 (*m*) が 6 と短い化合物でも、比較的沸点が高い有機溶媒を 1 wt% 以下の添加でゲル化できた。これは、アルキレン基の炭素数 (*m*) の増加によって結晶性を低下させるよりも、一方のフェニレン基の数を増加させて分子構造を非対称にすることで結晶性を低下させる方がゲル化能の発現に有効であることを意味する。

ジェミニ型化合物群 III のゲル化能

ジェミニ型化合物 **9-*m-n***、**10-*m-n***、**11-*m-n*** の有機溶媒中におけるゲル化能の測定結果を Table 2-2-2-6 に示す。

Table 2-2-2-6 から、スルファニル基 (>S) をもつ化合物 **9-*m-n*** および **11-*m-n*** は、アルキレン基の炭素数 (*m*) が 6 と短くても比較的沸点が高い有機溶媒を 3 wt% 以下の添加でゲル化できた。この傾向は、前述したジェミニ型化合物群 II の結果と一致していた。ところが、アルキレン基の炭素数 (*m*) が 12 の化合物と比較して、ゲル化できる溶媒の種類が減少し、最低ゲル化濃度が大きく低下していた。これは、更なるフェニレン基の数の増加によって分子構造の対称性が上がり、結晶性が向上したことでゲル化能の発現に不利に働いたためと考えられる。同様の理由で、アルキレン基の炭素数 (*m*) が短いジェミニ型化合物群 I は有機溶媒中で結晶性が向上したと考えられる。一方、スルホニル基 (>SO₂) のみをもつ化合物 **10-*m-n*** は、アルキレン基の炭素数 (*m*) が 12 と長いときのみ比較的沸点が高い有機溶媒を 3 wt% 以下の添加でゲル化できた。この結果は、ジェミニ型化合物群 I および II の結果と一致しなかった。この要因は明らかではないが、更なるフェニレン基の導入とアルキレン基の炭素数 (*m*) の増加によってゲル形成に有利なパッキングがとれるようになり、ゲル化能が向上したためと考えられる。

Table 2-2-2-4. Gelation tests and MGCs for 5-8-m-6

Solvents	Compounds (concentration, wt%) ^a			
	5-6-6	6-6-6	7-6-6	8-6-6
Octane	G (0.3)	I	I	I
Toluene	G (2.0)	I	I	I
Ethanol	I	I	I	I
1-Octanol	G (0.3)	G (0.8)	G (0.3)	P
AN	I	I	I	I
DMF	G (0.4)	G (0.3)	G (2.0)	P
DMSO	G (0.2)	G (0.7)	G (0.3)	P
PC	G (0.2)	G (0.7)	G (0.4)	P
GBL	G (0.6)	G (0.5)	G (0.4)	P

^aG, P, and I are gel, precipitate, and insoluble states, respectively.

Table 2-2-2-5. Gelation tests and MGCs for 5-8-m-12

Solvents	Compounds (concentration, wt%) ^a			
	5-12-6	6-12-6	7-12-6	8-12-6
Octane	G (0.4)	I	I	I
Toluene	G (2.0)	I	I	I
Ethanol	I	I	I	I
1-Octanol	G (0.4)	G (0.8)	G (0.5)	P
AN	I	I	I	I
DMF	G (0.6)	P	P	P
DMSO	G (0.2)	G (0.8)	G (0.4)	P
PC	G (0.2)	G (0.8)	G (0.5)	P
GBL	G (0.8)	G (0.6)	G (0.6)	P

^aG, P, and I are gel, precipitate, and insoluble states, respectively.

Table 2-2-2-6. Gelation tests and MGCs for 9-11-m-6

Solvents	Compounds (concentration, wt%) ^a					
	9-6-6	9-12-6	10-6-6	10-12-6	11-6-6	11-12-6
Octane	I	I	I	I	I	I
Toluene	I	I	I	I	I	I
Ethanol	I	I	I	I	I	I
1-Octanol	P	G (0.4)	P	G (2.0)	G (2.0)	G (0.8)
AN	I	I	I	I	I	I
DMF	G (3.0)	G (0.6)	V	P	G (1.5)	G (0.8)
DMSO	G (1.0)	G (0.9)	P	G (0.9)	G (3.0)	G (1.0)
PC	G (3.0)	G (0.6)	G (2.5)	G (0.6)	G (1.5)	G (0.6)
GBL	G (2.0)	G (1.0)	P	G (1.0)	G (0.8)	G (1.0)

^aG, P, V, and I are gel, sol, precipitate, and insoluble states, respectively.

2-2-3 ゲルの安定性

ジェミニ型化合物群 I のゲル化能

化合物 1-12-6、1-12-4、1-8-6 を用いて作製した 3 wt% オルガノゲルの安定性を観察した結果、化合物 1-12-6 および 1-12-4 を用いて作製した 3 wt% のオルガノゲルは、少なくとも 12 カ月は相分離ならびに結晶化することなくゲル状態を維持できた。それに対して、化合物 1-8-6 を用いて作製した 3 wt% オルガノゲルは、数時間から数日で結晶化した。これらの結果から、アルキレン基の炭素数 (m) の増加は結晶化を抑制し、ゲルの安定性を著しく向上させることが分かった。

ジェミニ型化合物群 II のゲル化能

化合物 5-6-6、5-12-6、6-6-6、6-12-6、7-6-6、7-12-6 を用いて作製した 3 wt% オルガノゲルの安定性を観察した結果、化合物 5-6-6、5-12-6、6-6-6、6-12-6、7-6-6、7-12-6 を用いて作製した 3 wt% のオルガノゲルは、少なくとも 12 カ月は相分離ならびに結晶化することなくゲル状態を維持できた。これらの結果から、アルキレン基の炭素数 (m) の増加によって結晶性を低下させるよりも、分子構造を非対称にすることで結晶性を低下させる方がゲルの安定性向上に有効であることが分かった。

2-3 ゴルーゲル転移温度

2-3-1 実験機器および測定方法

実験機器

マイクロチューブ (株式会社マルエム No. 4)、電子天秤 (株式会社島津製作所 LIBROR AX-120B)、リボンヒーター (アズワン株式会社 JK-6)、温度調節器 (アズワン株式会社 TXN-700B) を用いた。

ゴルーゲル転移温度の測定

2-2 節で述べたようにマイクロチューブを反転させても液が垂れずに固まっているものをゲルと判断した。このとき、反転させたマイクロチューブを加熱して液が漏れ始める温度を目視で確認することでゴルーゲル転移温度 ($T_{gel-soi}$) を測定した。ここでゴルーゲル転移温度とは、任意の濃度においてゲル状態を維持できる最高温度であるため、使用用途にもよるが同じ濃度において値が大きいほどゲルの性能が優れていることを意味する。

2-3-2 ゴルーゲル転移温度

ジェミニ型化合物群 I のゴルーゲル転移温度

化合物 1- m - n を用いて作製したオルガノゲルのゴルーゲル転移温度の測定結果を

Figure 2-3-2-1 に示す。

Figure 2-3-2-1 (a) から、ペルフルオロアルキル基の炭素数 (n) の増加に伴ってゾルーゲル転移温度が上昇した。これは、ペルフルオロアルキル基の炭素数 (n) の増加に伴ってゲル化剤分子の融点が増加し、繊維状集合体の熱安定性が向上したためと考えられる。一方、ゲル化剤濃度に着目すると、ゲル化剤濃度が 3 wt% 以下の領域ではゾルーゲル転移温度が急激に上昇するのに対して、ゲル化剤濃度が 3 wt% 以上の領域ではゾルーゲル転移温度が一定になった。これらの結果から、ゲル化剤濃度の増加は、ゾルーゲル転移温度の向上に対して効果は限定的であることを意味する。

Figure 2-3-2-1 (b) から、化合物 1-12-6 を用いて作製したオルガノゲルのゾルーゲル転移温度は、溶媒の種類によって大きく変化することなく 50–70°C の範囲で一定となった。これらの結果から、ゲル化剤によって形成された集合体の熱安定性がゾルーゲル転移温度を決定することを意味する。

ジェミニ型化合物群 II のゾルーゲル転移温度

化合物 5- m - n 、6- m - n 、7- m - n 、8- m - n を用いて作製したオルガノゲルのゾルーゲル転移温度の測定結果を Figure 2-3-2-2 および Figure 2-3-2-3 (a) に示す。

Figure 2-3-2-2 および Figure 2-3-2-3 (a) から、硫黄原子の酸化度 (X, Y)、アルキレン基の炭素数 (m) の違いによってゾルーゲル転移温度は大きく変化しなかった。一方、化合物 6-6-6 を用いて作製したオルガノゲルのゾルーゲル転移温度は、溶媒の種類によって大きく変化することなく 90–100°C の範囲で一定となった。

ジェミニ型化合物群 III のゾルーゲル転移温度

化合物 9- m - n 、10- m - n 、11- m - n を用いて作製したオルガノゲルのゾルーゲル転移温度の測定結果を Figure 2-3-2-3 (b) に示す。

Figure 2-3-2-3 (b) から、硫黄原子の酸化度 (X, Y) の違いによってゾルーゲル転移温度は大きく変化しなかった。それに対して、ジェミニ型化合物群 I と比較してゾルーゲル転移温度が 60°C 程度上昇、ジェミニ型化合物群 II と比較してゾルーゲル転移温度が 30°C 程度上昇した。これらの結果から、フェニレン基の導入は、ゾルーゲル転移温度の上昇に効果的であることが分かった。

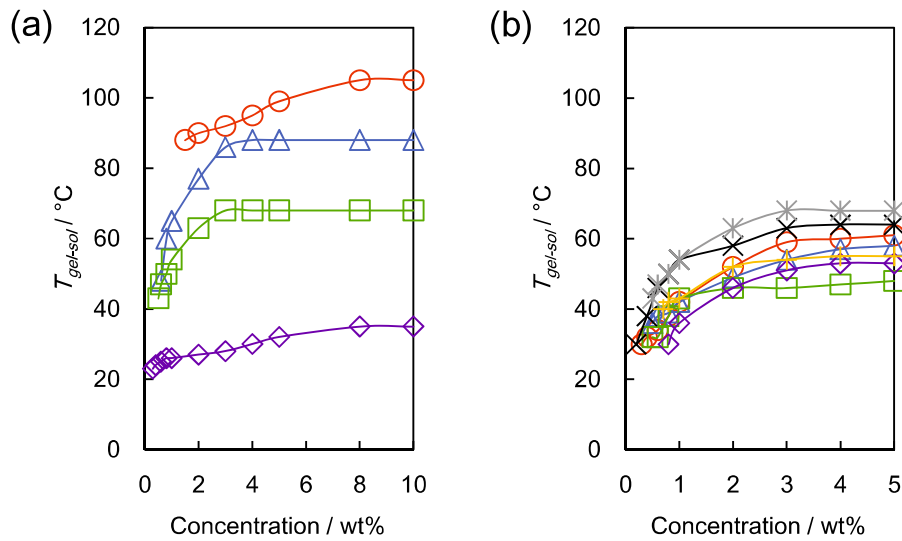


Figure 2-3-2-1. (a) ジェミニ型化合物群 I を用いて作製した PC ゲルのゾルーゲル転移温度：(○) 化合物 1-12-10、(△) 化合物 1-12-8、(□) 化合物 1-12-6、(◇) 化合物 1-12-4、(b) 化合物 1-12-6 を用いて作製したオルガノゲルのゾルーゲル転移温度：(○) エタノール、(△) 1-オクタノール、(□) AN、(◇) DMF、(×) DMSO、(*) PC、(+) GBL

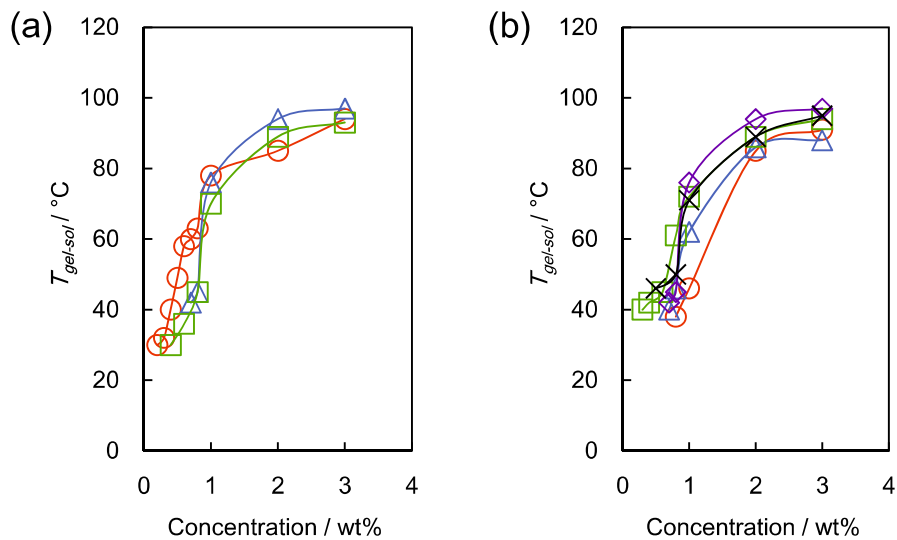


Figure 2-3-2-2. (a) ジェミニ型化合物群 II を用いて作製した PC ゲルのゾルーゲル転移温度：(○) 化合物 5-6-6、(△) 化合物 6-6-6、(□) 化合物 7-6-6、(b) 化合物 6-6-6 を用いて作製したオルガノゲルのゾルーゲル転移温度：(○) 1-オクタノール、(△) DMF、(□) DMSO、(◇) PC、(×) GBL

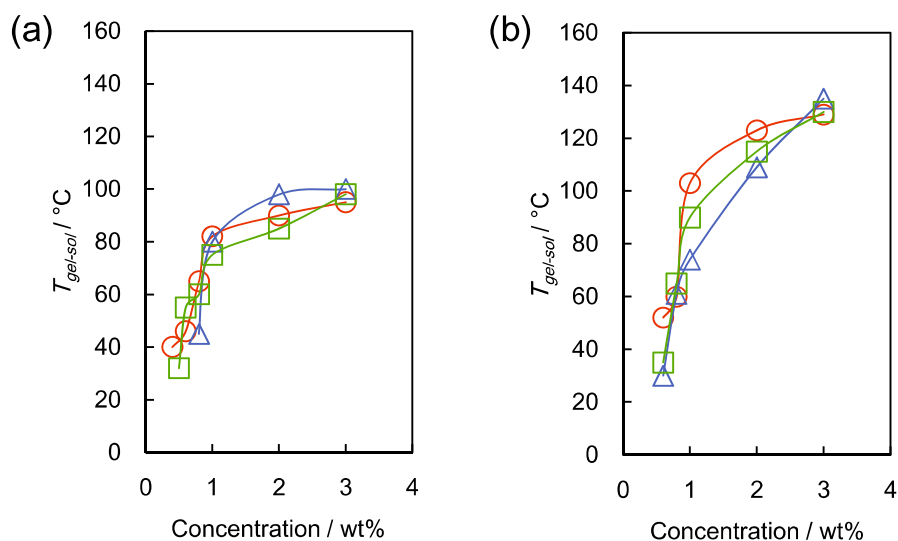


Figure 2-3-2-3. (a) ジェミニ型化合物群 II を用いて作製した PC ゲルのゾルーゲル転移温度：(○) 化合物 5-12-6、(△) 化合物 6-12-6、(□) 化合物 7-12-6、(b) ジェミニ型化合物群 III を用いて作製した PC ゲルのゾルーゲル転移温度：(○) 化合物 9-12-6、(△) 化合物 10-12-6、(□) 化合物 11-12-6

2-4 顕微鏡観察

2-4-1 測定試料の作製および測定方法

測定試料の作製

2-2-1 節と同様の方法で作製したオルガノゲルは、20°C の部屋で少なくとも 12 時間静置した後、所定の測定ホルダ上にゲルを薄く塗布し、オートフラインコータ (日本電子株式会社 JFC-1600) により溶媒成分を完全に減圧除去した。この操作で得られた試料をキセロゲルと呼ぶ。

走査型プローブ顕微鏡観察

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) (株式会社島津製作所 SPM-9600) を用いた。測定試料をカバーガラス (松浪ガラス工業株式会社 18 角) 上で作製して観察した。

走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子株式会社 JSM-6510LA) を用いた。導電性が悪い試料はオートフラインコータ (日本電子株式会社 JFC-1600) により白金をマグネトロン方式でスパッタリングをした後に観察した。

2-4-2 顕微鏡観察

化合物 1-12-6 および 1-8-6 を用いて作製した PC キセロゲルの顕微鏡観察の結果を Figure 2-4-2-1 に示す。走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて観察した結果、テープ状 (20 nm × 5 nm) の繊維状集合体を観察することができた。さらに、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した結果、100–300 nm の繊維状集合体が観察することができた。これらの結果から、ゲル化剤分子は、有機溶媒中で数 nm の繊維状集合体を形成、それらが絡み合うことで数百 nm のバンドルを形成、さらにそれらが三次元的に絡み合うことでゲルネットワークを構築していることが分かった。一方、化合物 1-8-6 を用いて作製した PC キセロゲルは、繊維状集合体だけでなく結晶も観察された。これらの結果は、2-2-3 節で述べたゲルの安定性の結果とも一致しており、顕微鏡観察からもアルキレン基の炭素数 (m) の増加は結晶化を抑制し、ゲルの安定性を著しく向上させることを明らかにした。

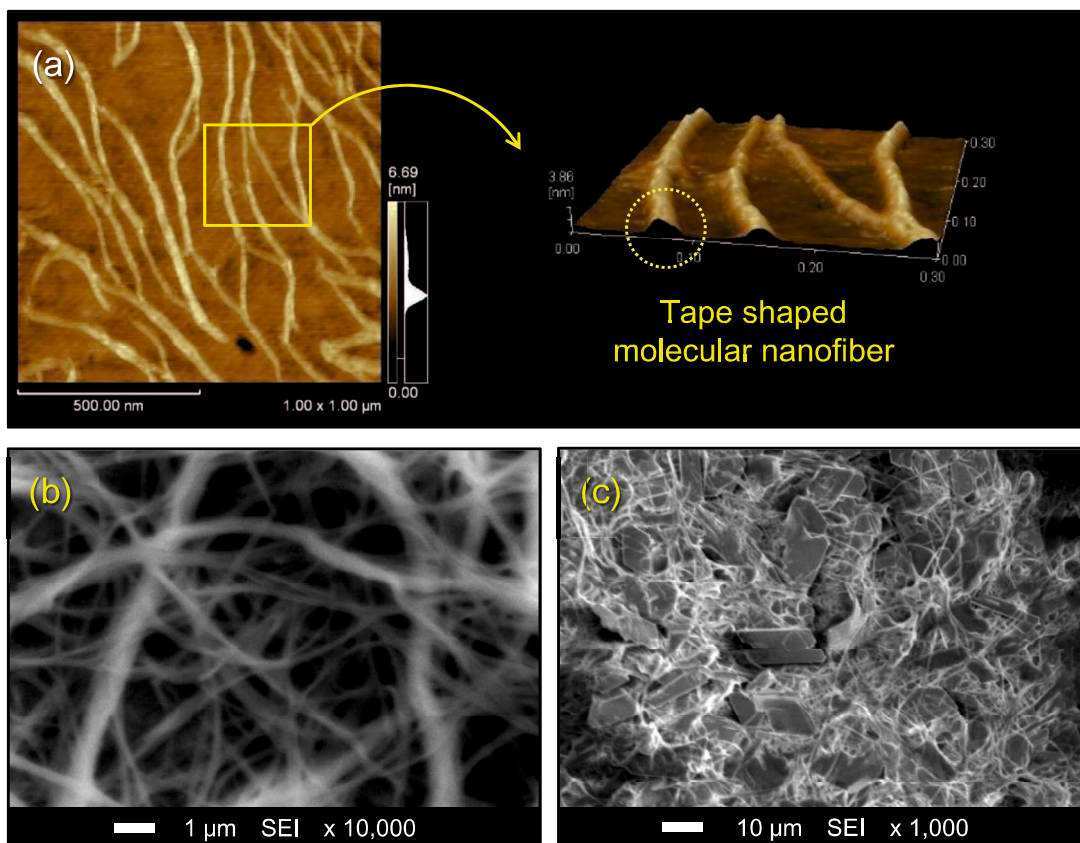


Figure 2-4-2-1. (a) 化合物 1-12-6 を用いて作製した PC キセロゲルの SPM 画像、(b) 化合物 1-12-6 を用いて作製した PC キセロゲルの SEM 画像、(c) 化合物 1-8-6 を用いて作製した PC キセロゲルの SEM 画像

2-5 繊維状集合体の熱物性

2-5-1 測定試料の作製および測定方法

測定試料の作製

2-4-1 節と同様の方法でキセロゲルを作製した。

相転移温度および相転移潜熱の測定

示差走査熱量計 (DSC) (セイコー電子工業株式会社 SSC/5200) を用いた。 α -アルミナを熱量標準物質として用いた。測定および解析は Muse Jobs を用いて行った。

2-5-2 繊維状集合体の熱物性

化合物 1-12-6 を用いて作製した PC キセロゲルの融解エンタルピー (ΔH) を示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した。ここで、キセロゲルの第 1 サイクル目の昇温過程における吸熱エンタルピーは繊維状集合体が融解するときに必要なエネルギーを意味する。それに対して、第 2 サイクル目の昇温過程における吸熱エンタルピーは繊維状集合体が加熱融解した後、凝固した結晶が融解するときに必要なエネルギーを意味する。これらの融解エンタルピーおよび融点を比較することによって、繊維状集合体の熱物性を解析した結果を Figure 2-5-2-1 に示す。その結果、化合物 1-12-6 を用いて作製した繊維状集合体の融解エンタルピーおよび融点は、結晶のそれと有意の差は見られなかった。これらの結果から、繊維状集合体を形成する分子間力の総量は、結晶のそれと似ていることが示唆された。

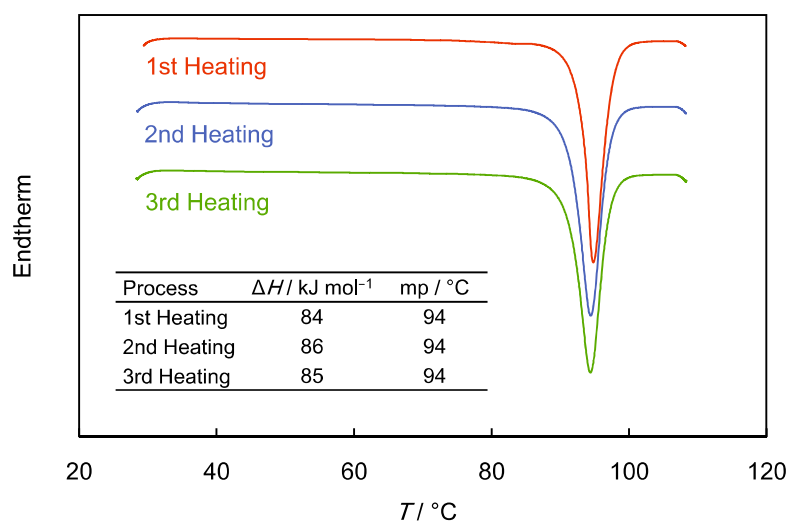


Figure 2-5-2-1. 化合物 1-12-6 を用いて作製した PC キセロゲルの DSC サーモグラム

2-6 第 2 章のまとめ

本章では、以前、H. Okamoto らが発見した非プロトン性低分子ゲル化剤 4-[(2-ペルフルオロアルキル)エチルスルファニル]-1-アルコキシベンゼンを基本骨格とした新規なジェミニ型化合物 **1-11-*m-n*** の合成を行い、有機溶媒中におけるゲル化能 (適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性、ゾルーゲル転移温度) のスクリーニング試験から、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。スクリーニング試験の結果を以下に示す。

- (1) スルファニル基 (>S) を導入すると有機溶媒中でゲル化能が発現しやすくなった。
- (2) アルキレン基の炭素数 (*m*) を増加させると適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性が著しく向上したが、ゾルーゲル転移温度は大きく変化しなかった。
- (3) ゲル化剤の分子構造を非対称にすると適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性が著しく向上した。
- (4) フェニレン基を導入するとゾルーゲル転移温度が大きく上昇した。
- (5) ゲル化剤分子は、有機溶媒中で数百 nm の繊維状集合体を形成していた。

第 3 章

イオノゲルの形成

本章では、第 2 章で合成したジェミニ型化合物 **1-11-*m-n*** を用い、イオン液体中におけるゲル化能 (適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性、ゾルゲル転移温度) のスクリーニング試験から、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。

3-1 ジェミニ型化合物の合成

本節では、ペルフルオロアルキル基の炭素数 (*n*)、アルキレン基の炭素数 (*m*)、硫黄原子の酸化度 (*X*, *Y*)、フェニレン基の数が異なる新規なジェミニ型化合物 **1-11-*m-n*** の分子構造を Figure 3-1-1-1 に示す。

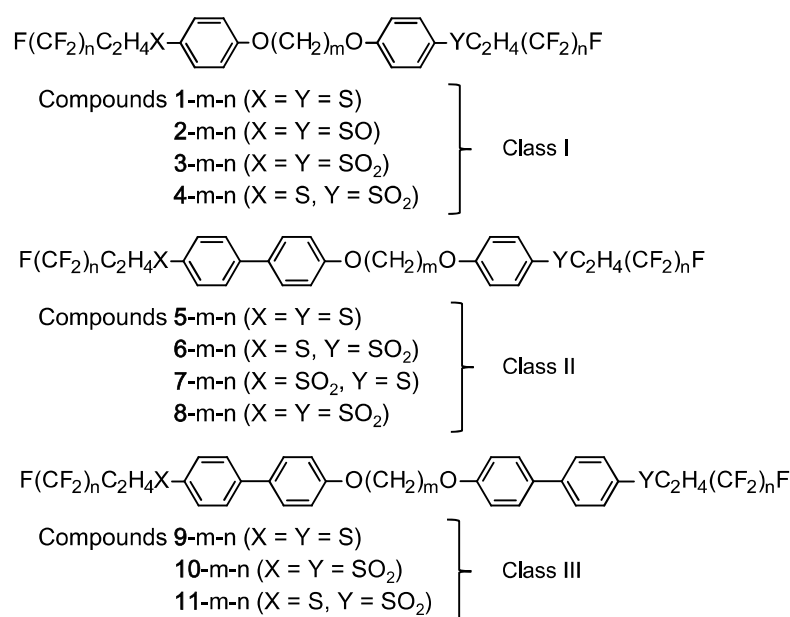


Figure 3-1-1-1. ジェミニ型化合物の分子構造

ジェミニ型化合物 **1-11-*m-n*** ならびに中間体の同定は、NMR、IR、MS スペクトル解析により行った。また、合成した化合物の純度は、HPLC を用いて測定した。これらの詳細な合成・精製方法やスペクトルデータは、第 7 章にまとめた。

3-2 イオン液体中におけるゲル化能

3-2-1 実験機器および測定方法

2-2-1 節と同様の実験機器および測定方法を用いて行った。

3-2-2 イオン液体中におけるゲル化能

ジェミニ型化合物群 I のゲル化能

ジェミニ型化合物 **1-*m-n***、**2-*m-n***、**3-*m-n***、**4-*m-n*** のイオン液体中におけるゲル化能の測定結果を Table 3-2-2-1、Table 3-2-2-2、Table 3-2-2-3 に示す。

Table 3-2-2-1 から、スルファニル基 (>S) のみをもつ化合物は、イオン液体中でゲルを形成しにくいのにに対して、スルフィニル基 (>SO) あるいはスルホニル基 (>SO₂) まで酸化した化合物は、多様な TFSA および FSA 系イオン液体を 5 wt% 以下の添加でゲル化できた。これらの結果は、ジェミニ型化合物群 I の有機溶媒中におけるゲル化能の結果と逆である。一方、スルファニル基 (>S) とスルホニル基 (>SO₂) の両方をもつ化合物も同様に、多様な TFSA 系イオン液体をゲル化できた。これらの結果から、イオン液体中においてスルフィニル基 (>SO) やスルホニル基 (>SO₂) などの大きく分極した置換基の導入がゲル化能の発現に有利に働くことが分かった。それに対して、スルファニル基 (>S) の導入はイオン液体に対する溶解性が向上し、ゲル化能の発現に不利に働くことが分かった。これらの要因は明らかではないが、イオン液体中ではジェミニ型化合物が自己組織化するとき、双極子モーメントを系全体で打ち消すことができるので、結果的にゲルの形成に有利なパッキングがとれるようになったためと考えられる。

Table 3-2-2-2 および Table 3-2-2-3 から、ペルフルオロアルキル基の炭素数 (*n*) の増減によってゲル化できる溶媒の種類は多少変化するものの、ゲル化能の発現に大きな影響を及ぼさなかった。それに対して、アルキレン基の炭素数 (*m*) の増減はゲル化能の発現に大きな影響を及ぼした。これらの結果から、アルキレン基の炭素数 (*m*) の増加は、ジェミニ型化合物の結晶性を抑制し、ゲル化能を向上させることが分かった。これは、有機溶媒を用いた系と同様の結果であった。

続いて、作製したイオノゲルの写真を Figure 3-2-2-1 に示す。その結果、化合物 **1-12-6**、**3-12-6**、**4-12-6** を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) は、溶媒の種類によって透明度が大きく異なった。それに対して、化合物 **3-12-6** を用いて作製したイオノゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) は、すべて半透明であった。このようなゲルの透明度の違いは、イオン液体中でジェミニ型化合物が自己組織化して形成された集合体のサイズによるものと考えられる。

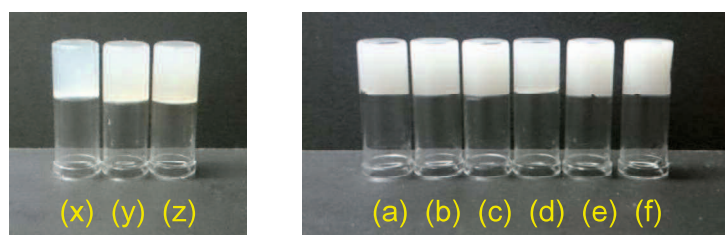


Figure 3-2-2-1. ジェミニ型化合物群 I を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) : (x) 1-12-6、(y) 3-12-6、(z) 4-12-6 ; 化合物 3-12-6 を用いて作製したイオノゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) : (a) [DEME][TFSA]、(b) [TMPA][TFSA]、(c) [P13][TFSA]、(d) [EMIM][TFSA]、(e) [BMIM][TFSA]、(f) [BMIM][FSA]

ジェミニ型化合物群 II のゲル化能

ジェミニ型化合物 5-*m*-*n*、6-*m*-*n*、7-*m*-*n*、8-*m*-*n* のイオン液体中におけるゲル化能の測定結果を Table 3-2-2-4 および Table 3-2-2-5 に示す。

Table 3-2-2-4 および Table 3-2-2-5 から、スルファニル基 (>S) をもつ化合物 5-*m*-*n*、6-*m*-*n*、7-*m*-*n* は、多様な TFSA および FSA 系イオン液体を 1 wt% 以下の添加でゲル化できたのに対して、スルホニル基 (>SO₂) のみをもつ化合物 8-*m*-*n* は、イオン液体中でゲルを形成することなく粘性液体を生じた。この結果は、ゲル化剤濃度を 10 wt% まで上げてても変わらなかった。これらの結果から、イオン液体中においてスルファニル基 (>S) の導入がゲル化能の発現に有利に働くことが分かった。この傾向は、前述したジェミニ型化合物群 I の結果と逆であった。この要因は明らかではないが、一方のフェニレン基の数の増加によるスタッキングの影響でゲル形成に有利なパッキングがとれなくなったためと考えられる。一方、アルキレン基の炭素数 (*m*) の増減はゲル化能の発現に影響を及ぼさないことが分かった。この傾向は、前述したジェミニ型化合物群 I の結果と一致しなかった。

ジェミニ型化合物群 III のゲル化能

ジェミニ型化合物 9-*m*-*n*、10-*m*-*n*、11-*m*-*n* のイオン液体中におけるゲル化能の測定結果を Table 3-2-2-6 に示す。

Table 3-2-2-6 から、スルファニル基 (>S) をもつ化合物 9-*m*-*n*、11-*m*-*n* は、アルキレン基の炭素数 (*m*) が 6 と短くても多様な TFSA および FSA 系イオン液体を 2 wt% 以下の添加でゲル化できた。この傾向は、前述したジェミニ型化合物群 II の結果と一致していた。加えて、アルキレン基の炭素数 (*m*) が 12 の化合物と比較して、ゲル化できる溶媒の種類および最低ゲル化濃度に大きな変化はなかった。この要因は明らかではないが、更なるフェニレン基の数の増加によってゲル形成に有利なパッキングがとれるようになったためと考えられる。

Table 3-2-2-1. Gelation tests for 1-4-12-6

Ionic liquids	Compounds (concentration, wt%) ^a			
	1-12-6	2-12-6	3-12-6	4-12-6
[DEME][TFSA]	S	G (2.0)	G (3.0)	G (1.0)
[TMPA][TFSA]	S	G (1.0)	G (2.0)	G (1.0)
[P13][TFSA]	S	G (2.0)	G (2.0)	G (2.0)
[EMIM][TFSA]	S	G (1.0)	G (2.0)	G (1.0)
[BMIM][TFSA]	G (0.4)	G (5.0)	G (1.0)	G (1.0)
[BMIM][FSA]	S	G (1.0)	G (2.0)	P
[BMIM][PF6]	S	P	P	P
[BMIM][BF4]	S	P	P	P

^aG, S, and P are gel, sol, and precipitate states, respectively.

Table 3-2-2-2. Gelation tests for 1-4-12-4

Ionic liquids	Compounds (concentration, wt%) ^a			
	1-12-4	2-12-4	3-12-4	4-12-4
[DEME][TFSA]	S	—	G (3.5)	—
[TMPA][TFSA]	S	—	G (1.5)	—
[P13][TFSA]	S	—	G (2.5)	—
[EMIM][TFSA]	S	—	G (2.0)	—
[BMIM][TFSA]	S	—	G (3.0)	—
[BMIM][FSA]	S	—	P	—
[BMIM][PF6]	S	—	P	—
[BMIM][BF4]	S	—	P	—

^aG, S, and P are gel, sol, and precipitate states, respectively.

Table 3-2-2-3. Gelation tests for 1-4-6-6

Ionic liquids	Compounds (concentration, wt%) ^a			
	1-6-6	2-6-6	3-6-6	4-6-6
[DEME][TFSA]	S	—	P	P
[TMPA][TFSA]	S	—	P	P
[P13][TFSA]	S	—	P	P
[EMIM][TFSA]	S	—	P	P
[BMIM][TFSA]	S	—	P	P
[BMIM][FSA]	S	—	P	P
[BMIM][PF6]	S	—	P	P
[BMIM][BF4]	S	—	P	P

^aG, S, and P are gel, sol, and precipitate states, respectively.

Table 3-2-2-4. Gelation tests and MGCs for 5-8-6-6

Ionic liquids	Compounds (concentration, wt%) ^a			
	5-6-6	6-6-6	7-6-6	8-6-6
[DEME][TFSA]	G (0.5)	G (0.6)	G (0.8)	V
[TMPA][TFSA]	G (0.3)	G (0.3)	G (0.6)	V
[P13][TFSA]	G (0.3)	G (0.7)	G (1.0)	V
[EMIM][TFSA]	G (0.3)	G (0.3)	G (0.6)	V
[BMIM][TFSA]	G (0.3)	G (0.6)	G (0.6)	V
[BMIM][FSA]	G (0.3)	G (0.3)	G (0.6)	V
[BMIM][PF6]	P	P	P	V
[BMIM][BF4]	P	P	P	V

^aG, P, and V are gel, precipitate, and viscous liquid states, respectively.

Table 3-2-2-5. Gelation tests and MGCs for 5-8-12-6

Ionic liquids	Compounds (concentration, wt%) ^a			
	5-12-6	6-12-6	7-12-6	8-12-6
[DEME][TFSA]	G (0.4)	G (0.8)	G (0.8)	V
[TMPA][TFSA]	G (0.3)	G (0.2)	G (0.6)	V
[P13][TFSA]	G (0.3)	G (0.8)	G (0.8)	V
[EMIM][TFSA]	G (0.3)	G (0.8)	G (0.6)	V
[BMIM][TFSA]	G (0.3)	G (0.8)	G (0.6)	V
[BMIM][FSA]	G (0.3)	G (0.3)	G (0.6)	V
[BMIM][PF6]	P	P	P	V
[BMIM][BF4]	P	P	P	V

^aG, P, and V are gel, precipitate, and viscous liquid states, respectively.

Table 3-2-2-6. Gelation tests and MGCs for 9-11-m-6

Ionic liquids	Compounds (concentration, wt%) ^a					
	9-6-6	9-12-6	10-6-6	10-12-6	11-6-6	11-12-6
[DEME][TFSA]	G (0.4)	G (0.4)	G (2.0)	G (0.4)	G (0.6)	G (0.4)
[TMPA][TFSA]	G (0.2)	G (0.8)	G (2.0)	G (0.4)	G (0.6)	G (0.8)
[P13][TFSA]	G (0.4)	G (0.3)	G (2.0)	G (0.6)	G (0.3)	G (0.4)
[EMIM][TFSA]	G (0.4)	G (0.8)	G (1.0)	G (0.4)	G (1.5)	G (0.6)
[BMIM][TFSA]	G (0.6)	G (0.3)	G (1.0)	G (0.4)	G (1.5)	G (0.6)
[BMIM][FSA]	G (0.6)	G (0.6)	G (1.0)	G (0.4)	G (0.8)	G (0.8)
[BMIM][PF6]	P	P	G (1.5)	P	P	P
[BMIM][BF4]	P	P	G (2.0)	P	P	P

^aG, S, and P are gel, sol, and precipitate states, respectively.

3-2-3 ゲルの安定性

ジェミニ型化合物群 I のゲル化能

化合物 1-12-6、3-12-4、4-12-6 を用いて作製した 3 wt% イオノゲルの安定性を観察した結果、化合物 1-12-6、3-12-4、4-12-6 を用いて作製した 3 wt% のイオノゲルは、少なくとも 12 カ月は相分離ならびに結晶化することなくゲル状態を維持できた。

ジェミニ型化合物群 II のゲル化能

化合物 5-6-6、5-12-6、6-6-6、6-12-6、7-6-6、7-12-6 を用いて作製した 3 wt% イオノゲルの安定性を観察した結果、化合物 5-6-6、5-12-6、6-6-6、6-12-6、7-6-6、7-12-6 を用いて作製した 3 wt% のイオノゲルは、少なくとも 12 カ月は相分離ならびに結晶化することなくゲル状態を維持できた。これらの結果から、アルキレン基の炭素数 (m) の増加によって結晶性を低下させるよりも、一方のフェニレン基の数を増加させて分子構造を非対称にすることで結晶性を低下させる方がゲルの安定性向上に有効であることが分かった。

3-3 ゴルーゲル転移温度

3-3-1 実験機器および測定方法

2-3-1 節と同様の実験機器および測定方法で行った。

3-3-2 ゴルーゲル転移温度

ジェミニ型化合物群 I のゴルーゲル転移温度

化合物 1-12-6、3-12-6、4-12-6 を用いて作製したイオノゲルのゴルーゲル転移温度の測定結果を Figure 3-3-2-1 に示す。

Figure 3-3-2-1 (a) から、スルファニル基 ($>S$) をスルホニル基 ($>SO_2$) まで酸化することによってゴルーゲル転移温度が上昇した。これは、スルファニル基 ($>S$) をスルホニル基 ($>SO_2$) まで酸化することによってゲル化剤分子の融点が増加し、繊維状集合体の熱安定性が向上したためと考えられる。これは、有機溶媒を用いた系と大きく異なる結果であった。

Figure 3-3-2-1 (b) から、化合物 3-12-6 を用いて作製したイオノゲルのゴルーゲル転移温度は、溶媒の種類によって大きく変化することなく、80–95°C の範囲で一定になった。これらの結果から、ゲル化剤によって形成された集合体の熱安定性がゴルーゲル転移温度を決定することを意味する。

ジェミニ型化合物群 II のゴルーゲル転移温度

化合物 5- m - n 、6- m - n 、7- m - n を用いて作製したイオノゲルのゴルーゲル転移温度の測定結果を Figure 3-3-2-2 および Figure 3-3-2-4 (a) に示す。

Figure 3-3-2-2 から、化合物 **5-*m*-*n*** のスルファニル基 (>S) の一方をスルホニル基 (>SO₂) まで酸化することによってゾルーゲル転移温度が 60°C 程度上昇した。一方で、アルキレン基の炭素数 (*m*) の違いによってゾルーゲル転移温度は大きく変化しなかった。これは、有機溶媒を用いた系と大きく異なる結果であった。

Figure 3-3-2-4 (a) から、化合物 **6-6-6** を用いて作製したイオノゲルのゾルーゲル転移温度は、溶媒の種類によって大きく変化することはなく、130–160°C の範囲で一定になった。

ジェミニ型化合物群 III のゾルーゲル転移温度

化合物 **9-*m*-*n***、**10-*m*-*n***、**11-*m*-*n*** を用いて作製したオルガノゲルのゾルーゲル転移温度の測定結果を Figure 3-3-2-3 および Figure 3-3-2-4 (b) に示す。

Figure 3-3-2-3 から、化合物 **9-*m*-*n*** のスルファニル基 (>S) の一方あるいは両方をスルホニル基 (>SO₂) まで酸化することによってゾルーゲル転移温度が 60°C 程度上昇した。一方で、アルキレン基の炭素数 (*m*) の違いによってゾルーゲル転移温度は大きく変化しなかった。これは、有機溶媒を用いた系と大きく異なる結果であった。

Figure 3-3-2-4 (b) から、化合物 **10-12-6** を用いて作製したイオノゲルのゾルーゲル転移温度は、溶媒の種類によって大きく変化することなく 170–190°C の範囲で一定になった。

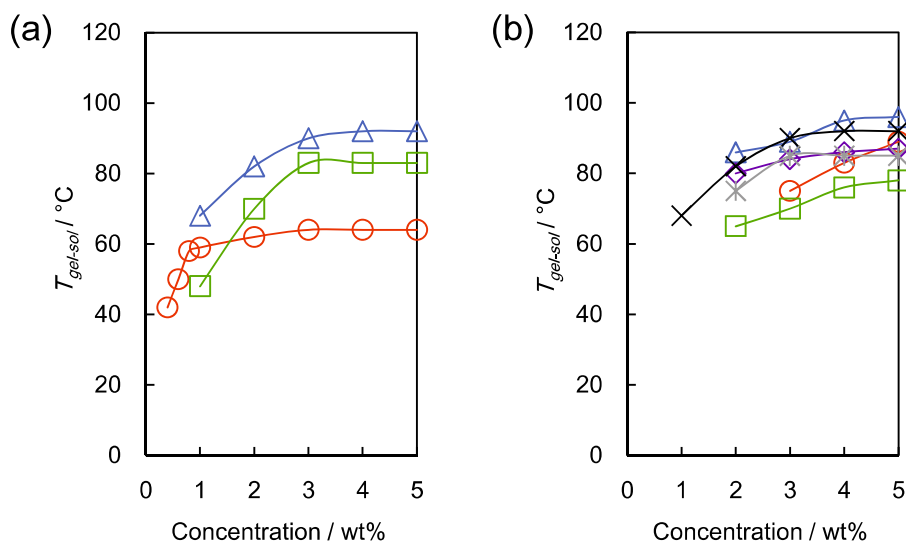


Figure 3-3-2-1. (a) ジェミニ型化合物群 I を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルのゾルーゲル転移温度：(○) 化合物 1-12-6、(△) 化合物 3-12-6、(□) 化合物 4-12-6、(b) 化合物 3-12-6 を用いて作製したイオノゲルのゾルーゲル転移温度：(○) [DEME][TFSA]、(△) [TMPA][TFSA]、(□) [P13][TFSA]、(◇) [EMIM][TFSA]、(×) [BMIM][TFSA]、(*) [BMIM][FSA]

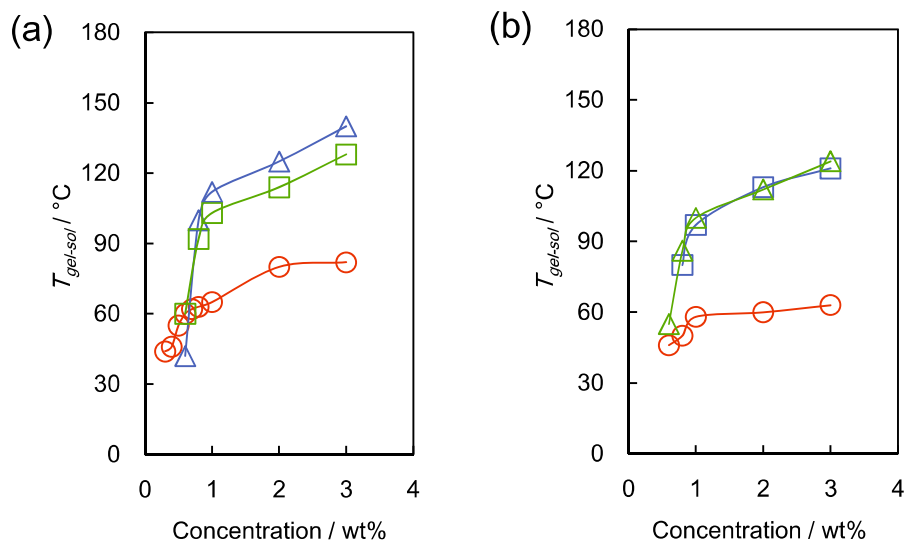


Figure 3-3-2-2. (a) ジェミニ型化合物群 II を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルのゾルーゲル転移温度：(○) 化合物 5-6-6、(△) 化合物 6-6-6、(□) 化合物 7-6-6、(b) ジェミニ型化合物群 II を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルのゾルーゲル転移温度：(○) 化合物 5-12-6、(△) 化合物 6-12-6、(□) 化合物 7-12-6

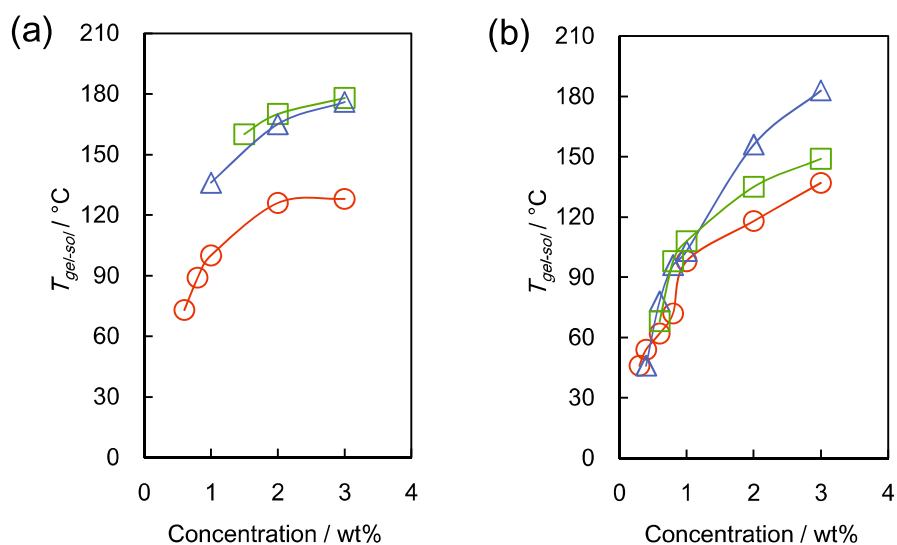


Figure 3-3-2-3. (a) ジェミニ型化合物群 III を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルのブルーゲル転移温度：(○) 化合物 9-6-6、(△) 化合物 10-6-6、(□) 化合物 11-6-6、(b) ジェミニ型化合物群 III を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルのブルーゲル転移温度：(○) 化合物 9-12-6、(△) 化合物 10-12-6、(□) 化合物 11-12-6

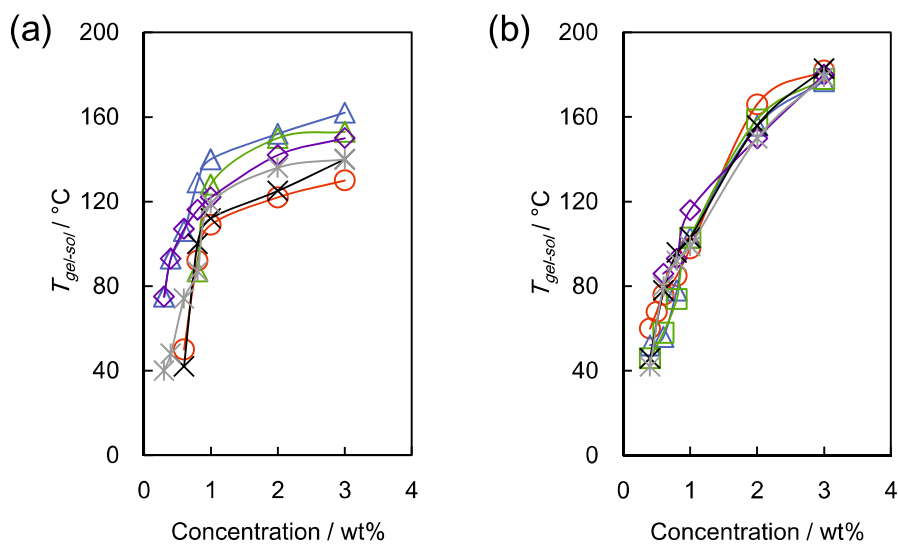


Figure 3-3-2-4. (a) 化合物 6-6-6 および (b) 化合物 10-12-6 を用いて作製したイオノゲルのブルーゲル転移温度：(○) [DEME][TFSA]、(△) [TMPA][TFSA]、(□) [P13][TFSA]、(◇) [EMIM][TFSA]、(×) [BMIM][TFSA]、(*) [BMIM][FSA]

3-4 顕微鏡観察

3-4-1 測定試料の作製および測定方法

測定試料の作製

2-2-1 節と同様の方法で作製したイオノゲルは、20°C の部屋で少なくとも 12 時間静置させた後、所定の測定ホルダ上にゲルを塗布し、溶媒成分を除去することなく使用した。

走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子株式会社 JSM-6510LA) を用いた。

3-4-2 顕微鏡観察

化合物 1-12-6 および 3-12-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの顕微鏡観察の結果を Figure 3-4-2-1 に示す。その結果、化合物 1-12-6 および 3-12-6 とともに 300–400 nm の繊維状集合体が観察することができた。これらの結果から、ゲル化剤分子は、有機溶媒を用いた系と同様に繊維状集合体を形成し、それらが絡み合うことで三次元的なゲルネットワークを構築していることが分かった。

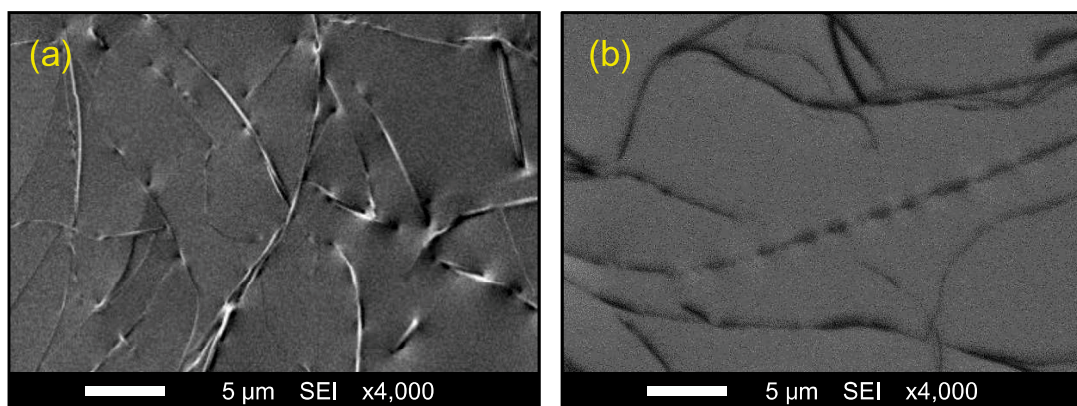


Figure 3-4-2-1. (a) 化合物 1-12-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの SEM 画像、(b) 化合物 3-12-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの SEM 画像

3-5 第 3 章のまとめ

本章では、第 2 章で合成したジェミニ型化合物 **1-11-*m-n*** を用い、イオン液体中におけるゲル化能 (適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性、ゾルーゲル転移温度) のスクリーニング試験から、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。スクリーニング試験の結果を以下に示す。

- (1) ゲル化能の発現に最適な硫黄原子の酸化度 (X, Y) は分子構造の違いによって異なつた。
- (2) アルキレン基の炭素数 (*m*) を増加させると適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性が著しく向上したが、ゾルーゲル転移温度は大きく変化しなかった。
- (3) 分子構造を非対称にすると適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性が著しく向上した。
- (4) 硫黄原子の酸化度 (X, Y) が高いほどゾルーゲル転移温度が高くなる傾向があった。
- (5) ゲル化剤分子は、イオン液体中で数百 nm の繊維状集合体を形成していた。

第 4 章

イオノゲルの微視的な物性解析

イオン液体は、高い化学的安定性、極めて低い蒸気圧、高いイオン伝導度などの特異な性質をもつため電気化学をはじめとする幅広い分野での応用が期待されている。ところが、イオン液体の特異な性質を損なうことなくゲル化する技術はほとんど知られていない。

本章では、第 2 章で開発したジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤を用いて作製したイオノゲル中での各イオン種の微視的な物性を電気化学および分光学的手法により解析した。ゲルネットワーク中での各イオン種の微視的な物性を理解することは、系全体の物性を理解する上で重要な知見が得られることが推測される。

4-1 イオン伝導度

4-1-1 試薬および測定方法

非プロトン性低分子ゲル化剤

ジェミニ型化合物 1-12-6、3-12-6、4-12-6 は、99.998% アルゴンガス (岩谷産業株式会社) 雰囲気下、水分濃度 0.1 ppm 以下に保たれたガス循環精製機付バキュームグローブボックス (株式会社美和製作所 1AD-3KP) 内に 1 週間程度静置したものを使用した。

イオン液体

[BMIM][TfSA] は、関東化学株式会社の市販品をアルゴンガス雰囲気下、水分濃度 0.1 ppm 以下に保たれたグローブボックス内で脱気し、保管したものを使用した。製造している化学会社によってイオン液体の純度が大きく異なるので注意が必要である。

測定セルの組み立て

測定セルは二極式 UFO 型セル (宝泉株式会社 HS フラットセル)、セパレーターはガラス濾紙 (東洋濾紙株式会社 GB-100R, $\Phi 24$ mm)、正極と負極は共に白金電極 ($\Phi 15$ mm) を用いた。測定セルは、グローブボックス内で Figure 4-1-1-1 に示すように組み立てた。イオノゲルは、加熱溶解させてゾル状態にしてセル内に充填した。イオン液体のみの場合も同様に加熱して充填した。セルは組み立てた後、グローブボックス内で少なくとも 12 時間静置させた。その後、グローブボックス内から取り出して測定を行った。

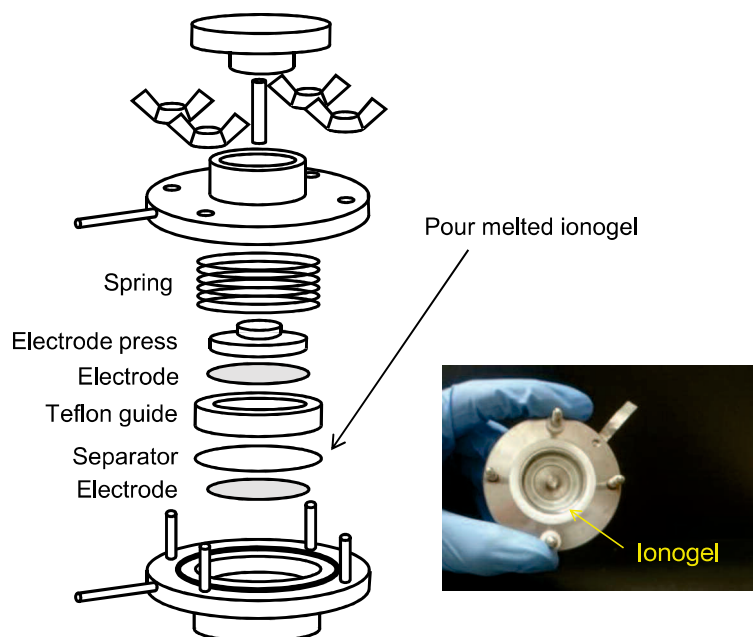


Figure 4-1-1-1. 測定セルの組み立て

イオン伝導度の測定

電気化学測定システム (Solartron Analytical, Inc. Solartron 1280C) を用い、周波数範囲を 0.1–200000 Hz、振幅を 10 mV に設定し、複素インピーダンス法によって測定した。測定温度は小型低温恒温器 (エスペック株式会社 SU-241) を用いて制御した。測定および解析はそれぞれ ZPlot と ZView を用いて行った。セル定数 K_{cell} は、0.1 M 塩化カリウム (KCl) 標準水溶液のイオン伝導度 ($\sigma = 12.856 \text{ mS cm}^{-1}$ at 25°C) を用い、 $K_{cell} = \sigma \times R$ (R は溶液の抵抗) の関係式より決めた。

4-1-2 イオン伝導度

化合物 1-12-6、3-12-6、4-12-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの各温度におけるイオン伝導度 (σ) およびイオン伝導度の保持率 ($\sigma_{gel}/\sigma_{neat}$) を Figure 4-1-2-1 に示す。これらの結果から、化合物 1-12-6、3-12-6、4-12-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの 20°C におけるイオン伝導度は、それぞれ 2.96、2.77、2.70 mS cm^{-1} でイオン液体のみの場合 (3.18 mS cm^{-1}) と比較して同程度の値を示すことが分かった。また、測定温度 20–100°C の範囲で同様にイオン液体のみの場合と同程度の値が得られ、イオン伝導度の保持率は温度によらず 0.8 以上であることが分かった。これは、一般的な高分子材料を用いて作製したイオノゲルのイオン伝導度と比較して 100 倍程度高い値である。これらの結果は、既知のプロトン性低分子イオノゲル化剤の結果とも一致している。これは、ゲル化剤の添加量が 3 wt% と極めて少ないことで、ゲルネットワークがイオンの動きやすさ (輸送現象) を阻害しないためと考えられる。

さらに、ゲル化剤の分子構造の違いによってイオン伝導度の値が大きく変化しないことが分かった。特に、分子内に大きく分極したスルホニル基 ($>SO_2$) をもつゲル化剤 **3-12-6** および **4-12-6** を用いても、イオン伝導度の値に大きな変化がないことから、ゲルネットワークの最表面とはわずかにイオン液体とクーロンの相互作用があると思われるが、それらは限定的であり、系全体 (イオン液体の物性) に影響を及ぼすものではないことが分かった。

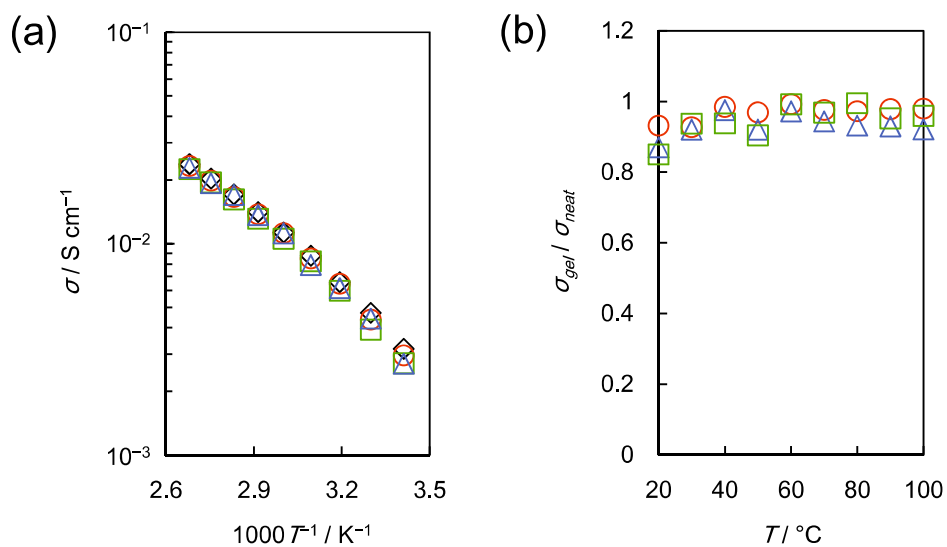


Figure 4-1-2-1. [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の各温度における (a) イオン伝導度および (b) イオン伝導度の保持率 : (◇) ゲル化剤なし、(○) 化合物 **1-12-6**、(△) 化合物 **3-12-6**、(□) 化合物 **4-12-6**

4-2 自己拡散係数

4-2-1 試薬および測定方法

非プロトン性低分子ゲル化剤

ジェミニ型化合物 **1-12-6**、**3-12-6**、**4-12-6** は、アルゴンガス雰囲気下、水分濃度 0.1 ppm 以下に保たれたグローブボックス内に 1 週間程度静置したものを使用した。

イオン液体

[BMIM][TFSA] は、関東化学株式会社の市販品をアルゴンガス雰囲気下、水分濃度 0.1 ppm 以下に保たれたグローブボックス内で脱気し、保管したものを使用した。製造している化学会社によってイオン液体の純度が大きく異なるので注意が必要である。

測定セルの組み立て

水溶媒用対称型マイクロセル (株式会社シゲミ BMS-005J) を用いた。測定セルは、グローブボックス内で **Figure 4-2-1-1** に示すように組み立てた。イオノゲルは、加熱溶解させてゾル状態にしてセル内に液高が 5 mm となるように充填した。イオン液体のみの場合も同様に加熱して充填した。このとき、気泡が入らないように細心の注意を払った。セルは組み立てた後、グローブボックス内で少なくとも 12 時間静置させた。その後、グローブボックス内から取り出して測定を行った。

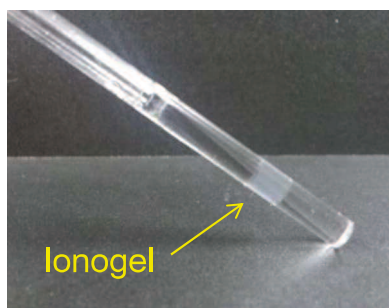


Figure 4-2-1-1. 測定セル

自己拡散係数の測定

特殊 GR プローブ (日本電子株式会社 50TH5GR) および高磁場勾配電流アンプ (日本電子株式会社 NM-Z10149TTHGR) を装着した核磁気共鳴装置 (日本電子株式会社 JNM-ECA500) を用い、磁場勾配パルス形をサイン波、パルス系列を BPPLED DOSY PFG (**Figure 4-2-1-2**) に設定し、磁場勾配核磁気共鳴法によって測定した⁷²⁾。測定および解析は Delta を用いて行った。プローブ交換後は、イオン交換水 ($D=2.55 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 30°C) を用いて磁場勾配強度の校正を行った。また、カチオンおよびアニオン種の自己拡散係数の観測は、それぞれ ^1H (500.1 MHz) と ^{19}F (470.6 MHz) 核を用いて行った。測定温度は、液体窒素を充

填した窒素デュア (日本電子株式会社 NM-10L/DEWAR) とプローブヒーターを用いて制御し、熱的に安定するように少なくとも 30 分静置した後に測定を行った。

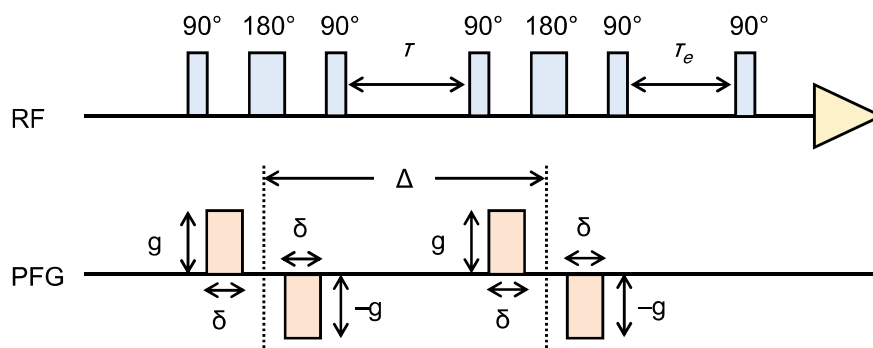


Figure 4-2-1-2. BPP LED DOSY PFG のパルス系列

ここで、 g は磁場勾配パルスの強度、 δ は磁場勾配パルスの照射時間、 Δ は磁場勾配パルスの照射間隔であり、この間に空間的 (z 軸側) に移動する距離を NMR シグナルの減衰として観測した。このエコーシグナル (E) は、Sterjskal-Tanner の式 (Equation. 4-2-1-1) により自己拡散係数と関係付けることができる⁷³⁾。

$$E(\delta, g, \Delta) = S/S_0 = \exp[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D(4\Delta - \delta)/\pi^2] \quad \text{Equation. 4-2-1-1}$$

ここで、 S/S_0 はエコーシグナル強度比、 γ は観測核の核磁気回転比、 D は自己拡散係数、 π は円周率を示す。本測定において、 δ と Δ は一定として g を $0.1\text{--}3.0 \text{ T m}^{-1}$ まで変化させながらシグナル減衰を観測した。積算回数は少なくとも 16 回とした。

4-2-2 自己拡散係数

化合物 1-12-6、3-12-6、4-12-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の 20°C におけるカチオンおよびアニオン種の典型的な自己拡散係数の測定結果 (磁場勾配パルスの照射間隔 50 ms) を Figure 4-2-2-1 に示す。これらの結果から、すべての測定試料においてカチオンおよびアニオン種ともに良い直線性を示し、対象核における信号強度の減衰挙動が良好に観測されていることが分かった。この直線の傾きからイオン種の自己拡散係数を算出した結果、カチオン種がアニオン種より高い自己拡散係数を示し、その傾向はゲル化の有無で変化しないことが分かった。この傾向は、数多くの先行研究の結果と一致していることを確認した⁷⁴⁾。

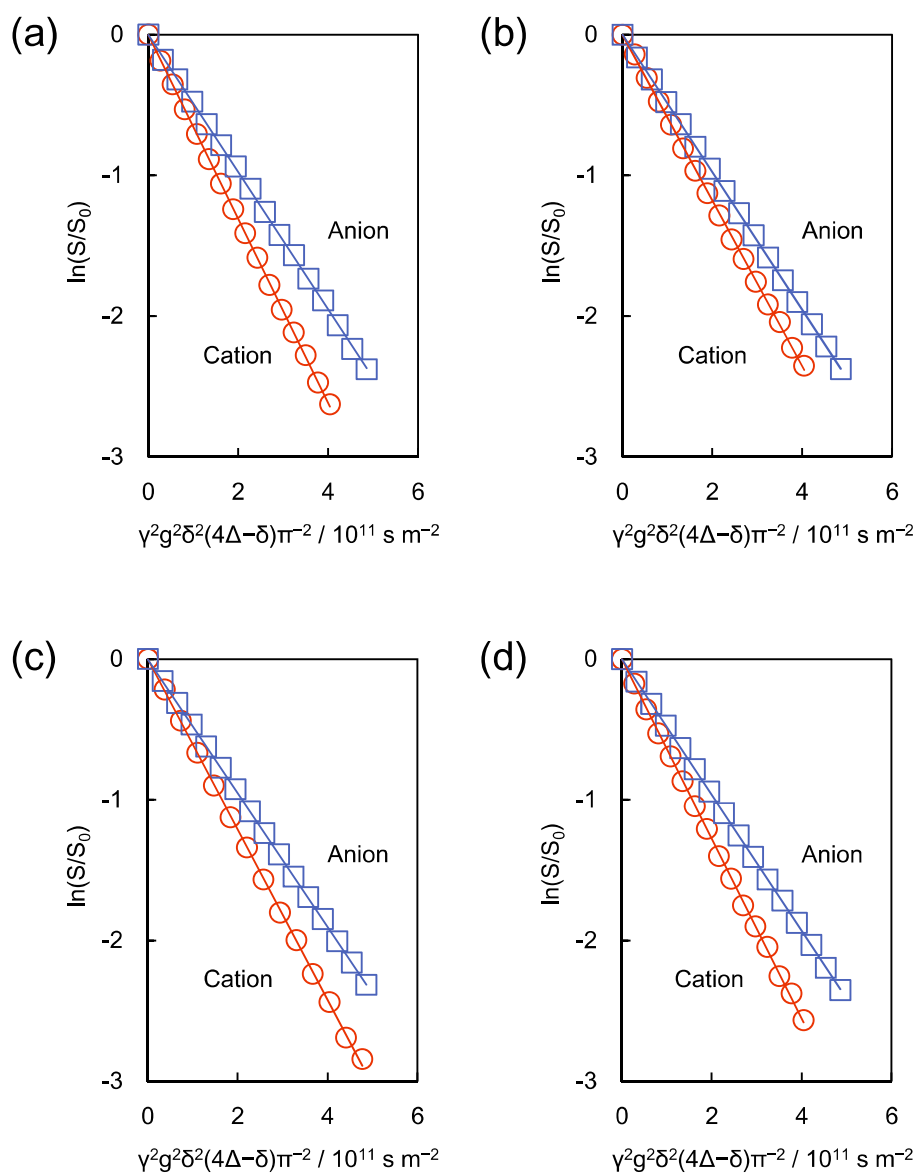


Figure 4-2-2-1. [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の 20°C における典型的な自己拡散係数の測定結果 (磁場勾配パルスの照射間隔 50 ms) : (a) ゲル化剤なし、(b) 化合物 1-12-6、(c) 化合物 3-12-6、(d) 化合物 4-12-6

続いて、磁場勾配パルスの照射間隔を 20、50、100 ms と変化させたときの 20°C における各イオン種の自己拡散係数の測定結果を Figure 4-2-2-2 に示す。これらの結果から、磁場勾配パルスの照射間隔を変化させても自己拡散係数が大きく変化することなく一定であることが分かった。ここで、自己拡散係数は、磁場勾配パルス強度、磁場勾配パルスの照射時間、磁場勾配パルスの照射間隔に依存しないことから、本測定で得られた観測結果の信頼性が十分担保されていることを確認した。一方、磁場勾配パルスの照射間隔を変化させながら観測することは、イオン種の拡散距離を評価することにも繋がる。つまり、得られた磁場勾配パルスの照射間隔と自己拡散係数から三次元的空間の移動距離 R が分かる。その関係式 (Equation. 4-2-2-1) を以下に示す。

$$R = \sqrt{6D \times \Delta} \quad \text{Equation. 4-2-2-1}$$

この式にアニオン種の自己拡散係数と磁場勾配パルスの照射間隔 100 ms を代入した結果、少なくとも 3 μm の三次元的空間内でゲルネットワークがイオンの拡散現象に大きな影響を及ぼさないことが分かった。これは、電子顕微鏡観察の結果から、ゲル化剤の添加量が 3 wt% と極めて少ないため、ゲルネットワークの網目のサイズが数 μm とイオンのサイズ数 nm よりも極めて大きいことが要因と考えられる。

さらに、各イオン種を球形であると仮定すると、得られた自己拡散係数は Stokes-Einstein の式 (Equation. 4-2-3-2) により粘度と関係付けることができる⁷⁵⁾。

$$D = kT/c\pi\eta r_s \quad \text{Equation. 4-2-3-1}$$

ここで、 D は自己拡散係数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 c は定数、 π は円周率、 η は粘度、 r_s はストークス半径を示す。この関係式から、ゲル化の有無で自己拡散係数に有意の差がないことは、粘度に関しても同様に有意の差がないことを意味する。これらの結果から、イオン液体の流動性は失われている (巨視的な粘度は非常に高い) にも関わらず、微視的な粘度はイオン液体のみの場合と同程度であることを明らかにした。この結果は、イオン伝導度の測定結果を支持するものであると同時に、ゲルネットワーク中での各イオン種の微視的な物性を理解することは、系全体 (ゲル) の物性を理解する上で重要な知見となることを明らかにした。

さらに、磁場勾配パルスの照射間隔 50 ms に固定し、測定温度を 20–80°C に変化させたときの各イオン種の自己拡散係数の結果を Figure 4-2-2-3 に示す。その結果、温度を変化させてもゲル化の有無で自己拡散係数に有意の差がないことが分かった。また、カチオン種がアニオン種より高い自己拡散係数を示す傾向に変化は見られなかった。一方、イオン液体のみ場合は加熱による熱対流現象が起きた (アレニウスプロットで補正した) が、イオノゲルは熱対流現象が観測されなかった。

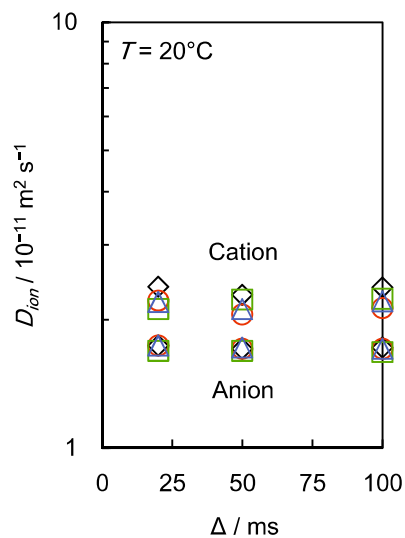


Table 4-2-2-1. Diffusion distance

Sample	R / μm
Neat	3.2
Gel (1-12-6) ^a	3.2
Gel (3-12-6) ^a	3.2
Gel (4-12-6) ^a	3.2

^aGelator concentration is 3 wt%.

Figure 4-2-2-2. [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の 20°C における各イオン種の自己拡散係数の拡散時間依存性: (◇) ゲル化剤なし、(○) 化合物 1-12-6、(△) 化合物 3-12-6、(□) 化合物 4-12-6

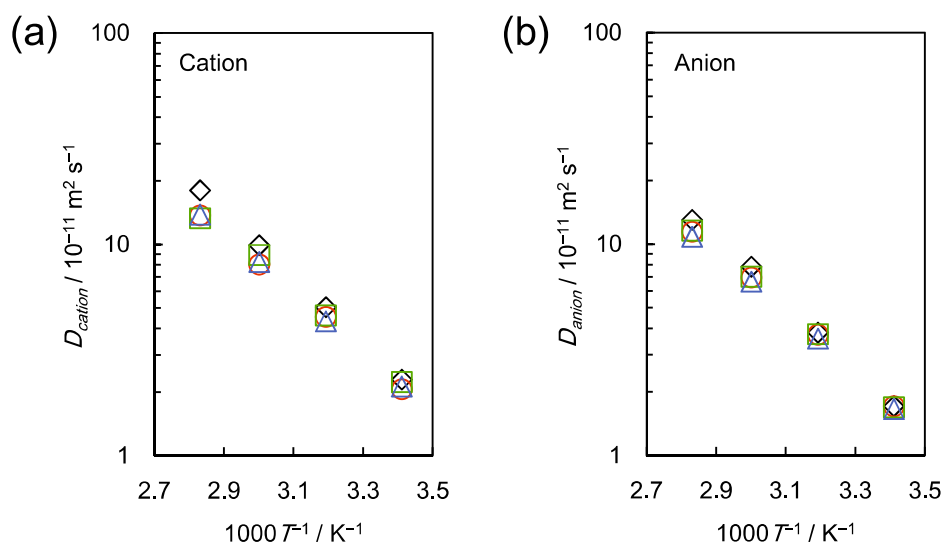


Figure 4-2-2-3. [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の (a) カチオン種および (b) アニオン種の各温度における自己拡散係数: (◇) ゲル化剤なし、(○) 化合物 1-12-6、(△) 化合物 3-12-6、(□) 化合物 4-12-6

4-3 自己解離度

4-1 および 4-2 節で得られた結果をもとにイオン種の自己解離度を算出した⁷⁴⁾。まず、複素インピーダンス法から算出したイオン伝導度にイオン液体のモル体積で割ることでモル伝導度 (Λ_{imp}) を算出した。続いて、磁場勾配核磁気共鳴法から得られた自己拡散係数は Nernst-Einstein の式 (Equation. 4-3-1-1) によりモル伝導度 (Λ_{NMR}) と関係付けられる⁷⁵⁾。

$$\Lambda_{\text{NMR}} = F^2(D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}})\rho/RTM_w \quad \text{Equation. 4-3-1-1}$$

ここで、 F はファラデー定数、 ρ は密度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 M_w は分子量を示す。上記の式を用いて自己拡散係数からモル伝導度を算出した。最後に、複素インピーダンス法から算出したモル伝導度を磁場勾配核磁気共鳴法から算出したモル伝導度で割ることでイオン種の自己解離度 ($\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$) を算出した。これらの結果を Figure 4-3-1-1 および Table. 4-3-1-1 に示す。

その結果、ゲル化剤の種類および測定温度によらずイオン種の自己解離度は 0.50–0.65 の範囲で一定となり、イオン液体のみの場合 (0.55–0.60) と比較して有意の差がないことが分かった。ここで、[BMIM][TFSA] のみのイオン種の自己解離度の結果は、以前、H. Tokuda らが報告した値 (0.58–0.62)^{74b)} と比較し、一致していることを確認した。一方で、ゲル化によってイオン液体の自己解離度が大きく低下すれば、ゲルネットワークの最表面にイオン種がクーロンの相互作用で吸着していることが推測される。ところが、ゲル化によってイオン液体の自己解離度に有意の差は見られなかったことから、ゲルネットワークの最表面とイオン間のクーロン相互作用が極めて小さいことが示唆された。

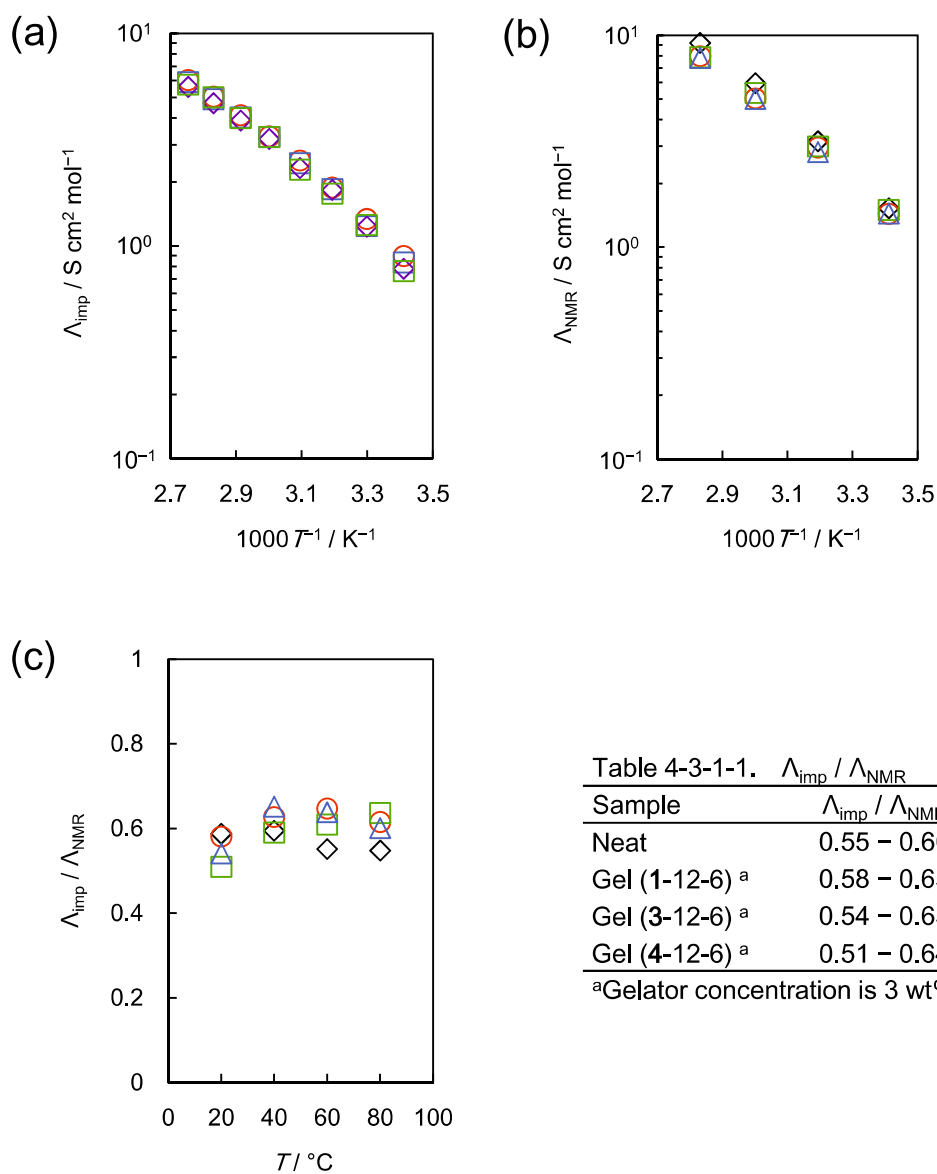


Figure 4-3-1-1. [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の各温度における (a) 複素インピーダンス法から算出したモル伝導度、(b) 磁場勾配核磁気共鳴法から算出したモル伝導度、(c) イオン種の自己解離度：(◇) ゲル化剤なし、(○) 化合物 1-12-6、(△) 化合物 3-12-6、(□) 化合物 4-12-6

4-4 第 4 章のまとめ

本章では、第 2 章で開発したジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤 1-12-6、3-12-6、4-12-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル中での各イオン種の微視的な物性を電気化学および分光学的手法により解析した結果を以下に示す。

- (1) ゲル化 (イオン液体中にゲルネットワークを構築すること) によってイオンの輸送現象は阻害されにくいことを明らかにした。
- (2) ゲル化によってイオン液体の流動性は失われているにも関わらず、微視的な粘度はイオン液体のみの場合と同程度であることを明らかにした。
- (3) ゲル化の有無でイオン種の自己解離度に有意の差がないことから、ゲルネットワークの最表面とイオン間のクーロン相互作用が極めて小さいことが示唆された。
- (4) イオン伝導度と微視的な粘度の関係から、ゲルネットワーク中での各イオン種の微視的な物性を理解することは、系全体 (ゲル) の物性を理解する上で重要な知見となることを明らかにした。
- (5) ゲル化剤の種類によって微視的な物性が大きく変化しないため、ゲル化剤の分子設計における自由度が制限されないことを明らかにした。

第 5 章

二酸化炭素分離材料への応用

新規に開発したジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤を用いて作製したイオノゲルの CO₂ 分離材料への応用を試みた。イオン液体は、圧力変化によって CO₂ などの酸性ガスを選択的に物理吸着する特長が報告されており、次世代の CO₂ 分離材料としての応用が期待されている。現在、イオン液体を多孔質の支持膜に充填して利用する方法が提案されているが、圧力変化によって支持膜からイオン液体が漏れ出すことが問題となっている。ところが、イオン液体の気体輸送挙動を維持した状態でゲル化する技術はほとんど知られていない。

本章では、イオノゲルの CO₂ 吸着量、CO₂ 吸着量が平衡に達するまでの時間 (拡散係数)、CO₂/N₂ 選択性などの CO₂ 分離材料への応用を考える上で必要不可欠なイオノゲルの CO₂ 吸着挙動に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。

5-1 二酸化炭素吸着挙動

5-1-1 試薬および測定方法

非プロトン性低分子ゲル化剤

ジェミニ型化合物 1-12-6、3-12-6、6-6-6、10-6-6 を使用した。

イオン液体

[BMIM][TFSA] は、関東化学株式会社の市販品を使用した。製造している化学会社によってイオン液体の純度が大きく異なるので注意が必要である。

測定ガス

99.9% 液化炭酸ガス (大陽日酸株式会社)、99.99% 窒素ガス (岩谷産業株式会社) を使用した。

イオノゲルの作製

イオノゲルは、マイクロチューブ (株式会社マルエム No. 4) 内で作製した。このとき、気泡が入らないように細心の注意を払った。イオノゲルは作製後、少なくとも 12 時間静置させてから使用した。

ガス吸着挙動の測定

高圧ガス吸収量測定装置 (マイクロトラック・ベル株式会社 MSB-AD-YMO) を用い、磁

気浮遊天秤の測定条件を3ポジションシステム (Figure 5-1-1-1) に設定し、重量法によって測定した。測定温度は高低温サーキュレーター (Julabo Inc. F25-ME) を用いて制御した。測定および解析は Mess Pro を用いて行った。

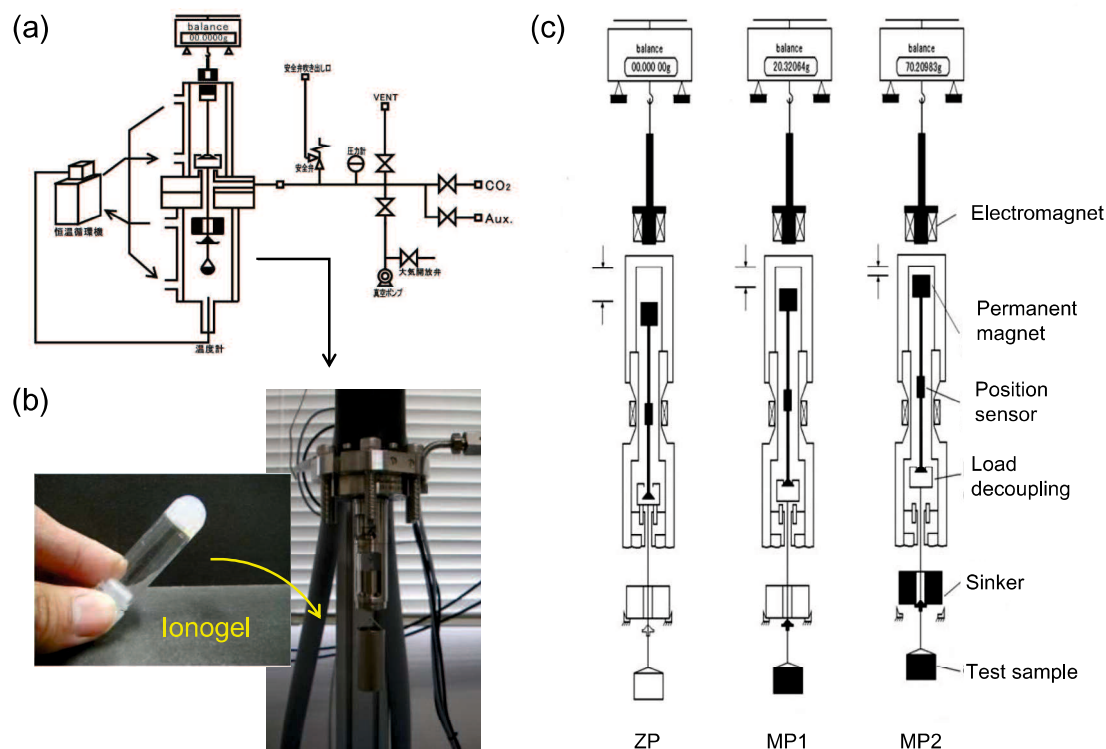


Figure 5-1-1-1. (a) 高圧ガス吸収量測定装置の流路図、(b) 測定試料の設置場所、(c) 磁気浮遊天秤の3ポジションシステム

測定前に、バスケット内に空のマイクロチューブを設置し、ロータリーポンプでゲージ圧力計が $-0.1 \text{ MPaG} (= 0 \text{ MPa})$ になるまで脱気した。天秤の重量が安定するまで待機した後、目的の圧力まで測定ガスを導入し、再度、天秤の重量が安定するまで待機した。この操作を各目的の圧力で行うことで各圧力における MP1 重量および MP2 重量を得た。この値を Equation. 5-1-1-1 に代入し、ブランク MP1 体積を算出した。続いて、バスケット内に測定試料が入ったマイクロチューブを設置し、同様の操作を行うことで各圧力における MP1 重量および MP2 重量を得た。この値を Equation. 5-1-1-2 に代入し、ガス収着量を算出した。

ブランク MP1 体積の算出方法

Equation. 5-1-1-1

- (1) MP2 の受けた浮力 = 現在の MP2 重量 - 真空時の MP2 重量
- (2) 現在雰囲気下の流体密度 = MP2 の受けた浮力 ÷ シンカー体積
- (3) MP1 体積 = デカップリング機構部体積 + フック体積 + バスケット体積 + マイクロチューブ体積

- (4) MP1 の受けた浮力 = MP1 体積 × 現在雰囲気下の流体密度
- (5) MP1 の変化量 = 現在の MP1 重量 - 真空時の MP1 重量
- (6) ブランク MP1 体積 = MP1 の変化量 ÷ MP2 の受けた浮力 × シンカー体積

ガス収着量の算出方法

Equation. 5-1-1-2

- (1) MP2 の受けた浮力 = 現在のシンカー重量 - 真空時のシンカー重量
- (2) 現在雰囲気下の流体密度 = MP2 の受けた浮力 ÷ シンカー体積
- (3) MP1 体積 = 試料体積 + ブランク MP1 体積
- (4) MP1 の受けた浮力 = MP1 体積 × 現在雰囲気下の流体密度
- (5) MP1 の変化量 = 現在の MP1 重量 - 真空時の MP1 重量
- (6) 観測収着量 = MP1 の受けた浮力 + MP1 の変化量
- (7) ガス収着量 = 観測収着量 ÷ ガス分子量 × 標準状態におけるガスのモル体積
÷ 試料重量

ここで、デカップリング機構部体積は 0.24198 cm³、フック体積は 0.13869 cm³、バスケット体積は 0.86454 cm³ とした。

6-1-2 イオノゲルの二酸化炭素収着挙動

化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%、試料重量 0.3 g) の 25°C における CO₂ 収着挙動の経時変化 (0 → 0.1 MPa) を Figure 5-1-2-1 に示す。これらの結果から、化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの 25°C における CO₂ 収着量、CO₂ 収着量が平衡に達するまでの時間 (拡散係数) は、イオン液体のみの場合と比較して同程度の値を示すことが分かった。これは、ゲル化剤の添加量が 3 wt% と極めて少ないことで、ゲルネットワークがガスの溶解度および拡散現象を阻害しないためと考えられる。一方、ガス分離材料としての応用を考える上で、ガス透過係数が重要な指標となる。一般的にガス透過係数は、ガス溶解度とガス拡散係数の積で議論される。

$$Permeability = Solubility \times Diffusibility$$

Equation. 5-1-2-1

従って、化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの 25°C における CO₂ 透過係数は、イオン液体のみの場合と同程度であることが示唆された。得られた結果は、第 4 章で得られた知見 (イオノゲルの微視的な粘度がイオン液体のみの場合と比較して有意の差がない) から推測できる結果と一致するものであった。

続いて、25°C における CO₂ および N₂ 収着挙動の圧力変化の測定結果を Figure 5-1-2-2 に示す。これらの結果から、化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの 25°C における CO₂ および N₂ 収着量は、イオン液体のみの場合と比較して同程度の値を示すこ

とが分かった。また、圧力の増加に伴って CO₂ および N₂ 収着量が増加する傾向はゲル化の有無で変化しないことが分かった。次に、ガス収着量の単位をモル分率に変換し、得られた近似直線の傾きの逆数をとることでヘンリー一定数 (H) を計算した。CO₂ および N₂ 収着に伴うヘンリー一定数 (H) を Table. 5-1-2-1 に示す。ここで、ヘンリー一定数とはガスの溶解難さを示す指標であるため、数値が小さいほどガスの収着量が多いことを意味する。これらの結果から、化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの 25°C における CO₂ および N₂ ガス収着に伴うヘンリー一定数は、それぞれ、3.44 および 59.5 MPa でイオン液体のみの場合 (3.39 および 59.8 MPa) と同程度であることが分かった。従って、25°C における CO₂/N₂ 選択性はイオン液体のみの場合と同程度の約 20 倍であることが分かった。

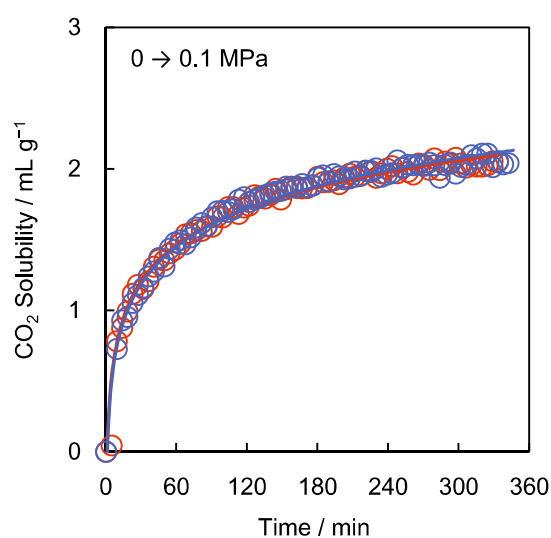


Figure 5-1-2-1. 化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%、試料重量 0.3 g) の 25°C における CO₂ 収着挙動の経時変化 (0 → 0.1 MPa) : (○) ゲル化剤なし、(○) 化合物 6-6-6

さらに、測定温度を 25、50、75°C と変化させたときの CO₂ 収着挙動の測定結果を Figure 5-1-2-3 に示す。これらの結果から、測定温度を上昇させると CO₂ 収着量が減少する傾向はゲル化の有無で変化しないことが分かった。この傾向は、イオン液体のガス収着挙動が発熱反応であることに由来する。次に、各温度における CO₂ 収着に伴うヘンリー定数 (H) を Table. 5-1-2-2 に示す。これらの結果から、化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの各温度における CO₂ 収着に伴うヘンリー定数は、それぞれ、3.44、4.78、6.21 MPa でイオン液体のみの場合 (3.39、4.69、6.06 MPa) と同程度であることが分かった。続いて、得られた CO₂ 収着に伴うヘンリー定数と測定温度から CO₂ 収着におけるエンタルピー変化 (Δh) およびエントロピー変化 (Δs) が算出できる。その関係式 (Equation. 5-1-2-2 および Equation. 5-1-2-3) を以下に示す⁴²⁾。

$$\Delta h = R \left(\frac{\partial \ln H}{\partial (1/T)} \right)_P \quad \text{Equation. 5-1-2-2}$$

$$\Delta s = -R \left(\frac{\partial \ln H}{\partial \ln T} \right)_P \quad \text{Equation. 5-1-2-3}$$

ここで、 R は気体定数、 P は圧力を示す。これらの関係式から、化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの CO₂ 収着におけるエンタルピー変化およびエントロピー変化の結果を Table. 5-1-2-3 に示す。その結果、化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの CO₂ 収着におけるエンタルピー変化およびエントロピー変化は、それぞれ $-10.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $-31.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ でイオン液体のみの場合 ($-10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $-31.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) と同程度であることが分かった。

また、化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の各温度における CO₂ 収着挙動の圧力変化試験前後の様子 (測定圧力 1 MPa) を Figure 5-1-2-4 に示す。その結果、少なくとも 75°C までは系の酸性度変化あるいは圧力変化でゲル状態が崩壊あるいは相分離が起きないことが分かった。

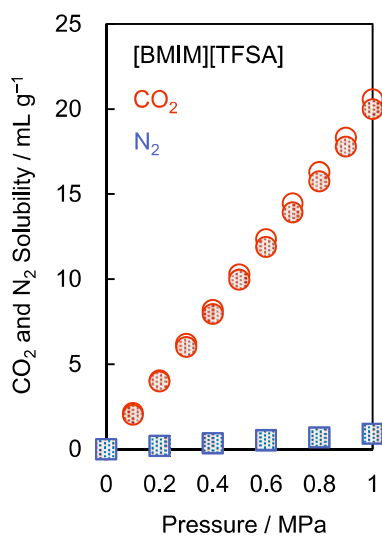


Table 5-1-2-1. Henry's constants (H)

Sample	H / MPa at 25°C	
	CO ₂	N ₂
Neat	3.39	59.8
Gel (6-6-6) ^a	3.44	59.5

^aGelator concentration is 3 wt%.

Figure 5-1-2-2. 化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の 25°C における CO₂ および N₂ 吸着挙動の圧力変化 : (オープン) ゲル化剤なし、(クローズド) 化合物 6-6-6

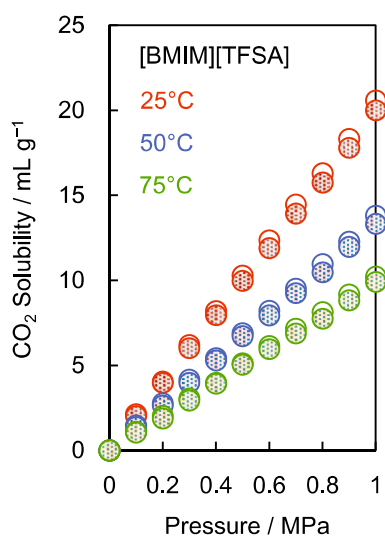


Table 5-1-2-2. Henry's constants (H)

Sample	H / MPa		
	25°C	50°C	75°C
Neat	3.39	4.69	6.06
Gel (6-6-6) ^a	3.44	4.78	6.21

^aGelator concentration is 3 wt%.

Figure 5-1-2-3. 化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の各温度における CO₂ 吸着挙動の圧力変化 : (オープン) ゲル化剤なし、(クローズド) 化合物 6-6-6

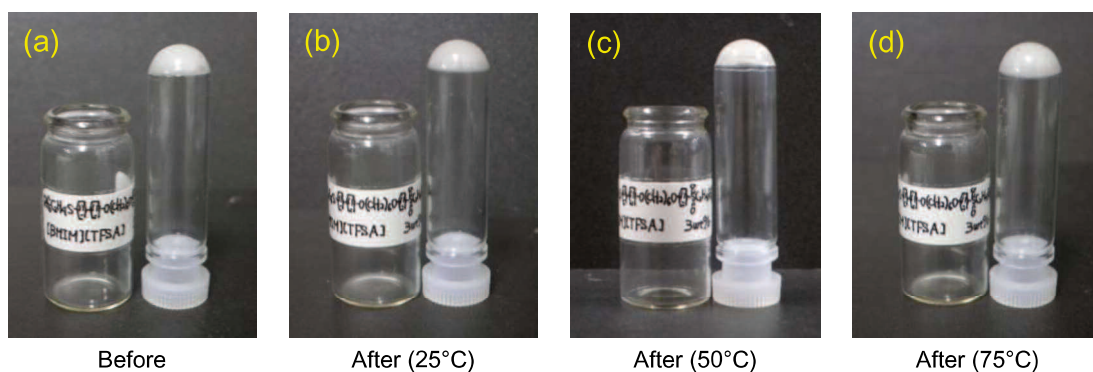


Figure 5-1-2-4. 化合物 6-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の各温度における CO₂ 吸着挙動の圧力変化試験前後の様子 (測定圧力 1 MPa)

最後に、化合物 1-12-6、3-12-6、10-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の場合も同様に CO₂ 吸着量、CO₂ 吸着量が平衡に達するまでの時間 (拡散係数)、CO₂/N₂ 選択性を測定した結果、ゲル化剤の種類によってそれらの値が大きく変化することはなかった。ここで、化合物 1-12-6、3-12-6、10-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル (ゲル化剤濃度 3 wt%) の CO₂ 吸着に伴うヘンリー定数、CO₂ 吸着におけるエンタルピー変化およびエントロピー変化の測定結果を Table 5-1-2-3 に示す。その結果、ゲル化剤の種類によって CO₂ 吸着に伴うヘンリー定数、CO₂ 吸着におけるエンタルピー変化およびエントロピー変化が大きく変化することはなく、イオン液体のみの場合と同程度であることが分かった。これは、第 4 章でも述べたようにゲル化剤の種類によらずイオン液体の物性を損なうことなくゲル化できるため、ガスの吸着機構に有意の差が生じにくいことが分かった。

Table 5-1-2-3. Thermodynamic parameters of CO₂ solubility

Sample	H / MPa			Δh kJ mol^{-1}	Δs $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
	25°C	50°C	75°C		
Neat	3.39	4.69	6.06	-10.0	-31.2
Gel (6-6-6) ^a	3.44	4.78	6.21	-10.2	-31.7
Gel (1-12-6) ^a	3.45	4.75	—	—	—
Gel (3-12-6) ^a	3.37	4.66	5.98	-9.8	-30.8
Gel (10-6-6) ^a	3.44	4.73	6.13	-10.0	-31.0

^aGelator concentration is 3 wt%.

5-2 第 5 章のまとめ

本章では、第 2 章で開発したジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤 1-12-6、3-12-6、6-6-6、10-6-6 を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの CO₂ 収着量、CO₂ 収着量が平衡に達するまでの時間 (拡散係数)、CO₂/N₂ 選択性を測定することで、イオノゲルの CO₂ 収着挙動に関して得られた基礎的な知見を以下に示す。

- (1) ゲル化 (イオン液体中にゲルネットワークを構築すること) によって CO₂ の収着挙動 (CO₂ 収着量、CO₂ 収着量が平衡に達するまでの時間、CO₂/N₂ 選択性) は阻害されにくいことを明らかにした。
- (2) 第 4 章で得られた微視的な物性に関する知見から予測した通りの結果が得られたため、微視的な物性を理解することは、ゲルの応用を考える上で重要な知見となることを再確認できた。
- (3) イオノゲルのガス収着挙動の結果から、CO₂ 分離材料として応用可能であることが示唆されたため、新奇な CO₂ 分離材料を提案することができた。

第 6 章

総括

イオン液体は、高い化学的安定性、極めて低い蒸気圧、高いイオン伝導度などの特異な性質をもつため、電気化学をはじめとする幅広い分野での応用が期待されている。ところが、イオン液体の特異な性質を損なうことなくゲル化する技術はほとんど知られていない。

一方、低分子ゲル化剤を用いると溶媒の基本的な物性を保持した状態でゲル化できる。それらは、ゲル化駆動力が水素結合であるか否かによってプロトン性と非プロトン性に分類できる。後者はゲル形成を水素結合に依存しないため、前者の適用が難しかった分野での応用が期待できる。ところが後者を用いたイオン液体のゲル化に関する報告はない。

本研究では、以前、H. Okamoto らが発見した非プロトン性低分子ゲル化剤 4-[(2-ペルフルオロアルキル)エチルスルファニル]-1-アルコキシベンゼンを基本骨格とし、イオン液体のゲル化に適した新規な非プロトン性低分子ゲル化剤の開発および高性能化、作製したイオノゲルの物性解析、応用用途の提案を含む基礎研究を進展させることを目的とした。以下に本研究の成果を以下に示す。

第 2 章 オルガノゲルの形成

新規なジェミニ型化合物 **1-11-*m-n*** の合成を行い、有機溶媒中におけるゲル化能 (適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性、ゾルーゲル転移温度) のスクリーニング試験から、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。

- (1) スルファニル基 (>S) を導入すると有機溶媒中でゲル化能が発現しやすくなった。
- (2) アルキレン基の炭素数 (*m*) を増加させると適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性が著しく向上したが、ゾルーゲル転移温度は大きく変化しなかった。
- (3) ゲル化剤の分子構造を非対称にすると適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性が著しく向上した。
- (4) フェニレン基を導入するとゾルーゲル転移温度が大きく上昇した。
- (5) ゲル化剤分子は、有機溶媒中で数百 nm の繊維状集合体を形成していた。

第 3 章 イオノゲルの形成

第 2 章で新規に合成したジェミニ型化合物 **1-11-*m-n*** を用い、イオン液体中におけるゲル化能のスクリーニング試験から、分子構造の違いがゲル化能に及ぼす影響を検討した。

- (1) ゲル化能の発現に最適な硫黄原子の酸化度 (X, Y) は分子構造の違いによって異なっていた。

- (2) アルキレン基の炭素数 (m) を増加させると適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性が著しく向上したが、ゾルーゲル転移温度は大きく変化しなかった。
- (3) 分子構造を非対称にすると適用できる溶媒の種類、最低ゲル化濃度、ゲルの安定性が著しく向上した。
- (4) 硫黄原子の酸化度 (X, Y) が高いほどゾルーゲル転移温度が高くなる傾向があった。
- (5) ゲル化剤分子は、イオン液体中で数百 nm の繊維状集合体を形成していた。

第 4 章 イオノゲルの微視的な物性解析

新規に開発したジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤 **1-12-6**、**3-12-6**、**4-12-6** を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲル中での各イオン種の微視的な物性を電気化学および分光学的手法により解析した。

- (1) ゲル化 (イオン液体中にゲルネットワークを構築すること) によってイオンの輸送現象は阻害されにくいことを明らかにした。
- (2) ゲル化によってイオン液体の流動性は失われているにも関わらず、微視的な粘度はイオン液体のみの場合と同程度であることを明らかにした。
- (3) ゲル化の有無でイオン種の自己解離度に有意の差がないことから、ゲルネットワークの最表面とイオン間のクーロン相互作用が極めて小さいことが示唆された。
- (4) イオン伝導度と微視的な粘度の関係から、ゲルネットワーク中での各イオン種の微視的な物性を理解することは、系全体 (ゲル) の物性を理解する上で重要な知見となることを明らかにした。
- (5) ゲル化剤の種類によって微視的な物性が大きく変化しないため、ゲル化剤の分子設計における自由度が制限されないことを明らかにした。

第 5 章 二酸化炭素分離材料への応用

新規に開発したジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤 **1-12-6**、**3-12-6**、**6-6-6**、**10-6-6** を用いて作製した [BMIM][TFSA] ゲルの CO_2 収着量、 CO_2 収着量が平衡に達するまでの時間 (拡散係数)、 CO_2/N_2 選択性を測定することで、イオノゲルの CO_2 収着挙動に関して基礎的な知見を得た。

- (1) ゲル化 (イオン液体中にゲルネットワークを構築すること) によって CO_2 の収着挙動 (CO_2 収着量、 CO_2 収着量が平衡に達するまでの時間、 CO_2/N_2 選択性) は阻害されにくいことを明らかにした。
- (2) 第 4 章で得られた微視的な物性に関する知見から予測した通りの結果が得られたため、微視的な物性を理解することは、ゲルの応用を考える上で重要な知見となることを再確認できた。
- (3) イオノゲルのガス収着挙動の結果から、 CO_2 分離材料として応用可能であることが示

唆されたため、新奇な CO₂ 分離材料を提案することができた。

以上の結果から、(1) 新規に合成したジェミニ型非プロトン性低分子ゲル化剤が有機溶媒に対して優れたゲル化能を示したとしても、イオン液体に対して優れたゲル化能を示すとは限らないが、ゲル化剤分子の基本的な骨格は使いまわせた、(2) 「非プロトン性」の低分子ゲル化剤を用いたイオン液体のゲル化、ならびにイオン液体の特異な性質を損なうことなくゲル化する技術を提案することができた。最後に、本研究で得られた知見が該当分野の発展に繋がることを心から願う。

第 7 章

実験 — ジェミニ型化合物の合成 —

7-1 ジェミニ型化合物群 I、II、III の合成

7-1-1 試薬

2-(ペルフルオロアルキル)エチルヨードはダイキン工業株式会社の市販品を用いた。その他の試薬、溶媒は一般的な市販品を用いた。

7-1-2 実験機器および使用条件

シリカゲルカラムクロマトグラフィー

全多孔性破断式シリカゲル (ダイソー株式会社 IR-60-15173) を担体とした順相のオープンシリカゲルカラムクロマトグラフを用いて行った。

サイズ排除クロマトグラフィー

リサイクル分取高速液体クロマトグラフ (日本分析工業株式会社 LC-9204、紫外可視分光光度計 UV-3704、示差屈折計 RI-50s、カラム① JAIGEL-1H-40、カラム② JAIGEL-2H-40) を用いて行った。缶出しクロロホルムを展開溶媒とし、カラム温度を 25°C、送液速度を 14 mL min⁻¹、測定波長を 254 nm に設定し、測定および解析は Smart Chrom を用いて行った。

純度測定

高速液体クロマトグラフ (HPLC) (株式会社島津製作所 Prominence、紫外可視分光光度計 SPD-20A、カラムオープン CTO-20A、送液ユニット LC-20AT、オンライン脱気ユニット DGU-20A₃、カラム COSMOSIL[®] 5C₁₈-PAQ (ナカライテスク株式会社)) を用いて行った。99.7% メタノールを展開溶剤とし、カラム温度を 42°C、送液速度を 0.5 mL min⁻¹、測定波長を 290 nm に設定し、測定および解析は LC Solution を用いて行った。

融点測定

微量融点測定装置 (株式会社ヤナコ機器開発研究所 MP-J3) を用いて行った。ただし、室温で液体状態である化合物に関しては融点測定を行っていない。

赤外吸収スペクトル測定

フーリエ変換赤外分光光度計 (株式会社島津製作所 IRPrestige-21) を用いて行った。固体試料は臭化カリウム (KBr) 錠剤法、液体試料は臭ヨウ化タリウム (KRS-5) フィルム法によ

り測定した。

核磁気共鳴スペクトル測定

核磁気共鳴装置 (日本電子株式会社 JNM-LA500) を用いて行った。テトラメチルシラン (TMS) を内部基準として含む重溶媒を用いて測定試料を調製した。測定および解析はそれぞれ Lambda と ALICE 2 を用いて行った。

質量分析測定

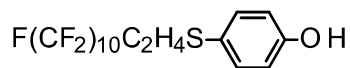
超高速液体クロマトグラフ (UPLC) (日本ウォーターズ株式会社 ACQUITY UPLC System) とエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 部を持つベンチトップ直交加速飛行時間型質量分析装置 (OA-TOF-MS) (日本ウォーターズ株式会社 LCT Premier™ XE) を組み合わせた UPLC/TOF-MS を用いて行った。本測定および解析は、山口大学工学部機器共同利用センターの技術職員に依頼した。

7-1-3 ジェミニ型化合物群 I の合成

合成スキーム

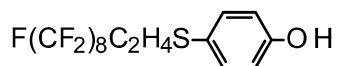
化合物 A-n の合成

化合物 A-10 : 4-[2-(ペルフルオロデシル)エチルスルファニル]フェノールの合成



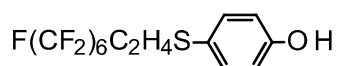
2-(ペルフルオロデシル)エチルヨージド (5.26 g, 7.81 mmol)、4-ヒドロキシベンゼンチオール (0.94 g, 7.44 mmol)、炭酸カリウム (2.06 g, 14.88 mmol) とアセトン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 3 日間還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへ酢酸エチル、水、飽和食塩水、1 N 希塩酸を加えて酸性 (pH ≈ 3) にして有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) により精製して化合物 A-10 (3.00 g, 4.46 mmol) を収率 60% で得た。Colorless powder, mp: 113–114°C, IR (KBr disc): $\nu = 3431, 1591, 1496, 1240\text{--}1134\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.28\text{--}2.38$ (2H, m), 2.97–3.00 (2H, m), 5.00 (1H, s), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.34 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{OF}_{21}\text{S} [\text{M} - \text{H}]^-$ 670.9962; found 670.9962.

化合物 A-8 : 4-[2-(ペルフルオロオクチル)エチルスルファニル]フェノールの合成



2-(ペルフルオロオクチル)エチルヨージド (9.00 g, 15.67 mmol)、4-ヒドロキシベンゼンチオール (2.00 g, 15.85 mmol)、炭酸カリウム (3.00 g, 21.71 mmol) とアセトン 100 mL を 300 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 3 日間還流した。化合物 A-10 と同様に精製して化合物 A-8 (8.69 g, 15.18 mmol) を収率 97% で得た。Colorless powder, mp: 103–104°C, IR (KBr disc): $\nu = 3430, 1591, 1496, 1236\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.28\text{--}2.38$ (2H, m), 2.97–3.00 (2H, m), 5.02 (1H, s), 6.83 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.35 (2H, d, $J = 9.2$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{OF}_{17}\text{S} [\text{M} - \text{H}]^-$ 571.0024; found 571.0024.

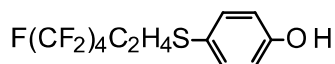
化合物 A-6 : 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]フェノールの合成



2-(ペルフルオロヘキシル)エチルヨージド (10.04 g, 21.17 mmol)、4-ヒドロキシベンゼンチオール (2.64 g, 20.92 mmol)、炭酸カリウム (4.00 g, 28.94 mmol) とアセトン 100 mL を 300 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 3 日間還流した。化合物 A-10 と同様に精製して化合物

A-6 (8.50 g, 18.00 mmol) を収率 86% で得た。Colorless powder, mp: 69–70°C, IR (KBr disc): $\nu = 3431, 1591, 1496, 1236\text{--}1141\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.28\text{--}2.38$ (2H, m), 2.97–3.00 (2H, m), 5.00 (1H, s), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.34 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OF}_{13}\text{S}$ [$\text{M} - \text{H}$] $^-$ 471.0088; found 471.0096.

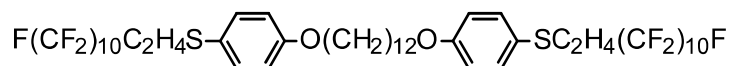
化合物 A-4 : 4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルスルファニル]フェノールの合成



2-(ペルフルオロブチル)エチルヨード (12.04 g, 32.19 mmol)、4-ヒドロキシベンゼンチオール (3.43 g, 27.18 mmol)、炭酸カリウム (4.89 g, 35.38 mmol) とアセトン 100 mL を 300 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 3 日間還流した。化合物 A-10 と同様に精製して化合物 A-4 (9.11 g, 24.47 mmol) を収率 90% で得た。Colorless powder, mp: 47–48°C, IR (KBr disc): $\nu = 3431, 1591, 1496, 1236\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.28\text{--}2.38$ (2H, m), 2.97–3.00 (2H, m), 5.02 (1H, s), 6.83 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.35 (2H, d, $J = 9.2$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OF}_8\text{S}$ [$\text{M} - \text{H}$] $^-$ 371.0152; found 371.0132.

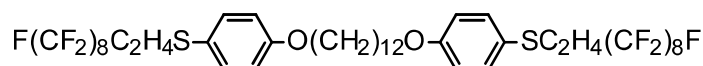
化合物 1-*m-n* の合成

化合物 1-12-10 の合成



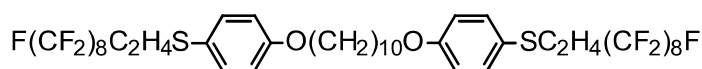
化合物 A-10 (1.07 g, 1.59 mmol)、1,12-ジブロモドデカン (0.27 g, 0.823 mmol)、炭酸カリウム (0.69 g, 4.99 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ水を加えると沈澱が析出した。その沈澱物を吸引濾過で分取した後、クロロホルムで再結晶して化合物 1-12-10 (0.60 g, 0.397 mmol) を収率 48% で得た。Colorless crystals, mp: 132–133°C, IR (KBr disc): $\nu = 2954, 2856, 1595, 1496, 1234\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28\text{--}1.40$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.9$ Hz), 1.78 (4H, quin, $J = 6.6$ Hz), 2.23–2.43 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.93 (4H, t, $J = 6.6$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{F}_{42}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1555.1776; found 1555.1790.

化合物 1-12-8 の合成



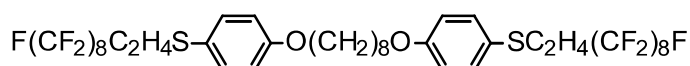
化合物 **A-8** (1.34 g, 2.35 mmol)、1,12-ジブロモドデカン (0.38 g, 1.14 mmol)、炭酸カリウム (0.47 g, 3.43 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **1-12-10** と同様に精製して化合物 **1-12-8** (0.97 g, 0.740 mmol) を収率 65% で得た。Colorless crystals, mp: 116–117°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2851, 1595, 1496, 1244\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28\text{--}1.40$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.9$ Hz), 1.78 (4H, quin, $J = 6.6$ Hz), 2.23–2.43 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.93 (4H, t, $J = 6.6$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{F}_{34}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1355.1903; found 1355.1918.

化合物 **1-10-8** の合成



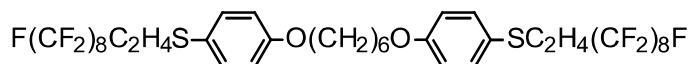
化合物 **A-8** (1.37 g, 2.40 mmol)、1,10-ジブロモデカン (0.35 g, 1.17 mmol)、炭酸カリウム (0.48 g, 3.51 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **1-12-10** と同様に精製して化合物 **1-10-8** (1.19 g, 0.928 mmol) を収率 79% で得た。Colorless crystals, mp: 115–116°C, IR (KBr disc): $\nu = 2938, 2851, 1595, 1497, 1246\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33\text{--}1.37$ (8H, m), 1.45 (4H, quin, $J = 7.3$ Hz), 1.78 (4H, quin, $J = 6.7$ Hz), 2.27–2.38 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.94 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{F}_{34}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1327.1590; found 1327.1605.

化合物 **1-8-8** の合成



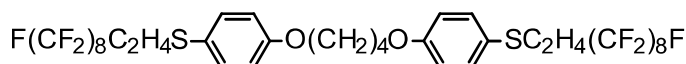
化合物 **A-8** (1.40 g, 2.45 mmol)、1,8-ジブロモオクタン (0.33 g, 1.20 mmol)、炭酸カリウム (0.50 g, 3.59 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **1-12-10** と同様に精製して化合物 **1-8-8** (1.36 g, 1.08 mmol) を収率 91% で得た。Colorless crystals, mp: 117–118°C, IR (KBr disc): $\nu = 2931, 2851, 1595, 1496, 1240\text{--}1147\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30\text{--}1.40$ (4H, m), 1.45 (4H, quin, $J = 6.0$ Hz), 1.76 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 2.25–2.35 (4H, m), 2.93–2.97 (4H, m), 3.91 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{F}_{34}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1299.1277; found 1299.1295.

化合物 **1-6-8** の合成



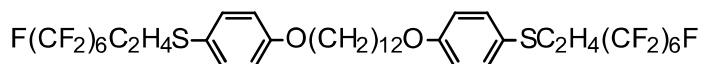
化合物 **A-8** (0.96 g, 1.67 mmol)、1,6-ジブロモヘキサン (0.20 g, 0.815 mmol)、炭酸カリウム (0.34 g, 2.45 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **1-12-10** と同様に精製して化合物 **1-6-8** (0.90 g, 0.734 mmol) を収率 90% で得た。Colorless crystals, mp: 118–119°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2860, 1595, 1497, 1246\text{--}1148\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.53\text{--}1.58$ (4H, m), 1.82 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.97 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{F}_{34}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1271.0964; found 1271.0970.

化合物 **1-4-8** の合成



化合物 **A-8** (0.98 g, 1.71 mmol)、1,4-ジブロモブタン (0.18 g, 0.834 mmol)、炭酸カリウム (0.35 g, 2.50 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **1-12-10** と同様に精製して化合物 **1-4-8** (0.86 g, 0.717 mmol) を収率 86% で得た。Colorless crystals, mp: 127–128°C, IR (KBr disc): $\nu = 2949, 2874, 1595, 1497, 1240\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.96$ (4H, quin, $J = 2.7$ Hz), 2.25–2.34 (4H, m), 2.94–2.98 (4H, m), 4.00 (4H, t, $J = 5.1$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{F}_{34}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1243.0651; found 1243.0667.

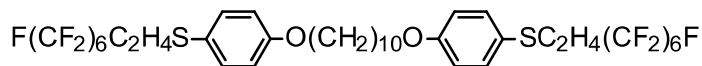
化合物 **1-12-6** の合成



化合物 **A-6** (7.99 g, 16.92 mmol)、1,12-ジブロモドデカン (2.71 g, 8.26 mmol)、炭酸カリウム (2.46 g, 17.80 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへエーテル、水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体をエタノールで洗浄した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) により精製して化合物 **1-12-6** (6.88 g, 6.19 mmol) を収率 75% で得た。Colorless powder, mp: 93–94°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2851, 1595, 1496, 1244\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28\text{--}1.40$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.9$ Hz), 1.78 (4H, quin, $J = 6.6$ Hz), 2.23–2.43 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.93 (4H, t, $J = 6.6$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm,

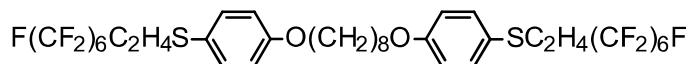
HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{41}H_{41}O_4F_{26}S_2$ [$M + HCOO$] $^-$ 1155.2031; found 1155.2046.

化合物 **1-10-6** の合成



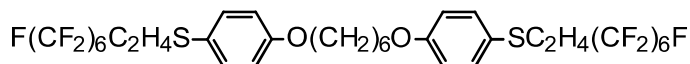
化合物 **A-6** (5.03 g, 10.65 mmol)、1,10-ジブロモデカン (1.61 g, 5.37 mmol)、炭酸カリウム (2.30 g, 16.64 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **1-12-6** と同様に精製して化合物 **1-10-6** (5.13 g, 4.74 mmol) を収率 88% で得た。Colorless powder, mp: 95–96°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2851, 1595, 1496, 1246\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33\text{--}1.37$ (8H, m), 1.45 (4H, quin, $J = 7.3$ Hz), 1.78 (4H, quin, $J = 6.7$ Hz), 2.27–2.38 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.94 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{39}H_{37}O_4F_{26}S_2$ [$M + HCOO$] $^-$ 1127.1718; found 1127.1736.

化合物 **1-8-6** の合成



化合物 **A-6** (1.07 g, 2.26 mmol)、1,8-ジブromoオクタン (0.30 g, 1.10 mmol)、炭酸カリウム (0.46 g, 3.31 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **1-12-6** と同様に精製して化合物 **1-8-6** (0.52 g, 0.493 mmol) を収率 45% で得た。Colorless crystals, mp: 94–95°C, IR (KBr disc): $\nu = 2938, 2853, 1595, 1497, 1244\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30\text{--}1.40$ (4H, m), 1.45 (4H, quin, $J = 6.0$ Hz), 1.76 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 2.25–2.35 (4H, m), 2.93–2.97 (4H, m), 3.91 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{37}H_{33}O_4F_{26}S_2$ [$M + HCOO$] $^-$ 1099.1404; found 1099.1405.

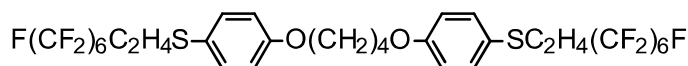
化合物 **1-6-6** の合成



化合物 **A-6** (5.06 g, 10.71 mmol)、1,6-ジブromoヘキサン (1.33 g, 5.45 mmol)、炭酸カリウム (2.28 g, 16.50 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **1-12-6** と同様に精製して化合物 **1-6-6** (3.94 g, 3.84 mmol) を収率 70% で得た。Colorless crystals, mp: 83–84°C, IR (KBr disc): $\nu = 2939, 2870, 1595, 1496, 1246\text{--}1178$

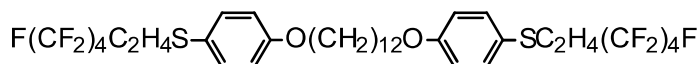
cm⁻¹, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.53–1.58 (4H, m), 1.82 (4H, quin, *J* = 6.4 Hz), 2.28–2.38 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.97 (4H, t, *J* = 6.4 Hz), 6.86 (4H, d, *J* = 8.5 Hz), 7.36 (4H, d, *J* = 8.5 Hz) ppm, HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₃₅H₂₉O₄F₂₆S₂ [M + HCOO]⁻ 1071.1092; found 1071.1095.

化合物 1-4-6 の合成



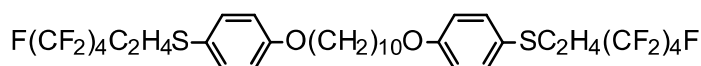
化合物 A-6 (1.16 g, 2.46 mmol)、1,4-ジブromobタン (0.26 g, 1.20 mmol)、炭酸カリウム (0.50 g, 3.60 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 1-12-6 と同様に精製して化合物 1-4-6 (0.69 g, 0.691 mmol) を収率 58% で得た。Colorless crystals, mp: 107–108°C, IR (KBr disc): ν = 2949, 2874, 1595, 1497, 1252–1180 cm⁻¹, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.96 (4H, quin, *J* = 2.7 Hz), 2.25–2.34 (4H, m), 2.94–2.98 (4H, m), 4.00 (4H, t, *J* = 5.1 Hz), 6.86 (4H, d, *J* = 8.5 Hz), 7.36 (4H, d, *J* = 8.5 Hz) ppm, HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₃₃H₂₅O₄F₂₆S₂ [M + HCOO]⁻ 1043.0779; found 1043.0795.

化合物 1-12-4 の合成



化合物 A-4 (4.87 g, 13.08 mmol)、1,12-ジブromodデカン (2.14 g, 6.52 mmol)、炭酸カリウム (2.10 g, 15.19 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 1-12-6 と同様に精製して化合物 1-12-4 (4.63 g, 5.08 mmol) を収率 78% で得た。Colorless powder, mp: 73–74°C, IR (KBr disc): ν = 2965, 2805, 1597, 1503, 1298–1207 cm⁻¹, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.25–1.48 (12H, m), 1.46 (4H, quin, *J* = 7.6 Hz), 1.78 (4H, quin, *J* = 6.4 Hz), 2.27–2.38 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.95 (4H, t, *J* = 6.4 Hz), 6.87 (4H, d, *J* = 8.5 Hz), 7.36 (4H, d, *J* = 9.2 Hz) ppm, HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₃₇H₄₁O₄F₁₈S₂ [M + HCOO]⁻ 955.2159; found 955.2177.

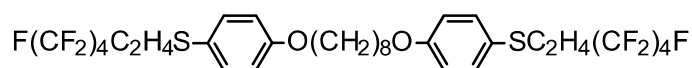
化合物 1-10-4 の合成



化合物 A-4 (1.30 g, 3.48 mmol)、1,10-ジブromodeカン (0.51 g, 1.70 mmol)、炭酸カリウム (0.70 g, 5.10 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 1-12-6 と同様に精製して化合物 1-10-4 (1.22 g, 1.38 mmol) を収率 81%

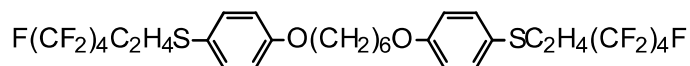
で得た。Colorless powder, mp: 71–72°C, IR (KBr disc): $\nu = 2936, 2855, 1597, 1497, 1248\text{--}1213\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33\text{--}1.37$ (8H, m), 1.45 (4H, quin, $J = 7.3$ Hz), 1.78 (4H, quin, $J = 6.7$ Hz), 2.27–2.38 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.94 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{F}_{18}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 927.1846; found 927.1842.

化合物 1-8-4 の合成



化合物 A-4 (1.20 g, 3.22 mmol)、1,8-ジブロモオクタン (0.43 g, 1.57 mmol)、炭酸カリウム (0.65 g, 4.71 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 1-12-6 と同様に精製して化合物 1-8-4 (1.20 g, 1.26 mmol) を収率 80% で得た。Colorless powder, mp: 67–68°C, IR (KBr disc): $\nu = 2936, 2857, 1595, 1496, 1248\text{--}1213\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30\text{--}1.40$ (4H, m), 1.45 (4H, quin, $J = 6.0$ Hz), 1.76 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 2.25–2.35 (4H, m), 2.93–2.97 (4H, m), 3.91 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{F}_{18}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 899.1533; found 899.1543.

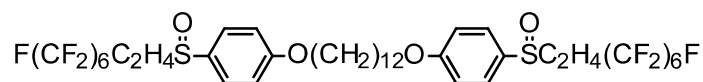
化合物 1-6-4 の合成



化合物 A-4 (4.51 g, 12.12 mmol)、1,6-ジブロモヘキサン (1.47 g, 6.03 mmol)、炭酸カリウム (1.90 g, 13.75 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 1-12-6 と同様に精製して化合物 1-6-4 (3.41 g, 4.13 mmol) を収率 68% で得た。Colorless needles, mp: 64–65°C, IR (KBr disc): $\nu = 2938, 2866, 1593, 1497, 1283\text{--}1179\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.53\text{--}1.56$ (4H, m), 1.82 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (4H, m), 2.97–3.00 (4H, m), 3.97 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{F}_{18}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 871.1220; found 871.1243.

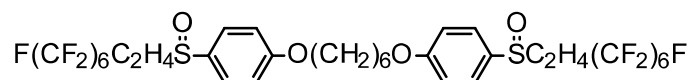
化合物 2-m-n の合成

化合物 2-12-6 の合成



化合物 **1-12-6** (3.00 g, 2.70 mmol)、35% 過酸化水素水 (0.55 g, 5.66 mmol)、酢酸 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 70°C で一晩攪拌した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えると沈澱が析出した。その沈澱物を吸引濾過で分取した後、水で洗浄して化合物 **2-12-6** (2.55 g, 2.23 mmol) を収率 83% で得た。Colorless powder, mp: 122–123°C (decomposition), IR (KBr disc): $\nu = 2938, 2853, 1595, 1499, 1248\text{--}1192\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26\text{--}1.35$ (12H, m), 1.47 (4H, quin, $J = 6.7$ Hz), 1.81 (4H, quin, $J = 6.7$ Hz), 2.18–2.32 (2H, m), 2.52–2.65 (2H, m), 2.84–2.90 (2H, m), 3.07–3.13 (2H, m), 4.00 (4H, t, $J = 6.7$ Hz), 7.04 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.53 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{F}_{26}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1143.2031; found 1143.2031.

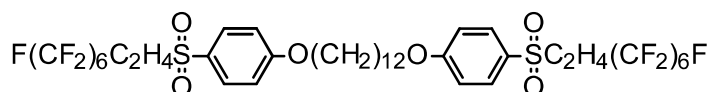
化合物 **2-6-6** の合成



化合物 **1-6-6** (1.00 g, 0.974 mmol)、35% 過酸化水素水 (0.19 g, 1.95 mmol)、酢酸 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 70°C で一晩攪拌した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えると沈澱が析出した。その沈澱物を吸引濾過で分取した後、水で洗浄して化合物 **2-6-6** (0.82 g, 0.775 mmol) を収率 80% で得た。Colorless powder, mp: 132–133°C (decomposition), IR (KBr disc): $\nu = 2936, 2866, 1595, 1499, 1248\text{--}1192\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.70$ (2H, quin, $J = 6.7$ Hz), 1.90 (4H, quin, $J = 6.7$ Hz), 2.18–2.32 (2H, m), 2.52–2.65 (2H, m), 2.84–2.90 (2H, m), 3.07–3.13 (2H, m), 4.00 (4H, t, $J = 6.7$ Hz), 7.04 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.53 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{F}_{26}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1059.1092; found 1059.1073.

化合物 **3-*m-n*** の合成

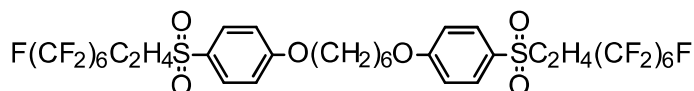
化合物 **3-12-6** の合成



化合物 **1-12-6** (3.00 g, 2.90 mmol)、35% 過酸化水素水 (1.72 g, 17.70 mmol)、酢酸 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えると沈澱が析出した。その沈澱物を吸引濾過で分取した後、水で洗浄して化合物 **3-12-6** (2.50 g, 2.29 mmol) を収率 79% で得た。Colorless powder, mp: 165–166°C, IR (KBr disc): $\nu = 2937, 2854, 1598, 1496, 1254\text{--}1194$

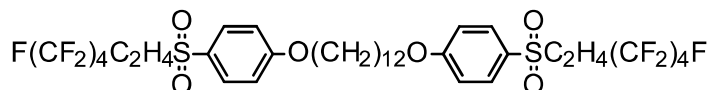
cm⁻¹, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.28–1.40 (12H, m), 1.47 (4H, quin, *J* = 7.6 Hz), 1.82 (4H, quin, *J* = 6.4 Hz), 2.48–2.67 (4H, m), 3.28–3.31 (4H, m), 4.00 (4H, t, *J* = 6.4 Hz), 7.04 (4H, d, *J* = 8.5 Hz), 7.85 (4H, d, *J* = 9.2 Hz) ppm, HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₄₁H₄₁O₈F₂₆S₂ [M + HCOO]⁻ 1219.1828; found 1219.1835.

化合物 3-6-6 の合成



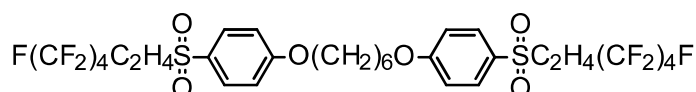
化合物 1-6-6 (2.29 g, 2.23 mmol)、35% 過酸化水素水 (1.25 g, 12.86 mmol)、酢酸 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 3-12-6 と同様に精製して化合物 3-6-6 (2.13 g 1.95 mmol) を収率 87% で得た。Colorless powder, mp: 157–158°C, IR (KBr disc): $\nu = 2941, 2870, 1598, 1496, 1246\text{--}1178\text{ cm}^{-1}$, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.56–1.58 (4H, m), 1.88 (4H, quin, *J* = 6.4 Hz), 2.53–2.63 (4H, m), 3.28–3.31 (4H, m), 4.07 (4H, t, *J* = 6.4 Hz), 7.04 (4H, d, *J* = 8.5 Hz), 7.85 (4H, d, *J* = 9.2 Hz) ppm, HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₃₅H₂₉O₈F₂₆S₂ [M + HCOO]⁻ 1135.0889; found 1135.0901.

化合物 3-12-4 の合成



化合物 1-12-4 (1.83 g, 2.21 mmol)、35% 過酸化水素水 (1.21 g, 12.45 mmol)、酢酸 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 3-12-6 と同様に精製して化合物 3-12-4 (1.85 g, 1.90 mmol) を収率 86% で得た。Colorless powder, mp: 143–144°C, IR (KBr disc): $\nu = 2985, 2825, 1598, 1506, 1286\text{--}1208\text{ cm}^{-1}$, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.25–1.50 (12H, m), 1.46 (4H, quin, *J* = 7.6 Hz), 1.82 (4H, quin, *J* = 6.4 Hz), 2.52–2.62 (4H, m), 3.28–3.31 (4H, m), 4.04 (4H, t, *J* = 6.4 Hz), 7.04 (4H, d, *J* = 8.5 Hz), 7.84 (4H, d, *J* = 9.2 Hz) ppm, HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₃₇H₄₁O₈F₁₈S₂ [M + HCOO]⁻ 1019.1955; found 1019.1972.

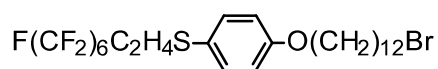
化合物 3-6-4 の合成



化合物 **1-6-4** (1.78 g, 2.15 mmol)、35% 過酸化水素水 (1.08 g, 11.11 mmol)、酢酸 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **3-12-6** と同様に精製して化合物 **3-6-4** (1.61 g, 1.81 mmol) を収率 84% で得た。Colorless powder, mp: 149–150°C, IR (KBr disc): $\nu = 2943, 2868, 1599, 1501, 1297\text{--}1217\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.57\text{--}1.59$ (4H, m), 1.88 (4H, quin, $J = 6.1$ Hz), 2.52–2.63 (4H, m), 3.28–3.31 (4H, m), 4.07 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.05 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.85 (4H, d, $J = 9.2$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{NO}_6\text{F}_{18}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 908.1384; found 908.1370.

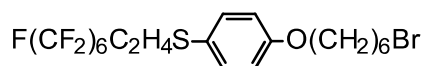
化合物 **B-m-n** の合成

化合物 **B-12-6** の合成



化合物 **A-6** (3.00 g, 6.35 mmol)、1,12-ジブロモドデカン (4.17 g, 12.70 mmol)、炭酸カリウム (1.05 g, 7.62 mmol) とアセトン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 8 時間、HPLC で反応の進行度合いを確認しながら還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへ酢酸エチル、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体をサイズ排除クロマトグラフィー (クロロホルム) により精製して化合物 **B-12-6** (3.16 g, 5.02 mmol) を収率 79% で得た。Colorless waxy solid, mp: 49–50°C, IR (KBr disc): $\nu = 2918, 2851, 1595, 1497, 1250\text{--}1144\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28\text{--}1.48$ (12H, m), 1.78 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.85 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.97–3.00 (2H, m), 3.41 (2H, t, $J = 6.7$ Hz), 3.94 (2H, t, $J = 6.7$ Hz), 6.86 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{F}_{13}\text{SBr}$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 763.1126; found 763.1133.

化合物 **B-6-6** の合成

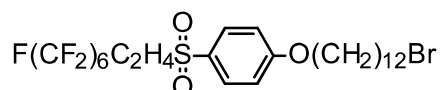


化合物 **A-6** (3.00 g, 6.35 mmol)、1,6-ジブロモヘキサン (4.65 g, 19.1 mmol)、炭酸カリウム (1.11 g, 8.03 mmol) とアセトン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 8 時間、HPLC で反応の進行度合いを確認しながら還流した。化合物 **B-12-6** と同様に精製して化合物 **B-6-6** (2.72 g, 4.28 mmol) を収率 68% で得た。Colorless oil or waxy solid, mp: 30–31°C, IR (KRS-5): $\nu = 2936, 2862, 1595, 1495, 1246\text{--}1144\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.49\text{--}1.58$ (4H, m), 1.80 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.90 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.97–3.00 (2H,

m), 3.42 (2H, t, $J = 6.7$ Hz), 3.95 (2H, t, $J = 6.7$ Hz), 6.86 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{20}H_{19}OF_{13}S^{79}Br$ $[M - H]^-$ 633.0132; found 633.0131.

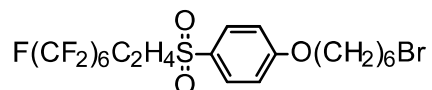
化合物 C-*m-n* の合成

化合物 C-12-6 の合成



化合物 A-6 (3.80 g, 7.94 mmol)、1,12-ジブロモドデカン (7.80 g, 23.80 mmol)、炭酸カリウム (1.40 g, 10.10 mmol) とアセトン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 8 時間、HPLC で反応の進行度合いを確認しながら還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへ酢酸エチル、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体、35% 過酸化水素水 (2.30 g, 23.80 mmol)、酢酸 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 100°C で一晩攪拌した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えると沈澱が析出した。その沈澱物を吸引濾過で分取した後、石油エーテルで洗浄して化合物 C-12-6 (3.00 g, 454 mmol) を収率 57% (2 steps) で得た。Colorless powder, mp: 85–86°C, IR (KBr disc): $\nu = 2938, 2852, 1599, 1496, 1256\text{--}1182\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.52\text{--}1.58$ (12H, m), 1.85 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.91 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.53–2.63 (2H, m), 3.28–3.31 (2H, m), 3.43 (2H, t, $J = 6.7$ Hz), 4.06 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.05 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.85 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{27}H_{33}O_5F_{13}SBr$ $[M + \text{HCOO}]^-$ 795.1024; found 795.1041.

化合物 C-6-6 の合成

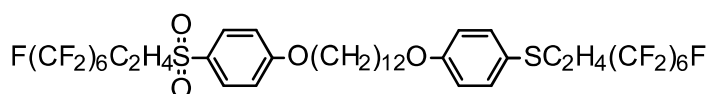


化合物 A-6 (1.50 g, 3.18 mmol)、1,6-ジブromoヘキサン (2.50 g, 10.25 mmol)、炭酸カリウム (1.00 g, 7.24 mmol) とアセトン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 8 時間、HPLC で反応の進行度合いを確認しながら還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへ酢酸エチル、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると液体が得られた。その液体、35% 過酸化水素水 (1.00 g, 10.29 mmol)、酢酸 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 100°C で一晩攪拌した。化合物 C-12-6 と同

様に精製して化合物 C-6-6 (1.13 g, 1.69 mmol) を収率 53% (2 steps) で得た。Colorless powder, mp: 78–79°C, IR (KBr disc): $\nu = 2939, 2868, 1598, 1496, 1246\text{--}1178\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.52\text{--}1.58$ (4H, m), 1.85 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.91 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.53–2.63 (2H, m), 3.28–3.31 (2H, m), 3.43 (2H, t, $J = 6.7$ Hz), 4.06 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.05 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.85 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{F}_{13}\text{SBr}$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 711.0085; found 711.0077.

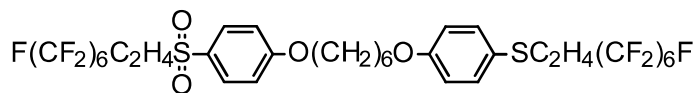
化合物 4-*m-n* の合成

化合物 4-12-6 の合成



化合物 C-12-6 (0.31 g, 0.475 mmol)、化合物 A-6 (0.22 g, 0.475 mmol)、炭酸カリウム (0.30 g, 2.17 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晚還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへ酢酸エチル、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) により精製して化合物 4-12-6 (0.47 g, 0.447 mmol) を収率 94% で得た。Colorless powder, mp: 111–112°C, IR (KBr disc): $\nu = 2936, 2851, 1597, 1497, 1234\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25\text{--}1.50$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 1.82 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.53–2.63 (2H, m), 2.97–3.00 (2H, m), 3.27–3.31 (2H, m), 3.98 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.06 (2H, t, $J = 6.1$ Hz), 6.86 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.04 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.37 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.84 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{F}_{26}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1187.1929; found 1187.1910.

化合物 4-6-6 の合成

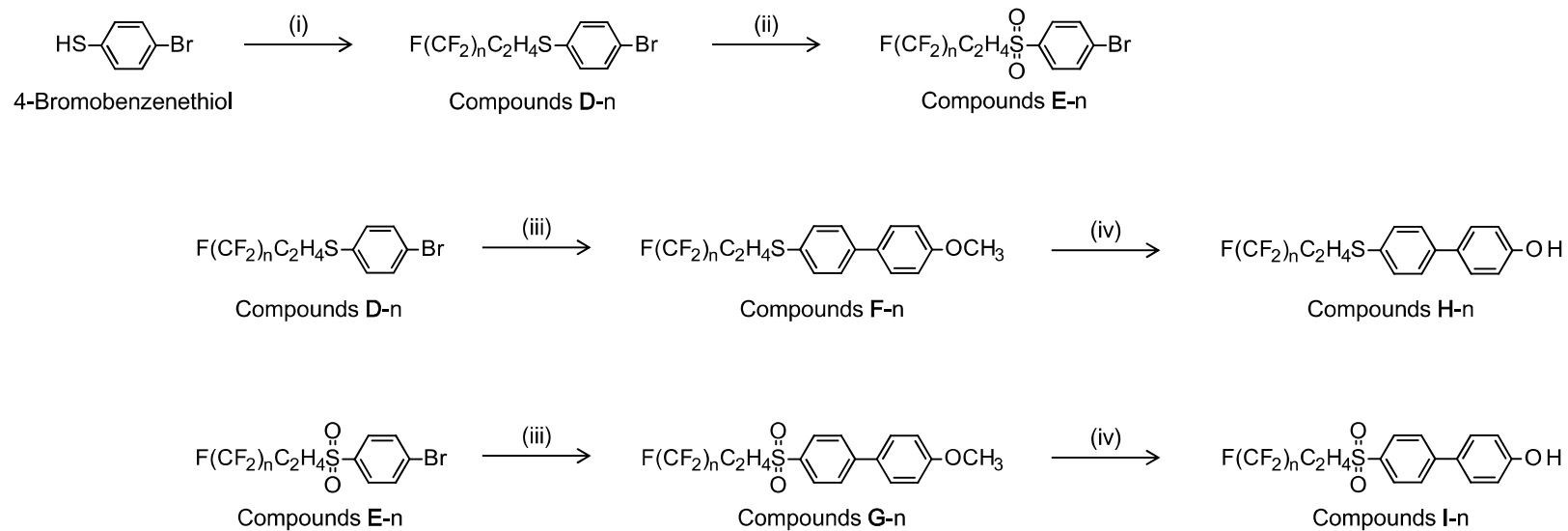


化合物 C-6-6 (0.50 g, 0.749 mmol)、化合物 A-6 (0.35 g, 0.749 mmol)、炭酸カリウム (0.31 g, 2.25 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晚還流した。化合物 4-12-6 と同様に精製して化合物 4-6-6 (0.44 g, 0.419 mmol) を収率 56% で得た。Colorless powder, mp: 110–111°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2868, 1597, 1497, 1236\text{--}1188\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.52\text{--}1.58$ (4H, m), 1.85 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.91 (2H, quin, $J = 6.4$

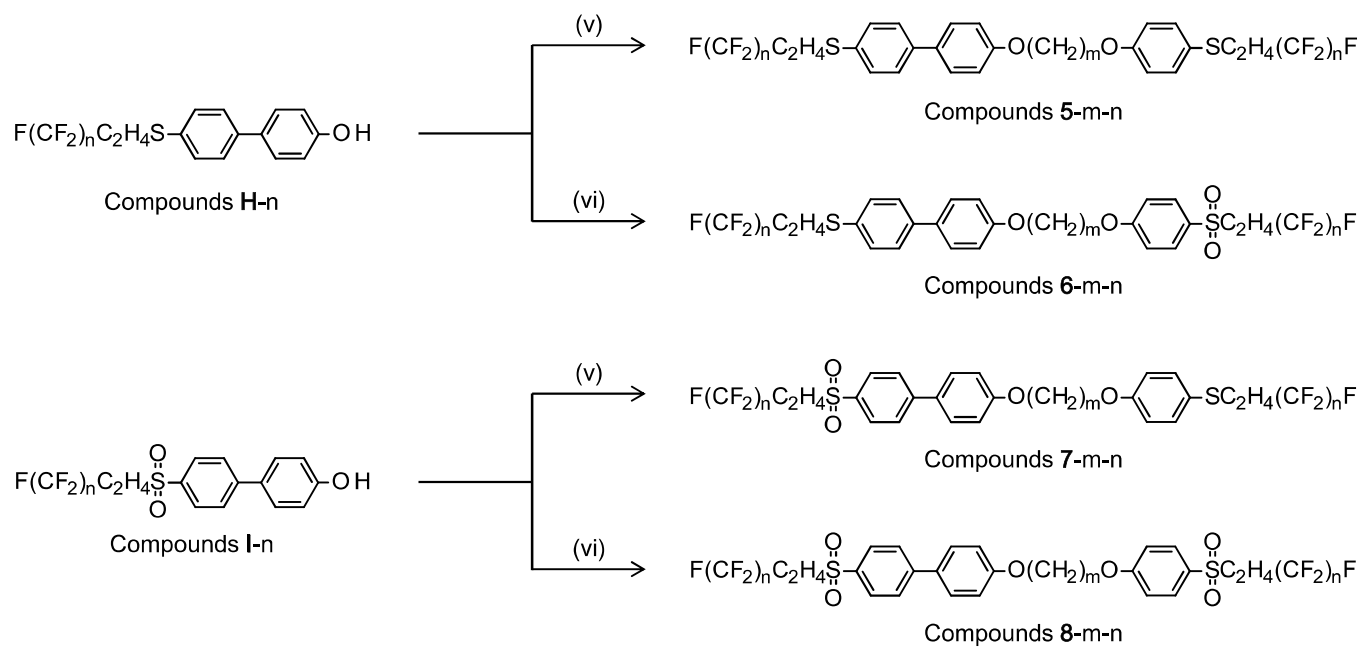
Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.53–2.63 (2H, m), 2.97–3.01 (2H, m), 3.28–3.31 (2H, m), 3.98 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.06 (2H, t, $J = 6.1$ Hz), 6.86 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.04 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.37 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.84 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{35}H_{29}O_6F_{26}S_2$ $[M + HCOO]^-$ 1103.0990; found 1103.1003.

7-1-4 ジェミニ型化合物群 II の合成

合成スキーム

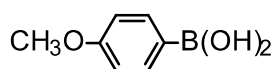


Scheme 7-1-4-1. 中間体化合物 **H-n** および **I-n** の合成経路；反応試薬と条件；(i) 2-(ペルフルオロアルキル)エチルヨージド、炭酸カリウム、アセトン、24 時間還流、(ii) 35% 過酸化水素水、酢酸、3 日間還流、(iii) 4-メトキシフェニルボロン酸、酢酸パラジウム (II)、トリフェニルホスフィン、炭酸ナトリウム水溶液、1,4-ジオキサン、12 時間還流、(iv) 三臭化ホウ素、ジクロロメタン、室温で 12 時間攪拌



Scheme 7-1-4-2. ジェミニ型化合物 **5-m-n**、**6-m-n**、**7-m-n**、**8-m-n** の合成経路；反応試薬と条件；(v) 化合物 **B-m-n**、炭酸カリウム、アセトン、24 時間還流、(vi) 化合物 **C-m-n**、炭酸カリウム、3-ペンタノン、24 時間還流

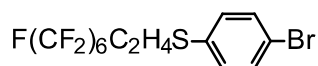
4-メトキシフェニルボロン酸の合成



窒素雰囲気下で 4-ブロモアニソール (10.07 g, 53.84 mmol)、削状マグネシウム (1.86 g, 76.51 mmol) と THF 50 mL を 200 mL の二口フラスコに入れて発熱するまで加熱した後、80% 程度のマグネシウムが溶解するまで攪拌した。そして -78°C に冷却した後、ホウ酸トリメチル (6.32 g, 60.82 mmol) / THF 溶液を加えて徐々に室温に戻しながら 2 時間攪拌した。空気雰囲気下に戻して 1 N 希塩酸を加えて残存したマグネシウムを溶解させた後、反応物を分液漏斗に移した。そこへ酢酸エチル、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体を石油エーテル/クロロホルム (9 : 1) 混合溶液で再結晶して 4-メトキシフェニルボロン酸 (6.25g, 41.46 mmol) を収率 77% で得た。Colorless crystals, mp: $205\text{--}206^{\circ}\text{C}$, IR (KBr disc): $\nu = 3358, 1601, 1580\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 3.76$ (3H, s), 6.88 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.73 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.85 (2H, s) ppm.

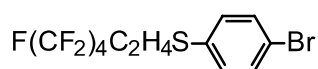
化合物 D-n の合成

化合物 D-6 : 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]ブロモベンゼンの合成



2-(ペルフルオロヘキシル)エチルヨージド (30.02 g, 63.33 mmol)、4-ブロモベンゼンチオール (11.96 g, 63.29 mmol)、炭酸カリウム (13.29 g, 96.16 mmol) とアセトン 100 mL を 300 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 3 日間還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへ酢酸エチル、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体をエタノールで再沈殿させて化合物 D-6 (32.41g, 60.76 mmol) を収率 96% で得た。Colorless powder, mp: $43\text{--}44^{\circ}\text{C}$, IR (KBr disc): $\nu = 1580, 1477, 1248\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33\text{--}2.43$ (2H, m), 3.09–3.12 (2H, m), 7.23 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.46 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrF}_{13}\text{S}$ [$\text{M} - \text{H}$] $^-$ 532.9244; found 532.9285.

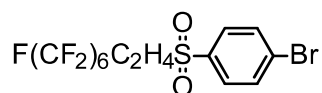
化合物 D-4 : 4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルスルファニル]ブロモベンゼンの合成



2-(ペルフルオロオクチル)エチルヨージド (9.46 g, 25.30 mmol)、4-ブロモベンゼンチオール (4.36 g, 23.06 mmol)、炭酸カリウム (3.92 g, 28.36 mmol) とアセトン 100 mL を 300 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 3 日間還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへ酢酸エチル、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると液体が得られた。その液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) により精製して化合物 **D-4** (9.41g, 21.68 mmol) を収率 94% で得た。Light yellow oil, IR (KRS-5): $\nu = 1580, 1370, 1260\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33\text{--}2.43$ (2H, m), 3.09–3.12 (2H, m), 7.23 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.46 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_9\text{SBr}$ [$\text{M} - \text{H}$] $^-$ 472.9308; found 432.9310.

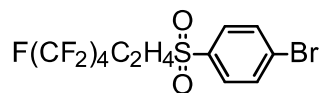
化合物 **E-n** の合成

化合物 **E-6** : 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]ブロモベンゼンの合成



化合物 **D-6** (10.00 g, 18.69 mmol)、35% 過酸化水素水 (6.30 g, 62.96 mmol)、酢酸 100 mL を 300 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えると沈殿が析出した。その沈殿物を吸引濾過で分取した後、水で洗浄して化合物 **E-6** (10.22 g, 18.13 mmol) を収率 97% で得た。Colorless powder, mp: 127–128°C, IR (KBr disc): $\nu = 1578, 1390, 1240\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.55\text{--}2.65$ (2H, m), 3.31–3.33 (2H, m), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{BrF}_{13}\text{S}$ [$\text{M} - \text{H}$] $^-$ 564.9131; found 564.9143.

化合物 **E-4** : 4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルスルホニル]ブロモベンゼンの合成

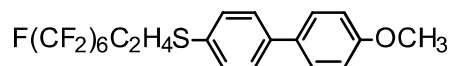


化合物 **D-4** (4.00 g, 9.19 mmol)、35% 過酸化水素水 (3.23 g, 33.24 mmol)、酢酸 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **E-6** と同様に精製して化合物 **E-4** (3.91 g, 8.36 mmol) を収率 91% で得た。Colorless powder, mp: 99–100°C, IR (KBr disc): $\nu = 1578, 1358, 1294\text{--}1136\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.55\text{--}2.65$ (2H, m), 3.31–3.33 (2H, m), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{F}_9\text{SBr}$

[M - H]⁻ 464.9206; found 464.9210.

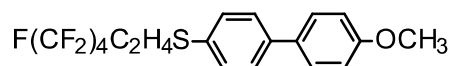
化合物 **F-n** の合成

化合物 **F-6** の合成



窒素雰囲気下で化合物 **D-6** (5.00 g, 9.34 mmol)、4-メトキシフェニルボロン酸 (1.70 g, 11.21 mmol)、炭酸ナトリウム (1.98 g, 18.69 mmol)、酢酸パラジウム (II) (0.01 g, 5 mol%)、トリフェニルホスフィン (0.03 g, 12 mol%)、水 20 mL、1,4-ジオキサン 80 mL を 300 mL のナスフラスコに入れて 100°C で 12 時間還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへクロロホルム、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) により精製して化合物 **F-6** (5.20 g, 9.25 mmol) を収率 99% で得た。Colorless powder, mp: 135–136°C, IR (KBr disc): $\nu = 1601, 1580, 1248\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.33\text{--}2.48$ (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 3.85 (3H, s), 6.98 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.41 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for C₂₁H₁₄OF₁₃S [M - H]⁻ 561.0558; found 561.0574.

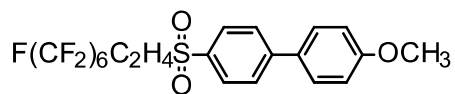
化合物 **F-4** の合成



窒素雰囲気下で化合物 **D-4** (1.19 g, 2.74 mmol)、4-メトキシフェニルボロン酸 (0.51 g, 3.36 mmol)、炭酸ナトリウム (0.60 g, 5.66 mmol)、酢酸パラジウム (II) (0.01 g, 16 mol%)、トリフェニルホスフィン (0.03 g, 40 mol%)、水 10 mL、1,4-ジオキサン 30 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 100°C で一晩還流した。化合物 **F-6** と同様に精製して化合物 **F-4** (0.90 g, 1.95 mmol) を収率 71% で得た。Colorless powder, mp: 113–114°C, IR (KBr disc): $\nu = 1609, 1491, 1248\text{--}1171\text{ cm}^{-1}$, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.33\text{--}2.48$ (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 3.85 (3H, s), 6.98 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.41 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for C₁₉H₁₄OF₉S [M - H]⁻ 461.0622; found 461.0627.

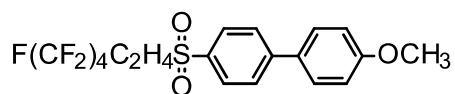
化合物 **G-n** の合成

化合物 **G-6** の合成



窒素雰囲気下で化合物 **E-6** (4.67 g, 8.23 mmol)、4-メトキシフェニルボロン酸 (1.50 g, 9.87 mmol)、炭酸ナトリウム (1.75 g, 16.45 mmol)、酢酸パラジウム (II) (0.01 g, 5 mol%)、トリフェニルホスフィン (0.03 g, 14 mol%)、水 20 mL、1,4-ジオキサン 60 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 100°C で 12 時間還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへクロロホルム、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体をトルエンで再結晶して化合物 **G-6** (4.85 g, 8.15 mmol) を収率 99% で得た。Colorless flaky crystals, mp: 190–191°C, IR (KBr disc): $\nu = 1609, 1528, 1233\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.58\text{--}2.69$ (2H, m), 3.34–3.37 (2H, m), 3.88 (3H, s), 7.03 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{F}_{13}\text{S}$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 612.0878; found 612.0891.

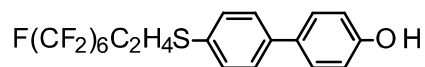
化合物 **G-4** の合成



窒素雰囲気下で化合物 **E-4** (1.29 g, 2.76 mmol)、4-メトキシフェニルボロン酸 (0.56 g, 3.69 mmol)、炭酸ナトリウム (0.60 g, 5.66 mmol)、酢酸パラジウム (II) (0.01 g, 16 mol%)、トリフェニルホスフィン (0.03 g, 41 mol%)、水 10 mL、1,4-ジオキサン 30 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 100°C で一晩間還流した。化合物 **G-6** と同様に精製して化合物 **G-4** (1.32 g, 2.68 mmol) を収率 97% で得た。Colorless powder, mp: 175–176°C, IR (KBr disc): $\nu = 1609, 1528, 1209\text{--}1132\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.58\text{--}2.69$ (2H, m), 3.34–3.37 (2H, m), 3.88 (3H, s), 7.03 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{F}_9\text{S}$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 512.0942; found 512.0947.

化合物 **H-n** の合成

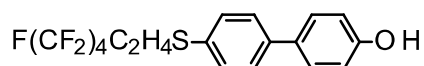
化合物 **H-6** の合成



化合物 **F-6** (1.00 g, 1.78 mmol)、三臭化ホウ素 (1.20 g, 4.79 mmol) とジクロロメタン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて室温で 12 時間攪拌した。そこへ水を加えて 1 時間攪拌

すると沈殿が析出した。その沈殿物を吸引濾過で分取した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄して化合物 **H-6** (0.87 g, 1.58 mmol) を収率 89% で得た。Colorless powder, mp: 171–172°C, IR (KBr disc): $\nu = 3445, 1609, 1489, 1234\text{--}1188\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.37\text{--}2.48$ (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 4.92 (1H, s), 6.91 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (2H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.47 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.51 (2H, d, $J = 7.9$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OF}_{13}\text{S} [\text{M} - \text{H}]^-$ 547.0401; found 547.0394.

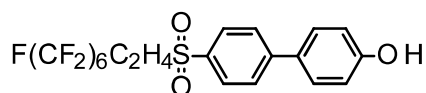
化合物 **H-4** の合成



化合物 **F-4** (0.90 g, 1.95 mmol)、三臭化ホウ素 (1.25 g, 5.00 mmol) とジクロロメタン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて室温で 12 時間攪拌した。化合物 **H-6** と同様に精製して化合物 **H-4** (0.78 g, 1.76 mmol) を収率 90% で得た。Colorless powder, mp: 159–160°C, IR (KBr disc): $\nu = 3433, 1609, 1489, 1234\text{--}1188\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.37\text{--}2.48$ (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 4.92 (1H, s), 6.91 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (2H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.47 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.51 (2H, d, $J = 7.9$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{OF}_9\text{S} [\text{M} - \text{H}]^-$ 447.0465; found 447.0475.

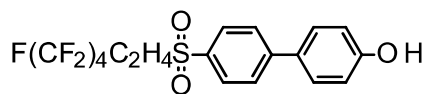
化合物 **I-n** の合成

化合物 **I-6** の合成



化合物 **G-6** (2.00 g, 3.37 mmol)、三臭化ホウ素 (2.60 g, 10.38 mmol) とジクロロメタン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて室温で 12 時間攪拌した。化合物 **H-6** と同様に精製して化合物 **I-6** (1.65 g, 2.86 mmol) を収率 85% で得た。Colorless powder, mp: 208–209°C, IR (KBr disc): $\nu = 3445, 1611, 1489, 1230\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2.55\text{--}2.66$ (2H, m), 3.70–3.73 (2H, m), 6.90 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.64 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.90 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.98 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 9.82 (1H, s) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{F}_{13}\text{S} [\text{M} - \text{H}]^-$ 579.0300; found 579.0295.

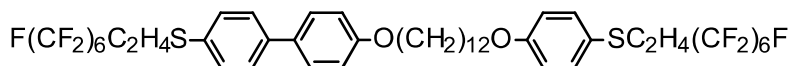
化合物 **I-4** の合成



化合物 **G-4** (1.32 g, 2.67 mmol)、三臭化ホウ素 (2.51 g, 10.0 mmol) とジクロロメタン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて室温で 12 時間攪拌した。化合物 **H-6** と同様に精製して化合物 **I-4** (1.07 g, 2.24 mmol) を収率 84% で得た。Colorless powder, mp: 186–187°C, IR (KBr disc): $\nu = 3215, 1611, 1489, 1230\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 2.55\text{--}2.66$ (2H, m), 3.70–3.73 (2H, m), 6.90 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.64 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.90 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.98 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 9.82 (1H, s) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{F}_9\text{S}$ [$\text{M} - \text{H}$] $^-$ 479.0363; found 479.0379.

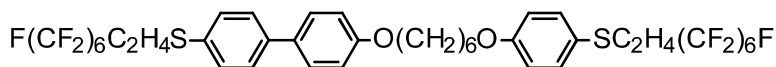
化合物 **5-m-n** の合成

化合物 **5-12-6** の合成



化合物 **H-6** (0.51 g, 0.937 mmol)、化合物 **B-12-6** (0.59 g, 0.937 mmol)、炭酸カリウム (0.16 g, 1.12 mmol) と 3-ペンタノン 40 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへクロロホルム、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) により精製して化合物 **5-12-6** (0.71 g, 0.647 mmol) を収率 70% で得た。Colorless powder, mp: 124–125°C, IR (KBr disc): $\nu = 2926, 2851, 1609, 1497, 1248\text{--}1184\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27\text{--}1.40$ (12H, m), 1.42–1.50 (4H, m), 1.78 (4H, sept, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.38–2.48 (2H, m), 2.97–2.99 (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 3.94 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.00 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (2H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (2H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{F}_{26}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1231.2344; found 1231.2367.

化合物 **5-6-6** の合成

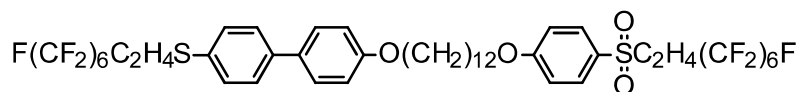


化合物 **H-6** (0.47 g, 0.787 mmol)、化合物 **B-6-6** (0.50 g, 0.787 mmol)、炭酸カリウム (0.31 g, 0.944 mmol) と 3-ペンタノン 40 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流し

た。化合物 **5-12-6** と同様に精製して化合物 **5-6-6** (0.68 g, 0.614 mmol) を収率 78% で得た。Colorless powder, mp: 132–133°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2868, 1609, 1497, 1248\text{--}1184\text{ cm}^{-1}$, ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.84$ (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.38–2.48 (2H, m), 2.97–2.99 (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 3.97 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.02 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.36 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (2H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (2H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{F}_{26}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1147.1405; found 1147.1418.

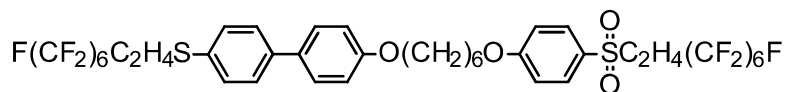
化合物 **6-m-n** の合成

化合物 **6-12-6** の合成



化合物 **H-6** (0.31 g, 0.559 mmol)、化合物 **C-12-6** (0.42 g, 0.559 mmol)、炭酸カリウム (0.30 g, 2.24 mmol) と 3-ペンタノン 40 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流した。化合物 **5-12-6** と同様に精製して化合物 **6-12-6** (0.37 g, 0.302 mmol) を収率 54% で得た。Colorless powder, mp: 161–162°C, IR (KBr disc): $\nu = 2934, 2853, 1655, 1410, 1234\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25\text{--}1.50$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 1.82 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.37–2.48 (2H, m), 2.56–2.63 (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 3.27–3.31 (2H, m), 4.03 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.07 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.97 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.05 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.41 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.51 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.84 (2H, d, $J = 9.2$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{NO}_4\text{F}_{26}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 1236.2610; found 1236.2623.

化合物 **6-6-6** の合成

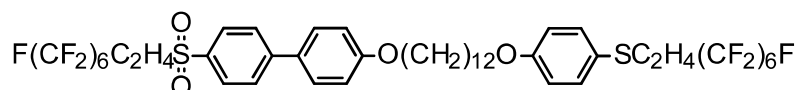


化合物 **H-6** (2.90 g, 5.29 mmol)、化合物 **C-6-6** (3.53 g, 5.29 mmol)、炭酸カリウム (3.00 g, 21.71 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流した。化合物 **5-12-6** と同様に精製して化合物 **6-6-6** (5.26 g, 4.66 mmol) を収率 88% で得た。Colorless powder, mp: 169–170°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2868, 1597, 1499, 1252\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.56\text{--}1.58$ (4H, m), 1.86 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.88 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.37–2.48 (2H, m), 2.56–2.63 (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 3.27–3.31 (2H, m), 4.03 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.07 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.97 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.05 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.41 (2H, d, $J =$

8.5 Hz), 7.51 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.84 (2H, d, $J = 9.2$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{41}H_{33}O_6F_{26}S_2$ $[M + HCOO]^-$ 1179.1303; found 1179.1311.

化合物 7-*m-n* の合成

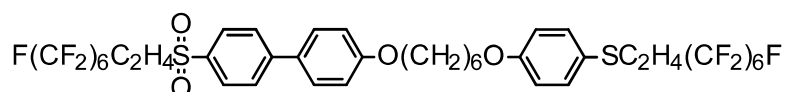
化合物 7-12-6 の合成



化合物 **I-6** (0.50 g, 0.862 mmol)、化合物 **B-12-6** (0.54 g, 0.862 mmol)、炭酸カリウム (0.14 g, 1.03 mmol) と 3-ペンタノン 40 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流した。化合物 **5-12-6** と同様に精製して化合物 **7-12-6** (0.69 g, 0.566 mmol) を収率 66% で得た。

Colorless powder, mp: 149–150°C, IR (KBr disc): $\nu = 2936, 2853, 1597, 1497, 1244-1190$ cm^{-1} , 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.25-1.50$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 1.82 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.58–2.69 (2H, m), 3.97–3.00 (2H, m), 3.34–3.37 (2H, m), 3.95 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.02 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.01 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.37 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.57 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{46}H_{48}NO_6F_{26}S_2$ $[M + NH_4]^+$ 1268.2508; found 1268.2533.

化合物 7-6-6 の合成

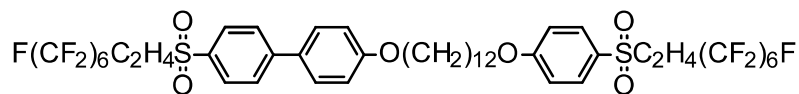


化合物 **I-6** (0.47 g, 0.810 mmol)、化合物 **B-6-6** (0.50 g, 0.787 mmol)、炭酸カリウム (0.17 g, 1.23 mmol) と 3-ペンタノン 40 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流した。化合物 **5-12-6** と同様に精製して化合物 **7-6-6** (0.60 g, 0.527 mmol) を収率 67% で得た。

Colorless powder, mp: 159–160°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2868, 1597, 1497, 1234-1190$ cm^{-1} , 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.83$ (8H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.86 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.58–2.69 (2H, m), 3.97–3.00 (2H, m), 3.34–3.37 (2H, m), 3.98 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.04 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.01 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.37 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.57 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{41}H_{33}O_6F_{26}S_2$ $[M + HCOO]^-$ 1179.1303; found 1179.1323.

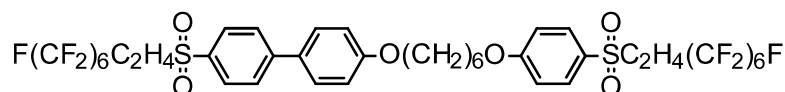
化合物 8-*m-n* の合成

化合物 8-12-6 の合成



化合物 **I-6** (1.00 g, 1.72 mmol)、化合物 **C-12-6** (1.29 g, 1.72 mmol)、炭酸カリウム (0.65 g, 4.70 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流した。化合物 **5-12-6** と同様に精製して化合物 **8-12-6** (0.48 g, 0.375 mmol) を収率 22% で得た。Colorless powder, mp: 186–187°C, IR (KBr disc): $\nu = 2941, 28670, 1597, 1496, 1294\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.37\text{--}1.48$ (12H, m), 1.81 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.83 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.53–2.63 (2H, m), 2.58–2.69 (2H, m), 3.28–3.31 (2H, m), 3.34–3.37 (2H, m), 4.05 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.08 (2H, t, $J = 8.5$ Hz), 7.01 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.05 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.57 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.84 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{NO}_6\text{F}_{26}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 1268.2508; found 1268.2533.

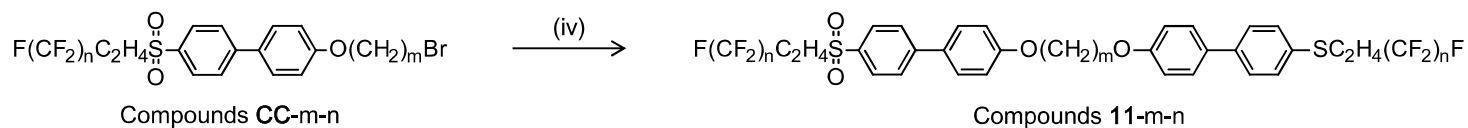
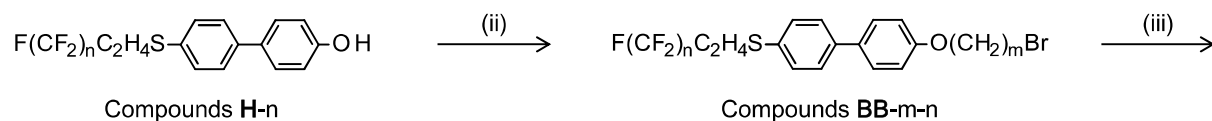
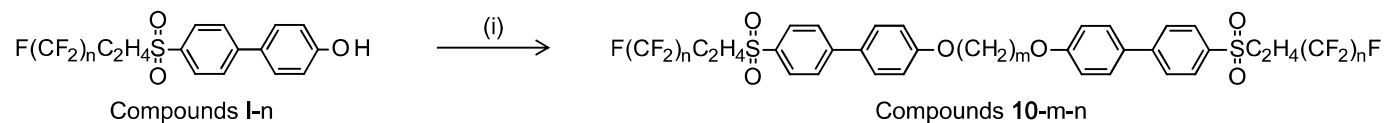
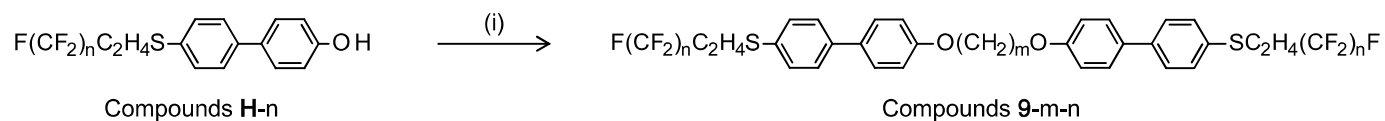
化合物 **8-6-6** の合成



化合物 **I-6** (1.00 g, 1.72 mmol)、化合物 **C-6-6** (0.96 g, 1.44 mmol)、炭酸カリウム (0.65 g, 4.70 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流した。化合物 **5-12-6** と同様に精製して化合物 **8-6-6** (1.33 g, 1.15 mmol) を収率 80% で得た。Colorless powder, mp: 201–202°C, IR (KBr disc): $\nu = 2939, 2866, 1598, 1496, 1248\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.57\text{--}1.59$ (4H, m), 1.87 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.88 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.53–2.63 (2H, m), 2.58–2.69 (2H, m), 3.28–3.31 (2H, m), 3.34–3.37 (2H, m), 4.05 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.08 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.01 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.05 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.57 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.84 (2H, d, $J = 9.16$ Hz), 7.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{F}_{26}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 1184.1569; found 1184.1576.

7-1-5 ジェミニ型化合物群 III の合成

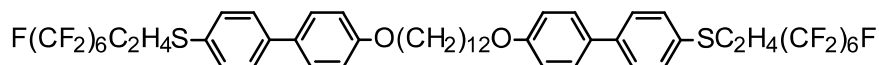
合成スキーム



Scheme 7-1-5-1. ジェミニ型化合物 **9-m-n**、**10-m-n**、**11-m-n** の合成経路；反応試薬と条件；(i) 1, ω -ジブromoアルカン、炭酸カリウム、3-ペンタノン、3 日間還流、(ii) 1, ω -ジブromoアルカン、炭酸カリウム、3-ペンタノン、24 時間還流、(iii) 35% 過酸化水素水、酢酸、24 時間還流、(iv) 化合物 **H-n**、炭酸カリウム、3-ペンタノン、24 時間還流

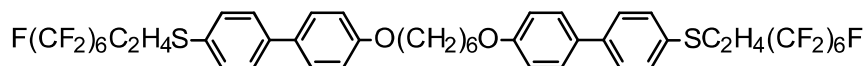
化合物 9-m-n の合成

化合物 9-12-6 の合成



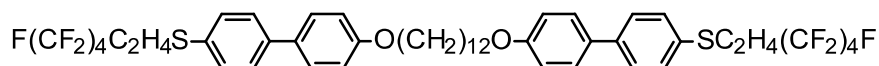
化合物 **H-6** (0.87 g, 1.58 mmol)、1,12-ジブロモドデカン (0.26 g, 0.792 mmol)、炭酸カリウム (0.56 g, 4.05 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ水を加えると沈澱が析出した。その沈澱物を吸引濾過で分取した後、ソックスレー法でクロロホルムに溶解させた後、溶液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体をエタノールで洗浄して化合物 **9-12-6** (0.52 g, 0.412 mmol) を収率 52% で得た。Colorless powder, mp: 175–176°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2868, 1630, 1406, 1236\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25\text{--}1.40$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 1.82 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.38–2.48 (4H, m), 3.12–3.15 (4H, m), 4.02 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.52 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{F}_{26}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{HCOO}$] $^-$ 1307.2657; found 1307.2664.

化合物 9-6-6 の合成



化合物 **H-6** (1.00 g, 1.82 mmol)、1,6-ジブロモヘキサン (0.20 g, 0.829 mmol)、炭酸カリウム (0.36 g, 2.60 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **9-12-6** と同様に精製して化合物 **9-6-6** (0.81 g, 0.771 mmol) を収率 93% で得た。Colorless powder, mp: 193–194°C, IR (KBr disc): $\nu = 2941, 2868, 1607, 1491, 1252\text{--}1182\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.84$ (8H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.38–2.48 (4H, m), 3.12–3.15 (4H, m), 4.02 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.52 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{F}_{26}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 1196.2085; found 1196.2076.

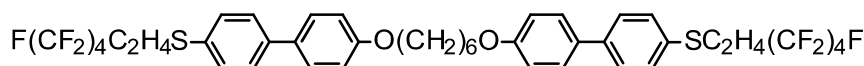
化合物 9-12-4 の合成



化合物 **H-4** (2.48 g, 5.53 mmol)、1,2-ジブロモドデカン (0.91 g, 2.77 mmol)、炭酸カリウム (1.15 g, 8.30 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日

間還流した。化合物 **9-12-6** と同様に精製して化合物 **9-12-4** (2.13 g, 2.00 mmol) を収率 72% で得た。Colorless powder, mp: 162–163°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2872, 1609, 1491, 1248\text{--}1171\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25\text{--}1.40$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 1.82 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.38–2.48 (4H, m), 3.12–3.15 (4H, m), 4.02 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.52 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{NO}_2\text{F}_{18}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ 1080.3152; found 1080.3160.

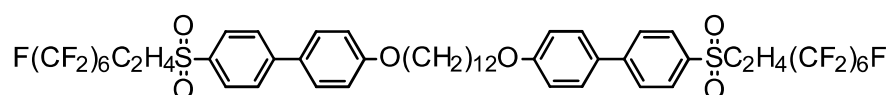
化合物 **9-6-4** の合成



化合物 **H-4** (0.78 g, 1.74 mmol)、1,6-ジブロモヘキサン (0.22 g, 0.902 mmol)、炭酸カリウム (0.42 g, 3.04 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **9-12-6** と同様に精製して化合物 **9-6-4** (0.70 g, 0.827 mmol) を収率 95% で得た。Colorless powder, mp: 180–181°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2872, 1609, 1491, 1248\text{--}1171\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33\text{--}2.48$ (4H, m), 3.12–3.15 (4H, m), 3.14 (4H, t, $J = 8.2$ Hz), 4.05 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 6.98 (4H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.41 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.52 (4H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.52 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{F}_{18}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ 996.2113; found 996.2116.

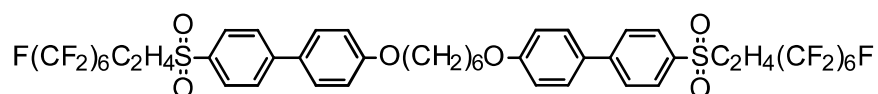
化合物 **10-m-n** の合成

化合物 **10-12-6** の合成



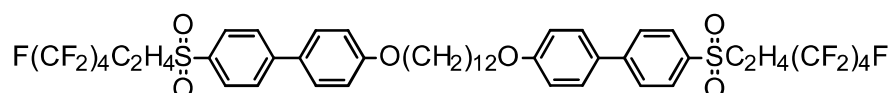
化合物 **I-6** (0.87 g, 1.51 mmol)、1,12-ジブロモドデカン (0.25 g, 0.754 mmol)、炭酸カリウム (0.79 g, 5.71 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ水を加えると沈澱が析出した。その沈澱物を吸引濾過で分取した後、酢酸エチルで洗浄して化合物 **10-12-6** (0.90 g, 0.680 mmol) を収率 90% で得た。Colorless powder, mp: 235–236°C, IR (KBr disc): $\nu = 2934, 2853, 1636, 1410, 1234\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25\text{--}1.40$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 1.82 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.58–2.69 (4H, m), 3.34–3.37 (4H, m), 4.05 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.03 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{49}\text{O}_8\text{F}_{26}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{HCOO}]^-$ 1371.2454; found 1371.2451.

化合物 10-6-6 の合成



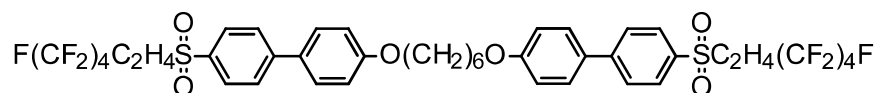
化合物 **I-6** (1.00 g, 1.72 mmol)、1,6-ジブロモヘキサン (0.19 g, 0.783 mmol)、炭酸カリウム (0.45 g, 3.26 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **10-12-6** と同様に精製して化合物 **10-6-6** (0.49 g, 0.399 mmol) を収率 51% で得た。Colorless powder, mp: 253–254°C, IR (KBr disc): $\nu = 2940, 2872, 1609, 1524, 1252\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.51\text{--}1.62$ (8H, m), 2.58–2.69 (4H, m), 3.34–3.37 (4H, m), 4.05 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.03 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{NO}_6\text{F}_{26}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1260.1882; found 1260.1880.

化合物 10-12-4 の合成



化合物 **I-4** (2.40 g, 5.00 mmol)、1,12-ジブロモドデカン (0.82 g, 2.50 mmol)、炭酸カリウム (1.04 g, 7.49 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **10-12-6** と同様に精製して化合物 **10-12-4** (2.07 g, 1.78 mmol) を収率 73% で得た。Colorless powder, mp: 234–235°C, IR (KBr disc): $\nu = 2936, 2853, 1609, 1524, 1293\text{--}1192\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25\text{--}1.40$ (12H, m), 1.46 (4H, quin, $J = 7.6$ Hz), 1.82 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.58–2.69 (4H, m), 3.34–3.37 (4H, m), 4.05 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.03 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{NO}_6\text{F}_{18}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ 1144.2949; found 1144.2961.

化合物 10-6-4 の合成

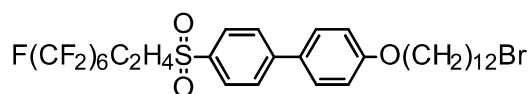


化合物 **I-4** (1.07 g, 2.23 mmol)、1,6-ジブロモヘキサン (0.30 g, 1.23 mmol)、炭酸カリウム (0.58 g, 4.20 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で 3 日間還流した。化合物 **10-12-6** と同様に精製して化合物 **10-6-4** (0.85 g, 0.937 mmol) を収率 84%

で得た。Colorless powder, mp: 249–250°C, IR (KBr disc): $\nu = 2938, 2872, 1609, 1524, 1255\text{--}1190$ cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.51\text{--}1.62$ (8H, m), 2.58–2.69 (4H, m), 3.34–3.37 (4H, m), 4.05 (4H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.03 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{NO}_6\text{F}_{18}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 1060.2010; found 1060.2013.

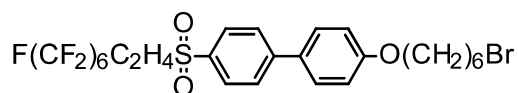
化合物 CC-*m-n* の合成

化合物 CC-12-6 の合成



化合物 **H-6** (1.75 g, 3.19 mmol)、1,12-ジブロモドデカン (2.10 g, 6.40 mmol)、炭酸カリウム (1.06 g, 7.66 mmol) とアセトン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 60°C で 8 時間、HPLC で反応の進行度合いを確認しながら還流した。反応物が室温になるまで静置して分液漏斗に移した。そこへクロロホルム、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体、35% 過酸化水素水 (0.92 g, 9.43 mmol)、酢酸 40 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 100°C で一晩攪拌した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えると沈澱が析出した。その沈澱物を吸引濾過で分取した後、石油エーテルで洗浄して化合物 **CC-12-6** (1.96 g, 2.37 mmol) を収率 74% (2 steps) で得た。Colorless powder, mp: 215–216°C, IR (KBr disc): $\nu = 2920, 2853, 1609, 1524, 1233\text{--}1190$ cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.29\text{--}1.51$ (12H, m), 1.82 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.86 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.53–2.63 (2H, m), 3.28–3.31 (2H, m), 3.41 (2H, t, $J = 6.7$ Hz), 4.06 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.03 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{NO}_3\text{F}_{13}\text{SBr}$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 844.1705; found 844.1716.

化合物 CC-6-6 の合成

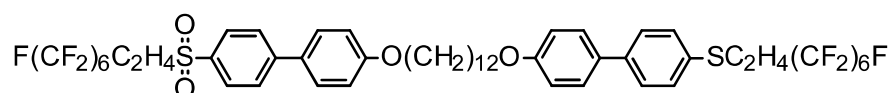


化合物 **H-6** (0.39 g, 0.703 mmol)、1,6-ジブromoヘキサン (0.87 g, 3.57 mmol)、炭酸カリウム (0.12 g, 0.843 mmol) と 3-ペンタノン 80 mL を 200 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩、HPLC で反応の進行度合いを確認しながら還流した。反応物が室温になるまで静置して

分液漏斗に移した。そこへクロロホルム、水、飽和食塩水を加えて有機層と水層に分離した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、有機層をひだ折り濾過して濾液をエバポレーターで濃縮すると固体が得られた。その固体、35% 過酸化水素水 (0.50 g, 5.14 mmol)、酢酸 40 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて一晩還流した。反応物が室温になるまで静置してビーカーに移した。そこへ亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えると沈澱が析出した。その沈澱物を吸引濾過で分取した後、石油エーテルで洗浄して化合物 **CC-6-6** (0.36 g, 0.485 mmol) を収率 69% (2 steps) で得た。Colorless powder, mp: 151–152°C, IR (KBr disc): $\nu = 2938, 2864, 1609, 1524, 1231\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.52\text{--}1.58$ (4H, m), 1.85 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.91 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.53–2.63 (2H, m), 3.34–3.37 (2H, m), 3.43 (2H, t, $J = 6.7$ Hz), 4.06 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 7.03 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{F}_{13}\text{SBr}$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 460.0766; found 460.0787.

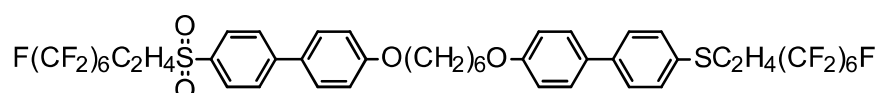
化合物 **11-*m-n*** の合成

化合物 **11-12-6** の合成



化合物 **CC-12-6** (1.00 g, 1.21 mmol)、化合物 **H-6** (0.66 g, 1.21 mmol)、炭酸カリウム (0.33 g, 2.42 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流した。化合物 **10-12-6** と同様に精製して化合物 **11-12-6** (1.36 g, 1.05 mmol) を収率 83% で得た。Colorless powder, mp: 193–194°C, IR (KBr disc): $\nu = 2936, 2851, 1609, 1491, 1236\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31\text{--}1.37$ (16H, m), 1.80 (4H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.53–2.63 (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 3.34–3.37 (2H, m), 3.98 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.06 (2H, t, $J = 6.1$ Hz), 6.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.03 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.52 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{NO}_4\text{F}_{26}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 1312.2923; found 1312.2942.

化合物 **11-6-6** の合成



化合物 **CC-6-6** (0.18 g, 0.242 mmol)、化合物 **H-6** (0.13 g, 0.242 mmol)、炭酸カリウム (0.19 g, 1.37 mmol) と 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のナスフラスコに入れて 120°C で一晩還流

した。化合物 **10-12-6** と同様に精製して化合物 **11-6-6** (0.23 g, 0.191 mmol) を収率 79% で得た。Colorless powder, mp: 221–222°C, IR (KBr disc): $\nu = 2936, 2851, 1609, 1491, 1238\text{--}1182\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.52\text{--}1.58$ (4H, m), 1.85 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 1.91 (2H, quin, $J = 6.4$ Hz), 2.28–2.38 (2H, m), 2.53–2.63 (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 3.34–3.37 (2H, m), 3.98 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.06 (2H, t, $J = 6.1$ Hz), 6.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.03 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (4H, d, $J = 7.9$ Hz), 7.52 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.58 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.77 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.96 (4H, d, $J = 8.5$ Hz) ppm, MS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{NO}_4\text{F}_{26}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ 1228.1984; found 1228.1986.

参考文献

- 1) ド・ジャン 著, 『高分子の物理学—スケーリングを中心にして』, 高野宏, 中西秀 共訳, 吉岡書店 (1984).
- 2) 荻野一善, 伏見隆夫, 長田義仁, 山内愛造 共著, 『ゲル—ソフトマテリアルの基礎と応用—』, 産業図書出版 (1991).
- 3) T. Graham, *Proc. Roy. Soc.*, **13**, 335–341 (1864).
- 4) P. H. Hermans, *Gels in Colloid Science*, Vol. II, Elsevier, 486 (1949).
- 5) D. J. Lloyd, The Problem of Gel Structure. In *Colloid Chemistry: Theoretical and Applied*; J. Alexander, ed., The Chemical Catalog, Vol. 1, 767–782 (1926).
- 6) P. J. Flory. Introductory lecture. *Discuss. Faraday Soc.*, **57**, 7–18 (1974).
- 7) 田中豊一 著, 『ゲルと生命 田中豊一英文論文選集』, 東京大学出版会 (2002).
- 8) (a) 中野義夫 監修, 『ゲルテクノロジーハンドブック 機能設計・評価・シミュレーションから製造プロセス・製品化まで』, エヌ・ティー・エス (2014). (b) 日本化学会 編集, 『驚異のソフトマテリアル 最新の機能性ゲル研究』, 化学同人 (2010). (c) 西敏夫 監修, 『ソフトマテリアルの応用展開』, シーエムシー出版 (2010).
- 9) Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485–487 (2001).
- 10) S. Granick, M. Rubinstein, *Nature Mater.*, **3**, 586–587 (2004).
- 11) 英謙二, 『ゲル化剤に関する基礎と応用』
- 12) 田丸俊一, 新海征治, 『超分子ゲル系化学の新展開—分子認識化学との融合によるブレイクスルー—』, ドージンニュース No. 147, 1–6 (2013).
- 13) A. Von Lipowitz, *Liebigs Ann. Chem. Pharm.* **38**, 348–355 (1841).
- 14) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, **97**, 3133–3159 (1997).
- 15) (a) R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7519–7530 (2014). (b) S. S. Babu, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Chem. Rev.*, **114**, 1973–2129 (2014). (c) 中野万敬, 『超分子構造体としての低分子オイルゲル化剤—その機能と応用—』, 日本油化学会第 48 回年会 部会ランチョン シンポジウム II 要旨 (2009). (d) R. G. Weiss, P. Terech, *Molecular Gels Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer (2006). (e) J. H. Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2263–2266 (2000). (f) D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Adv. Mater.*, **12**, 1237–1247 (2000).
- 16) (a) S. Matsumoto, S. Yamaguchi, S. Ueno, H. Komatsu, M. Ikeda, K. Ishizuka, Y. Iko, K. V. Tabata, H. Aoki, S. Ito, H. Noji, I. Hamachi, *Chem. Eur. J.*, **14**, 3977–3986 (2008). (b) J. H. Collier, B.-H. Hu, J. W. Ruberti, J. Zhang, P. Shum, D. H. Thompson, P. B. Messersmith, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9463–9464 (2001). (c) S. Yagai, T. Nakajima, K. Kishikawa, S. Kohmoto, T. Karatsu, A. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11134–11139 (2005).

- 17) (a) T. Naota, H. Koori, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9324–9325 (2005). (b) K. Isozaki, H. Takaya, T. Naota, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2855–2857 (2007).
- 18) (a) S. Kiyonaka, K. Sada, I. Yoshimura, S. Shinkai, N. Kato, I. Hamachi, *Nature Mater.*, **3**, 58–64 (2003). (b) A. Wada, S. Tamaru, M. Ikeda, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5321–5330 (2009).
- 19) S. Shinkai, O. Gronwald, *Chem. Eur. J.* **7**, 4328–4334 (2001).
- 20) M. Yoshida, *Synthesiology*, **5**, 171–178 (2012).
- 21) (a) T. Kato, Y. Hirai, S. Nakaso, M. Moriyama, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1857–1867 (2007). (b) T. Kato, T. Kutsuna, K. Hanabusa, M. Ukon, *Adv. Mater.*, **10**, 606–608 (1998).
- 22) (a) S. Sun, J. Song, Z. Shan, R. Feng, *J. Electroanalytical Chem.*, **676**, 1–5 (2012). (b) F. Placin, J.-P. Desvergne, J.-C. Lassègues, *Chem. Mater.*, **13**, 117–121 (2001). (c) K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Mater.*, **11**, 649–655 (1999).
- 23) 日本学術振興会・フッ素化学第 155 委員会 編, 『フッ素化学入門 2010 基礎と応用の最前線』, 三共出版 (2010).
- 24) (a) J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, *Handbook of Liquid Crystals*, 2nd Edition, Wiley-VCH (2014). (b) C. Tschierske, *Liquid Crystals Materials Design and Self-Assembly*, Springer (2012).
- 25) (a) Y. Ishikawa, H. Kuwahara, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8530–8531 (1989). (b) Y. Ishikawa, H. Kuwahara, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5579–5591 (1994).
- 26) F. Giulieri, M.-P. Krafft, J. G. Reiss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33**, 1514–1515 (1994).
- 27) (a) E. Faggi, R. M. Sebastián, A. Vallribera, *Tetrahedron*, **66**, 5190–5195 (2010). (b) M. George, S. L. Snyder, P. Terech, C. J. Glinka, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10275–10283 (2003). (c) C. Pugh, J. Höpken, M. Möller, *Polymer Prepr.* **29**, 460–461 (1988). (d) J. F. Rabolt, T. P. Russell, R. J. Twieg, *Makromol. Chem.*, **17**, 2786–2787 (1984).
- 28) (a) 東レリサーチセンター調査研究部 編集, 『イオン液体』, 東レリサーチセンター (2007). (b) 北爪智哉, 沢田英夫, 淵上寿雄, 伊藤俊幸 共著, 『イオン液体—常識を覆す不思議な塩—』, コロナ社 (2005).
- 29) 大野弘幸, 現代化学, **432**, 16–21 (2007).
- 30) P. Walden, *Bull. Imper. Sci. (St. Petersturg)*, 1800 (1914).
- 31) F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203–206 (1951).
- 32) J. Fuller, R. A. Osteryoung, R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3632–3636 (1995).
- 33) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263–1264 (1982).
- 34) J. S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 965–967 (1992).
- 35) T. Sato, G. Masuda, R. Nodu, T. Maruo, WO02076924, Nisshin Spinning Co., Ltd.
- 36) 萩原理加, 宇恵誠, 大野弘幸 共著, 『イオン性液体』, シーエムシー出版 (2002).
- 37) 大野弘幸, 深谷幸信, 化学, **61**, 16–19 (2006).

- 38) Sigma–Aldrich, *Aldrich ChemFiles*, Vol.5, No.6 (2005).
- 39) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, **399**, 28–29 (1999).
- 40) A. Shariati C. J. Peters, *J. Supercrit. Fluids*, **25**, 109–117 (2003).
- 41) S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 20355–20365 (2004).
- 42) J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 6366–6374 (2005).
- 43) J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, M. F. C. Gomes, *Fluid Phase Equilibria*, **240**, 87–95 (2006).
- 44) Y. S. Sistla, A. Khanna, *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 4045–4060 (2011).
- 45) M. Kanakubo, T. Umecky, Y. Hiejima, T. Aizawa, H. Nanjo, Y. Kameda, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13847–13850 (2005).
- 46) M. Kanakubo, T. Umecky, T. Aizawa, Y. Ikushima, *Electrochemistry*, **72**, 703–705 (2004).
- 47) B.L. Bhargava, S. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.*, **444**, 242–246 (2007).
- 48) ブッカーズ 編, 『CO₂ の分離・回収と貯留・隔離技術～低炭素社会を実現する最先端 ナノテクノロジーと展望～』, エヌ・ティー・エス (2009).
- 49) (a) J. E. Baraa, C. J. Gabriel, T. K. Carlisle, D. E. Campera, A. Finotello, D. L. Gina, R. D. Noble, *Chem. Eng. J.*, **147**, 43–50 (2009). (b) J. E. Bara, T. K. Carlisle, C. J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D. L. Gin, R. D. Nobel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2739–2751 (2009). (c) M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9001–9009 (2007). (d) Y. Hou, R. E. Baltus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 8166–8175 (2007). (e) Ionic Liquids Database (IL Thermo), NIST Standard reference Database, <http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/mainmenu.uix>.
- 50) (a) S. M. Mahurin, P. C. Hillesheim, J. S. Yeary, D. Jianga, S. Dai, *RSC Adv.*, **2**, 11813–11819 (2012). (b) S. M. Mahurin, J. S. Lee, G. A. Baker, H. Luo, S. Dai, *J. Membr. Sci.*, **353**, 177–183 (2010).
- 51) R. Babarao, S. Dai, D.-E Jiang, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 9789–9794 (2011).
- 52) B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, M. E. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, and J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2116–2117 (2010).
- 53) B. F. Goodrich, J. C. de la Fuente, B. E. Gurkan, J. D. Zadigian, E. A. Price, Y. Huand, and J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 111–118 (2011).
- 54) S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer*, **45**, 1577–1582 (2004).
- 55) (a) J. Nagasawa, H. Matsumoto, M. Yoshida, *ACS Macro Lett.*, **1**, 1108–1112 (2012). (b) M. Yoshida, N. Koumura, Y. Misawa, N. Tamaoki, H. Matsumoto, H. Kawanami, S. Kazaoui, N. Minami, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11039–11041 (2007).

- 56) (a) H. Asai, K. Fujii, T. Ueki, T. Sakai, U. Chung, M. Watanabe, Y.-S. Han, T.-H. Kim, M. Shibayama, *Macromolecules*, **45**, 3902–3909 (2012). (b) K. Fujii, H. Asai, T. Ueki, T. Sakai, S. Imaizumi, U. Chung, M. Watanabe, M. Shibayama, *Soft Matter*, **8**, 1756–1759 (2012).
- 57) K. Hanabusa, H. Fukui, M. Suzuki, H. Shirai, *Langmuir*, **21**, 10383–10390 (2005).
- 58) A. Ikeda, K. Sonoda, M. Ayabe, S. Tamaru, T. Nakashima, N. Kimizuka, and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 1154–1155 (2001).
- 59) N. Minakuchi, K. Hoe, D. Yamaki, S. Ten-no, K. Nakashima, M. Goto, M. Mizuhata, T. Maruyama, *Langmuir*, **28**, 9259–9266 (2012).
- 60) K. Ueno, K. Hata, T. Katakabe, M. Kondoh, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **112**, 9013–9019 (2008).
- 61) 東レリサーチセンター調査研究部 編集, 『ガス分離・精製技術—製造プロセス、新エネルギー、環境保全における応用展開—』, 東レリサーチセンター (2007).
- 62) M. Ramdin, T. W. de Loos, T. J. H. Vlugt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 8149–8177 (2012).
- 63) (a) P. Jindratsamee, A. Ito, S. Komuro, Y. Shimoyama, *J. Membr. Sci.*, **423**, 27–32 (2012). (b) P. Jindratsamee, Y. Shimoyama, H. Morizaki, A. Ito, *J. Chem. Thermodynamics*, **43**, 311–314 (2011). (c) P. Scovazzo, *J. Membr. Sci.*, **343**, 199–211 (2009). (d) P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, D. Morgan, *J. Membr. Sci.*, **327**, 41–48 (2009). (e) J. E. Baraa, C. J. Gabriel, T. K. Carlisle, D. E. Campera, A. Finotello, D. L. Gina, R. D. Noble, *Chem. Eng. J.*, **147**, 43–50 (2009).
- 64) 高木正人, 生産と技術, **64**, 25–29 (2012).
- 65) (a) L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390–400 (2008). (b) L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165–185 (1991).
- 66) (a) J. Tang, Y. Shen, M. Radosz, W. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9113–9118 (2009). (b) J. E. Bara, S. Lessmann, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, R. D. Noble, D. L. Gin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 5397–5404 (2007).
- 67) J. E. Bara, D. L. Gin, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9919–9924 (2008).
- 68) (a) P. T. Nguyen, B. A. Voss, E. F. Wiesenauer, D. L. Gin, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 8812–8821 (2013). (b) B. A. Voss, J. E. Bara, D. L. Gin, R. D. Noble, *Chem. Mater.*, **21**, 3027–3029 (2009).
- 69) S. Kasahara, E. Kamio, T. Ishigami, H. Matsuyama, *Chem. Commun.*, **48**, 6903–6905 (2012).
- 70) (a) F. Moghadam, E. Kamio, A. Yoshizumi, H. Matsuyama, *Chem. Commun.*, **51**, 13658–13661 (2015). (b) S. Kasahara, E. Kamio, A. Yoshizumi, H. Matsuyama, *Chem. Commun.*, **50**, 2996–2999 (2014).
- 71) (a) Y. Morita, T. Hirakawa, Y. Matsue, H. Okamoto, K. Kasatani, S. Takenaka, H. Kita, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**, 383–386 (2007). (b) Y. Morita, T. Tasaka, K. Kawabe, H. Okamoto, S. Takenaka, H. Kita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **435**, 153–162 (2005).

- 72) 早水紀久子, 『PFG-NMR 法による拡散現象測定の手引き (第三版) 』 (2013).
- 73) E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **42**, 288–292 (1965).
- 74) (a) K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, W. S. Price, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19527–19532 (2004). (b) H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16593–16600 (2004). (c) A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4603–4610 (2001).
- 75) A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Dover (1956).
- 76) W. Nernst, *Z. Phys. Chem.*, **2**, 613–637 (1888).

研究業績

学会発表

発表タイトル、発表者、主催団体、会議名、発表形式、発表番号、掲載誌、会場、発表日

- 1) 新規な非水素結合性低分子ゲル化剤により構築したイオン液体ゲルのイオン伝導特性、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明、日本化学会、第5回CSJ化学フェスタ2015、ポスター発表、発表番号 P8-117、第5回CSJ化学フェスタ2015講演予稿集 p374 (https://event.csj.jp/festa/program_list.php?enty=2015)、東京・タワーホール船堀、2015年10月15日
- 2) 非プロトン性低分子ゲル化剤から構築したイオン液体ゲルの二酸化炭素分離材料への応用、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明、日本フッ素化学会、第38回フッ素化学討論会、口頭発表、発表番号 O-16、第38回フッ素化学討論会講演要旨集 p38-39、東京・中央区立日本橋公会堂、2015年9月18日
- 3) 2-アルコキシ-6-[4-(2-ペルフルオロヘキシル)エチルチオフェニル]ナフタレンの合成と物性、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明、日本液晶学会、2015年日本液晶学会討論会・交流会、ポスター発表、発表番号 PB63、2015年日本液晶学会討論会講演予稿集 CD-R、神奈川・東京工業大学すずかけ台キャンパス、2015年9月7日
- 4) Ionic Conductive Properties of Ionic Liquid Gels using Novel Aprotic Low Molecular-Mass Organic Gelators, Tomohiro Yoshida, Yuki Morita, Hiroaki Okamoto, FLUORIT, 21st International Symposium on Fluorine Chemistry (21stISFC) & 6th International Symposium on Fluorous Technologies (ISoFT'15), Poster session, Poster number P0141, Book of Abstracts p589, Italy, Como, Lombardia・Politecnico of Como, Aug 25 2015.
- 5) 非プロトン性の低分子ゲル化剤を基盤としたイオン液体ゲルの開発～電気化学分野への展開～、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明、科学技術人材育成費補助事業、第3回若手研究者シーズ発表会ー計測と分析ー、口頭発表＋ポスター発表、発表番号 19、掲載誌なし、広島・県立広島大学サテライトキャンパスひろしま、2015年7月9日
- 6) 新規な非プロトン性低分子ゲル化剤により構築したイオン液体ゲルの二酸化炭素収着能、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明、日本化学会、日本化学会第95春季年会2015、口頭発表、発表番号 4C1-42、日本化学会第95春季年会講演予稿集 III 分冊 p789、千葉・日本大学理工学部船橋キャンパス、2015年3月29日
- 7) 新規な非プロトン性低分子有機ゲル化剤による高いゾルーゲル転移温度を示すイオン液体ゲルの形成、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明、日本フッ素化学会、第37回フッ素化学討論会、口頭発表、発表番号 O-04、第37回フッ素化学討論会講演要旨集 p11-12、

大阪・大阪府立男女共同参画・青少年センター（ドーンセンター）、2014年10月30日

- 8) 新規な 4-[(2-ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]ビフェニル誘導体の合成と物性、吉田知弘、堤誠時、早川智史、三浦雅大、森田由紀、岡本浩明、日本化学会、第4回CSJ化学フェスタ2014、ポスター発表、発表番号P-097、第4回CSJ化学フェスタ2014講演予稿集p434、東京・タワーホール船堀、2014年10月14日
- 9) Electrochemical Properties of The Gel Electrolyte Formed From Novel Low Molecular-Mass Organic Gelator, Tomohiro Yoshida, Toru Nakamura, Yasuhiro Yamada, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, International Society of Electrochemistry (ISE), 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Poster session, Poster number s05-033, Program & Book of Abstracts p116 (ise141984), Switzerland, Lausanne, Vaud・École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPF Lausanne), SwissTech Convention Center, Sep 2 2014.
- 10) Synthesis and Physical Properties of Novel low Molecular-Mass Organic Gelators Having Perfluoroalkyl Groups at Both Terminal Positions, Tomohiro Yoshida, Toru Nakamura, Yasuhiro Yamada, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, The 155th Committee on Fluorine Chemistry, Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), International Conference on Fluorine Chemistry 2014 Tokyo (ICFC 2014), Poster session, Poster number P-19, Scientific Program p65, Japan, Yokohama, Kanagawa・Pacifco Yokohama Annex Floor, May 29 2014.
- 11) 新規な低分子有機ゲル化剤により構築したゲル電解質の電気化学特性、吉田知弘、三浦雅大、森田由紀、岡本浩明、日本化学会、日本化学会第94春季年会2014、ポスター発表、発表番号3PB-034、日本化学会第94春季年会講演予稿集III分冊p1035、愛知・名古屋大学東山キャンパス、2014年3月29日
- 12) ペルフルオロアルキル基を有するビフェニル化合物の合成と末端置換基がゲル化能に与える影響、吉田知弘、堤誠時、早川智史、三浦雅大、森田由紀、岡本浩明、日本フッ素化学会、第36回フッ素化学討論会、口頭発表、発表番号O-20、第36回フッ素化学討論会講演要旨集p56-57、茨城・つくば国際会議場（エポカルつくば）、2013年10月4日
- 13) 低分子量化合物によるイオン液体ゲル電解質の電気化学特性、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明、日本化学会、日本化学会第93春季年会2013、ポスター発表、発表番号2PC-142、日本化学会第93春季年会講演予稿集III分冊p1021、滋賀・立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月23日
- 14) Synthesis and Physical Properties of Ionic Liquid Gels Based on Novel Low Molecular Weight Gelators, Tomohiro Yoshida, Tomomi Hirakawa, Toru Nakamura, Yasuhiro Yamada, Hiroko Tatsuno, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, The Electrochemical Society (ECS) and The

Electrochemical Society of Japan, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2012), Poster session, Poster number A1-194, Meeting Program p67 (<http://ma.ecsdl.org/content/MA2012-02/2/194.full.pdf+html>), USA, Honolulu, Hawaii·Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village, Oct 8 2012.

- 15) 低分子量化合物によるイオン液体ゲルの形成、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明、日本化学会、日本化学会第 92 春季年会 2012、ポスター発表、発表番号 3PB-029、日本化学会第 92 春季年会講演予稿集 III 分冊 p1098、神奈川・慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス、2012 年 3 月 27 日
- 16) 低分子量化合物によるイオン液体ゲルの形成、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明、日本フッ素化学会、第 35 回フッ素化学討論会、口頭発表、発表番号 O-5、第 35 回フッ素化学討論会講演要旨集 p21-22、岡山・岡山大学創立五十周年記念館、2011 年 9 月 26 日

学術雑誌掲載論文

論文タイトル、著者、掲載誌、巻、号、項、発行年

- 1) Gelation Properties of Aprotic Low-Molecular-Mass Organic Gelators Based on a Gemini 4-[2-(Perfluoroalkyl)ethylsulfanyl]phenoxy Derivative Unit, Tomohiro Yoshida, Tomomi Hirakawa, Toru Nakamura, Yasuhiro Yamada, Hiroko Tatsuno, Masayuki Hirai, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **88**(10), 1447-1452, 2015.
- 2) Gelation by Novel Aprotic Low-Molecular-Mass Organic Gelators Based on a Gemini 4-[2-(Perfluorobutyl)ethylthio]phenoxy Unit, Tomohiro Yoshida, Toru Nakamura, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, *Chemistry Letters*, **44**(4), 512-514, 2015.
- 3) Synthesis and Physical Properties of Ionic Liquid Gels Based on Novel Low Molecular Weight Gelators, Tomohiro Yoshida, Tomomi Hirakawa, Toru Nakamura, Yasuhiro Yamada, Hiroko Tatsuno, Yuki Morita, and Hiroaki Okamoto, *ECS Transactions*, **50**(48), 95-102, 2013.

謝辞

本研究全般を進めるにあたり、終始懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました山口大学大学院 理工学研究科 岡本浩明准教授、森田由紀技術専門職員に心から感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、数多くの御教示、御指導を頂きました山口大学大学院 理工学研究科 田中一宏准教授、吉本信子准教授、山吹一大助教、岩井志帆助手、株式会社島津製作所 松田政夫様、マイクロトラック・ベル株式会社 高木和輝様、山北尚平様、株式会社 JEOL Resonance 桜井智司様に心から感謝申し上げます。田中先生には、第 5 章のガス分離に関する研究内容全般について数多くの懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました。吉本先生には、第 4 章の交流インピーダンス法によるイオン伝導度の測定から解析まで懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました。山吹先生には、研究に限らず進路の相談など数多くの懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました。岩井先生には、ガスクロマトグラフの操作から解析まで懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました。松田様には、SPM の操作から解析まで懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました。高木様、山北様には、高圧ガス吸収量測定装置の操作から解析まで懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました。桜井様には、第 4 章の PFG-NMR 法による自己拡散係数の測定から解析まで懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました。

博士論文の作成、審査過程におきまして数多くの御指導、御助言を頂きました山口大学大学院 理工学研究科 笠谷和男教授、鬼村謙二郎教授、山口大学大学院 医学系研究科 堤宏守教授、村藤俊宏教授に心から感謝申し上げます。

本研究室に配属後、右も左も分からない私に温かい御指導、御助言を頂きました橋本陽裕先輩、川戸崇史先輩、黒瀬啓祐先輩、中村徹先輩に心より感謝申し上げます。また、共に研究に励み、ときに熱く討論し、お互いに切磋琢磨してきた同期の加末祥様、中谷真様、布寺弘幸様に心から感謝致します。そして、自分の事に精一杯であり後輩の面倒を見るような私ではありませんでしたが研究室で共に過ごしたすべての後輩の皆様に心から感謝致します。特に、学年的には1つ下ですが研究者の先輩として研究および学術論文作成において数多くの御指導、御助言を頂きました曹伴鵬様に心から感謝申し上げます。

最後になりましたが、私の非常に長い学生生活において心からの支援を頂きました両親に深く感謝申し上げます。ありがとうございました。

平成 28 年 2 月 吉日