

博士学位論文

四級イミダゾリウム塩を有する
ポリシロキサン系イオン液体の合成とその物性

*Synthesis and Properties of Ionic Liquids Based on Polysiloxane with
Quaternized Imidazolium Salt*

日本大学大学院工学研究科
物質化学工学専攻

市川 司

2016

目次

第1章 序論	1
1.1 イオン液体	2
1.2 高分子とイオン液体	4
1.3 ポリシロキサン誘導体の合成と物性	7
1.4 本論文の目的および概要	11
第2章 アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成とその物性	13
2.1 緒言	14
2.2 結果と考察	15
2.2.1 アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成	15
2.2.2 アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の物性	17
2.3 結論	19
2.4 実験項	19
第3章 アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成とその物性	25
3.1 緒言	26
3.2 結果と考察	27
3.2.1 アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成	27
3.2.2 アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の物性	31
3.3 結論	33
3.4 実験項	34
第4章 四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサン共重合体の合成とその物性	42
4.1 緒言	43
4.2 結果と考察	44
4.2.1 四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体の合成	44
4.2.2 四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体の物性	46
4.3 結論	48
4.4 実験項	48
第5章 総括	56
参考文献	60

付録.....	65
謝辞.....	94

第 1 章

序論

1.1 イオン液体

リチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコンなどの小型用途だけでなく、電気自動車や航空機などの大型用途として期待され、現代の社会生活においてなくてはならない電池である。リチウムイオン電池で広く実用化されている電解質は、揮発性や低引火点を有する可燃性有機溶媒（環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒）に、 LiBF_4 や LiPF_6 などのリチウム塩を溶解させた混合液が使用されているが、液漏れや誤使用などのトラブルによる発火等を起こす危険性がある。実際に発熱や発火等の事故が起きているため、不燃性電解質の開発が求められている。そこで、次世代電解質としてイオン液体（ILs）が注目されている。

イオンのみから構成される物質は塩と呼ばれ、イオン液体はカチオンとアニオンからなる常温・常圧で液体状態の塩であり、融点が $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の塩をイオン液体と定義されている。一般に、食塩のような無機塩は、イオン間の静電的な相互作用（クーロン力）が強いため、常温で固体として存在している。そのため、食塩のような無機塩を液体状態にするには、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温が必要である。そこで、無機イオンの代わりに有機イオンを用いて、イオン間の静電的な相互作用を弱めることで、イオン液体を創製でき、従来の水や有機溶媒と異なる新しい液体としてイオン液体が注目されている。1992年に1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレートなどが、空气中で安定かつ不揮発性である常温溶融塩であることが報告¹⁾され、研究が盛んに行われるようになった。

イオン液体の創製では、Figure 1-1 に示すようなカチオンとアニオンが汎用され、カチオンやアニオンの種類と組み合わせを変えることで、数限りないイオン液体を作り出すことができる。また、カチオンやアニオンに官能基を導入することで、さまざまな機能を有する液体の創製が可能となり、多種多様な分野での応用が検討されている²⁾。イオン液体の性質として、不揮発性³⁾や難燃性⁴⁾などが挙げられる。また、高

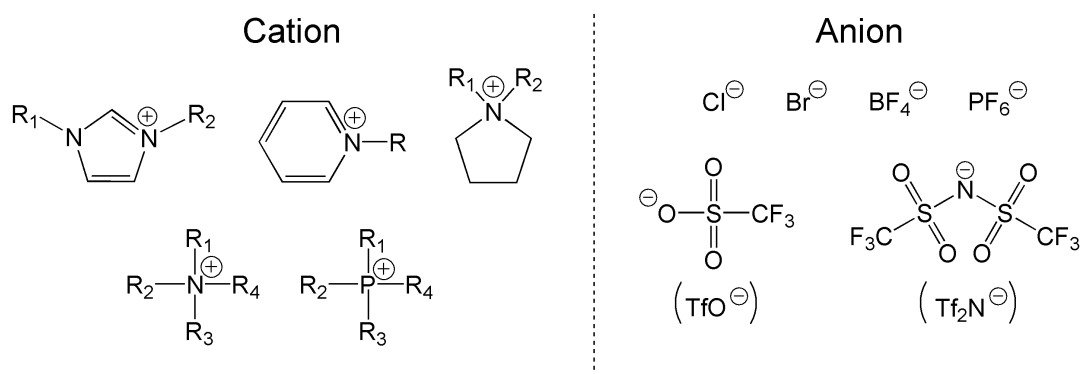


Figure 1-1. Structures of ionic liquids.

いイオン伝導性⁵⁾を示すことから、リチウムイオン電池等に用いられる電解質への応用が検討され⁶⁻¹³⁾、安全性の高い電解質の開発が期待されている。また、イオン液体は二酸化炭素を溶解することから、二酸化炭素吸収材料¹⁴⁻¹⁶⁾や、イオン液体の極性や不揮発性などの性質を利用して、反応場(反応溶媒)への応用¹⁷⁻²⁰⁾も検討されている。

イオン液体は、これまでの水や有機溶媒などの分子性液体では見られない特徴を有する液体であるため、大変興味深い材料である。そのため、基礎研究から応用研究に至るまで、盛んに研究が行われている。

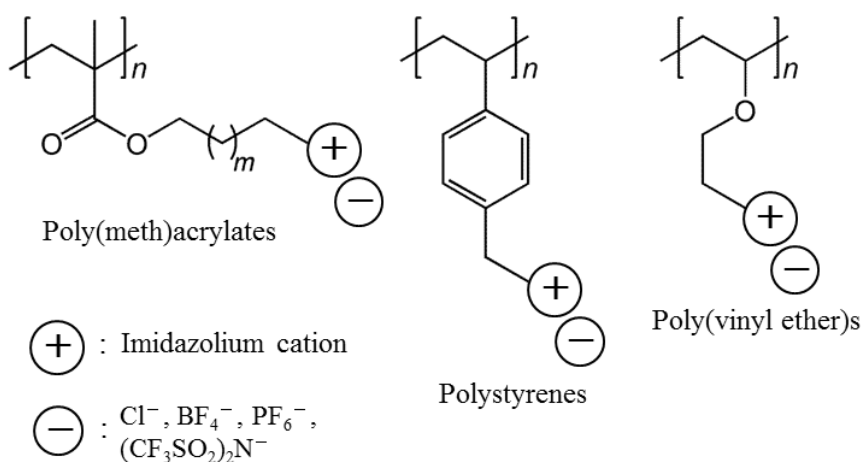


Figure 1-3. Several poly(ionic liquid)s consisting of carbon-based main chains.

る。しかしながら、高分子イオン液体は、高分子の主鎖付近にカチオンあるいはアニオンが固定化され、イオンの運動が抑制されることから、イオン伝導性の低下が問題となる。その例として、ビニル基を有するイオン液体モノマー [1-エチル-3-ビニルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド] のイオン伝導性は、 30°C で $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 程度を示すが、対応するモノマーを重合することにより得られたポリマー (Figure 1-4) のイオン伝導性は、 30°C で $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度にまで低下することが報告されている⁴³⁾。一方で、ペンダント基にイミダゾリウム塩を有するポリエチレンオキシド (Figure 1-4) は、低いガラス転移温度 ($T_g = -14^\circ\text{C}$) を示し、 30°C で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン伝導性を示すことが報告されている⁴⁴⁾。これらの報告か

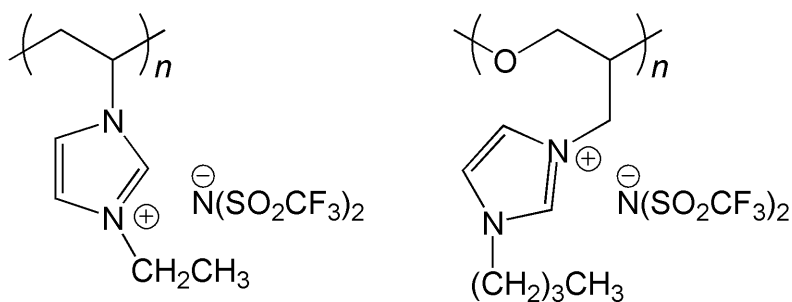


Figure 1-4. Several poly(ionic liquid)s having imidazolium pendant groups.

ら、高分子イオン液体のイオン伝導性は、主鎖の柔軟性、ガラス転移温度、ペンダント基および対アニオンによって影響されることが考えられる。高いイオン伝導性を示す高分子イオン液体を得るには、広い温度範囲で運動性や流動性を示す必要がある。また、イオン伝導性と粘性には密接な関係があり、粘性が低い場合には、イオンの移動度が高くなることから、高いイオン伝導性を得ることができることに對し、低い粘

性により液漏れの可能性がある。一方で、粘性を高くすることで液漏れを抑制することが可能であるが、イオンの移動度の低下により、高いイオン伝導性を得ることはできないといったトレードオフの関係である。そこで、イオンの運動が抑制されにくい適度な粘性を示すポリマーを選択することが重要となる。

以上のことから、イオン液体と高分子を複合させた機能性材料は、リチウムイオン電池の電解質として用いた場合、液漏れの抑制やデバイスへの組み込みが容易といった利点が挙げられることから、次世代高分子電解質としての応用が盛んに検討されている。

1.3 ポリシロキサン誘導体の合成と物性

ポリシロキサンは、主鎖が Si-O 結合からなるポリマーであり、数あるポリシロキサン誘導体の中で、代表的なポリシロキサン誘導体が Figure 1-5 に示すポリジメチルシロキサン (PDMS) である。PDMS は、ケイ素上のメチル基が、Si-O 結合を軸にし

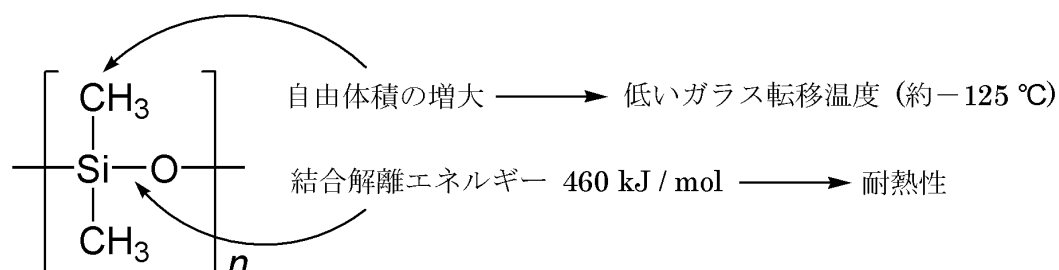


Figure 1-5. Characteristics of polydimethylsiloxane (PDMS).

て容易に回転できることから、大きなモル体積および小さな凝集エネルギーを有している。さらに、非常に低いガラス転移温度 (約-125 °C)、小さな表面張力および表面自由エネルギー、低誘電率などの性質を示す。これらの性質は、小さな分子相互作用および主鎖の柔軟性に起因する。また、耐熱性、高い気体透過性、疎水性、界面活性、化学的・生理学的不活性などの性質が挙げられる^{45,46}。ポリシロキサンの物性は、ケイ素上の置換基の種類や性質などで変化するため、ポリシロキサンの側鎖 (ペンダント部位) に官能基を導入することで、機能性の向上や応用展開が報告されている。

ポリシロキサンへの官能基の導入は、主に白金触媒を用いたヒドロシリル化反応により行われている。しかしながら、この反応では、水酸基、アミノ基およびカルボニル基といった官能基が、白金触媒の触媒活性を低下させることといった問題などが挙げられる。例えば、Bachrach⁴⁷らは、ヒドロシリル化反応により水酸基、アミノ基およびカルボニル基を有する側鎖を、ジメチルシロキサン-メチルシロキサン共重合体に導入している⁴⁷。いずれの官能基も導入する際に保護が必要であるため、安価で容易な官能基の導入法が求められる。Xue⁴⁸らは、ビニル基を有するポリシロキサン誘導体 (ポリメチルビニルシロキサン) に対し、光開始剤 (2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン : DMPA) を用いたチオール-エン反応により、Figure 1-6 に示すようなさまざまな官能基の導入を報告している⁴⁸。この反応は、触媒を用いず、温和な条件で官能基を導入することができ、得られたポリシロキサン誘導体は生物・医学分野への応用が期待される。

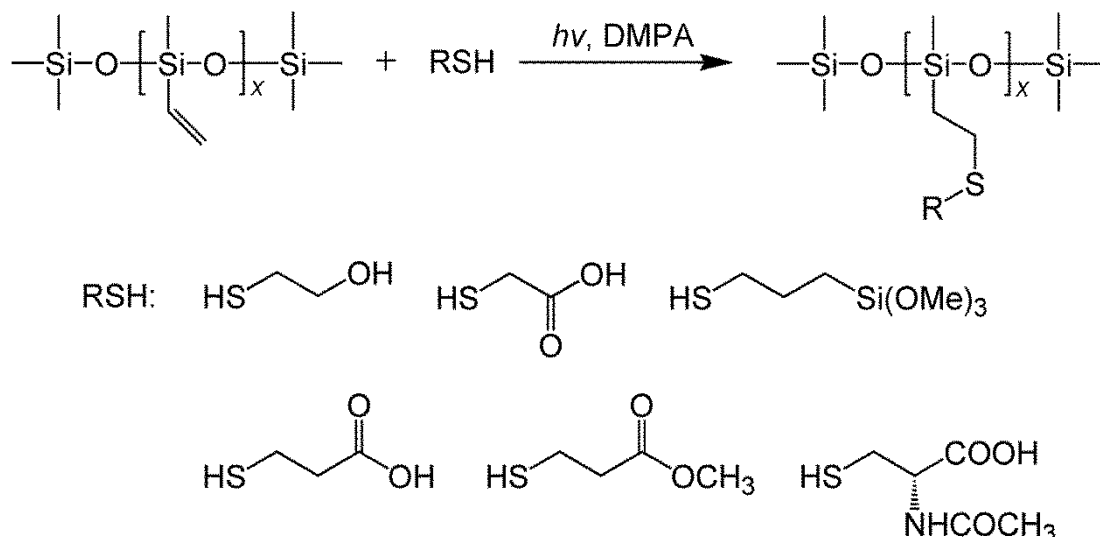


Figure 1-6. Synthesis of polysiloxane derivatives through thiol-ene reaction.

ポリシロキサンの低いガラス転移温度を示すことや主鎖の柔軟性を利用して、高分子電解質への応用が検討されている。これまでにポリシロキサンの側鎖にオキシエチレン鎖を導入したポリシロキサン誘導体が、イオン伝導性材料として検討されており、Zhang らは、ポリメチルヒドロシロキサンとオキシエチレン鎖を有するポリシロキサンとの共重合体に対し、リチウム塩と架橋剤を用いて架橋膜を作製している^{49, 50} (Figure 1-7)。作製された架橋膜は、25 °C で $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン伝導性を示すことが報告されている。また、Morales らによって、オキシエチレン鎖の長さや、添加するリチウム塩の違いによるイオン伝導性の変化について検討されている⁵¹。

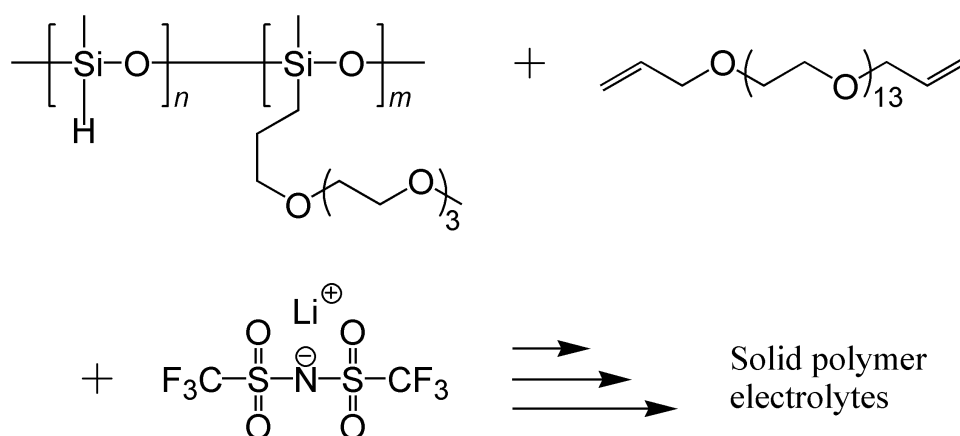


Figure 1-7. Cross-linked polysiloxane electrolyte film.

Christian らは、2-(2-ベンゾイミダゾリル)エタンチオール (BET) を用いたチオール-エン反応により、ベンゾイミダゾール基を導入したポリシロキサンと PDMS との共重合体 (Figure 1-8) を、プロトン伝導性高分子として検討している⁵²。プロト

ン伝導性は、高温（140 °C）でベンゾイミダゾール基の導入率の増加と共にイオン伝導性が増加する。しかしながら、低温（60 °C）ではベンゾイミダゾール基の導入率の増加と共に、イオン伝導性が低下し、ベンゾイミダゾールユニット間に働く強い相互作用により、 T_g が上昇することを明らかにしている。また、カルボキシ基やピリジル基などの官能基でも、 T_g の上昇が報告されている^{53,54}。

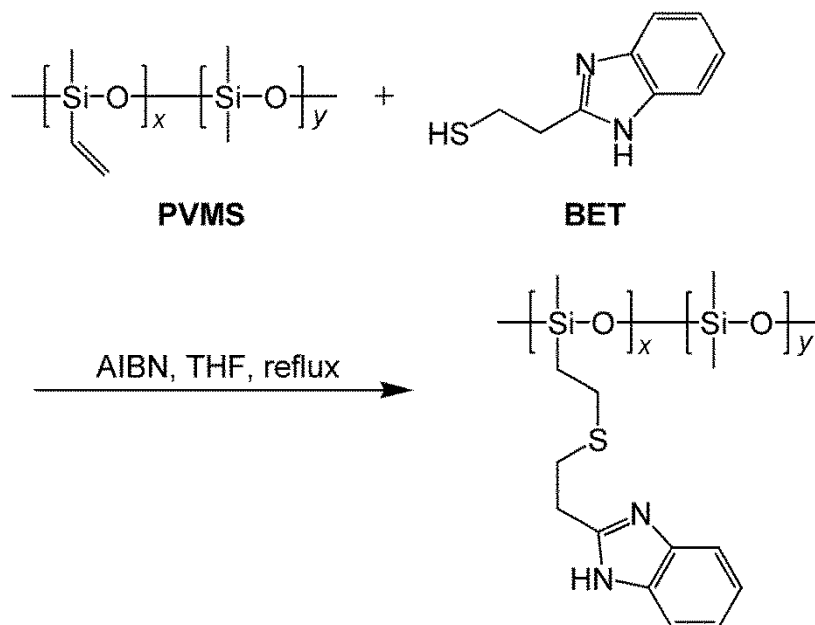


Figure 1-8. Synthesis of polysiloxane copolymer having benzimidazolyl moiety.

側鎖にカルボキシ基を有するポリシロキサン誘導體 (Figure 1-9) は、酸素透過膜として検討され⁵⁵、カルボキシ基を導入することで、PDMS と比較して、酸素の透過性が低下する一方で、窒素に対する酸素の選択透過性が向上するが報告されている。また、アルキル鎖やベンゼン環を導入したポリシロキサン誘導體 (Figure 1-9) の場合には、PDMS よりも酸素および窒素の透過性が低下することが明らかとなっている⁵⁶。

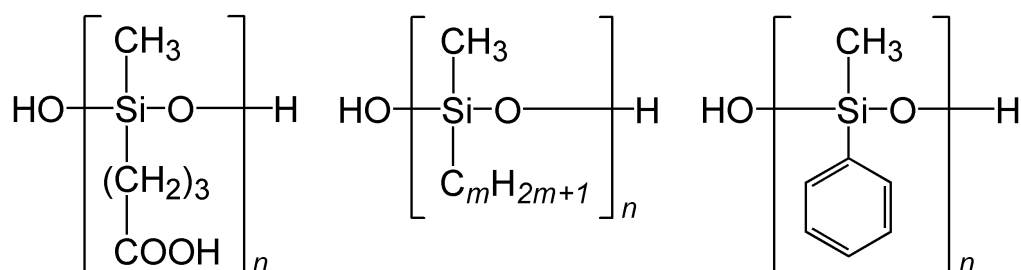


Figure 1-9. Polysiloxane derivatives having gas permeability.

ポリシロキサンの側鎖に四級アンモニウム塩を導入したポリシロキサン誘導體 (Figure 1-10) が、大腸菌などの細菌に対して、殺菌作用を示すことが報告されてい

る⁵⁷⁻⁵⁹)。また、Mizerskaらによって、アンモニウム塩からイミダゾリウム塩に変化させることで、アンモニウム塩を有する誘導体と同様の抗菌作用を示すと同時に、熱安定性の向上が確認されている⁶⁰)。同様に、ピリジニウム塩を導入したポリシロキサン誘導体も、抗菌作用を示すことが報告されている⁶¹)。

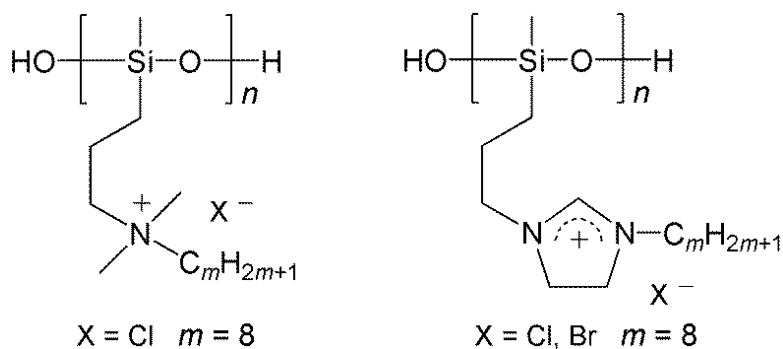


Figure 1-10. Polysiloxane derivatives having quaternized ammonium and imidazolium moieties.

以上のように、ポリシロキサンのペンダント部位に官能基を導入することで、さまざまな機能を発現することが可能となる。そのため、ポリシロキサン誘導体は、さまざまな分野での応用が検討されている機能性材料として、有望なポリマーの一つであると考えられる。

1.4 本論文の目的および概要

リチウムイオン電池に使用されている電解質は、上述のように揮発性や低い引火点を有する可燃性有機溶媒が用いられ、発火等を起こす危険性がある。そこで、不燃性の電解質として、イオン液体が注目されている。イオン液体は、カチオンとアニオンからなる常温・常圧で液体状態の塩であり、不揮発性、難燃性、高いイオン伝導性を有することから、安全なリチウムイオン電池の電解質としての応用が考えられる。しかしながら、イオン液体は低い粘性液体であるため、リチウムイオン電池の電解質へ用いた場合、液漏れの可能性がある。そこで、イオン液体を高分子化させることで液漏れが抑制されるが、同時に、イオンの運動が抑制され、イオン伝導性が低下するため、適度な粘性と運動・流動性が必要である。

1.3 で述べたように、PDMS を代表とするポリシロキサンが、低温領域で運動性や流動性を示すことから、一般的にイオン液体の創製で汎用されているイミダゾリウムカチオンに、ポリシロキサン鎖を導入することで、常温・常圧下で液体状態を示す塩（ポリシロキサン系イオン液体）が得られると考えられる。また、得られたポリシロキサン系イオン液体は、炭素系主鎖からなる高分子イオン液体と比べ、主鎖の運動性が高いことが予測されるため、これまでに報告されている高分子イオン液体よりも、比較的高いイオン伝導性を示すことが期待され、安全な次世代電解質としての応用が可能であると考えられる。

本論文は、以下の5章から構成されている。

第1章は、序論であり、本研究の背景として、イオン液体や高分子とイオン液体を組み合わせた機能性材料、ならびにこれまで報告されているポリシロキサン誘導体について概説し、本論文の目的、意義および構成について述べている。

第2章は、アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成とその物性について述べている。四級イミダゾリウム塩のアルキル鎖の伸長により、ガラス転移温度 (T_g) の低下が観測され、炭素系主鎖からなる高分子イオン液体よりも T_g が低いことから、 T_g の低下は主鎖の柔軟性に起因していることを明らかにした。

第3章は、アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成とその物性について述べている。アルキル鎖末端に水酸基を導入することにより、 T_g の低下が観測された。これは主に自由体積の増大に起因していることを明らかにした。

第4章は、四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体の合成とその物性について述べている。ポリジメチルシロキサンユニットとの共重合化により、 T_g の低下が観測されたが、アルキル鎖長の伸長に対する T_g の変化は小さく、ア

ルキル鎖の影響が発現しにくいことを明らかにした。

第5章は、本論文の総括であり、合成したポリシロキサン誘導体の物性の概要について述べた。

第2章

アルキル鎖を有するポリシロキサン
四級イミダゾリウム塩の合成とその物性

2.1 緒言

イオン液体は塩であるにもかかわらず、常温で液体状態として存在する物質である。カチオンやアニオンの種類と組み合わせを変えることで、数限りないイオン液体を作り出すことができ、さまざまな機能を有する液体を創製できるため、近年盛んに研究されている。

イオン液体を得るには、塩の融点を低下させる必要がある。塩の融点の低下方法として、主に二つの方法がある。その一つは、電子求引性基をつけたアニオンを用いるなどして、構成イオンの電荷を非局在化させ、イオン間の静電的な相互作用を弱める方法である。この方法は、イオン液体の創製において一般的な方法であり、さまざまな置換基や官能基が導入され、アニオンの違いによる物性の変化について検討されている⁶²⁾。もう一つは、イオンへのガラス転移温度の低い側鎖基の導入がある。そこで、報告例が少ないガラス転移温度 (T_g) の低い側鎖基の導入、特にポリシロキサンを導入したイオン液体の創製に着目した。

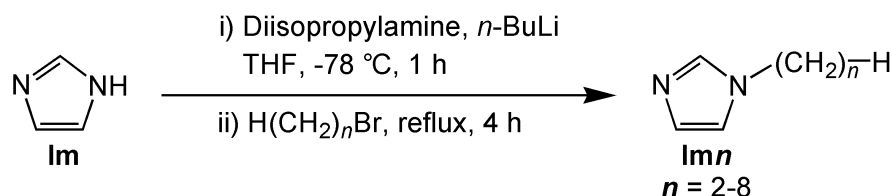
第1章で述べたように、ポリシロキサンは、低温領域で運動性や流動性を示すことから、ポリシロキサンを基盤とする四級イミダゾリウム塩が、常温・常圧下で液体状態であると考えられる。これまでに、ランダム型オリゴシルセスキオキサン構造や、かご型オリゴシルセスキオキサン構造 (POSS) を有する四級イミダゾリウム塩が合成され、ランダム型では $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、POSS 型では $100\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で流動性を示し、共に高い耐熱性を有することが報告されている⁶³⁾。同時にランダム型および POSS 型四級イミダゾリウム塩が、比較的高いイオン伝導性 ($100\text{ }^\circ\text{C}$ で $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$) を示すことも報告されている。また、環状シロキサン骨格を有する四級イミダゾリウム塩の熱物性について検討され⁶⁴⁾、対アニオンにビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドアニオンを有するものでは T_g が $-37\text{ }^\circ\text{C}$ 、トリフルオロメタンスルホネートアニオンを有するものでは T_g が $0\text{ }^\circ\text{C}$ と、比較的低い T_g を示す。一方で、鎖状ポリマーであるポリシロキサンを主鎖とする四級イミダゾリウム塩が、高い抗菌作用を示すことが報告されている⁶⁰⁾が、ガラス転移温度などの熱挙動やイオン伝導性などの電気特性についての報告例はなく、電気化学的用途への応用は検討されていない。

以上の背景から、本章では、イミダゾールの一位にさまざまなアルキル基を導入した化合物を用いて、ポリシロキサンを主鎖とする四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPI}m\text{n}]\text{Cl}$) (n はメチレン基の数) を合成し、その物性について述べる。

2.2 結果と考察

2.2.1 アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成

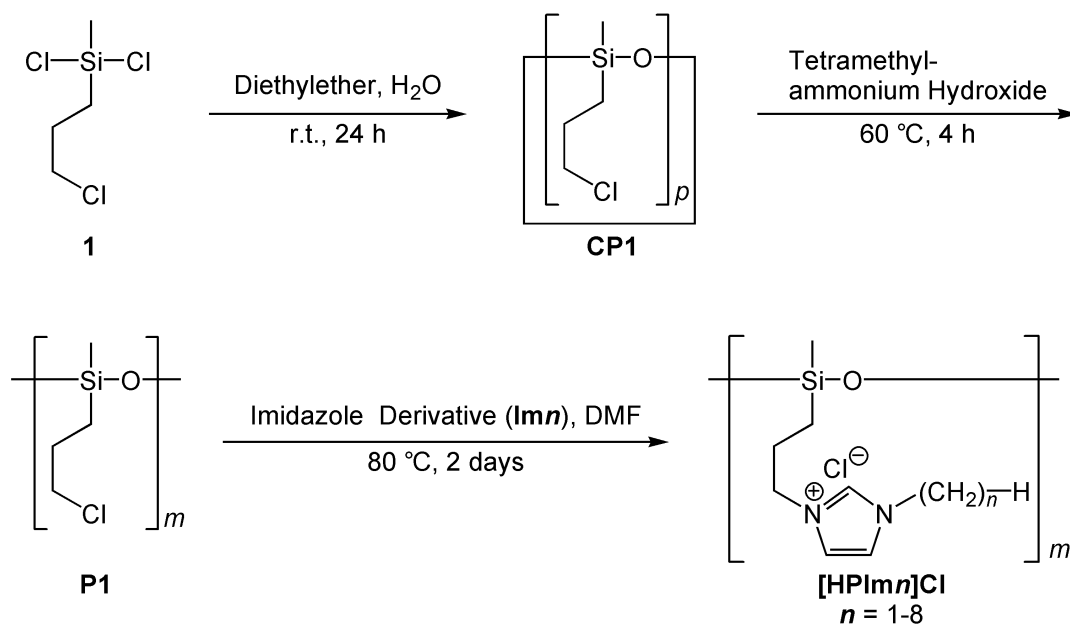
Scheme 2-1 に 1-アルキルイミダゾール誘導体 (**Imn**) ($n = 2-8$) の合成について示す。



Scheme 2-1. Synthesis of 1-alkylimidazole derivatives (**Imns**).

1-アルキルイミダゾール誘導体 (**Imn**) は、イミダゾール (**Im**) のリチオ化反応後、1-アルキルブロミドと反応させることにより合成した。**Imn** の構造解析は、¹H および ¹³C NMR スペクトルで行った。

Scheme 2-2 にアルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 (**[HPImn]Cl**) の合成について示す。



Scheme 2-2. Synthetic pathways for the preparation of polysiloxane derivatives having 1-alkylimidazolium moieties (**[HPImn]Cl**s).

まず、既報⁶⁵⁾に従い、ポリ(3-クロロプロピルメチルシロキサン) (**P1**) を合成した。**CP1** は 3-クロロプロピルジクロロメチルシラン (**1**) の加水分解および環化反応により合成し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (10%メタノール溶液) を用いたアニオン開環重合を行うことにより、**P1** を得た。その後、**Im1** と合成した **Imn**

を用いて、**P1** との間の四級化反応により、アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 (**[HPI m n]Cl**) を合成した。**CP1**, **P1** および**[HPI m n]Cl** の構造解析は、 ^1H および ^{13}C NMR, IR スペクトルで行った。SEC 測定により、**P1** の数平均分子量 (M_n) は 29,000 であることを確認した。

得られた **P1** と**[HPI m 8]Cl** の ^1H NMR スペクトルを Figure 2-1 に示す。**P1** のメチレンプロトン ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) に起因するシグナルが 3.48–3.55 ppm 付近に観測され、**[HPI m 8]Cl** の $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -に起因するシグナルが 4.13–4.31 ppm 付近に観測されたことから、**P1** のペンダント部位にイミダゾリウム基が導入されたことを確認した。他の**[HPI m n]Cl** についても同様の傾向が確認できた。また、 ^1H NMR スペクトルの積分比から算出したイミダゾリウム基の導入率 (四級化率) は、95 mol %以上であった (Table 2-1 参照)。

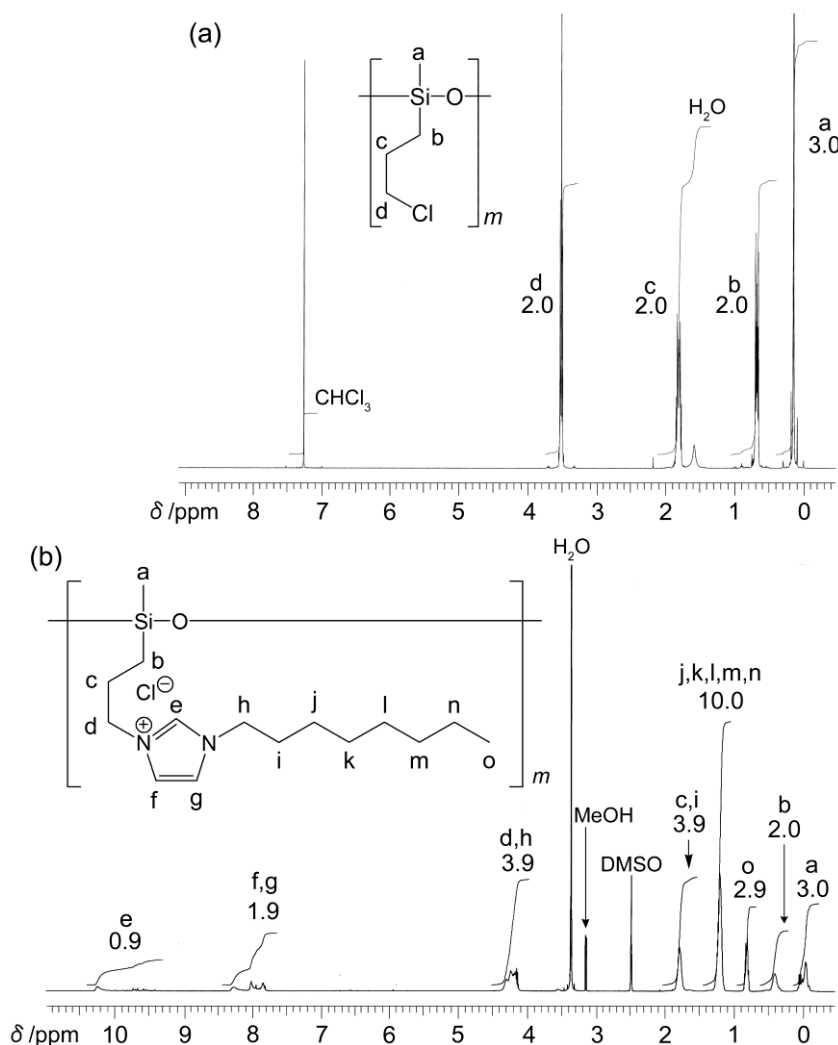


Figure 2-1. ^1H NMR spectrum of **P1** (a) in CDCl_3 and **[HPI m 8]Cl** (b) in $\text{DMSO-}d_6$.

次に、[HPI m 8]Cl の IR スペクトルを Figure 2-2 に示す。Figure 2-2 では 1080 cm^{-1} 付近に、主鎖の Si-O 結合に起因する吸収が観測された。また、3400 cm^{-1} 付近に水酸基 (-OH) に起因する吸収が観測されたことから、[HPI m 8]Cl は吸湿性があると考えられる。他の[HPI m n]Cl でも、[HPI m 8]Cl と同様の吸収が観測された。

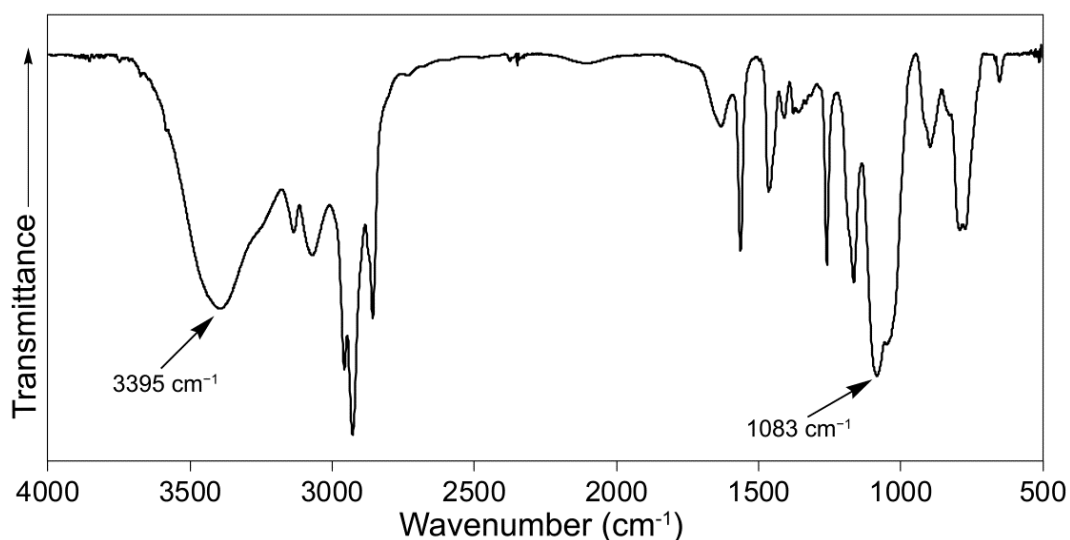


Figure 2-2. IR spectra of [HPI m 8]Cl.

2.2.2 アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の物性

示差走査熱量測定 (DSC) を用いて、[HPI m n]Cl の熱物性について検討した。DSC の結果を、Table 2-1 に示す。イミダゾリウム塩の一位のアルキル鎖の増加させることにより、 T_g の低下が確認された。しかしながら、[HPI m 6]Cl がもっとも低い T_g (26 °C) を示し、よりアルキル鎖の長い[HPI m 7]Cl および[HPI m 8]Cl では、 T_g の上昇が確認された。この傾向は、アルキル鎖を伸長したイオン液体の融点 (T_m) でも観測され⁶⁶⁾、アルキル鎖のメチレン基の増加による T_g の上昇は、アルキル鎖間の比較的強いファンデルワールス相互作用の増大によるものと考えられる。Green らは、アルキル基を有する *N*-ビニルイミダゾリウムの重合により得られたポリマー (炭素系主鎖からなる高分子イオン液体) が、50 °C 程度の T_g を示すことを報告している⁶⁷⁾から、本研究において合成した [HPI m n]Cl の T_g が、炭素系主鎖からなる高分子イオン液体よりも低いことを確認した。

Table 2-1. Glass transition temperature of quaternized imidazolium salts based on polysiloxane.

Compound	n^a	Functionality (mol %) ^b	T_g (°C) ^c
[HPIm1]Cl	1	100	31
[HPIm2]Cl	2	100	31
[HPIm3]Cl	3	100	39
[HPIm4]Cl	4	100	35
[HPIm5]Cl	5	100	29
[HPIm6]Cl	6	100	26
[HPIm7]Cl	7	95	36
[HPIm8]Cl	8	95	31

^a n is the number of methylene group.

^b Functionality ratio of quaternization was determined from ¹H NMR spectroscopy.

^c Glass transition temperature (T_g) determined by DSC on the third heating scan at a heating rate of 10 °C/min in N₂.

さまざまな溶媒に対する [HPIm n]Cl の溶解性について、Table 2-2 に示す。[HPIm n]Cl は、メタノール、ジメチルスルホキシド (DMSO)、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) および水といった極性の高い溶媒に可溶であり、アルキル鎖の伸長により、クロロホルムやジクロロメタンといった比較的極性の低い溶媒に可溶となった。

Table 2-2. Solubility of quaternized imidazolium salts based on polysiloxane. ^a

Solvent	[HPIm1]Cl	[HPIm2]Cl	[HPIm3]Cl	[HPIm4]Cl	[HPIm5]Cl	[HPIm6]Cl	[HPIm7]Cl	[HPIm8]Cl
Chloroform	–	–	–	+	+	+	+	+
Dichloromethane	–	–	–	+	+	+	+	+
Methanol	+	+	+	+	+	+	+	+
Dimethyl sulfoxide	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	–	–	+	+	+	+	+	+
Acetone	–	–	–	–	–	–	–	–
Ethyl acetate	–	–	–	–	–	–	–	–
Diethyl ether	–	–	–	–	–	–	–	–
Tetrahydrofuran	–	–	–	–	–	–	–	–
Toluene	–	–	–	–	–	–	–	–
Benzene	–	–	–	–	–	–	–	–
Water	+	+	+	+	+	+	+	+

^a In the table, + is soluble and – is insoluble at room temperature.

2.3 結論

本章では、イミダゾリウム塩部位に異なる鎖長のアルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成を達成した。メチレン基の数が1~6の場合、アルキル鎖が長くなるにつれて、 T_g が低下することが明らかとなり、一般的な有機溶媒への溶解性を向上させた。一方で、アルキル鎖をさらに伸長させ、メチレン基の数が7および8の場合、アルキル鎖間のファンデルワールス相互作用が増大することにより、 T_g が若干ではあるが上昇することが明らかとなった。アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩は、イミダゾリウム塩部位にアルキル基を置換した炭素系主鎖からなる高分子イオン液体よりも、低い T_g を示すことが確認された。この結果は、ポリシロキサン主鎖の柔軟性に起因しているものと考えられる。また、本研究で得られたアルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩は、炭素系主鎖からなる高分子イオン液体よりも低い T_g を示すことから、比較的高いイオン伝導性を示すことが期待される。

2.4 実験項

2.4.1 試薬

ポリ(3-クロロプロピルメチルシロキサン) (**P1**) は既報⁶⁵⁾に従い、3-クロロプロピルジクロロメチルシラン (**1**) を用いて調製した。ポリスチレンを標準物質として用いたサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により、**P1**の数平均分子量(M_n)は29,000、分散度(M_w/M_n)が1.11と決定された。テトラヒドロフラン (THF, 東京化成工業株式会社) およびジエチルエーテル (関東化学株式会社) は、ナトリウムで脱水後、蒸留して使用した。*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF, 関東化学株式会社) は、水素化カルシウムで脱水後、蒸留して使用した。3-クロロプロピルジクロロメチルシラン (東京化成工業株式会社) および1-メチルイミダゾール (**Im1**, 東京化成工業株式会社) は、蒸留後に使用した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH, 10%メタノール溶液, 東京化成工業株式会社), 2.6 mol/L *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液, 1-アルキルブロミド (関東化学株式会社), ジイソプロピルアミン (和光純薬工業株式会社) およびイミダゾール (**Im**, ナカライテスク株式会社) は、市販品をそのまま使用した。

2.4.2 装置

^1H および ^{13}C NMRスペクトルは、重水素化クロロホルム (CDCl_3) または重水素化ジメチルスルホキシド ($\text{DMSO-}d_6$) を用いて、室温下でBruker AVANCE 400F

分光計を使用して得た。IRスペクトルは、Perkin-Elmer社製 Spectrum One FT-IR分光計を用いて測定することにより得た。ガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量測定 (DSC) で評価した。DSCは、理学社製 Thermo Plus DSC8230を使用し、窒素雰囲気下 (10 mL/min)、昇温速度10 °C/minの条件で測定を行った。数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) は、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により決定した。SECは、昭和電気社製のSHOWA DENKO Shodex GPC-101 (ポリスチレンゲルカラム : ShodexGPC LF-804 2本) を使用し、溶出液にTHF、標準物質としてポリスチレンを用いて評価した。

2.4.3 1-アルキルイミダゾール (**Im***n*) の合成

代表的な手順 : 反応系中をアルゴン雰囲気下とした後、ジイソプロピルアミン (3.34 g, 33.0 mmol) と乾燥THF (60 mL) の混合溶液を-78 °Cに冷却した後、2.6 mol/L *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (11.5 mL, 30.0 mmol) を滴下し、30分間攪拌した。次に、氷冷下で、イミダゾール (**Im**, 2.46 g, 36.1 mmol) と乾燥THF (8 mL) の混合溶液を滴下し、1時間攪拌した。その後、1-エチルブロミド (3.27 g, 30.0 mmol) を滴下し、4時間攪拌した。反応溶液を水中 (70 mL) に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を純水と飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。脱水後ろ過し、減圧下で溶液を濃縮した。残った溶液を、クロロホルム/メタノール (10/1 v/v) を流出溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー (R_f 値 : 0.25) で単離および精製を行った。さらに減圧蒸留を行うことで、無色の液体として1-エチルイミダゾール (**Im2**) を得た (1.0781 g, 31%)。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ 1.31 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 3.96 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H, NCH_2), 6.86 (s, 1H, CHNCH_2), 7.16 (s, 1H, NCHCH), 7.61 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 16.55 (CH_3), 41.05 (NCH_2), 119.03 (NCHCH), 128.50 (CHNCH_2), 136.90 (NCHN).

その他の1-アルキルイミダゾール誘導体は、対応する臭化アルキル誘導体を用いて、**Im2**と同様の方法を用いて調製した。以下に得られた1-アルキルイミダゾール誘導体の分光データを示す。

1-プロピルイミダゾール (**Im3**)

収率 : 3.9163 g (58 %). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ 0.79 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.69 (sext, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, NCH_2), 6.86 (s, 1H, CHNCH_2),

7.14 (s, 1H, NCHCH), 7.59 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 11.04 (CH_3), 24.13 (CH_2CH_3), 47.72 (NCH_2), 119.41 (NCHCH), 128.50 (CHNCH_2), 137.42 (NCHN).

1-ブチルイミダゾール (Im4)

収率: 3.6942 g (83 %). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ 0.86 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.20 (sext, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.66 (quint, $J = 6.9$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 6.86 (s, 1H, CHNCH_2), 7.14 (s, 1H, NCHCH), 7.59 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 13.28 (CH_3), 19.03 (CH_2CH_3), 32.52 (NCH_2CH_2), 45.48 (NCH_2), 119.10 (NCHCH), 128.18 (CHNCH_2), 137.08 (NCHN).

1-ペンチルイミダゾール (Im5)

収率: 3.6202 g (73 %). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ 0.83 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 1.13–1.17 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.28 (quint, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.67 (quint, $J = 7.3$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 6.85 (s, 1H, CHNCH_2), 7.14 (s, 1H, NCHCH), 7.59 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 14.01 (CH_3), 21.82 (CH_2CH_3), 28.32 (NCH_2CH_2), 30.48 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 46.08 (NCH_2), 119.42 (NCHCH), 128.50 (CHNCH_2), 137.40 (NCHN).

1-ヘキシルイミダゾール (Im6)

収率: 4.0679 g (72 %). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.17–1.24 (m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$, CH_2CH_3), 1.66 (quint, $J = 7.3$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 6.85 (s, 1H, CHNCH_2), 7.13 (s, 1H, NCHCH), 7.58 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 14.06 (CH_3), 22.19 (CH_2CH_3), 25.77 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.33 (NCH_2CH_2), 30.74 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 30.87 (NCH_2CH_2), 46.09 (NCH_2), 119.40 (NCHCH), 128.49 (CHNCH_2), 137.39 (NCHN).

1-ヘプチルイミダゾール (Im7)

収率: 5.1923 g (87 %). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ 0.84 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.15–1.25 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3$, CH_2CH_3), 1.67 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 6.85 (s, 1H, CHNCH_2), 7.13 (s, 1H, NCHCH), 7.58 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 14.12 (CH_3), 22.20 (CH_2CH_3), 26.08 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.33 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 30.79 (NCH_2CH_2), 31.36 ($\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 46.09 (NCH_2), 119.39

(NCHCH), 128.47 (CHNCH₂), 137.37 (NCHN).

1-オクチルイミダゾール (Im8)

収率: 4.8846 g (75 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ 0.84 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.15–1.27 (m, 10H, NCH₂CH₂(CH₂)₄, CH₂CH₃), 1.67 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.92 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH₂), 6.85 (s, 1H, CHNCH₂), 7.13 (s, 1H, NCHCH), 7.58 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ 14.13 (CH₃), 22.25 (CH₂CH₃), 26.11 (N(CH₂)₂CH₂), 28.62 (N(CH₂)₃CH₂), 28.78 (N(CH₂)₄CH₂), 30.77 (NCH₂CH₂), 31.36 (N(CH₂)₅CH₂), 46.09 (NCH₂), 119.39 (NCHCH), 128.47 (CHNCH₂), 137.37 (NCHN).

2.4.4 1-アルキルイミダゾリウムを有するポリシロキサン誘導体 ([HPIm n]Cl) の合成

代表的な手順: **P1** (0.1406 g, 1.03 mmol) を乾燥DMF (0.2 mL) に溶解させた後, **Im1** (0.1620 g, 1.97 mmol) を加え, 凍結融解法を用いて脱気した後に80 °Cで2日間攪拌した。その後, 反応溶液にメタノール加え, ジエチルエーテル中 (150 mL) で再沈殿を行うことより目的物を精製した。沈殿物を60 °Cで減圧乾燥を行うことで, 1-メチルイミダゾリウムを有するポリシロキサン誘導体 ([HPIm1]Cl) を黄色の高粘性液として得た (0.2153 g, 96 %)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.08–0.07 (m, 3H, SiCH₃), 0.50 (s, 2H, SiCH₂), 1.76 (s, 2H, SiCH₂CH₂), 3.85–3.92 (m, 3H, CH₃), 4.15–4.29 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂), 7.74–8.20 (m, 2H, CHCH), 9.97 (m, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.46 (SiCH₃), 13.50 (SiCH₂), 23.92 (SiCH₂CH₂), 35.92 (CH₂CH₃), 51.07 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.69 (NCHCH), 123.66 (CHNCH₂), 137.18 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si–O).

イミダゾリウムの一位のアルキル鎖長が異なるポリシロキサン誘導体は, イミダゾールの一位のアルキル鎖が異なるイミダゾール誘導体 (**Im2–8**) を用いて, [HPIm1]Cl と同様に合成した。以下に得られたポリシロキサン誘導体の分光データを示す。

1-エチルイミダゾリウムを有するポリシロキサン誘導体 ([HPIm2]Cl)

収率: 0.2360 g (91 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.09–0.07 (s, 3H, SiCH₃), 0.40 (s, 2H, SiCH₂), 1.38–1.43 (m, 3H, CH₃), 1.77 (s, 2H, SiCH₂CH₂), 4.15–4.29 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.85–8.23 (m, 2H, CHCH), 10.17 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.46 (SiCH₃), 13.54 (CH₃), 15.40 (SiCH₂), 23.93

(SiCH₂CH₂), 44.33 (NCH₂), 51.26 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.27 (CHNCH₂), 122.66 (NCHCH), 136.28 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1088 (Si-O).

1-プロピルイミダゾリウムを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m3]Cl)

収率 : 0.2431 g (89 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.09–0.05 (s, 3H, SiCH₃), 0.41 (s, 2H, SiCH₂), 0.77–0.84 (m, 3H, CH₃), 1.80 (s, 4H, SiCH₂CH₂, CH₂CH₃), 4.14–4.31 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.84–8.27 (m, 2H, CHCH), 10.20 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.79 (SiCH₃), 10.29 (CH₃), 13.18 (SiCH₂), 22.83 (CH₂CH₃), 23.63 (SiCH₂CH₂), 48.49 (NCH₂), 50.04 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.31 (CHOH), 136.51 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si-O).

1-ブチルイミダゾリウムを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m4]Cl)

収率 : 0.2273 g (82 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.09–0.06 (s, 3H, SiCH₃), 0.39 (s, 2H, SiCH₂), 0.81–0.89 (m, 3H, CH₃), 1.17–1.23 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.78 (s, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 4.14–4.31 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.83–8.28 (m, 2H, CHCH), 10.23 (m, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.51 (SiCH₃), 13.23 (SiCH₂), 13.46 (CH₂CH₃), 18.95 (CH₂CH₃), 23.91 (SiCH₂CH₂), 31.61 (NCH₂CH₂), 48.67 (NCH₂), 51.10 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.54 (CHNCH₂), 122.85 (NCHCH), 136.81 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si-O).

1-ペンチルイミダゾリウムを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m5]Cl)

収率 : 0.2466 g (84 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.09–0.04 (s, 3H, SiCH₃), 0.40 (s, 2H, SiCH₂), 0.78–0.85 (m, 3H, CH₃), 1.16–1.29 (m, 4H, N(CH₂)₂CH₂, CH₂CH₃), 1.79 (s, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 4.18–4.32 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 8.02–8.30 (m, 2H, CHCH), 10.26 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.49 (SiCH₃), 13.49 (SiCH₂), 13.95 (CH₂CH₃), 21.68 (CH₃), 23.92 (SiCH₂CH₂), 27.82 (NCH₂CH₂), 29.35 (N(CH₂)₂CH₂), 48.81 (NCH₂), 51.12 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.53 (CHNCH₂), 122.88 (NCHCH), 136.79 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si-O).

1-ヘキシルイミダゾリウムを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m6]Cl)

収率 : 0.2798 g (93 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.10–0.05 (s, 3H, SiCH₃), 0.41 (s, 2H, SiCH₂), 0.79–0.83 (m, 3H, CH₃), 1.21 (s, 6H, NCH₂CH₂(CH₂)₂, CH₂CH₃), 1.79 (s, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 4.18–4.31 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.83–8.30 (m, 2H,

CHCH), 10.26 (s, 1H, *NCHN*). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ -0.78 (SiCH_3), 13.50 (SiCH_2), 14.00 (CH_3), 22.08 (CH_2CH_3), 23.92 (SiCH_2CH_2), 25.33 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.50 (NCH_2CH_2), 30.71 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 48.94 (NCH_2), 51.31 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 122.54 (CHNCH_2), 122.71 (NCHCH), 136.58 (*NCHN*). IR (NaCl, cm^{-1}): 1086 (Si-O).

1-ヘプチルイミダゾリウムを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI m 7]Cl)

収率 : 0.3189 g (95 %). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ -0.09–0.06 (s, 3H, SiCH_3), 0.41 (s, 2H, SiCH_2), 0.78–0.84 (m, 3H, CH_3), 1.21 (s, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3$, CH_2CH_3), 1.79 (s, 4H, SiCH_2CH_2 , NCH_2CH_2), 4.15–4.31 (m, 4H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, NCH_2), 7.83–8.04 (m, 2H, *CHCH*), 10.26 (s, 1H, *NCHN*). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ -0.48 (SiCH_3), 13.51 (SiCH_2), 14.12 (CH_3), 22.20 (CH_2CH_3), 23.99 (SiCH_2CH_2), 25.69 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.28 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 29.77 (NCH_2CH_2), 31.29 ($\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 48.94 (NCH_2), 51.33 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 122.55 (CHNCH_2), 122.76 (NCHCH), 136.80 (*NCHN*). IR (NaCl, cm^{-1}): 1080 (Si-O).

1-オクチルイミダゾリウムを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI m 8]Cl)

収率 : 0.2840 g (87 %). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ -0.10–0.05 (s, 3H, SiCH_3), 0.41 (s, 2H, SiCH_2), 0.79–0.84 (m, 3H, CH_2CH_3), 1.21 (s, 10H, $(\text{CH}_2)_5$), 1.79 (s, 4H, SiCH_2CH_2 , NCH_2CH_2), 4.13–4.31 (m, 4H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, NCH_2), 7.83–8.28 (m, 2H, *CHCH*), 10.25 (s, 1H, *NCHN*). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ -0.47 (SiCH_3), 13.53 (SiCH_2), 14.14 (CH_2CH_3), 22.26 (CH_2CH_3), 23.94 (SiCH_2CH_2), 25.75 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.56 ($\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 28.74 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 29.75 (NCH_2CH_2), 31.37 ($\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2$), 48.96 (NCH_2), 51.25 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 122.54 (CHNCH_2), 122.81 (NCHCH), 136.58 (*NCHN*). IR (NaCl, cm^{-1}): 1083 (Si-O).

第3章

アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン
四級イミダゾリウム塩の合成とその物性

3.1 緒言

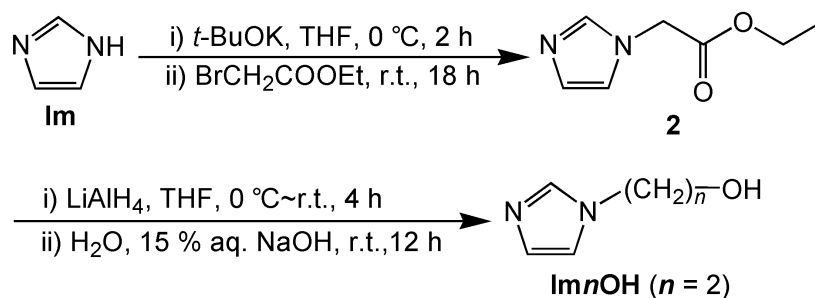
第2章で述べたように、 $[\text{HPIm}n]\text{Cl}$ のガラス転移温度 (T_g) は、アルキル鎖の伸長により低下することが明らかとなったが、 T_g が常温以下を示すポリシロキサン系イオン液体は得られなかった。ポリシロキサン系イオン液体を、高分子電解質として応用するためには、低い温度領域で流動性を示す必要があり、さらなる T_g の低下を図る必要がある。これまでに、アルキル鎖末端に水酸基を置換したビニルイミダゾリウム塩モノマーを重合して得られた炭素系ポリマーの物性が検討され、イミダゾリウム上にアルキル鎖を有するポリマーと比較して、イミダゾリウム上のアルキル鎖末端に水酸基を置換したポリマーの T_g は低下し ($\sim 50^\circ\text{C}$)、イオン伝導性が向上することが報告されている⁶⁸⁾。これは、水酸基の導入によるカチオン-アニオン間の静電相互作用の低下⁶⁹⁾や、ヒドロキシアルキル鎖の伸長による主鎖周辺の自由体積の増大に起因していると考えられる。また、イオン液体のアニオン交換は、物性を著しく変化させるためにもっとも有効な手段である。その例として、アニオンを塩化物イオンから、イオンサイズが大きいビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドイオンのようなかさ高いトリフルオロメチル基を有するイオンに交換することで、融点 (T_m) が低下する⁷⁰⁾とともに熱安定性が向上⁷¹⁾することが報告されている。主鎖が炭素系の高分子イオン液体においても、同様の傾向が確認されている^{67,68)}。これらの報告例から、ポリシロキサン四級イミダゾリウム塩のアルキル鎖末端に水酸基を導入し、対アニオンを変化させることにより、さらなる T_g の低下が期待される。

以上の背景から本章では、イミダゾールの一位にヒドロキシアルキル鎖を有するイミダゾール誘導体 ($\text{Im}n\text{OH}$) ($n=2, 4, 6$) を用いて、アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPIm}n\text{OH}]\text{X}$) (X は対アニオン) を合成し、アニオンを塩化物イオン (Cl^-) からビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドイオン (TF_2N^-) へ置き換えた際の、物性の変化について述べる。

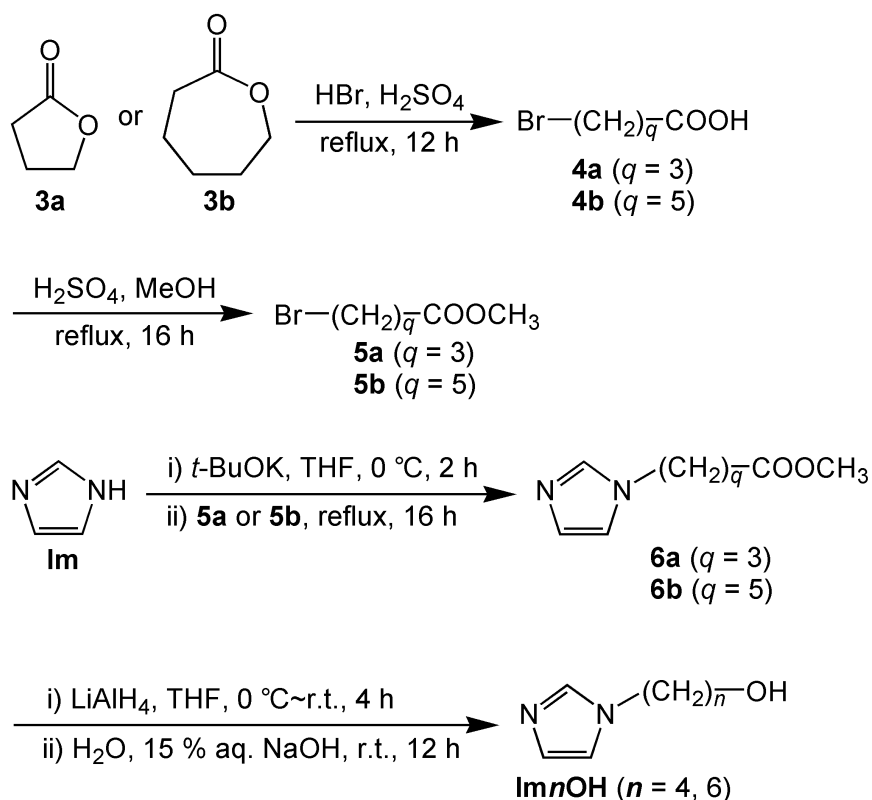
3.2 結果と考察

3.2.1 アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成

Scheme 3-1 および 3-2 に、1-(ω -ヒドロキシアルキル)イミダゾール誘導体 (**Im n OH**) の合成について示す。*tert*-ブトキシカリウム (*t*-BuOK) を用いて、イミダゾール (**Im**) の脱プロトン反応を行った後、ブromo酢酸エチルと反応させることにより、1-(エトキシカルボニルメチル)イミダゾール (**2**) を合成した。その後、水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) を用いて、**2** のヒドリド還元により、1-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾール (**Im2OH**) を得た。つづいて、 γ -ブチロラクトン (**3a**) および ϵ -カプロラクトン (**3b**) を開環させ、臭化水素 (HBr) と反応させることで、 ω -ブロモカルボン酸 (**4a** および **4b**) を合成した⁷²⁾。さらに、**4a** および **4b** のエステル化反応により、メチル ω -ブロモアルカノエート (**5a** および **5b**) を得た。その後、**Im** の脱プロトン反応を行い、**5a** および **5b** と反応させることで、**6a** および **6b** を合成し、ヒドリド還元により、**Im4OH** および **Im6OH** を得た。**Im n OH** は蒸留により精製を行い、無色透明の液体として得た。構造確認は、 ^1H および ^{13}C NMR, IR スペクトルで行った。



Scheme 3-1. Synthetic pathways for 1-(2-hydroxyethyl)imidazole derivative (**Im2OH**).



Scheme 3-2. Synthetic pathways for 1-(ω -hydroxyalkyl)imidazole derivatives (**Im4OH** and **Im6OH**).

Scheme 3-3 に **P1** の四級化反応およびアニオン交換反応について示す。既報⁶⁵⁾に従い、**P1** を合成した。SEC 測定により、**P1** の数平均分子量 (M_n) は 21,000 であることを確認した。**ImnOH** を用いて、**P1** との間の四級化反応により、**[HPImnOH]Cl** を得た。さらに、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTf_2N) を用いたアニオン交換反応により、**[HPImnOH][Tf₂N]** を合成した。**[HPImnOH][Tf₂N]** 中に**[HPImnOH]Cl** が存在していないことは、硝酸銀水溶液を用いて塩化銀の白色沈殿を生じないことから確認した。**[HPImnOH][Tf₂N]** の構造確認は、¹H および ¹³C NMR, IR スペクトルで行った。

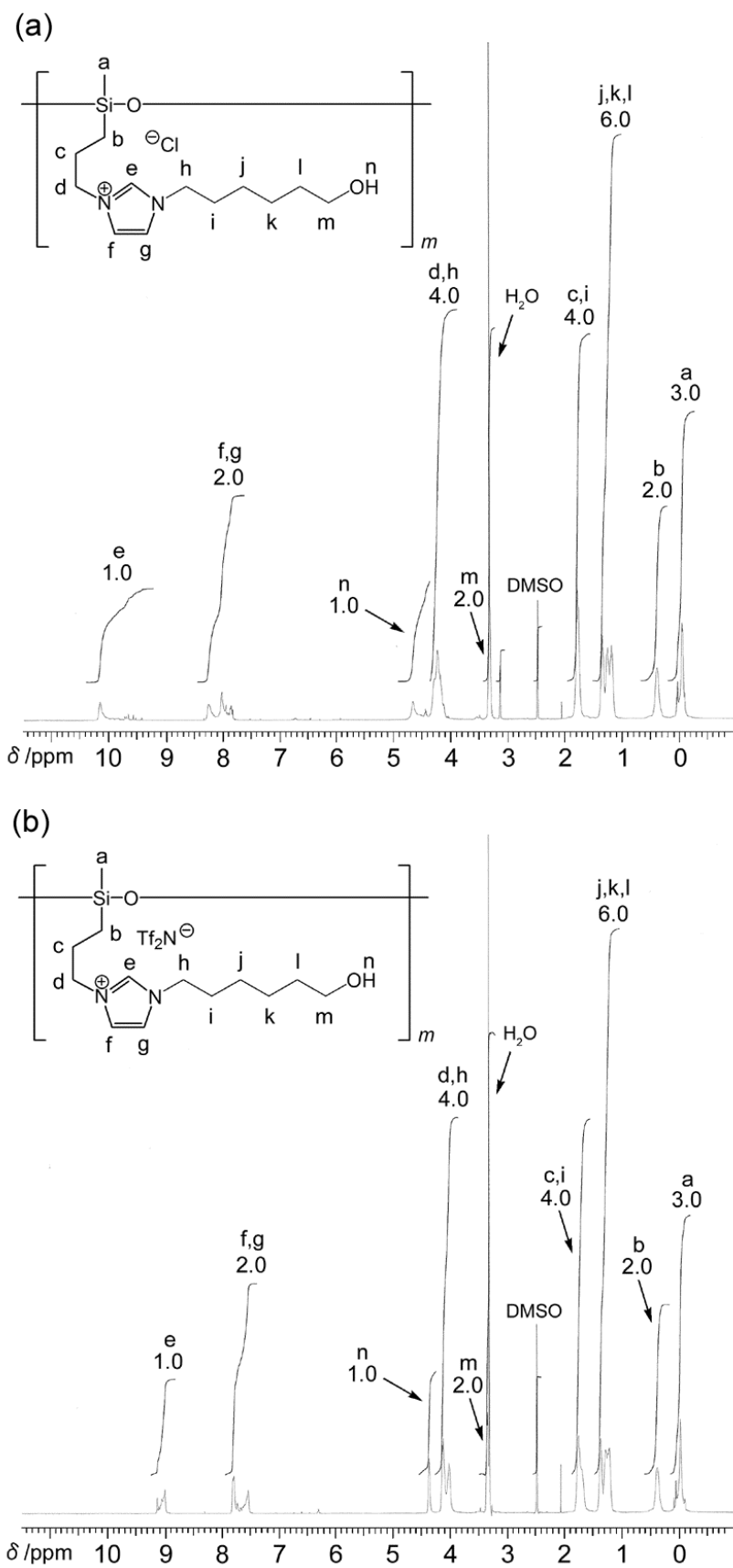


Figure 3-1. ^1H NMR spectrum of $[\text{HPIm6OH}]\text{Cl}$ (a) and $[\text{HPIm6OH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (b) in $\text{DMSO-}d_6$.

次に、 $[\text{HPI}m6\text{OH}]\text{Cl}$ および $[\text{HPI}m6\text{OH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の IR スペクトルを Figure 3-2 に示す。Figure 3-2 では、 $1050\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ 付近にシロキサン結合 (Si-O)、 3400 cm^{-1} 付近に水酸基 ($-\text{OH}$) に起因する吸収が観測された。 $[\text{HPI}m6\text{OH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の IR スペクトルでは、新たに 1351 cm^{-1} にスルホニル基 (S=O) の吸収が観測され、IR スペクトルからも Cl^- イオンから Tf_2N^- イオンへアニオン交換されていることを確認した。

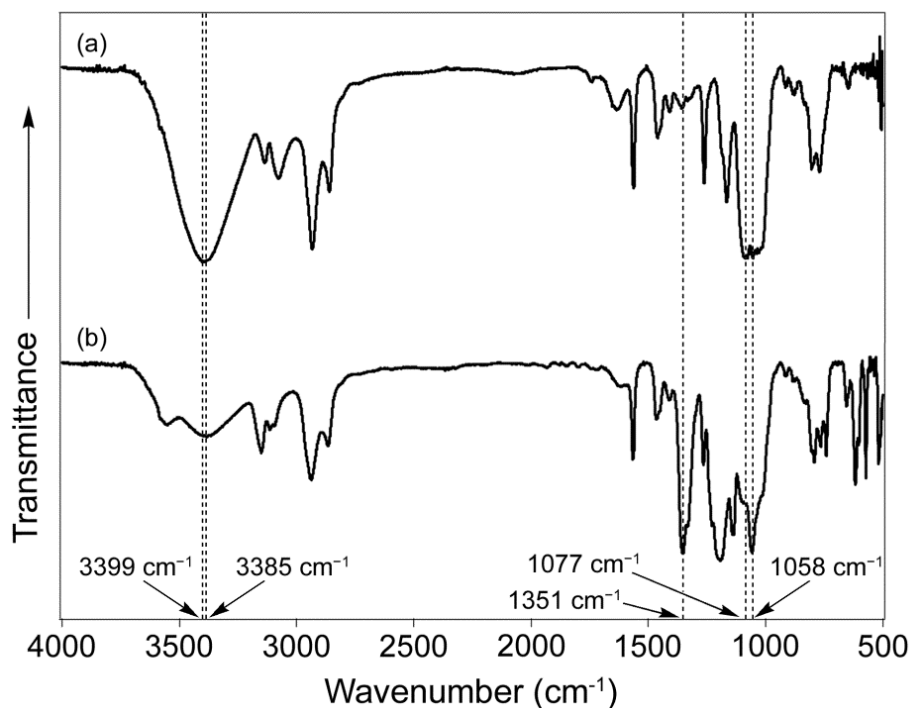


Figure 3-2. IR spectrum of $[\text{HPI}m6\text{OH}]\text{Cl}$ (a) and $[\text{HPI}m6\text{OH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (b).

3.2.2 アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の物性

DSC を用いて、 $[\text{HPI}m\text{nOH}]\text{Cl}$ および $[\text{HPI}m\text{nOH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の熱物性について検討した。Table 3-1 には、 $[\text{HPI}m\text{nOH}]\text{Cl}$ および $[\text{HPI}m\text{nOH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の T_g と、第 2 章で述べたアルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPI}m\text{n}]\text{Cl}$) の T_g を示す。Table 3-1 に示すようにもっとも低い T_g を示したものは、 $[\text{HPI}m6\text{OH}]\text{Cl}$ および $[\text{HPI}m6\text{OH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($T_g = 19\text{ }^\circ\text{C}$) であった。これは、ヒドロキシアルキル鎖の伸長により、主鎖周辺の自由体積が増大したためと考えられる。 $[\text{HPI}m\text{nOH}]\text{X}$ は、 $[\text{HPI}m\text{n}]\text{Cl}$ と比較して、 $7\text{--}8\text{ }^\circ\text{C}$ 程度減少した。これまでに、ポリシロキサン誘導体のペンダント部位に、カルボキシ基やピリジル基といった官能基を導入することで、官能基の間で比較的強い水素結合を形成し、主鎖の運動性が抑制されることで、高い T_g を示すことが報告されている^{53, 54}。一方で、水酸基の導入による T_g の低下は、比較的弱い水素結合が形成され、カチオンとアニオン間の静電相互作用が低下したことを示唆する。これらの傾向は、ポリシロキサン誘導体だけでな

く、炭素系主鎖からなる高分子イオン液体でも観測されている⁶⁸⁾。

炭素系主鎖からなる高分子イオン液体の対アニオンを Br^- イオンから Tf_2N^- イオンへ変化させることで、 $100\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 程度 T_g が低下することが報告されている⁶⁸⁾が、ポリシロキサン系イオン液体では、 Cl^- イオンから Tf_2N^- イオンへ置換させても、 T_g の低下に顕著な変化が観測されなかった。ポリシロキサンは、主鎖周辺の自由体積が大きいため、アニオンの効果（サイズ、低い対称性、電荷の非極在化など）よりも、自由体積の効果が上回っていると推測される。

Table 3-1. Glass transition temperature of quaternized imidazolium salts based on polysiloxane.

Compound	Anion	Functionality (mol %) ^a	T_g ($^\circ\text{C}$) ^b	Compound	Anion	Functionality (mol %) ^a	T_g ($^\circ\text{C}$) ^c
[HPI m 2]Cl	Cl^-	100	31	[HPI m 2OH]Cl	Cl^-	100	23
				[HPI m 2OH][Tf_2N]	Tf_2N^-		25
[HPI m 4]Cl	Cl^-	100	35	[HPI m 4OH]Cl	Cl^-	100	27
				[HPI m 4OH][Tf_2N]	Tf_2N^-		28
[HPI m 6]Cl	Cl^-	100	26	[HPI m 6OH]Cl	Cl^-	100	19
				[HPI m 6OH][Tf_2N]	Tf_2N^-		19

^a Functionality ratio of quaternization was determined from ^1H NMR spectroscopy.

^b Quaternized imidazolium salts based on polysiloxane with different length of alkyl chains ([HPI m n]Cl) (n is the number of methylene group). [HPI m n]Cl were obtained by the quaternization reaction of poly(3-chloropropylmethylsiloxane) (M_n : 29,000) with 1-alkylimidazole derivatives.

^c Glass transition temperature (T_g) determined by DSC on the third heating scan at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in N_2 .

次に、さまざまな溶媒に対する [HPI m n OH]X の溶解性と溶媒の比誘電率 (ϵ) について、Table 3-2 に示す。[HPI m n OH]X は、メタノール、DMSO といった比較的大きな比誘電率を有する溶媒に可溶であった。しかしながら、 Tf_2N^- イオンを有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ([HPI m n OH][Tf_2N]) は、疎水性を示すトリフルオロメチル基およびカチオンとアニオン間の静電相互作用の低下により、アセトンやテトラヒドロフラン (THF) といった比較的低い比誘電率を有する有機溶媒にも可溶となった。一方で、[HPI m n OH]Cl は水に可溶であったのに対し、[HPI m n OH][Tf_2N] は、水に不溶となった。これは、アニオンの疎水性に起因するものと考えられる。一般的に使用されている電解質に添加されるリチウム塩の一部には、水と反応することで、危険なガス（フッ化水素）を発生するため、吸湿

性の少ない電解質が求められている。そこで本研究のように、疎水性を示す対アニオン (Tf_2N^-) を用いることは、安全性の高い電解質を開発するために有効である。

Table 3-2. Solvent of relative permittivity and solubility of quaternized imidazolium salts based on polysiloxane.^a

Solvent	ϵ^b	[HPIIm2OH] Cl	[HPIIm4OH] Cl	[HPIIm6OH] Cl	[HPIIm2OH] [Tf ₂ N]	[HPIIm4OH] [Tf ₂ N]	[HPIIm6OH] [Tf ₂ N]
Chloroform	4.8	–	–	–	–	–	–
Dichloromethane	9.1	–	–	–	–	–	–
Methanol	32.6	+	+	+	+	+	+
Dimethyl sulfoxide	46.7	+	+	+	+	+	+
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	36.7	–	–	–	+	+	+
Acetone	20.7	–	–	–	+	+	+
Ethyl acetate	6.0	–	–	–	–	–	–
Diethyl ether	4.2	–	–	–	–	–	–
Tetrahydrofuran	7.4	–	–	–	+	+	+
Toluene	2.4	–	–	–	–	–	–
Benzene	2.2	–	–	–	–	–	–
Water	78.5	+	+	+	–	–	–

^a In the table, + is soluble and – is insoluble at room temperature.

^b Dielectric constant from Refs. 75-77.

3.3 結論

本章では、アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成を達成した。アルキル鎖末端への水酸基の導入は、炭素系主鎖からなる高分子イオン液体と同様に、カチオンとアニオン間の静電相互作用の低下と、水酸基との間で水素結合を形成した際に、主鎖周辺の自由体積を増大したことにより、アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩よりも、低い T_g をもたらした。一方で、ポリシロキサンは自由体積が大きいいため、アニオンの効果による影響を受けにくいことが明らかとなった。以上のことから、ポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の T_g の低下には、アニオン交換よりも、イミダゾリウム塩部位の側鎖を変化させることが

有効であると推測される。

3.4 実験項

3.4.1 試薬

ポリ(3-クロロプロピルメチルシロキサン) (**P1**) は、3-クロロプロピルジクロロメチルシラン (**1**) を出発原料として、既報⁶⁵⁾に従い調製した。ポリスチレンを標準物質として用いたサイズ排除クロマトグラフィーにより、**P1**の数平均分子量 (M_n) は 21,000、分散度 (M_w/M_n) が 1.10 と決定された。テトラヒドロフラン (THF, 東京化成株式会社) とジエチルエーテル (関東化学株式会社) は、ナトリウムで脱水後、蒸留して使用した。N,N-ジメチルホルムアミド (DMF, 関東化学株式会社) は、水素化カルシウムで脱水し、蒸留して用いた。テトラメチルアンモニウム ヒドロキシド (TMAH, 10%メタノール溶液, 東京化成株式会社), *tert*-ブトキシカリウム (*t*-BuOK), ブロモ酢酸エチル, γ -ブチロラクトン, ϵ -カプロラクトン (東京化成株式会社), 臭化水素酸 (48%水溶液), 水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4), 水酸化ナトリウム (関東化学株式会社), リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTf_2N , 関東化学株式会社) およびイミダゾール (**Im**, ナカライテスク株式会社) は、市販品をそのまま使用した。4-ブロモブタン酸 (**4a**) および6-ブロモヘキサン酸 (**4b**) は、既報⁷²⁾に従い調製した。

3.4.2 装置

^1H および ^{13}C NMR スペクトルは、重水素化クロロホルム (CDCl_3) または重水素化ジメチルスルホキシド ($\text{DMSO-}d_6$) を用いて、室温下で Bruker AVANCE 400F 分光計を使用して得た。IR スペクトルは、Perkin-Elmer 社製 Spectrum One FT-IR 分光計を用いて測定することにより得た。ガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量測定 (DSC) で評価した。DSC 測定には、理学社製 Thermo Plus DSC8230 を使用し、窒素雰囲気下 (10 mL/min), 昇温速度 10 °C/min の条件下で測定した。数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) は、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により決定した。SEC は、昭和電工社製の SHOWA DENKO Shodex GPC-101 (ポリスチレンゲルカラム: ShodexGPC LF-804 2本) を使用し、溶出液に THF, 標準物質としてポリスチレンを用いて評価した。

3.4.3 1- (エトキシカルボニルメチル) イミダゾール (2) の合成

反応系中をアルゴン雰囲気下とした後, *tert*-ブトキシカリウム (6.73 g, 60.0 mmol) と乾燥THF (150 mL) の混合溶液を0 °Cに冷却後, イミダゾール (**Im**, 4.10 g, 60.2 mmol) と乾燥THF (15 mL) を滴下し, 0 °Cで2時間攪拌した。次に, ブロモ酢酸エチル (10.0 g, 59.9 mmol) を加え, 室温下で18時間攪拌した。その後ろ過し, ろ液を減圧下で濃縮した。残った液体をジクロロメタンに溶解させ, 純水と飽和食塩水で洗浄し, 無水硫酸マグネシウムで脱水後ろ過した。ろ液を減圧下で濃縮し, クロロホルム/メタノール (10/1 v/v) を流出溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー (R_f 値: 0.58) により精製を行った。その後, 減圧下で溶媒を留去することで, 1- (エトキシカルボニルメチル) イミダゾール (**2**) を黄色の油状物質として得た (6.702 g, 収率: 72%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 3.63 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H, NCH_2), 3.98 (q, $J = 5.5$ Hz, 2H, CH_2OH), 4.94 (t, $J = 3.9$ Hz, 1H, OH), 6.85 (s, 1H, CHNCH_2), 7.13 (s, 1H, NCHCH), 7.57 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 49.00 (NCH_2), 60.95 (CH_2OH), 32.38 (CH_2COOH), 119.90 (NCHCH), 128.22 (CHNCH_2), 137.71 (NCHN). IR (NaCl, cm^{-1}): 1747 (C=O).

3.4.4 1- (2-ヒドロキシエチル) イミダゾール (**Im2OH**) の合成

反応系中をアルゴン雰囲気下とした後, 水素化リチウムアルミニウム (3.00 g, 79.1 mmol) と乾燥THF (60 mL) の混合溶液を0 °Cに冷却後, **2** (6.05 g, 39.2 mmol) と乾燥THF (20 mL) の混合溶液を滴下し, 0 °Cで5分間攪拌後に, 室温で4時間攪拌した。再び0 °Cに冷却後, 純水 (3 mL), 15% 水酸化ナトリウム水溶液 (3 mL), 純水 (9 mL) の順に滴下し, 室温で12時間攪拌した。ろ過した後にろ液を減圧下で濃縮し, クロロホルム/メタノール (10/1 v/v) を流出溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー (R_f 値: 0.22) により精製を行った。その後, 減圧下で蒸留を行うことにより, 1- (2-ヒドロキシエチル) イミダゾール (**Im2OH**) を無色の油状物質として得た (2.386 g, 54%)。

^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz, ppm): δ 3.62 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H, NCH_2), 3.97 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 4.96 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H, OH), 6.85 (s, 1H, CHNCH_2), 7.14 (s, 1H, NCHCH), 7.57 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz, ppm): δ 48.96 (NCH_2), 60.93 (CH_2OH), 119.85 (NCHCH), 128.20 (CHNCH_2), 137.66 (NCHN). IR (NaCl, cm^{-1}): 3363 (–OH).

3.4.5 4-ブロモブタン酸 (4a) および 6-ブロモヘキサン酸 (4b) の合成⁷²⁾

典型的な手順：反応系中をアルゴン雰囲気下とした後、 γ -ブチロラクトン (3a) (6.10g, 70.9 mmol) に48 % HBr 水溶液 (41.0 mL, 360 mmol) および濃硫酸 (9.6 mL) を滴下し、室温で2時間静置した。12時間還流した後、室温まで放冷し、反応溶液を純水 (192 mL) 中に注いだ。ジエチルエーテルで抽出し、有機層を純水と飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。脱水後ろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。残った溶液を酢酸エチル/ヘキサン (1/2 v/v) を流出溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー (R_f 値: 0.44) により精製した。その後、減圧下で溶媒を留去することで、4-ブロモブタン酸 (4a) を黄色の油状物質として得た (7.638 g, 65 %)。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 2.19 (quint, $J = 6.4$ Hz, 2H, BrCH_2CH_2), 2.58 (t, $J = 4.2$ Hz, 2H, CH_2COOH), 3.48 (t, $J = 3.2$ Hz, 2H, BrCH_2). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 27.36 (BrCH_2CH_2), 32.11 (BrCH_2), 32.38 ($\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 178.58 (COOH). IR (NaCl, cm^{-1}): 1711 (C=O), 3046 (–OH).

6-ブロモヘキサン酸 (4b) は、 ϵ -カプロラクトン (3b) を原料として用いて、4aと同様の方法により得られた。以下に得られた4bのスペクトルデータを示す。

6-ブロモヘキサン酸 (4b)

収率: 12.9345 g (92 %). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 1.51 (quint, $J = 4.0$ Hz, 2H, $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.68 (quint, $J = 7.7$ Hz, 2H, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 1.89 (quint, $J = 7.1$ Hz, 2H, BrCH_2CH_2), 2.39 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}$), 3.42 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, BrCH_2). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 23.80 ($\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 27.54 ($\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 32.33 (BrCH_2), 33.39 ($\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 179.64 (COOH). IR (NaCl, cm^{-1}): 1709 (C=O), 3046 (–OH).

3.4.6 4-ブロモブタン酸メチル (5a) および6-ブロモヘキサン酸メチル (5b) の合成

典型的な手順：反応系中をアルゴン雰囲気下とした後、4a (7.64 g, 45.7 mmol), メタノール (78.4 mL) および濃硫酸 (0.77 mL) の混合溶液を、還流下16時間攪拌した。室温に放冷後、反応溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (78 mL) を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、純水および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。脱水後ろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。残った溶液を、クロロホルム/メタノール (10/1 v/v) を流出溶媒とするシリ

カゲルカラムクロマトグラフィー (R_f 値 : 0.86) により、精製した。減圧下で溶媒を留去することにより、4-ブロモブタン酸メチル (**5a**) を黄色の油状物質として得た (5.82 g, 70%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 2.18 (quint, $J = 7.0$ Hz, 2H, BrCH_2CH_2), 2.52 (quint, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 3.47 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, BrCH_2CH_2), 3.69 (s, 3H, OCH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 27.70 (BrCH_2CH_2), 32.18 ($\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 32.68 (BrCH_2), 51.71 (OCH_3), 172.98 (COOCH_3). IR (NaCl , cm^{-1}): 1738 ($\text{C}=\text{O}$).

6-ブロモヘキサン酸 (**5b**) は、**4b**を原料として用いて、**5a**と同様の方法により得られた。以下に得られた**5b**のスペクトルデータを示す。

6-ブロモヘキサン酸 (**5b**)

収率 : 7.8900 g (87 %). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 1.48 (quint, $J = 5.6$ Hz, 2H, $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.66 (quint, $J = 7.6$ Hz, 2H, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 1.88 (quint, $J = 7.1$ Hz, 2H, BrCH_2CH_2), 2.34 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 3.41 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, BrCH_2), 3.68 (s, 3H, OCH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 24.05 ($\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 27.63 ($\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 32.36 (BrCH_2CH_2), 33.47 ($\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 33.80 (BrCH_2), 51.53 (OCH_3), 173.89 (COOCH_3). IR (NaCl , cm^{-1}): 1739 ($\text{C}=\text{O}$).

3.4.7 1- [3- (メトキシカルボニル) プロピル] イミダゾール (**6a**) の合成

代表的な手順 : 反応系中をアルゴン雰囲気下とした後、*tert*-ブトキシカリウム (3.36 g, 29.9 mmol) と乾燥THF (40 mL) の混合溶液を0 °Cに冷却後、イミダゾール (**Im**, 2.05 g, 30.1 mmol) と乾燥THF (10 mL) の混合溶液を滴下し、2時間攪拌した。**5a** (5.46 g, 30.2 mmol) と乾燥THF (10 mL) の混合溶液を滴下した後、還流下で16時間攪拌し、室温に放冷した。その後ろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。残った溶液をジクロロメタンに溶解させ、純水と飽和食塩水で洗浄した後に、無水硫酸マグネシウムで脱水した。脱水後ろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。残った溶液を、クロロホルム/メタノール (10/1 v/v) を流出溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー (R_f 値 : 0.45) により、精製した。減圧下で溶媒を留去することにより、1- [3- (メトキシカルボニル) プロピル] イミダゾール (**6a**) を黄色の油状物質として得た (2.013 g, 40%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 2.12 (quint, $J = 6.9$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 2.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 4.02 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 6.92 (s, 1H,

*CHNCH*₂), 7.07 (s, 1H, *NCHCH*), 7.46 (s, 1H, *NCHN*). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): δ 26.19 (*NCH*₂*CH*₂), 30.35 (*N(CH*₂)₂*CH*₂), 45.81 (*OCH*₃), 51.78 (*NCH*₂), 118.68 (*NCHCH*), 129.73 (*CHNCH*₂), 137.14 (*NCHN*), 172.80 (*COOCH*₃). IR (NaCl, cm⁻¹): 1734 (C=O).

1- [5- (メトキシカルボニル) ペンチル] イミダゾール (**6b**) は, **5b**を原料として用いて, **6a**と同様の方法により得られた。以下に得られた**6b** のスペクトルデータを示す。

1- [5- (メトキシカルボニル) ペンチル] イミダゾール (**6b**)

収率 : 4.8950 g (83 %). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 1.33 (quint, *J* = 7.8 Hz, 2H, *N(CH*₂)₂*CH*₂), 1.66 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H, *N(CH*₂)₃*CH*₂), 1.80 (quint, *J* = 7.4 Hz, 2H, *NCH*₂*CH*₂), 2.31 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, *N(CH*₂)₄*CH*₂), 3.68 (s, 3H, *OCH*₃), 3.94 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, *NCH*₂), 6.90 (s, 1H, *CHNCH*₂), 7.05 (s, 1H, *NCHCH*), 7.47 (s, 1H, *NCHN*). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): δ 24.21 (*N(CH*₂)₃*CH*₂), 25.94 (*N(CH*₂)₂*CH*₂), 30.71 (*NCH*₂*CH*₂), 46.69 (*N(CH*₂)₄*CH*₂), 51.53 (*NCH*₂), 118.69 (*NCHCH*), 129.32 (*CHNCH*₂), 136.97 (*CHNCH*₂), 173.76 (*COOCH*₃). IR (NaCl, cm⁻¹): 1734 (C=O).

3. 4. 8 1- (4-ヒドロキシブチル) イミダゾール (**Im4OH**) および 1- (6-ヒドロキシヘキシル) イミダゾール (**Im6OH**) の合成

代表的な手順 : 反応系中をアルゴン雰囲気下とした後, 水素化リチウムアルミニウム (0.911 g, 24.0 mmol) と乾燥THF (10 mL) の混合溶液を0 °Cに冷却し, **6a** (1.93 g, 11.5 mmol) と乾燥THF (10 mL) の混合溶液を滴下した。0 °Cで5分間攪拌後, 室温で4時間攪拌した。再度0 °Cに冷却後, 純水 (1 mL), 15 %水酸化ナトリウム水溶液 (1 mL), 純水 (1 mL) の順に滴下し, 室温で12時間攪拌した。その後ろ過し, ろ液を減圧下で濃縮した。残った溶液を, クロロホルム/メタノール (10/1 v/v) を流出溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー (*R_f*値 : 0.17) により, 精製した。減圧蒸留をすることにより, 1- (4-ヒドロキシブチル) イミダゾール (**Im4OH**) を無色の油状物質として得た (0.9262 g, 55 %)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ 1.33 (quint, *J* = 6.4 Hz, 2H, *N(CH*₂)₂*CH*₂*OH*), 1.70 (quint, *J* = 7.3 Hz, 2H, *NCH*₂*CH*₂), 3.94 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, *NCH*₂), 4.48 (t, *J* = 5.2 Hz, 1H, *OH*), 6.86 (s, 1H, *CHNCH*₂), 7.14 (s, 1H, *NCHCH*), 7.59 (s, 1H, *NCHN*). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ 27.60 (*NCH*₂*CH*₂), 29.57 (*CH*₂*CH*₂*O*), 46.02 (*NCH*₂), 60.30 (*CH*₂*OH*), 119.37 (*NCHCH*), 128.46 (*CHNCH*₂), 137.34 (*NCHN*). IR (NaCl, cm⁻¹): 3247 (–OH).

1- (6-ヒドロキシヘキシル) イミダゾール (**Im6OH**) は, **6b**を原料として用いて, **Im4OH**と同様の方法により得た。以下に**Im6OH**のスペクトルデータを示す。

1- (6-ヒドロキシヘキシル) イミダゾール (**Im6OH**)

収率 : 1.4565 g (62 %). $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ 1.18 (quint, $J = 7.4$, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 1.27 (quint, $J = 7.3$ Hz, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.37 (quint, $J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 1.67 (quint, $J = 7.3$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.34 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2OH), 4.33 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H, OH), 6.86 (s, 1H, CHNCH_2), 7.13 (s, 1H, NCHCH), 7.58 (s, 1H, NCHN). $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 25.16 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 26.02 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 30.84 (NCH_2CH_2), 32.57 ($\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 46.07 (NCH_2), 60.74 (CH_2OH), 119.41 (NCHCH), 128.48 (CHNCH_2), 137.38 (NCHN). IR (NaCl, cm^{-1}): 3256 ($-\text{OH}$).

3.4.9 1- (ω -ヒドロキシアルキル) イミダゾリウム クロリドを有するポリシロキサン誘導体 ($[\text{HPI}m\text{nOH}]\text{Cl}$) の合成

代表的な手順 : **P1** (0.207 g, 1.51 mmol) および**Im2OH** (0.258 g, 2.30 mmol) を乾燥DMF (0.4 mL) に溶解させ, 凍結融解法を用いて脱気した後に80 °Cで2日間攪拌した。その後, 反応溶液にメタノールに加え, ジエチルエーテル中 (150 mL) で再沈殿を行うことにより精製した。沈殿物を60 °Cで減圧乾燥することで, 1- (2-ヒドロキシエチル) イミダゾリウム クロリドを有するポリシロキサン誘導体 ($[\text{HPI}m\text{2OH}]\text{Cl}$) を黄色の高粘性液体として得た (0.3403 g, 90 %)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ -0.07–0.13 (m, 3H, SiCH_3), 0.42 (m, 2H, SiCH_2), 1.77 (s, 2H, SiCH_2CH_2), 3.73 (s, NCH_2CH_2), 4.12–4.29 (m, 4H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, NCH_2), 5.60 (s, 1H, OH), 7.81–8.10 (m, 2H, CHCH), 9.74 (s, 1H, NCHN). $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ -0.42 (SiCH_3), 13.52 (SiCH_2), 23.87 (SiCH_2CH_2), 51.18 (NCH_2), 51.72 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 59.42 (NCH_2CH_2), 122.45 (CHNCH_2), 122.90 (NCHCH), 136.73 (NCHN). IR (NaCl, cm^{-1}): 1078 (Si-O), 3367 ($-\text{OH}$).

他のヒドロキシアルキル鎖を有するポリシロキサン誘導体は, イミダゾールの一位のヒドロキシアルキル鎖長が異なるイミダゾール誘導体 (**Im4OH**および**Im6OH**) を原料として用いて, $[\text{HPI}m\text{2OH}]\text{Cl}$ と同様の方法により合成した。以下に得られたポリマーのスペクトルデータを示す。

1- (4-ヒドロキシブチル) イミダゾリウム クロリドを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m4OH]Cl)

収率 : 0.2943 g (71 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.08–0.06 (m, 3H, SiCH₃), 0.40 (m, 2H, SiCH₂), 0.81–0.89 (m, 3H, CH₃), 1.38 (s, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 1.78–1.85 (m, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 3.40 (s, 2H, CH₂OH), 4.11–4.27 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.86–8.21 (m, 2H, CHCH), 10.06 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.50 (SiCH₃), 13.47 (SiCH₂), 23.88 (SiCH₂CH₂), 26.67 (NCH₂CH₂), 28.95 (N(CH₂)₂CH₂), 48.80 (NCH₂), 51.26 (SiCH₂CH₂CH₂), 59.96 (CH₂OH), 122.54 (CHNCH₂), 122.78 (NCHCH), 136.61 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1081 (Si–O), 3392 (–OH).

1- (6-ヒドロキシヘキシル) イミダゾリウム クロリドを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m6OH]Cl)

収率 : 0.4138 g (89 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.09–0.06 (m, 3H, SiCH₃), 0.40 (m, 2H, SiCH₂), 1.20–1.36 (m, 6H, NCH₂CH₂(CH₂)₃), 1.79 (s, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 3.34 (s, 2H, CH₂OH), 4.14–4.30 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 4.68 (s, 1H, OH), 7.85–8.25 (m, 2H, CHCH), 10.15 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.47 (SiCH₃), 13.51 (SiCH₂), 23.95 (SiCH₂CH₂), 25.05 (N(CH₂)₃CH₂), 25.55 (N(CH₂)₂CH₂), 29.69 (NCH₂CH₂), 32.39 (N(CH₂)₄CH₂), 48.84 (NCH₂), 51.20 (SiCH₂CH₂CH₂), 60.54 (CH₂OH), 122.56 (CHNCH₂), 122.83 (NCHCH), 136.67 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1077 (Si–O), 3399 (–OH).

3.4.10 1- (ω-ヒドロキシアルキル) イミダゾリウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m*n*OH][Tf₂N]) の合成

代表的な手順: [HPI_m2OH]Cl (0.189 g, 0.760 mmol) をイオン交換水 (0.8 mL) に溶解させ, リチウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (0.488 g, 1.70 mmol) とイオン交換水 (1.6 mL) の混合溶液をゆっくり滴下した後に, 室温で24時間攪拌した。その後, 反応溶液にアセトンを加え, イオン交換水中 (150 mL) で再沈殿を行うことにより精製した。硝酸銀水溶液を用いて, 塩化物イオンが検出されないことを確認した。沈殿物を60 °Cで減圧乾燥を行うことで, 1- (2-ヒドロキシエチル) イミダゾリウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m2OH][Tf₂N]) を薄黄色の粘性液体として得た (0.2719 g, 73%)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.01 (s, 3H, SiCH₃), 0.37 (m, 2H, SiCH₂), 1.69 (s, 2H, SiCH₂CH₂), 3.73 (s, 2H, CH₂OH), 4.06 (s, 2H, SiCH₂CH₂CH₂), 4.20 (s, 2H, NCH₂), 5.22 (s, 1H, OH), 7.55 (s, 1HCHNCH₂), 7.74 (s, 1H, NCHCH), 9.00 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR

(DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.08 (SiCH₃), 13.62 (SiCH₂), 23.74 (SiCH₂CH₂), 51.52 (NCH₂), 52.05 (SiCH₂CH₂CH₂), 118.16 (CHNCH₂), 121.36 (NCHCH), 123.30 (NCHN), 136.41 (CF₃). ¹⁹F NMR (DMSO-*d*₆, 376 MHz, ppm): δ -80.8 (s, CF₃). IR (NaCl, cm⁻¹): 1053 (Si-O), 1351 (S=O), 3392 (-OH).

他のビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミドイオンを有するポリシロキサン誘導体は、対応する塩化物イオンを有するポリシロキサン誘導体を原料として用いて、[HPI_m2OH][Tf₂N]と同様の方法により得た。以下に得られたポリマーのスペクトルデータを示す。

1- (4-ヒドロキシブチル) イミダゾリウム ビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミドを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m4OH][Tf₂N])

収率 : 0.2154 g (69 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.02 (s, 3H, SiCH₃), 0.38 (m, 2H, SiCH₂), 1.36–1.39 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.70 (s, 2H, SiCH₂CH₂), 1.82 (s, 2H, NCH₂CH₂), 3.42 (s, 2H, CH₂OH), 4.05 (s, 2H, SiCH₂CH₂CH₂), 4.20 (s, 2H, NCH₂), 7.55 (s, 1H, NCHN), 7.74 (s, 1H, CHNCH₂), 9.00 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.72 (SiCH₃), 13.35 (SiCH₂), 23.63 (SiCH₂CH₂), 26.70 (NCHC₂CH₂), 29.05 (N(CH₂)₂CH₂), 49.16 (NCH₂), 51.54 (SiCH₂CH₂CH₂), 60.19 (CH₂OH), 118 (CHNCH₂), 121.34 (NCHCH), 122.82 (NCHN), 136.19 (CF₃). ¹⁹F NMR (DMSO-*d*₆, 376 MHz, ppm): δ -80.8 (s, CF₃). IR (NaCl, cm⁻¹): 1056 (Si-O), 1351 (S=O), 3391 (-OH).

1- (6-ヒドロキシヘキシル) イミダゾリウム ビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミドを有するポリシロキサン誘導体 ([HPI_m6OH][Tf₂N])

収率 : 0.3463 g (82 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.02 (s, 3H, SiCH₃), 0.38 (m, 2H, SiCH₂), 1.22–1.38 (m, 6H, NCH₂CH₂(CH₂)₃), 1.76 (s, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 3.35 (s, 2H, CH₂OH), 4.03–4.15 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.54–7.81 (m, 2H, CHCH), 9.00 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.79 (SiCH₃), 13.71 (SiCH₂), 23.68 (SiCH₂CH₂), 25.21 (N(CH₂)₃CH₂), 25.75 (N(CH₂)₂CH₂), 29.85 (NCH₂CH₂), 32.44 (N(CH₂)₄CH₂), 49.35 (NCH₂), 51.31 (SiCH₂CH₂CH₂), 60.86 (CH₂OH), 118.20 (CHNCH₂), 121.40 (NCHCH), 122.91 (NCHN), 136.00 (CF₃). ¹⁹F NMR (DMSO-*d*₆, 376 MHz, ppm): δ -80.9 (s, CF₃). IR (NaCl, cm⁻¹): 1058 (Si-O), 1351 (S=O), 3385 (-OH).

第4章

四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサン
共重合体の合成とその物性

4.1 緒言

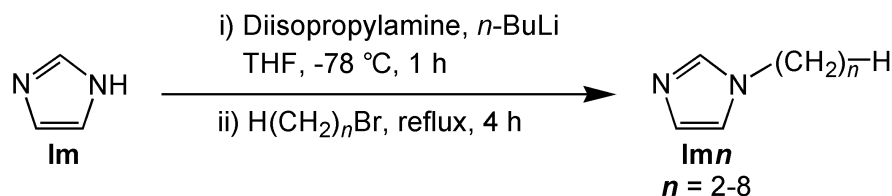
アルキル鎖を伸長したポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPI}mn]\text{Cl}$) (n はメチレン基の数) や、アルキル末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPI}mn\text{OH}]\text{X}$) (X は Cl^- イオンまたは Tf_2N^- イオン) を合成し、その物性を検討した (第 2 章および第 3 章参照)。その結果、アルキル鎖の伸長や、アルキル鎖末端への水酸基の導入によるガラス転移温度 (T_g) の低下が観測されたことから、ポリシロキサン系イオン液体の T_g は、主鎖の柔軟性と官能基の変化に起因していることが明らかとなった。しかし、 T_g が室温以下となるポリシロキサン四級イミダゾリウム塩は得られず、ポリシロキサン系イオン液体の電解質としての応用を考えた場合、さらに T_g を低下させる必要がある。そこで、ポリシロキサンの中で代表的なポリマーであるポリジメチルシロキサン (PDMS) とポリシロキサン四級イミダゾリウム塩との共重合体に注目した。PDMS は非常に低いガラス転移温度 ($T_g =$ 約 -125 °C) を示し⁴⁵⁾、低温領域でも運動性や流動性を示すポリマーである。このことから、ポリジメチルシロキサン (PDMS) とポリシロキサン四級イミダゾリウム塩との共重合体とすることで、PDMS の非常に低いガラス転移温度を示す性質の効果を受け、常温で液体状態を示すポリシロキサン系イオン液体が得られることが期待される。

以上の背景から本章では、さらなる T_g の低下を図るため、ポリジメチルシロキサン (PDMS) とポリ (3-クロロプロピルメチルシロキサン) とのポリシロキサンランダム共重合体を用いて、四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体 ($[\text{PI}mn]\text{Cl}$) (n はメチレン基の数) を合成し、その熱物性について検討した結果を述べる。

4.2 結果と考察

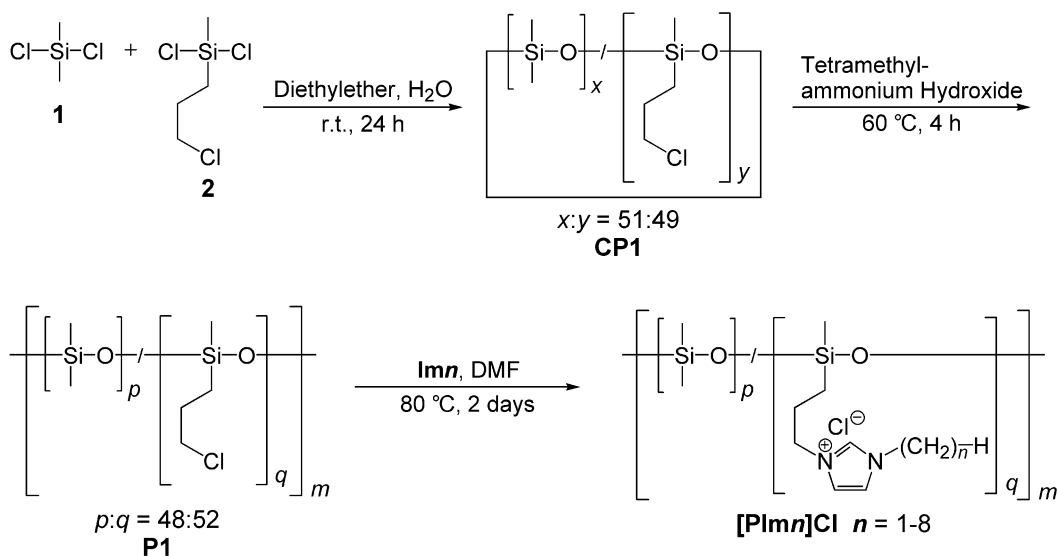
4.2.1 四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体の合成

Scheme 4-1 に示すように、イミダゾールのリチオ化反応後、臭化アルキルと反応させることにより 1-アルキルイミダゾール誘導体 (**Imn**) ($n = 2-8$) を合成した。生成物の ^1H および ^{13}C NMR スペクトルから、**Imn** の構造確認を行った。



Scheme 4-1. Synthetic pathways for 1-alkylimidazole derivatives (**Imns**).

次に、ペンダント基にアルキルイミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体 (**[PImn]Cl**) の合成経路を Scheme 4-2 に示す。まず、ジクロロジメチルシラン (**1**) と 3-クロロプロピルジクロロメチルシラン (**2**) を用いて、加水分解および環化反応を行い、環状コオリゴマー (**CP1**) を得た。次に、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド (10 %メタノール溶液) を開始剤として用いた **CP1** のアニオン開環重合により、ポリ [ジメチルシロキサン-*ran*- (3-クロロプロピルメチルシロキサン)] (**P1**) を得た。さらに、**Imn** を用いて、得られた **P1** との間の四級化反応を行うことにより、**[PImn]Cl** を得た。**CP1**, **P1** および **[PImn]Cl** の構造確認は、 ^1H および ^{13}C NMR, IR スペクトルを用いて行った。



Scheme 4-2. Synthetic pathways for polysiloxane random copolymers with quaternized imidazolium salts (**[PImn]Cl**s).

P1 と **[PI_m6]Cl** の ¹H NMR スペクトルを Figure 4-1 に示す。**P1** と **[PI_m6]Cl** の ¹H NMR スペクトルを比較すると、**P1** のケイ素に対して γ 位のメチレンプロトン ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) のシグナルが 3.47–3.55 ppm に観測されたが、**[PI_m6]Cl** のケイ素に対して γ 位のメチレンプロトン ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) のシグナルが 4.11–4.23 ppm にシフトしていることから、ペンダント部位にイミダゾリウム塩が導入されたことが確認された。その他の **[PI_m*n*]Cl** についても、同様のプロトンシグナルのシフトが観測された。¹H NMR スペクトルの積分比から、ポリ (3-クロロプロピルメチルシロキサン) 部位へのイミダゾリウム塩の導入率を算出した結果、93 mol %以上であった (Table 4-1 参照)。また、ポリシロキサン共重合体の組成比 $p : q$ は、48 : 52 (Scheme 4-2 参照) であった。

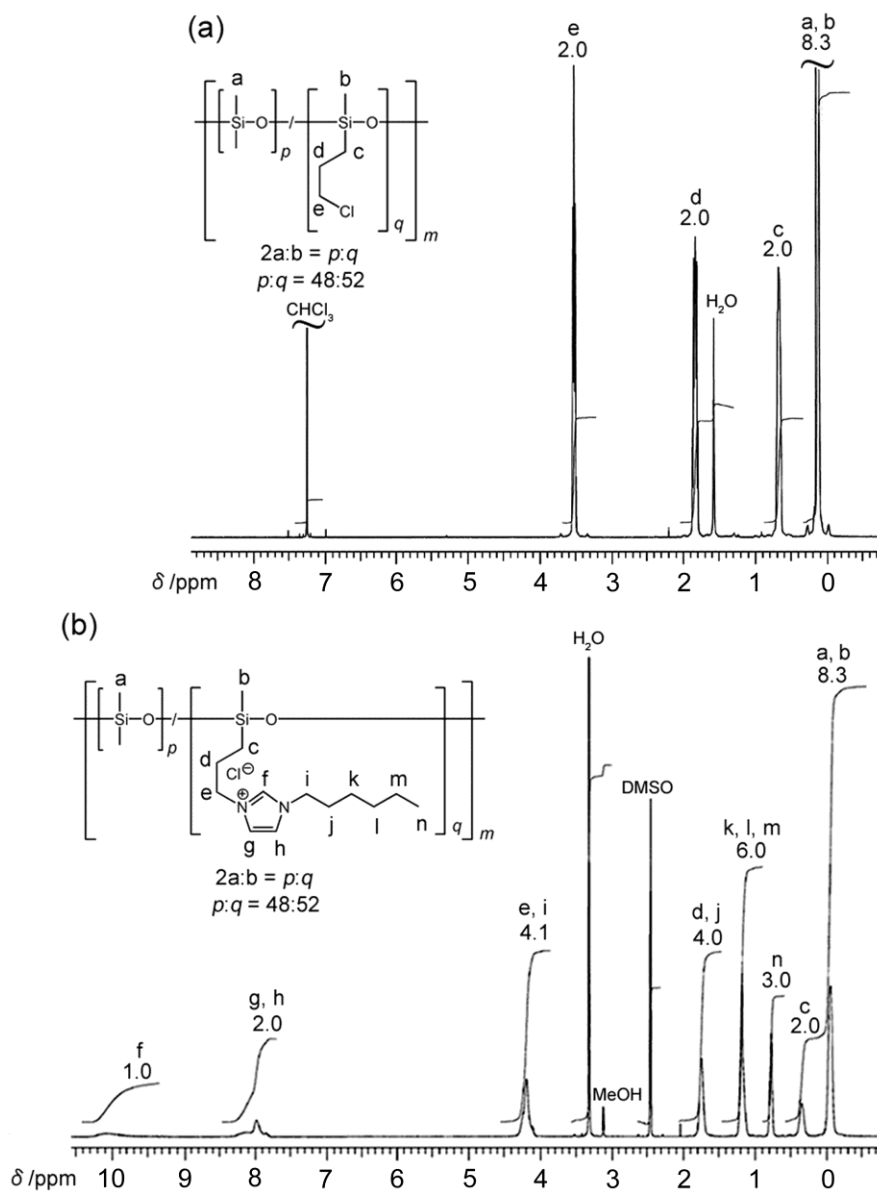


Figure 4-1. ¹H NMR spectrum of **P1** (a) in CDCl_3 and **[PI₆]Cl** (b) in $\text{DMSO}-d_6$.

Figure 4-2 に、**[PI_m6]Cl** の IR スペクトルを示す。Figure 4-2 では、 1080 cm^{-1} 付近にシロキサン結合 (Si-O) に起因する吸収帯が観測され、 3400 cm^{-1} にヒドロキシ基 (-OH) に起因する吸収帯が観測されたことから、**[PI_m6]Cl** は吸湿性があるものと考えられる。その他の**[PI_m*n*]Cl**にも同様の傾向が確認された。

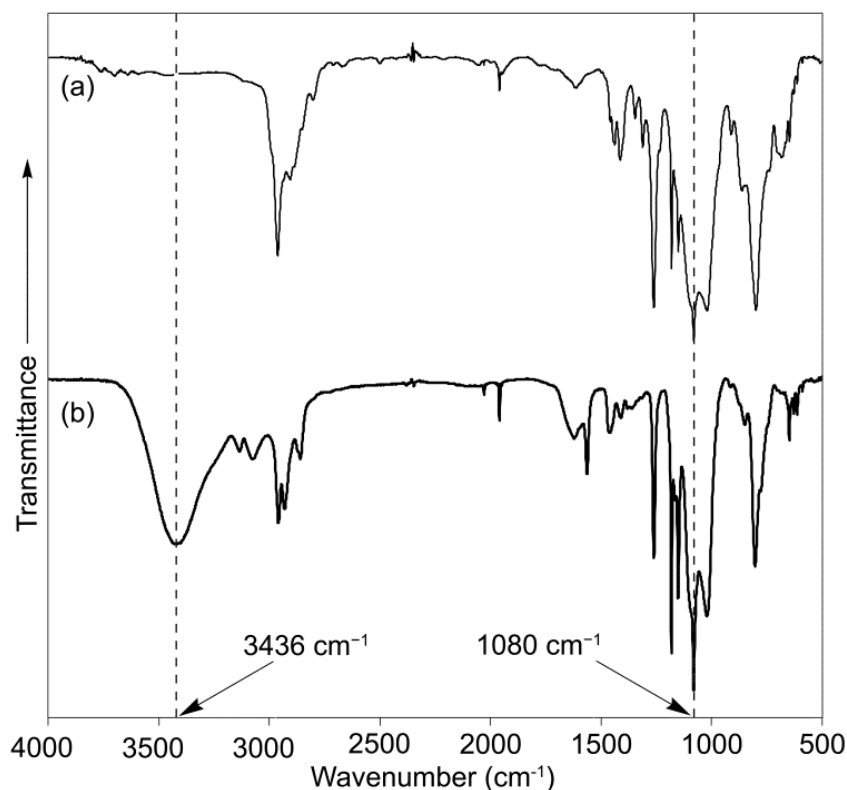


Figure 4-2. IR spectrum of **P1** (a) and **[PI_m6]Cl** (b).

4.2.2 四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体の物性

[PI_m*n*]Cl の熱挙動は、示差走査熱量測定 (DSC) を用いて評価した。Table 4-1 に **[PI_m*n*]Cl** の DSC 測定の結果を示す。**[PI_m*n*]Cl** は常温で高粘性液体となり、それらの T_g は、アルキル鎖の伸長による低下が観測された。**[PI_m5]Cl** および **[PI_m6]Cl** (メチレン基の数が 5~6) が、最も低い T_g ($14\text{ }^\circ\text{C}$) を示すことが明らかとなった。これは、アルキル鎖の伸長により、主鎖周辺の自由体積が増大した結果であると考えられる。しかしながら、観測された T_g は、PDMS の T_g (約 $-125\text{ }^\circ\text{C}$) と比較すると、かなり高い値となっている。これは、イオン性基であるイミダゾリウム塩の導入により、イオン間で強いイオン相互作用が働き、イオン性基の間で凝集が生じたことから、PDMS の効果が十分に得られなかったためと考えられる。一方で、アルキル鎖がさらに伸長された **[PI_m7]Cl** と **[PI_m8]Cl** (メチレン基の数が 7~8) では、 T_g の上昇がわずかに観測された。これは、アルキル鎖の伸長がアルキル鎖間で起こるファンデルワール

ルス相互作用が増大させ、自由体積増大の効果を上回った結果であると考えられる。さらに、**[PI m n]Cl** におけるアルキル鎖の伸長が及ぼす影響は、ホモポリマー (**[HPI m n]Cl**) の場合と比較すると、アルキル鎖の伸長に対する T_g の温度変化は小さいことから、アルキル鎖長の影響が発現しにくいことが明らかとなった。また、得られたポリシロキサン共重合体の T_g を、**[HPI m n]Cl** と比較すると、ポリジメチルシロキサンユニットとのランダム共重合体とすることにより、 T_g が 12~15 °C 程度減少していることが確認できた。これは極めて低い T_g を示す PDMS ユニットが導入された効果によるものと考えられる。

Table 4-1. Glass transition temperature of polysiloxane random copolymers with quaternized imidazolium salts.

Compound	n^a	Functionality (mol %) ^b	T_g (°C) ^c	Compound	n^a	Functionality (mol %) ^b	T_g (°C) ^d
[HPIm1]Cl	1	100	31	[PIm1]Cl	1	100	17
[HPIm2]Cl	2	100	31	[PIm2]Cl	2	100	17
[HPIm3]Cl	3	100	39	[PIm3]Cl	3	100	19
[HPIm4]Cl	4	100	35	[PIm4]Cl	4	100	18
[HPIm5]Cl	5	100	29	[PIm5]Cl	5	100	14
[HPIm6]Cl	6	100	26	[PIm6]Cl	6	100	14
[HPIm7]Cl	7	95	36	[PIm7]Cl	7	95	15
[HPIm8]Cl	8	95	31	[PIm8]Cl	8	93	15

^a n is the number of methylene group.

^b Functionality ratio of quaternization was determined from ¹H NMR spectroscopy.

^c Quaternized imidazolium salts based on polysiloxane with different length of alkyl chains (**[HPI m n]Cl**). **[HPI m n]Cl**s were obtained by the quaternization reaction of poly(3-chloropropylmethylsiloxane) (M_n : 29,000) with **Im n s**.

^d Glass transition temperature (T_g) determined by DSC on the third heating scan at a heating rate of 10 °C/min in N₂.

^e Melting point not detected from -100 °C to 200 °C.

Table 4-2 に**[PI m n]Cl** の溶媒への溶解性について示す。得られた**[PI m n]Cl** はメタノール、DMSO、DMF および水といった極性の高い溶媒に可溶であった。また、アルキル鎖の伸長により、クロロホルムやジクロロメタンといった極性の低い溶媒にも可溶となることが明らかとなったが、その他の汎用有機溶媒には不溶であった。

Table 4-2. Solubility of quaternized imidazolium salts based on polysiloxane.^a

Solvent	[PI _m 1]Cl	[PI _m 2]Cl	[PI _m 3]Cl	[PI _m 4]Cl	[PI _m 5]Cl	[PI _m 6]Cl	[PI _m 7]Cl	[PI _m 8]Cl
Chloroform	-	-	-	-	+	+	+	+
Dichloromethane	-	-	-	-	+	+	+	+
Methanol	+	+	+	+	+	+	+	+
Dimethyl sulfoxide	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	-	-	-	+	+	+	+	+
Acetone	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-
Diethyl ether	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrahydrofuran	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluene	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-
Water	+	+	+	+	+	+	+	+

^a In the table, + is soluble and - is insoluble at room temperature.

4.3 結論

アルキル鎖長が異なる 1-アルキルイミダゾール誘導体 (**Im_n**) を用いて、ポリシロキサンランダム共重合体との間の四級化反応を行うことで、四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体 (**[PI_m*n*]Cl**) を合成した。アルキル鎖の伸長 (メチレン基の数が 5~6) により、わずかではあるが、 T_g の低下が観測された。これはアルキル鎖の伸長により、主鎖周辺の自由体積が増大した結果であると考えられる。しかしながら、アルキル鎖をさらに伸長 (メチレン基の数を 7~8) すると、 T_g の上昇が観測された。これはアルキル鎖の伸長により、アルキル鎖間のファンデルワールス相互作用が増大したためと考えられる。ジメチルシロキサンユニットとの共重合化により、ホモポリマーのポリシロキサン四級イミダゾリウム塩と比べて、 T_g が低下した。このことから、共重合体中のジメチルシロキサンユニットの割合を増加させることにより T_g の低下が期待される。さらに、アルキル鎖長が T_g に及ぼす影響が顕著ではないことから、共重合体組成比の最適化を行う必要があると考えられる。

4.4 実験項

4.4.1 試料

ジクロロジメチルシランおよび 3-クロロプロピルジクロロメチルシラン (東京化成工業株式会社) は、蒸留して使用した。*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF, 関東化学株式会社) およびジイソプロピルアミン (和光純薬工業株式会社) は、水素化カルシ

ウムを用いて脱水し、蒸留して使用した。テトラヒドロフラン (THF) およびジエチルエーテル (関東化学株式会社) は、ナトリウムを用いて脱水し、蒸留して使用した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH, 10%メタノール溶液, 東京化成工業株式会社), 2.6 mol/L の *n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi, *n*-ヘキサン溶液), 臭化アルキル (関東化学株式会社) およびイミダゾール (**Im**, ナカライテスク株式会社) は、市販品をそのまま使用した。1-メチルイミダゾール (**Im1**, 東京化成工業株式会社) は、蒸留して使用した。

4.4.2 装置

¹H および ¹³C NMR スペクトルは、重水素化クロロホルム (CDCl₃) または重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-*d*₆) を用いて、Bruker AVANCE 400F 分光計で測定した。IR スペクトルは、Perkin-Elmer 社製 Spectrum One FT-IR 分光計を用いて測定した。ガラス転移温度 (*T*_g) は、示差走査熱量測定 (DSC) で評価した。DSC は、理学社製 Thermo Plus DSC8230 を使用し、窒素雰囲気下 (10 mL/min), 昇温速度 10 °C/min の条件で測定した。数平均分子量 (*M*_n), 重量平均分子量 (*M*_w) および分散度 (*M*_w/*M*_n) は、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により決定した。SEC は、昭和電工社製の SHOWA DENKO Shodex GPC-101 (ポリスチレンゲルカラム: ShodexGPC LF-804 2本) を使用し、溶出液に THF, 標準物質としてポリスチレンを用いて評価した。

4.4.3 1-アルキルイミダゾール誘導体 (**Imn**) (*n* = 2-8) の合成

典型的な手順: 反応系中をアルゴン雰囲気とした後, 乾燥 THF (60 mL) とジイソプロピルアミン (3.34 g, 33.0 mmol) を混合した。この溶液を -78 °C に冷却した後, 2.6 mol/L *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (11.5 mL, 30.0 mmol) を加え, 30 分間攪拌した。次に, 氷冷下で, イミダゾール (**Im**, 2.46 g, 36.1 mmol) と乾燥 THF (8 mL) の混合溶液を加え, 1 時間攪拌した。さらに, ブロモエタン (3.27 g, 30.0 mmol) を加え, 還流下で 4 時間攪拌した。反応溶液を水中 (70 mL) に注ぎ, 酢酸エチルにより抽出した。有機層を純水と飽和食塩水で洗浄し, 無水硫酸マグネシウムを加え脱水した後, 溶液を濃縮した。残さをクロロホルム:メタノール=10:1 を流出溶媒とするシリカゲルクロマトグラフィー (*R*_f 値: 0.25) により精製した後, 減圧蒸留を行うことにより, 1-エチルイミダゾール (**Im2**) を無色の液体として得た (1.0781 g, 31%)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ 1.31 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 3.96 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, NCH₂), 6.86 (s, 1H, CHCHNCH₂), 7.16 (s, 1H, CHNCH₂), 7.61 (s, 1H, NCHN). ¹³C

NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ 16.55 (CH₃), 41.05 (NCH₂), 119.03 (CHNCH₂), 128.50 (CHCHNCH₂), 136.90 (NCHN).

他の1-アルキルイミダゾール誘導体は、対応する臭化アルキル誘導体を用いて、**Im2**と同様の方法を用いて調製した。以下に得られた1-アルキルイミダゾール誘導体の分光データを示す。

1-プロピルイミダゾール (**Im3**)

収率: 3.9163 g (58 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ 0.79 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.69 (sext, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₃), 3.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, NCH₂), 6.86 (s, 1H, CHCHNCH₂), 7.14 (s, 1H, CHNCH₂), 7.59 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ 11.04 (CH₃), 24.13 (CH₂CH₃), 47.72 (NCH₂), 119.41 (CHNCH₂), 128.50 (CHCHNCH₂), 137.42 (NCHN).

1-ブチルイミダゾール (**Im4**)

収率: 3.6942 g (83 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.20 (sext, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.66 (quint, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.93 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH₂), 6.86 (s, 1H, CHCHNCH₂), 7.14 (s, 1H, CHNCH₂), 7.59 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ 13.28 (CH₃), 19.03 (CH₂CH₃), 32.52 (NCH₂CH₂), 45.48 (NCH₂), 119.10 (CHNCH₂), 128.18 (CHCHNCH₂), 137.08 (NCHN).

1-ペンチルイミダゾール (**Im5**)

収率: 3.6202 g (73 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ 0.83 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 1.13–1.17 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.28 (quint, *J* = 7.0 Hz, 2H, N(CH₂)₂CH₂), 1.67 (quint, *J* = 7.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.92 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH₂), 6.85 (s, 1H, CHCHNCH₂), 7.14 (s, 1H, CHNCH₂), 7.59 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ 14.01 (CH₃), 21.82 (CH₂CH₃), 28.32 (NCH₂CH₂), 30.48 (N(CH₂)₂CH₂), 46.08 (NCH₂), 119.42 (CHNCH₂), 128.50 (CHCHNCH₂), 137.40 (NCHN).

1-ヘキシルイミダゾール (**Im6**)

収率: 4.0679 g (72 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ 0.83 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.17–1.24 (m, 6H, NCH₂CH₂(CH₂)₂, CH₂CH₃), 1.66 (quint, *J* = 7.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.92 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH₂), 6.85 (s, 1H, CHCHNCH₂), 7.13 (s, 1H, CHNCH₂), 7.58 (s, 1H,

NCHN). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 14.06 (CH_3), 22.19 (CH_2CH_3), 25.77 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.33 (NCH_2CH_2), 30.74 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 30.87 (NCH_2CH_2), 46.09 (NCH_2), 119.40 (CHNCH_2), 128.49 (CHCHNCH_2), 137.39 (NCHN).

1-ヘプチルイミダゾール (Im7)

収率: 5.1923 g (87 %). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ 0.84 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.15–1.25 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3$, CH_2CH_3), 1.67 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 6.85 (s, 1H, CHCHNCH_2), 7.13 (s, 1H, CHNCH_2), 7.58 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 14.12 (CH_3), 22.20 (CH_2CH_3), 26.08 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.33 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 30.79 (NCH_2CH_2), 31.36 ($\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 46.09 (NCH_2), 119.39 (CHNCH_2), 128.47 (CHCHNCH_2), 137.37 (NCHN).

1-オクチルイミダゾール (Im8)

収率: 4.8846 g (75 %). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz, ppm): δ 0.84 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.15–1.27 (m, 10H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$, CH_2CH_3), 1.67 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 6.85 (s, 1H, CHCHNCH_2), 7.13 (s, 1H, CHNCH_2), 7.58 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): δ 14.13 (CH_3), 22.25 (CH_2CH_3), 26.11 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.62 ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), 28.78 ($\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$), 30.77 (NCH_2CH_2), 31.36 ($\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2$), 46.09 (NCH_2), 119.39 (CHNCH_2), 128.47 (CHCHNCH_2), 137.37 (NCHN).

4.4.4 シクロポリ [ジメチルシロキサン-*ran*- (3-クロロプロピルメチルシロキサン)] (CP1) の合成

反応系中をアルゴン雰囲気とした後に、純水 (20 mL) を氷水中で冷却した。蒸留ジエチルエーテル (13 mL), ジクロロジメチルシラン (1) (3.35 g, 26.0 mmol) および3-クロロプロピルジクロロメチルシラン (2) (4.96 g, 25.9 mmol) の混合溶液をゆっくり滴下し、室温下で24時間攪拌した。反応終了後、反応溶液から生成物を酢酸エチルで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで脱水後ろ過し、溶媒を減圧下で留去することにより、環状コオリゴマー (CP1) を無色液体として得た (5.2498 g, 96 %)。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 0.07–0.11 (m, 9H, SiCH_3), 0.64–0.66 (m, 2H, SiCH_2), 1.79–1.83 (m, 2H, SiCH_2CH_2), 3.50–3.55 (m, 2H, CH_2Cl). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ -0.74 (SiCH_3), 0.74 (CH_2SiCH_3), 13.36 (SiCH_2), 14.59 (SiCH_2CH_2), 47.62 (CH_2Cl). IR (NaCl, cm^{-1}): 1080 (Si–O).

4.4.5 ポリ [ジメチルシロキサン-*ran*- (3-クロロプロピルメチルシロキサン)] (P1) の合成

反応系中をアルゴン雰囲気とした後、**CP1** (5.2498 g, 39.9 mmol) にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (10 %メタノール溶液) を5滴加え、60 °Cで4時間攪拌した。反応終了後、生成物をクロロホルムに溶かし、メタノール (200 mL) 中で再沈殿をすることにより、目的物を精製した。溶媒を減圧下で留去した後に、60 °Cで減圧乾燥し、ポリシロキサンランダム共重合体 (**P1**) を無色透明の粘性液体として得た (2.3178 g, 45 %)。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ -0.07–0.24 (m, 9H, SiCH₃), 0.63–0.70 (m, 2H, SiCH₂), 1.76–1.84 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 3.47–3.55 (m, 2H, CH₂Cl). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): δ -0.77 (SiCH₃), 0.79 (CH₂SiCH₃), 14.67 (SiCH₂), 26.35 (SiCH₂CH₂), 47.28 (CH₂Cl). IR (NaCl, cm⁻¹): 1081 (Si–O). *M_n*: 58000, *M_w*/*M_n*: 1.36.

4.4.6 ペンダント基にアルキルイミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体 ([PIm_n]Cl) の合成

典型的な手順 : **P1** (0.145 g, 1.39 mmol), 1-メチルイミダゾール (**Im1**, 0.176 g, 2.14 mmol) を乾燥 DMF (0.2 mL) に溶解させ、凍結融解法を用いて脱気した後に、80 °Cで2日間攪拌した。その後、生成物をメタノールに溶かし、ジエチルエーテル中 (150 mL) で再沈殿を行うことにより目的物を精製した。60 °Cで乾燥した後、80 °Cで減圧乾燥により溶媒を留去し、1-メチルイミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体 ([PIm1]Cl) を淡黄色の高粘性液体として得た (0.1317 g, 77 %)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.07–0.08 (m, 3H, SiCH₃), 0.41 (m, 2H, SiCH₂), 1.76 (s, 2H, SiCH₂CH₂), 3.86 (s, 3H, CH₃), 4.24 (2, 2H, SiCH₂CH₂CH₂), 7.71–8.02 (m, 2H, CHCH), 9.81–9.87 (brs, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.48 (SiCH₃ of PDMS), 1.25 (CH₂SiCH₃), 13.51 (SiCH₂), 23.92 (SiCH₂CH₂), 35.93 (CH₃), 51.17 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.53 (CHNCH₂), 123.75 (CHCHNCH₂), 137.13 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si–O).

他の[PIm_n]Clは、対応する1-アルキルイミダゾール誘導体を用いて、[PIm1]Clと同様の方法を用いて調製した。以下に得られた[PIm_n]Clの分光データを示す。

ポリ {ジメチルシロキサン-*ran*- [3- (1-エチル-3-イミダゾリウム) プロピル クロリド] メチルシロキサン} ([PI_m2]Cl)

収率: 0.1498 g (74 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.01–0.08 (m, 3H, SiCH₃), 0.40 (m, 2H, SiCH₂), 1.39–1.43 (m, 3H, CH₃), 1.77 (s, 2H, SiCH₂CH₂), 4.11–4.25 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.82–8.10 (m, 2H, CHCH), 9.90–10.08 (brs, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.50 (SiCH₃ of PDMS), 1.23 (CH₂SiCH₃), 13.52 (SiCH₂), 15.50 (CH₃), 23.89 (SiCH₂CH₂), 44.29 (NCH₂), 51.21 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.35 (CHCHNCH₂), 122.62 (CHNCH₂), 136.39 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si–O).

ポリ {ジメチルシロキサン-*ran*- [3- (1-プロピル-3-イミダゾリウム) プロピル クロリド] メチルシロキサン} ([PI_m3]Cl)

収率: 0.1703 g (81 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.01–0.05 (m, 3H, SiCH₃), 0.38 (m, 2H, SiCH₂), 0.79–0.82 (m, 3H, CH₃), 1.78–1.83 (m, 4H, SiCH₂CH₂, CH₂CH₃), 4.12–4.20 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.83–8.10 (m, 2H, CHCH), 9.98–10.8 (brs, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.53 (SiCH₃ of PDMS), 1.22 (CH₂SiCH₃), 10.57 (CH₃), 13.46 (SiCH₂), 23.12 (CH₂CH₃), 23.91 (SiCH₂CH₂), 50.35 (NCH₂), 51.22 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.69 (CHCH), 136.75 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si–O).

ポリ {ジメチルシロキサン-*ran*- [3- (1-ブチル-3-イミダゾリウム) プロピル クロリド] メチルシロキサン} ([PI_m4]Cl)

収率: 0.1897 g (82 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.01–0.08 (m, 3H, SiCH₃), 0.39 (m, 2H, SiCH₂), 0.86–0.89 (m, 3H, CH₃), 1.16–1.26 (m, 4H, N(CH₂)₂CH₂, CH₂CH₃), 1.77 (s, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 4.12–4.24 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.80–8.08 (m, 2H, CHCH), 9.91–10.06 (brs, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.51 (SiCH₃ of PDMS), 1.19 (CH₂SiCH₃), 13.49 (SiCH₂, CH₃), 18.96 (CH₂CH₃), 23.91 (SiCH₂CH₂), 31.63 (NCH₂CH₂), 48.60 (NCH₂), 51.19 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.67 (CHCH), 136.77 (NCHN). IR (NaCl cm⁻¹): 1080 (Si–O).

ポリ {ジメチルシロキサン-*ran*- [3- (1-ペンチル-3-イミダゾリウム) プロピル クロリド] メチルシロキサン} ([PI_m5]Cl)

収率: 0.1925 g (87 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.01–0.08 (m, 3H, SiCH₃), 0.38 (m, 2H, SiCH₂), 0.81–0.86 (m, 3H, CH₃), 1.14–1.18 (m, 2H, N(CH₂)₂CH₂), 1.24–1.29 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.79 (m, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 4.12–4.23 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂,

NCH₂), 7.83–8.11 (m, 2H, CHCH), 9.89–10.07 (brs, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ -0.54 (SiCH₃ of PDMS), 1.19 (CH₂SiCH₃), 13.45 (SiCH₂), 13.98 (CH₂CH₃), 21.72 (CH₂CH₃), 23.93 (SiCH₂CH₂), 27.83 (NCH₂CH₂), 29.36 (N(CH₂)₂CH₂), 48.86 (NCH₂), 51.24 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.67 (CHCH), 136.73 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si–O).

ポリ {ジメチルシロキサン-*ran*- [3- (1-ヘキシル-3-イミダゾリウム) プロピル クロリド] メチルシロキサン} ([PI_m6]Cl)

収率: 0.1897 g (79 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.01–0.08 (m, 3H, SiCH₃), 0.39 (m, 2H, SiCH₂), 0.81 (m, 3H, CH₃), 1.21 (m, 6H, NCH₂CH₂(CH₂)₂, CH₂CH₃), 1.78 (m, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 4.11–4.23 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 8.09 (m, 2H, CHCH), 9.90–10.09 (brs, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.56 (SiCH₃ of PDMS), 1.17 (CH₂SiCH₃), 13.43 (SiCH₂), 14.01 (CH₃), 22.11 (CH₂CH₃), 23.93 (SiCH₂CH₂), 25.33 (N(CH₂)₂CH₂), 29.62 (NCH₂CH₂), 30.74 (N(CH₂)₃CH₂), 48.86 (NCH₂), 51.16 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.66 (CHCH), 136.74 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si–O).

ポリ {ジメチルシロキサン-*ran*- [3- (1-ヘプチル-3-イミダゾリウム) プロピル クロリド] メチルシロキサン} ([PI_m7]Cl)

収率: 0.2112 g (85 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.01–0.05 (m, 3H, SiCH₃), 0.39 (m, 2H, SiCH₂), 0.79–0.81 (m, 3H, CH₃), 1.20 (m, 8H, NCH₂CH₂(CH₂)₃, CH₂CH₃), 1.78 (s, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 4.12–4.23 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.84–8.14 (m, 2H, CHCH), 9.89–10.14 (brs, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.55 (SiCH₃ of PDMS), 1.17 (CH₂SiCH₃), 13.46 (SiCH₂), 14.10 (CH₃), 22.21 (CH₂CH₃), 23.94 (SiCH₂CH₂), 25.66 (N(CH₂)₂CH₂), 28.27 (N(CH₂)₃CH₂), 29.71 (NCH₂CH₂), 31.29 (N(CH₂)₄CH₂), 48.89 (NCH₂), 51.24 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.67 (CHCH), 136.73 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1080 (Si–O).

ポリ {ジメチルシロキサン-*ran*- [3- (1-オクチル-3-イミダゾリウム) プロピル クロリド] メチルシロキサン} ([PI_m8]Cl)

収率: 0.2202 g (85 %). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, ppm): δ -0.01–0.06 (m, 3H, SiCH₃), 0.38–0.55 (m, 2H, SiCH₂), 0.80–0.83 (m, 3H, CH₃), 1.19 (m, 10H, NCH₂CH₂(CH₂)₄, CH₂CH₃), 1.78 (s, 4H, SiCH₂CH₂, NCH₂CH₂), 4.17–4.23 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂, NCH₂), 7.88–8.13 (m, 2H, CHCH), 9.79–10.15 (brs, 1H, NCHN). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, ppm): δ -0.56 (SiCH₃ of PDMS), 1.09 (CH₂SiCH₃), 1.14 (CH₂SiCH₃), 13.46 (SiCH₂), 14.12

(CH₃), 22.27 (CH₂CH₃), 25.72 (SiCH₂CH₂), 26.39 (N(CH₂)₂CH₂), 28.58 (N(CH₂)₄CH₂), 28.75 (N(CH₂)₃CH₂), 29.70 (NCH₂CH₂), 31.39 (N(CH₂)₅CH₂), 48.88 (NCH₂), 51.20 (SiCH₂CH₂CH₂), 122.63 (CHCH), 136.73 (NCHN). IR (NaCl, cm⁻¹): 1081 (Si-O).

第 5 章

総括

高分子イオン液体は、安全性の高い次世代電解質としての応用が検討されている。しかしイオン液体の高分子化により、十分なイオン伝導性を得られないことが問題となるため、適度な粘性と運動・流動性が必要ある。そこで、広い温度範囲で運動・流動性を示すポリシロキサンに注目した。ポリシロキサンのペンダント部位に、さまざまな官能基を有する四級イミダゾリウム塩を導入したポリシロキサン誘導体の物性を明らかにすることにより、ポリシロキサン誘導体の高分子電解質としての応用展開の可能性を呈示することができるものと考えられる。そこで、ポリシロキサンを基盤とする四級イミダゾリウム塩（ポリシロキサン系イオン液体）を合成 (Figure 5-1) し、四級イミダゾリウム塩の側鎖や対アニオンの違いによる物性の変化について検討を行った。その研究成果を以下に総括する。

第2章では、アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPI}m_n]\text{Cl}$) (n はメチレン基の数) の物性を検討し、その結果について述べていた。目的とするポリシロキサン誘導体は、イミダゾールのリチオ化反応後、1-アルキルブロミドと反応させることにより合成した1-アルキルイミダゾール誘導体 ($\text{Im}n$) ($n = 2-8$) と、市販の1-メチルイミダゾール ($\text{Im}1$) を用いて、ホモポリマーであるポリ(3-クロロプロピルメチルシロキサン) との間の四級化反応により、アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPI}m_n]\text{Cl}$) を得た。 ^1H NMR スペクトルの積分比から、ペンダント部位へのイミダゾリウム塩の導入率（四級化率）を算出した結果、四級化率が95 mol %以上であることを確認した。次に、得られた $[\text{HPI}m_n]\text{Cl}$ の熱物性を検討した結果、アルキル鎖長が増加するとともに、 $[\text{HPI}m_n]\text{Cl}$ のガラス転移温度 (T_g) が減少する傾向が見られ、もっとも低い T_g は、ヘキシル基を有する $[\text{HPI}m_6]\text{Cl}$ の26 °Cであった。一方で、アルキル鎖長の長い $[\text{HPI}m_7]\text{Cl}$ または $[\text{HPI}m_8]\text{Cl}$ では、 T_g の上昇が観測された。これは、アルキル鎖間の比較的強いファンデルワールス相互作用の増大によるものと考えられる。イミダゾリウム塩部位にアルキル基を置換した炭素系主鎖からなる高分子イオン液体よりも、 $[\text{HPI}m_n]\text{Cl}$ のガラス転移温度が低いことが明らかとなった。これは、ポリシロキサン主鎖の柔軟性に起因していると考えられる。

第3章では、アルキル鎖末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPI}m_n\text{OH}]\text{X}$) (X は対アニオン) を合成し、対アニオンを塩化物イオン (Cl^-) からビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミドイオン (TF_2N^-) へ置き換えた際の、物性の変化について述べた。目的とするポリシロキサン誘導体は、合成した1-ヒドロキシアルキルイミダゾール誘導体 ($\text{Im}n\text{OH}$) ($n = 2, 4, 6$) を用いて、ホモポリ

マーであるポリ (3-クロロプロピルメチルシロキサン) との間の四級化反応により, $[\text{HPI}m\text{nOH}]\text{Cl}$ を得た。さらに, リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) を用いたアニオン交換反応により, $[\text{HPI}m\text{nOH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を得た。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルから, 四級化率を算出した結果, 四級化率が 100 mol %であることを確認し, イミダゾリウムプロトンの高磁場シフトにより, Cl^- イオンから Tf_2N^- イオンに置換されたことを確認した。 $[\text{HPI}m\text{nOH}]\text{X}$ の熱物性を検討した結果, ヒドロキシアルキル鎖の伸長による T_g の低下が観測され, $[\text{HPI}m6\text{OH}]\text{Cl}$ および $[\text{HPI}m6\text{OH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ がもっとも低いガラス転移温度 ($T_g = 19^\circ\text{C}$) を示した。また, アルキル鎖を有する $[\text{HPI}m\text{n}]\text{Cl}$ と比較して, 水酸基の導入による T_g の低下が観測された。これらは, 既報の炭素系主鎖からなる高分子イオン液体と同様に, 主鎖周辺の自由体積が増大したことや, カチオンとアニオン間に働く静電的相互作用が弱まったためと考えられる。一方で, 炭素系主鎖からなる高分子イオン液体では, 対アニオンを Br^- イオンから Tf_2N^- イオンへ変化させることで, 顕著な T_g の低下が報告されているが, ポリシロキサン系イオン液体では, 大きな変化が観測されなかった。ポリシロキサンは, 主鎖周辺の自由体積が大きく, アニオンの効果を十分に得られなかったためと考えられる。一般に, イオン液体の融点や T_g を低下させるためには, ハロゲン化物イオンから Tf_2N^- イオンなどのイオンのサイズが大きいアニオンに交換することが有効とされているが, ポリシロキサン系イオン液体では, アニオンのサイズによる影響を受けにくいことが明らかとなった。

第4章では, さらに T_g の低下を図るため, ポリジメチルシロキサン (PDMS) とポリ (3-クロロプロピルメチルシロキサン) とのポリシロキサンランダム共重合体を用いたポリシロキサン系イオン液体 ($[\text{PI}m\text{n}]\text{Cl}$) を合成し, その熱物性について検討した結果を述べている。目的とするポリシロキサン共重合体は, 第2章で述べた合成経路と同様に, Imn 誘導体を用いて, ポリ [ジメチルシロキサン-*ran*- (3-クロロプロピルメチルシロキサン)] との間の四級化反応を行うことにより, $[\text{PI}m\text{n}]\text{Cl}$ を得た。四級化率は, 93 mol %以上であった。また, ポリシロキサンランダム共重合体におけるジメチルシロキサンユニットと四級イミダゾリウム塩ユニットは, 48:52 であった。 $[\text{PI}m\text{n}]\text{Cl}$ は, 常温で高粘性液体となり, アルキル鎖の伸長による T_g の低下が観測され, 最も低い T_g を示すものが $[\text{PI}m5]\text{Cl}$ および $[\text{PI}m6]\text{Cl}$ ($T_g = 14^\circ\text{C}$) であることが明らかとなった。しかしながら, ポリジメチルシロキサンの T_g (約 -125°C) と比較すると, 高い値となったことから, 四級イミダゾリウム塩の間で対アニオンを介しておきる静電相互作用による凝集の効果が, ポリジメチルシロキサンの柔軟性の効果を上回ったためと考えられる。一方で, さらにアルキル鎖が伸長した $[\text{PI}m7]\text{Cl}$ および

[PI_m8]Cl では、ホモポリマーである[HPI_mn]Cl のときと同様に、 T_g の上昇がわずかに観測された。このことから、共重合体ではアルキル鎖長の影響が発現しにくいことが明らかとなった。また、今回得られた共重合体の T_g を、[HPI_mn]Cl の T_g と比較すると、ポリジメチルシロキサンユニットとのランダム共重合化により、 T_g が 12~15 °C 程度低下していることが確認できた。これは極めて低い T_g を示すポリジメチルシロキサンユニットが導入された効果によるものと考えられる。

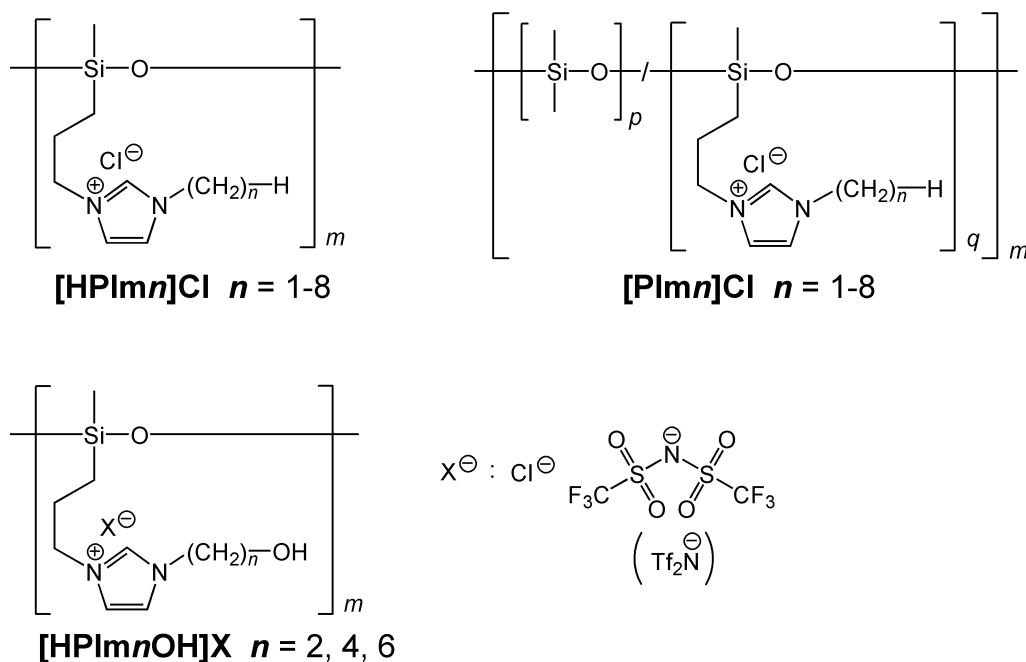


Figure 5-1. Ionic liquids based on polysiloxane with quaternized imidazolium salt.

以上述べたように、本論文は、報告例が極めて少ないポリシロキサンを基盤する四級イミダゾリウム塩（ポリシロキサン系イオン液体）の合成とその熱物性について述べたものであり、ポリシロキサン系イオン液体の T_g は、四級イミダゾリウム塩の側鎖基と主鎖の柔軟性に起因することを明らかにしている。これらの成果は、ポリシロキサン誘導体を新しい高分子電解質として応用することの可能性を示しており、ポリシロキサン誘導体の応用分野の拡張に大きく寄与するものと考えられる。

参考文献

- 1) J. S. Wiles, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 965 (1992).
- 2) Z. Fei, T. J. Geldbach, D. Zhao, P. J. Dyson, *Chem. Eur. J.* **12**, 2122 (2006).
- 3) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **439**, 831 (2006).
- 4) D. M. Fox, J. W. Gilman, A. B. Morgan, J. R. Shields, P. H. Maupin, R. E. Lyon, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 6327 (2008).
- 5) P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **35**, 1168 (1996).
- 6) M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **51**, 5567 (2006).
- 7) H. Zheng, J. Qin, Y. Zhao, T. Abe, Z. Ogumi, *Solid State Ionics* **176**, 2219 (2005).
- 8) C. Peng, L. Yang, Z. Zhang, K. Tachibana, Y. Yang, *J. Power Sour.* **173**, 510 (2007).
- 9) C. Peng, L. Yang, Z. Zhang, K. Tachibana, Y. Yang, S. Zhao, *Electrochim. Acta* **53**, 4764 (2008).
- 10) S. Randström, M. Montanino, G. B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini, *Electrochim. Acta* **53**, 6397 (2008).
- 11) Q. Zhou, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *J. Phys. Chem. B* **112**, 13577 (2008).
- 12) M. Nádherná, J. Reiter, J. Moškon, R. Dominko, *J. Power Sour.* **196**, 7700 (2011).
- 13) J. Reiter, M. Nádherná, R. Dominko, *J. Power Sour.* **205**, 402 (2012).
- 14) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. E. Brennecke, *Nature* **399**, 28 (1998).
- 15) M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **111**, 9001 (2007).
- 16) W. Mei, Z. Li-qi, L. Hao, Z. Jun-ying, Z. Chu-guang, *J. Fuel Chem. Technol.* **40**, 1264 (2012).
- 17) T. Welton, *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999).
- 18) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3772 (2000).
- 19) T. Kitazume, G. Tanaka, *J. Fluorine Chem.* **106**, 211 (2000).
- 20) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **111**, 3508 (2011).
- 21) D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.* **36**, 1629 (2011).
- 22) K. Yin, Z. Zhang, L. Yang, S. Hirano, *J. Power Sourc.* **258**, 150 (2014).
- 23) N. Nishimura, H. Ohno, *Polymer* **55**, 3289 (2014).
- 24) A. S. Shaplov, R. Marcilla, D. Mecerreyes, *Electrochim. Acta* **175**, 18 (2015).
- 25) Q. Zhao, J. Heyda, J. Dzubiella, K. Täuber, J. W. C. Dunlop, J. Yuan, *Adv. Mater.* **27**,

- 2913 (2015).
- 26) J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, *Chem. Commun.* **26**, 3325 (2005).
 - 27) J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **43**, 5477 (2005).
 - 28) H. Tang, J. Tang, S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **43**, 1432 (2005).
 - 29) A. Noda, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **45**, 1265 (2000).
 - 30) J. Jiang, D. Gao, Z. Li, G. Su, *React. Funct. Polym.* **66**, 1141 (2006).
 - 31) X. Chen, J. Zhao, J. Zhang, L. Qiu, D. Xu, H. Zhang, X. Han, B. Sun, G. Fu, Y. Zhang, F. Yan, *J. Mater. Chem.* **22**, 18018 (2012).
 - 32) M. Li, L. Wang, B. Yang, T. Du, Y. Zhang, *Electrochim. Acta* **123**, 296 (2014).
 - 33) A. B. H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4976 (2005).
 - 34) B. Yu, F. Zhou, C. Wang, W. Liu, *Eur. Polym. J.* **43**, 2699 (2007).
 - 35) D. Batra, D. N. T. Hay, M. A. Firestone, *Chem. Mater.* **19**, 4423 (2007).
 - 36) D. Batra, S. Seifert, M. A. Firestone, *Macromol. Chem. Phys.* **208**, 1416 (2007).
 - 37) H. Erdemi, O. Akybey, W. H. Meyer, *Solid State Ionics*, **181**, 1586 (2010).
 - 38) K. Matsumoto, B. Talukdar, T. Endo, *Polym. Bull.* **66**, 199 (2011).
 - 39) J. Tang, M. Radosz, Y. Shen, *Macromolecules* **41**, 493 (2008).
 - 40) B. Huber, L. Rossrucker, J. Sundermeyer, B. Roling, *Solid State Ionics* **247-248**, 15 (2013).
 - 41) Z. Jia, W. Yuan, C. Sheng, H. Zhao, H. Hu, G. L. Baker, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **53**, 1339 (2015).
 - 42) K. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **46**, 5724 (2008).
 - 43) H. Ohno, K. Ito, *Chem. Lett.* **27**, 751 (1998).
 - 44) H. Hu, W. Yuan, L. Lu, H. Zhao, Z. Jia, G. L. Baker, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **52**, 2104 (2014).
 - 45) J. E. Mark, in "Silicon-based polymer science", J. M. Ziegler; F. W. Gordon Fearon, Eds., Advances Chemistry Series 224, American Chemical Society, Washington, DC, 1990, pp. 47–68.
 - 46) M. A. Brook, in "Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, chap. 9, 2000, p 256.
 - 47) A. Bachrach, A. Zilkha, *Eur. Polym. J.* **20**, 493 (1984).
 - 48) L. Xue, D. Wang, Z. Yang, Y. Liang, J. Zhang, S. Feng, *Eur. Polym. J.* **49**, 1050 (2013).

- 49) Z. C. Zhang, D. Sherlock, R. West, R. West, *Macromolecules* **36**, 9176 (2003).
- 50) Z. C. Zhang, J. J. Jin, F. Bautista, L. J. Lyons, N. Shariatzadeh, D. Sherlock, K. Amine, R. West, *Solid State Ionics* **170**, 233 (2004).
- 51) E. Morales, J. L. Acosta, *Electrochim. Acta* **45**, 1049 (1999).
- 52) J. C. Persson, P. Jannasch, *Macromolecules* **38**, 3283 (2005).
- 53) Y. Katayama, T. Kato, M. Ohyanagi, K. Ikeda, Y. Sekine, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **7**, 465 (1986).
- 54) N. Nemoto, T. Yotsuya, S. Aoyagi, Y. Ueno, K. Ikeda, N. Takamiya, *Polym. Commun.* **31**, 65 (1990).
- 55) M. Ohyanagi, H. Nishide, K. Suenaga, E. Tsuchida, *Polym. Bull.* **23**, 637 (1990).
- 56) C. L. Lee, H. L. Chapman, M. E. Cifuentes, K. M. Lee, L. D. Merrill, K. L. Ulman, K. Venkataraman, *J. Membr. Sci.* **38**, 55 (1988).
- 57) G. Sauvet, S. Dupond, K. Kazmierski, J. Chojnowski, *J. Appl. Polym. Sci.* **75**, 1005 (2000).
- 58) W. Fortuniak, U. Mizerska, J. Chojnowski, T. Basinska, S. Slomkowski, M. M. Chehimi, A. Konopacka, K. Turecka, W. Werel, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **21**, 576 (2011).
- 59) Y. Chen, M. Niu, S. Yuan, H. Teng, *Appl. Surf. Sci.* **264**, 171 (2013).
- 60) U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, R. Hałasa, A. Konopacka, W. Werel, *Eur. Polym. J.* **45**, 779 (2009).
- 61) Y. Chen, Q. Han, Y. Wang, Q. Zhang, X. Qiao, *J. Appl. Polym. Sci.* **132** (2015), DOI: 1002/app. 41723.
- 62) P. S. Kulkarni, L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.* **13**, 8478 (2007).
- 63) T. Ishii, T. Enoki, T. Mizumo, J. Ohshita, Y. Kaneko, *RSC Adv.* **5**, 15226 (2015).
- 64) T. Kubo, S. Koge, J. Ohshita, Y. Kaneko, *Chem. Lett.* **44**, 1362 (2015).
- 65) M. Niino, Y. Ueno, T. Araki, Y. Sekine, *Polym. Commun.* **24**, 124 (1983).
- 66) J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean. Prod. Proc.* **1**, 223 (1999).
- 67) M. D. Green, D. S. Cruz, Y. Ye, J. M. Layman, Y. A. Elabd, K. I. Winey, T. E. Long, *Macromol. Chem. Phys.* **212**, 2522 (2011).
- 68) M. H. Allen, S. Wang, S. T. Hemp, Y. Chen, L. A. Madsen, K. I. Winey, T. E. Long, *Macromolecules* **46**, 3037 (2013).
- 69) S. Zhang, X. Qi, X. Ma, L. Lu, Y. Deng, *J. Phys. Chem. B* **114**, 3912 (2010).
- 70) H. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 1665 (2006).

- 71) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **3**, 156 (2001).
- 72) A. A. Wube, A. Hüfner, C. Thomaschitz, M. Blunder, M. Kollroser, R. Bucar, F. Bucar, *Bioorg. Med. Chem.* **19**, 567 (2011).
- 73) Y. Ye, Y. A. Elabd, *Polymer* **52**, 1309 (2011).
- 74) K. Matsumoto, T. Chijjiwa, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **52**, 2986 (2014).
- 75) A. A. Maryott, E. R. Smith, "Table of Dielectric Constants of Pure Liquids", N. B. S. Circular 514, U. S. Government Printing Office, Washington, DC., 1951.
- 76) M. Salomon, *J. Power Sour.* **26**, 9 (1989).
- 77) J. Emsley, N. J. Freeman, *J. Mol. Struct.* **161**, 193 (1987).

付録

略語一覧

- NMR : nuclear magnetic resonance (核磁気共鳴)
IR : infrared (赤外線)
DSC : differential scanning calorimetry (示差走査熱量測定)
GPC : gel permeation chromatography (ゲル浸透クロマトグラフィー)
 M_n : number average molecular weight (数平均分子量)
 M_w : weight average molecular weight (重量平均分子量)
 M_w/M_n : molecular weight dispersity (分散度)
 T_g : glass transition temperature (ガラス転移温度)
 T_m : melting point (融点)
 cm^{-1} : wavenumber (波数)
r. t. : room temperature (室温)
min : minute (分)
h : hour (時間)
 R_f : retention factor of chromatography (クロマトグラフィーの遅延因子)
 v/v : volume per unit volume (体積比)
s : singlet signal (一重線)
d : doublet signal (二重線)
t : triplet signal (三重線)
q : quartet signal (四重線)
quint : quintet (五重線)
sext : sextet (六重線)
m : multiplet signal (多重線)
brs : broad singlet (ブロードシングレット)
 J : coupling constant (スピン結合定数)

^1H および ^{13}C NMR スペクトル

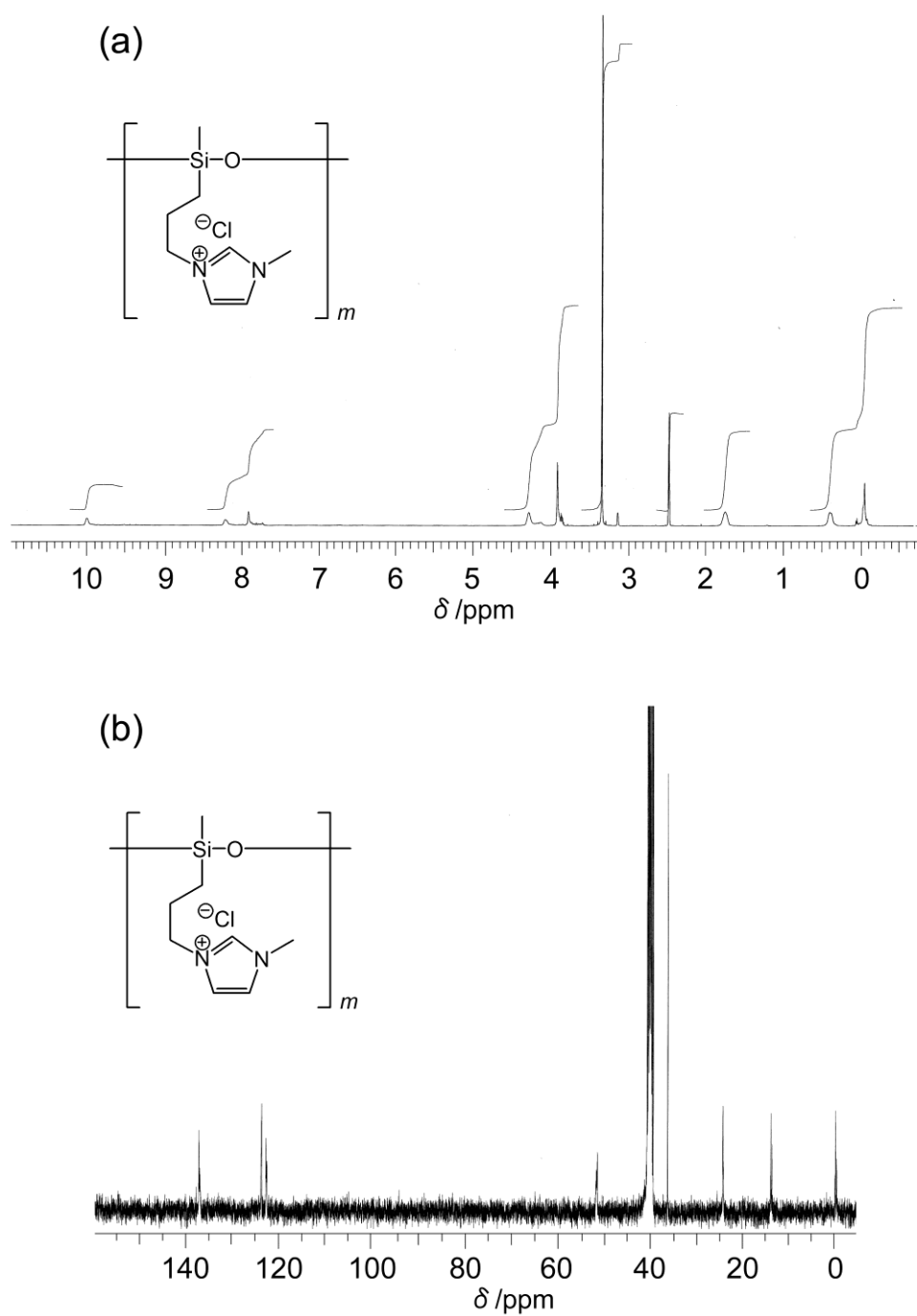
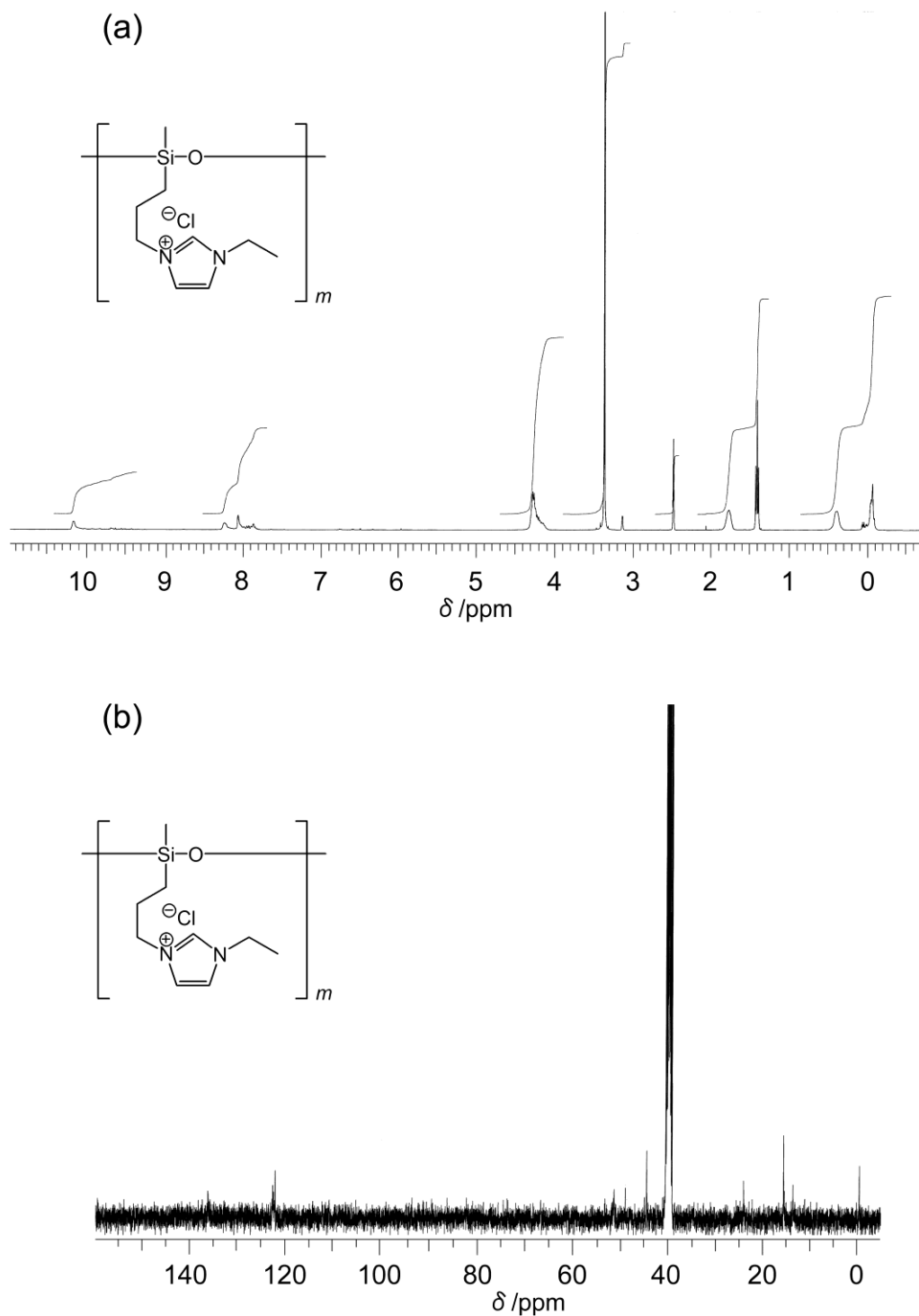


Figure S1-1. (a) ^1H NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) of $[\text{HPIm1}]\text{Cl}$ at ambient temperature.



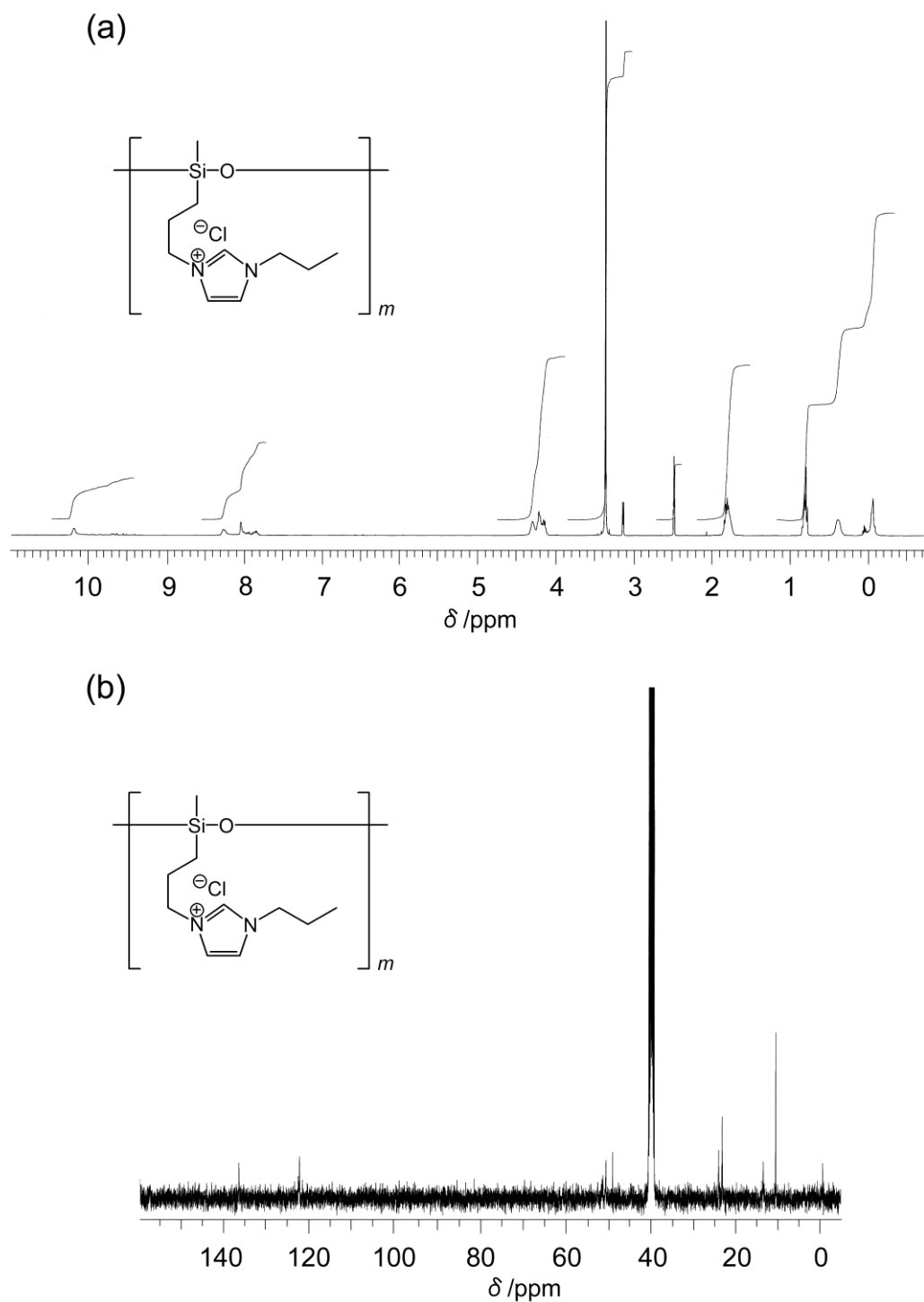


Figure S1-3. (a) ^1H NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) of [HPIm3]Cl at ambient temperature.

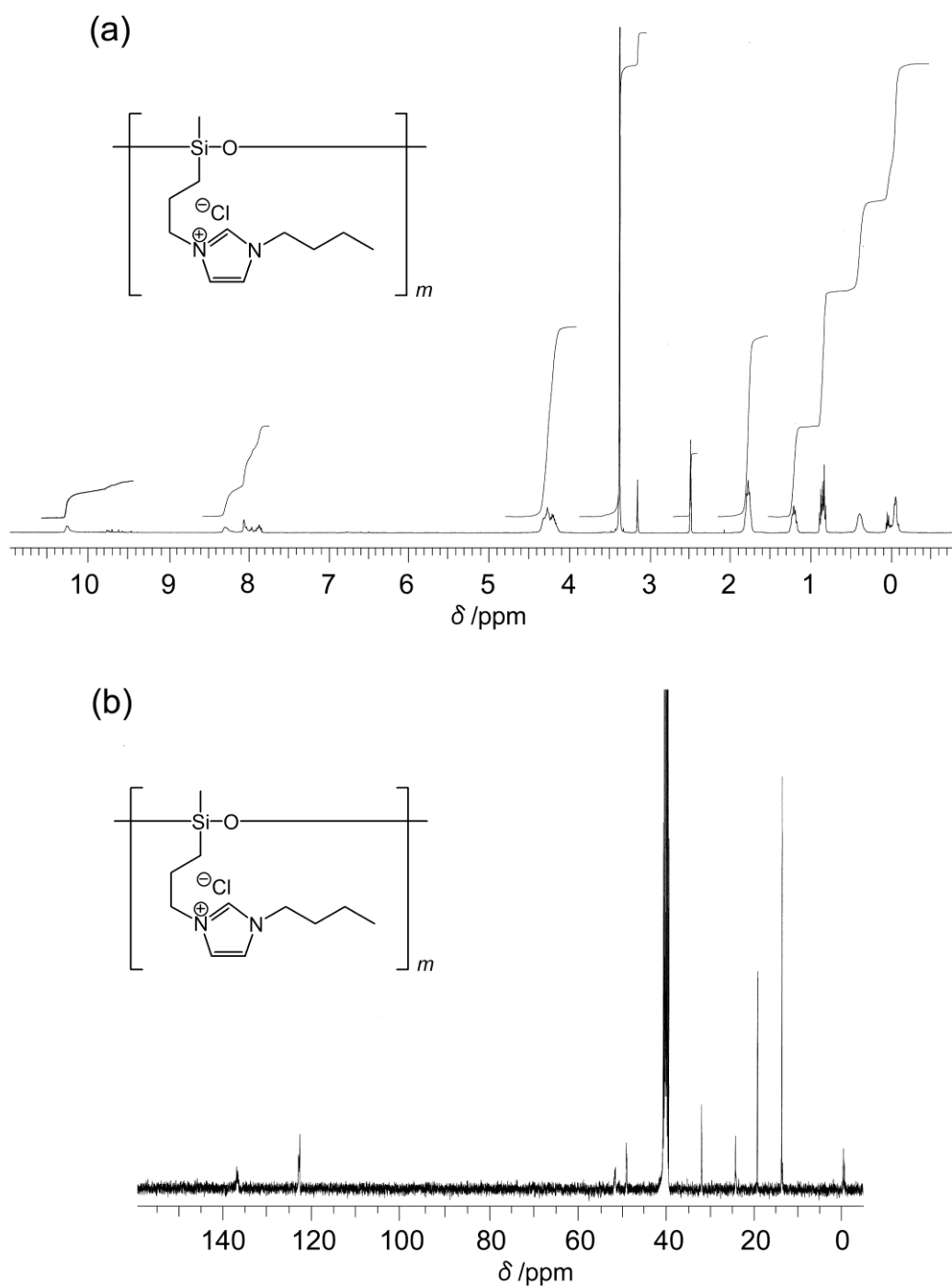


Figure S1-4. (a) ^1H NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) of $[\text{HPIm4}]\text{Cl}$ at ambient temperature.

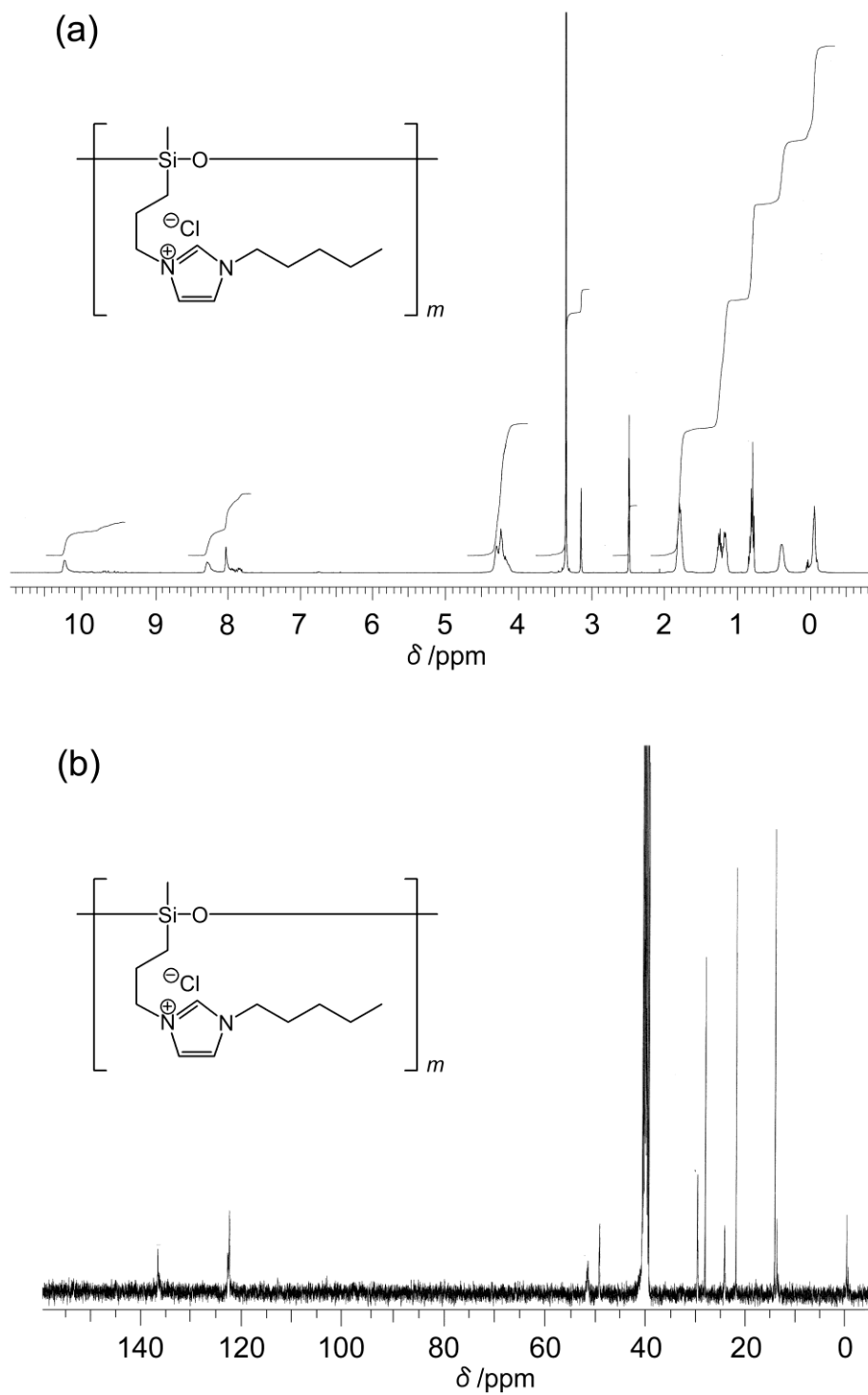
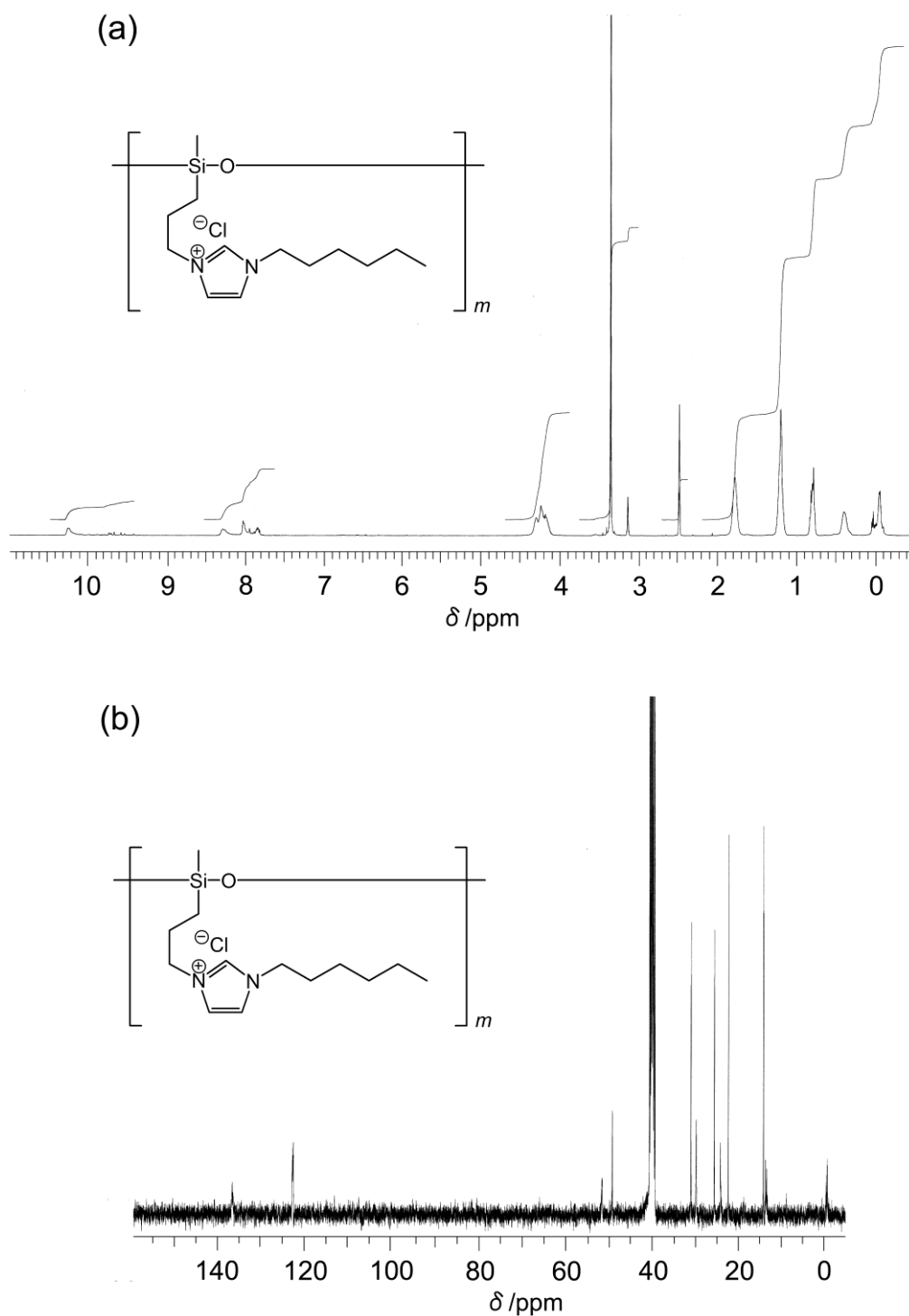


Figure S1-5. (a) ^1H NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) of [HPIm5]Cl at ambient temperature.



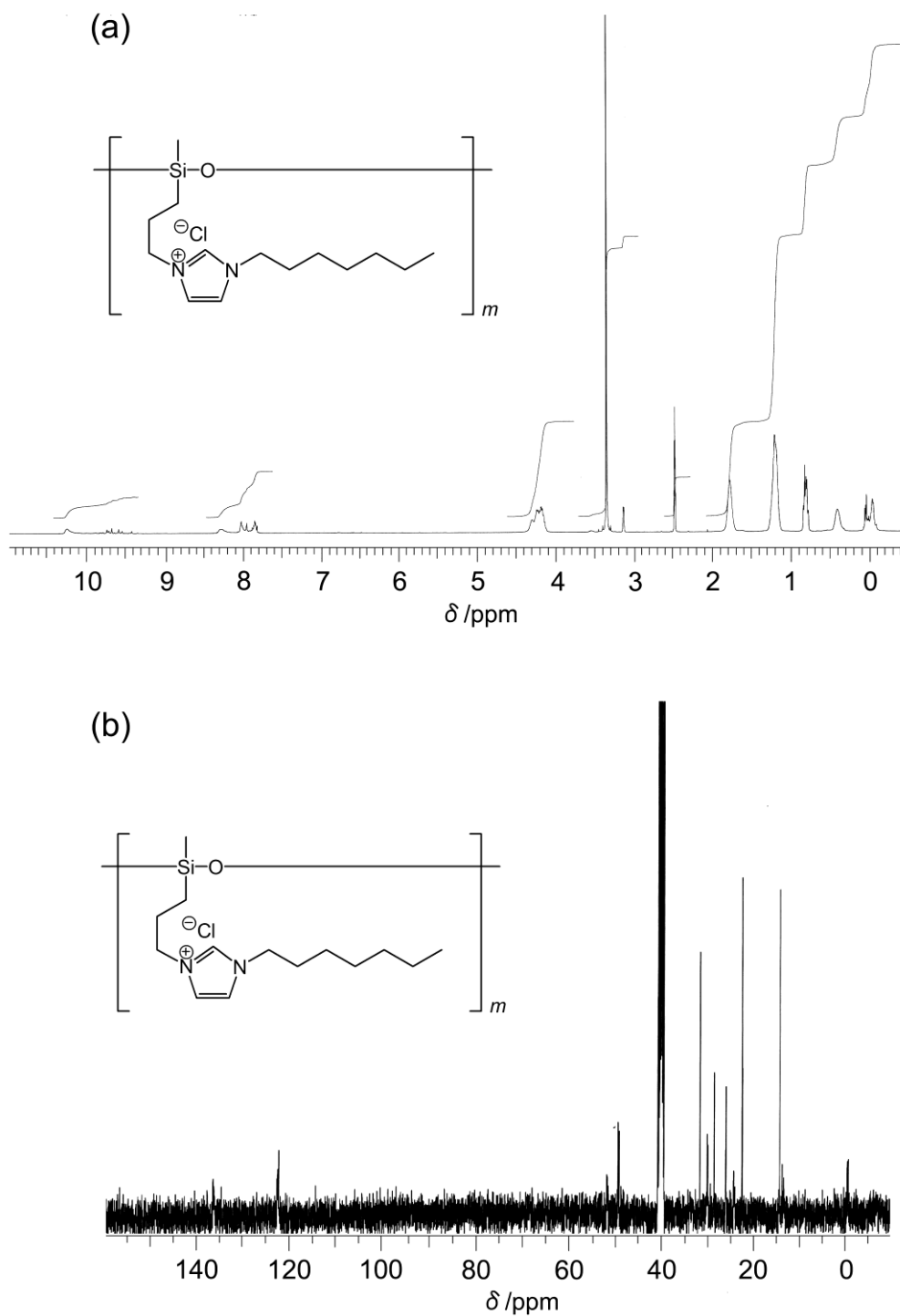


Figure S1-7. (a) 1H NMR (solvent: $DMSO-d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $DMSO-d_6$, 100 MHz) of $[HPIm7]Cl$ at ambient temperature.

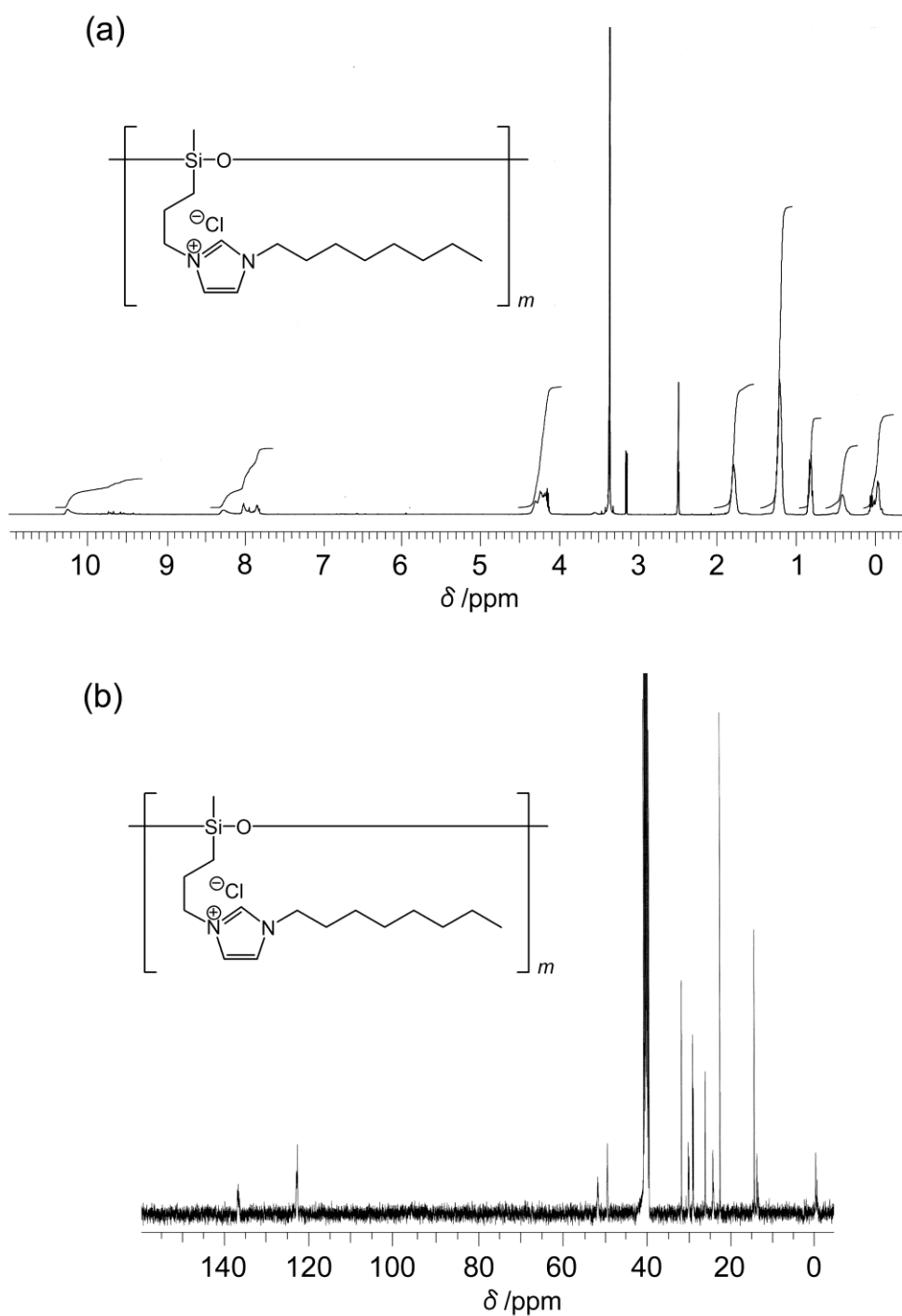
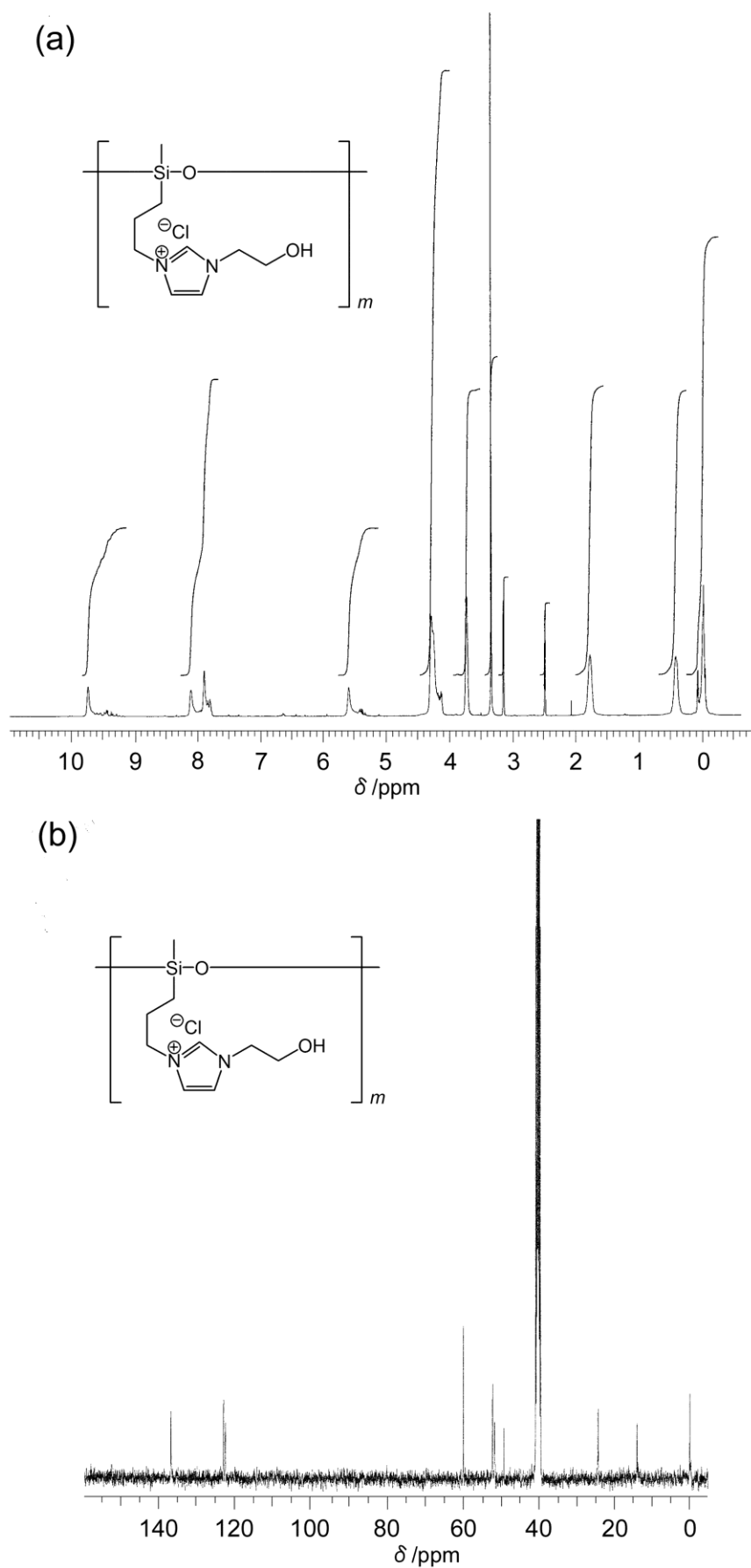
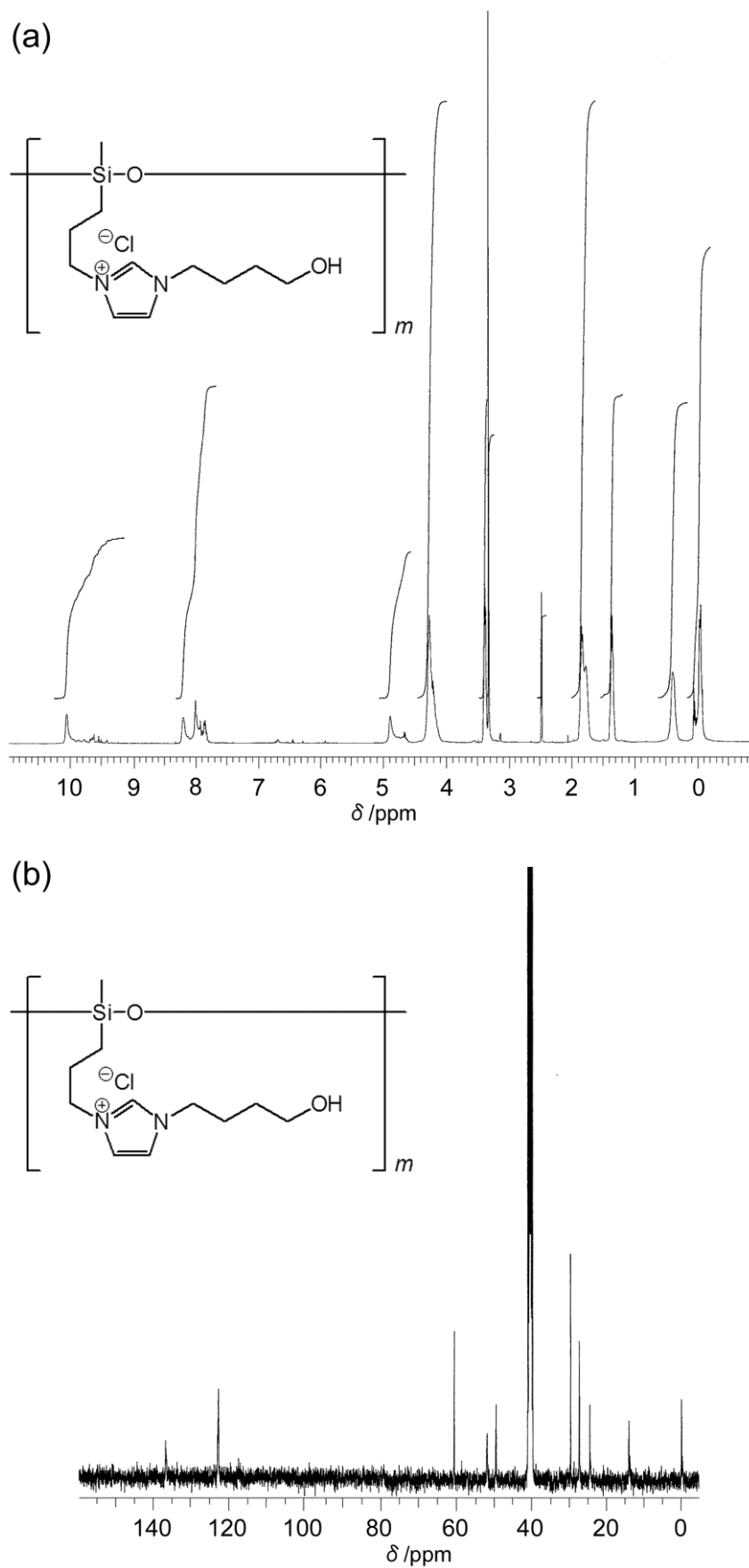
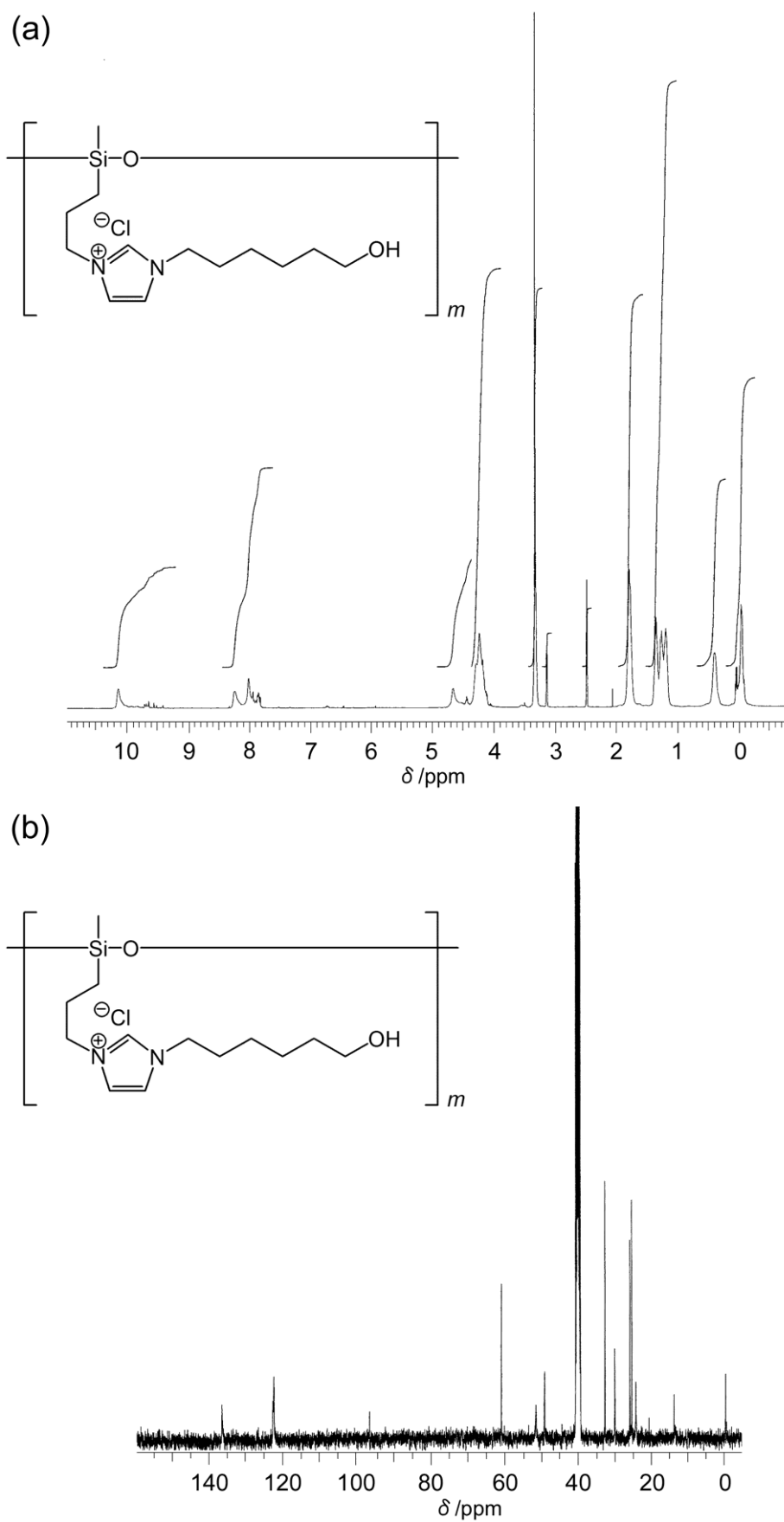
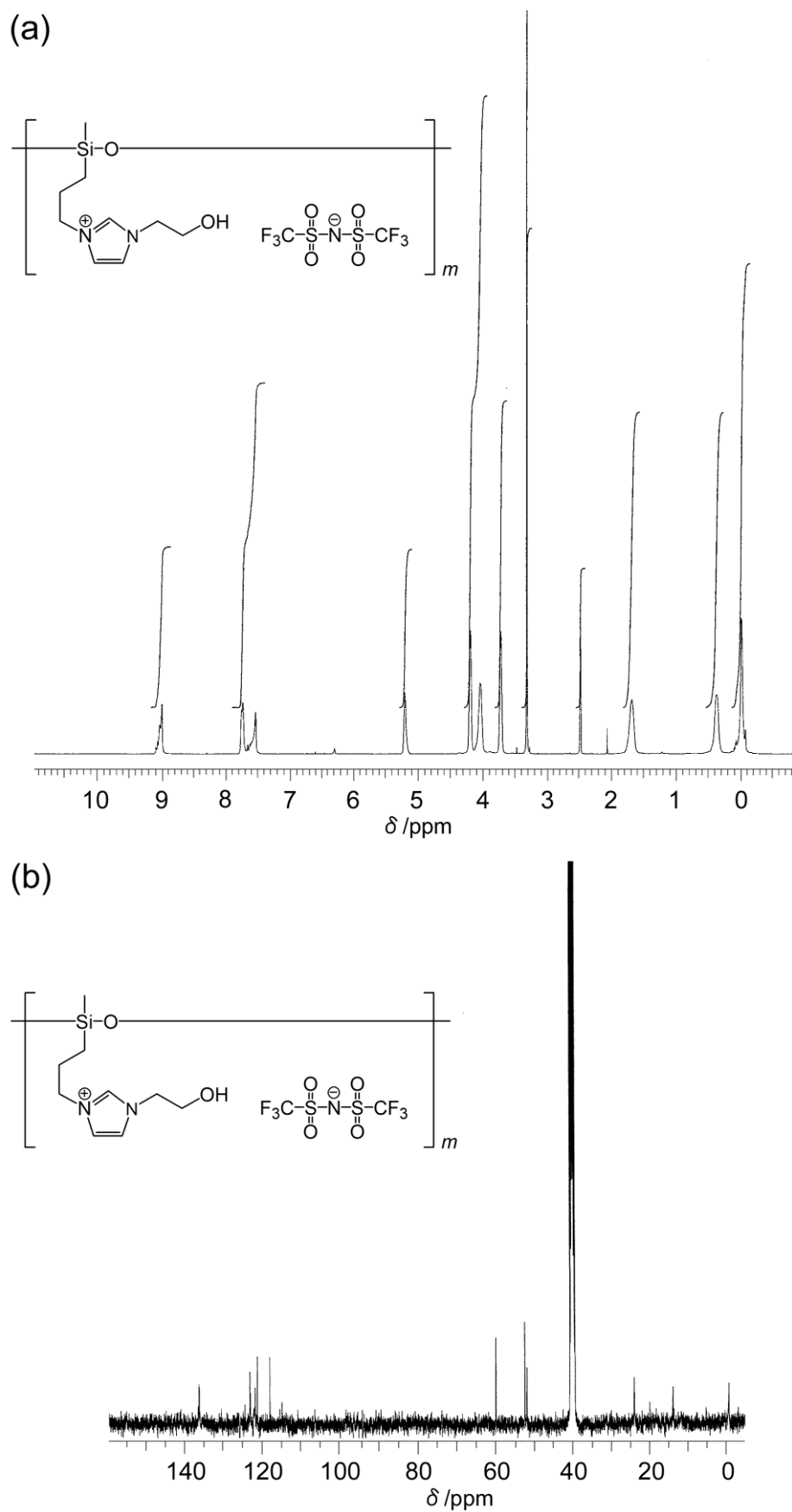


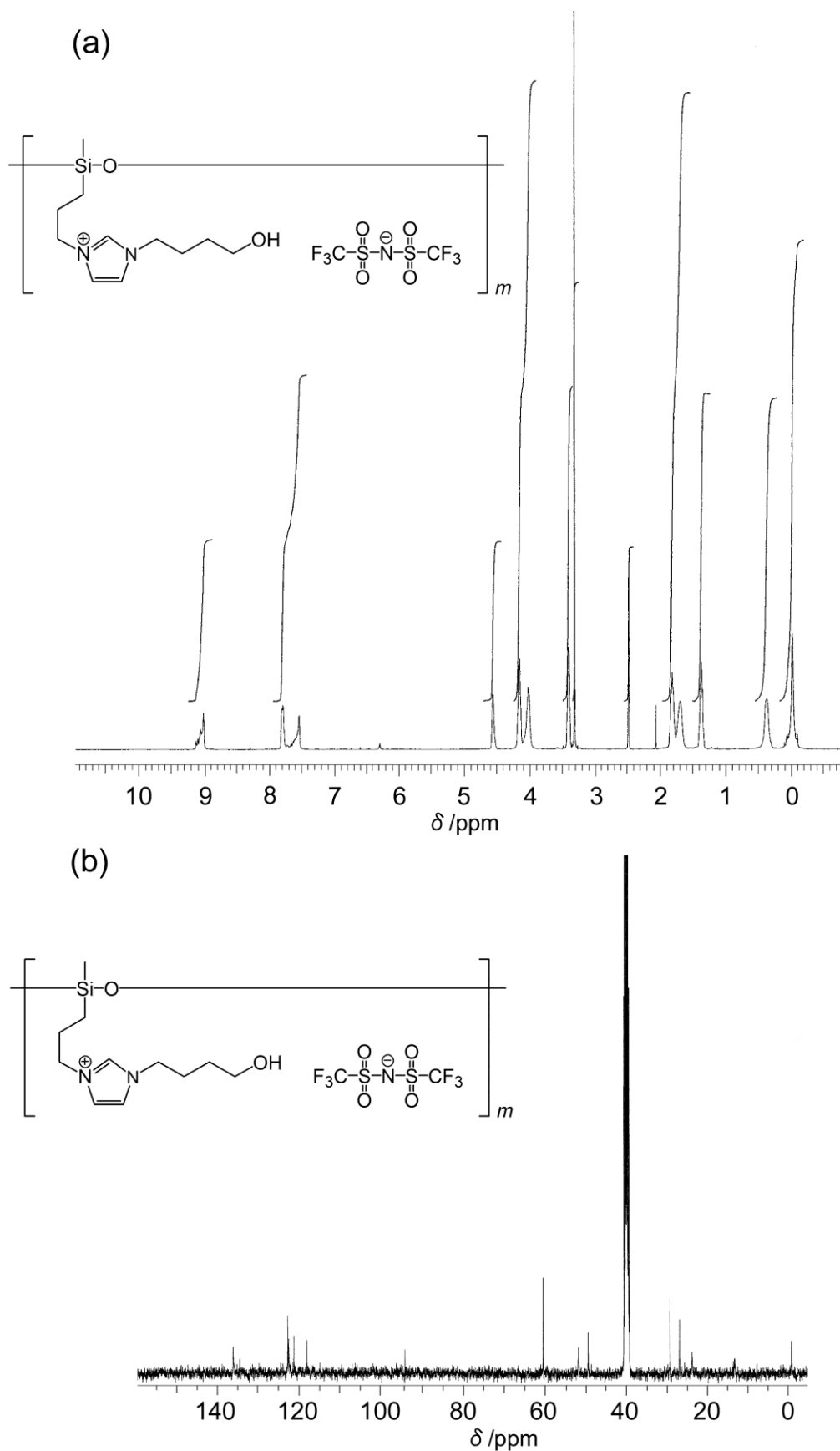
Figure S1-8. (a) ^1H NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) of $[\text{HPIm8}]\text{Cl}$ at ambient temperature.











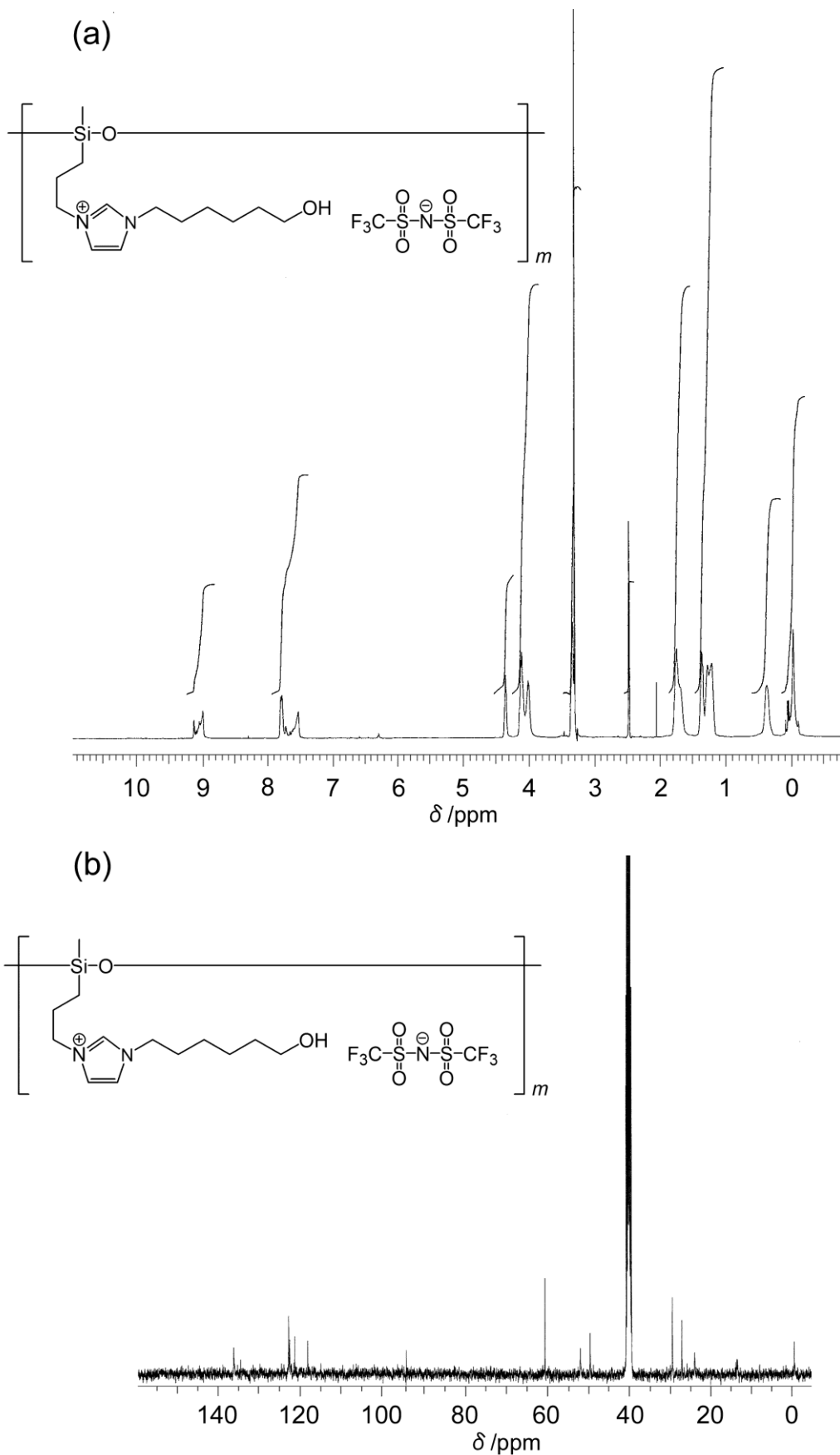
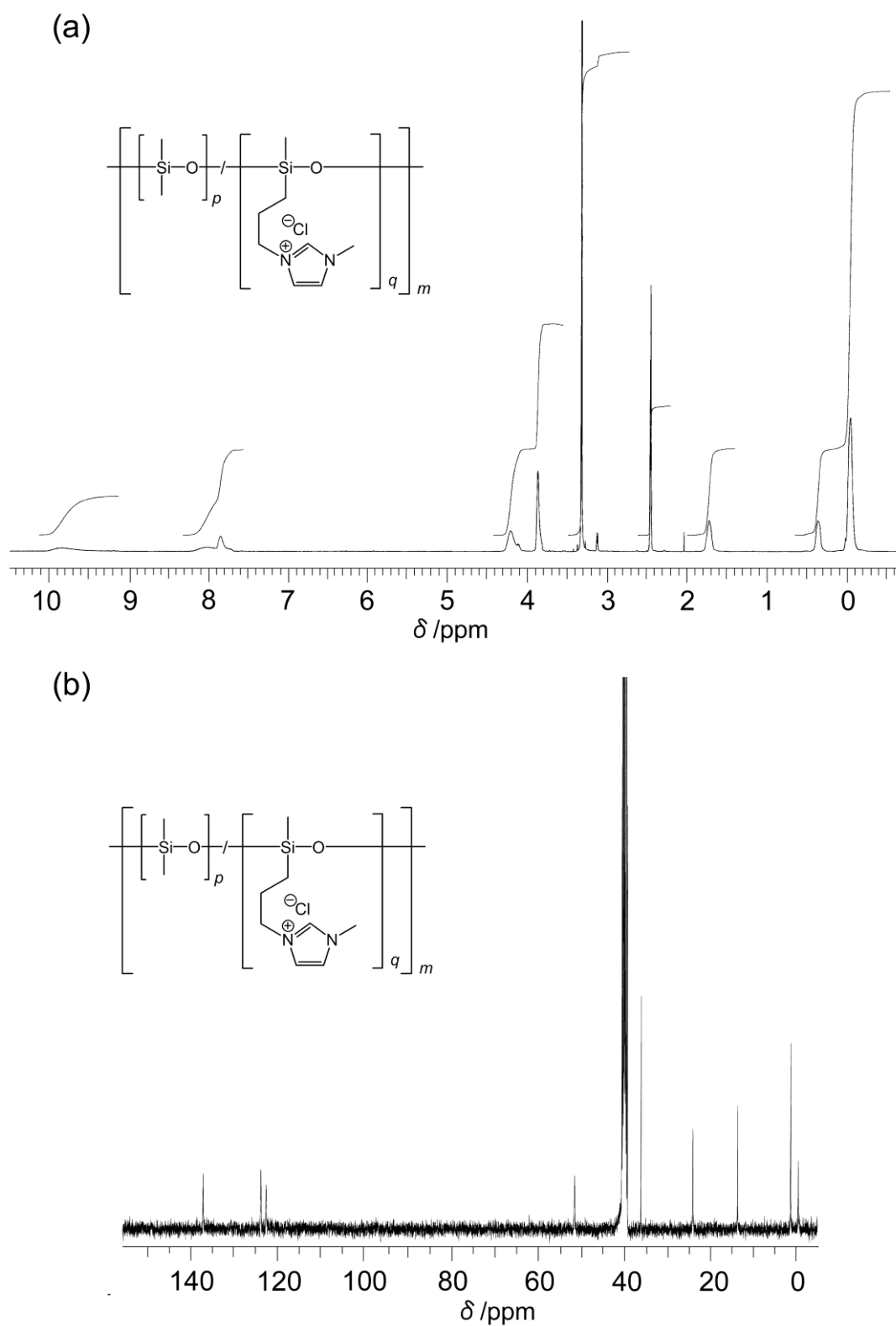


Figure S1-14. (a) ^1H NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) of $[\text{HPIm6OH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ at ambient temperature.



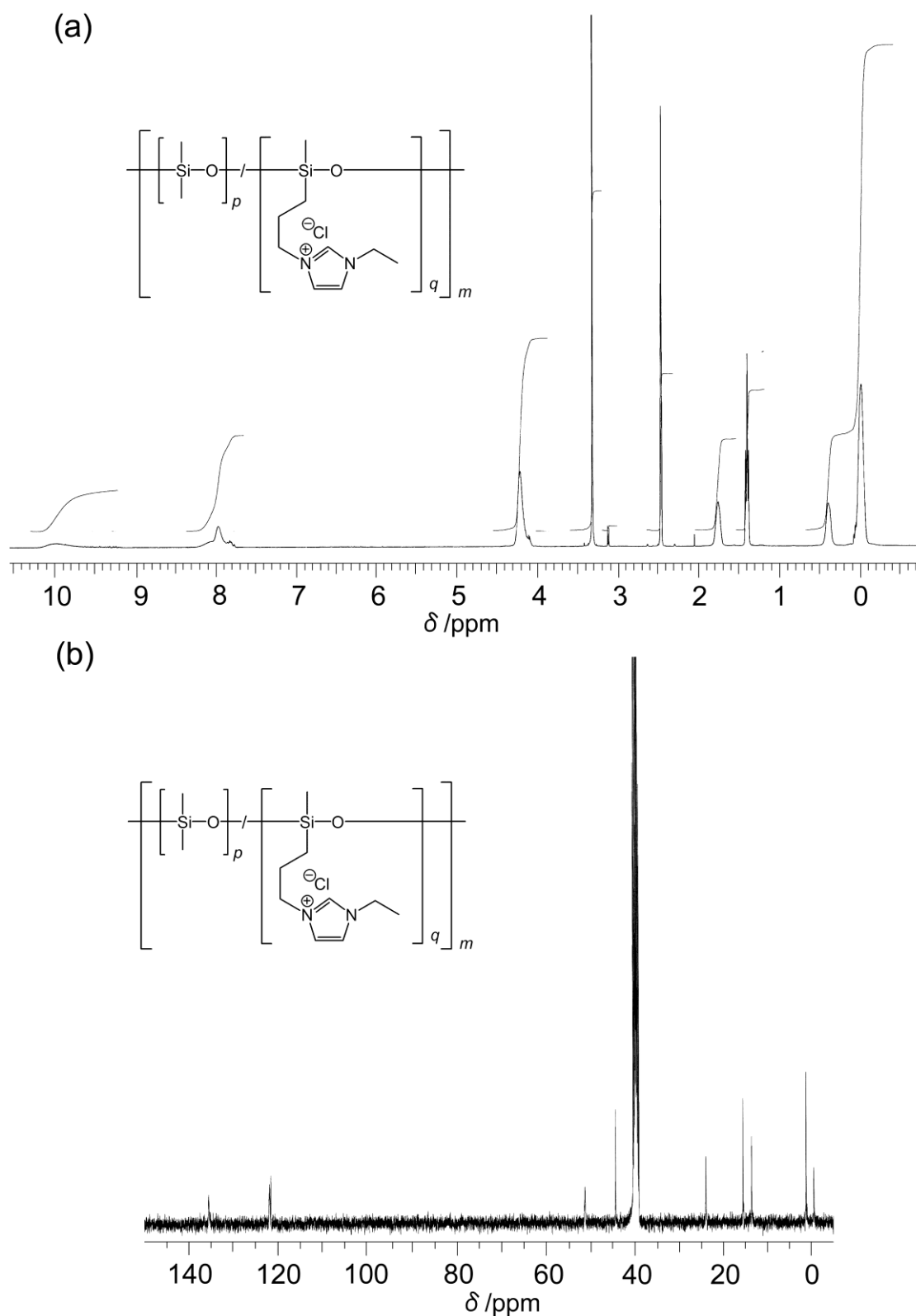
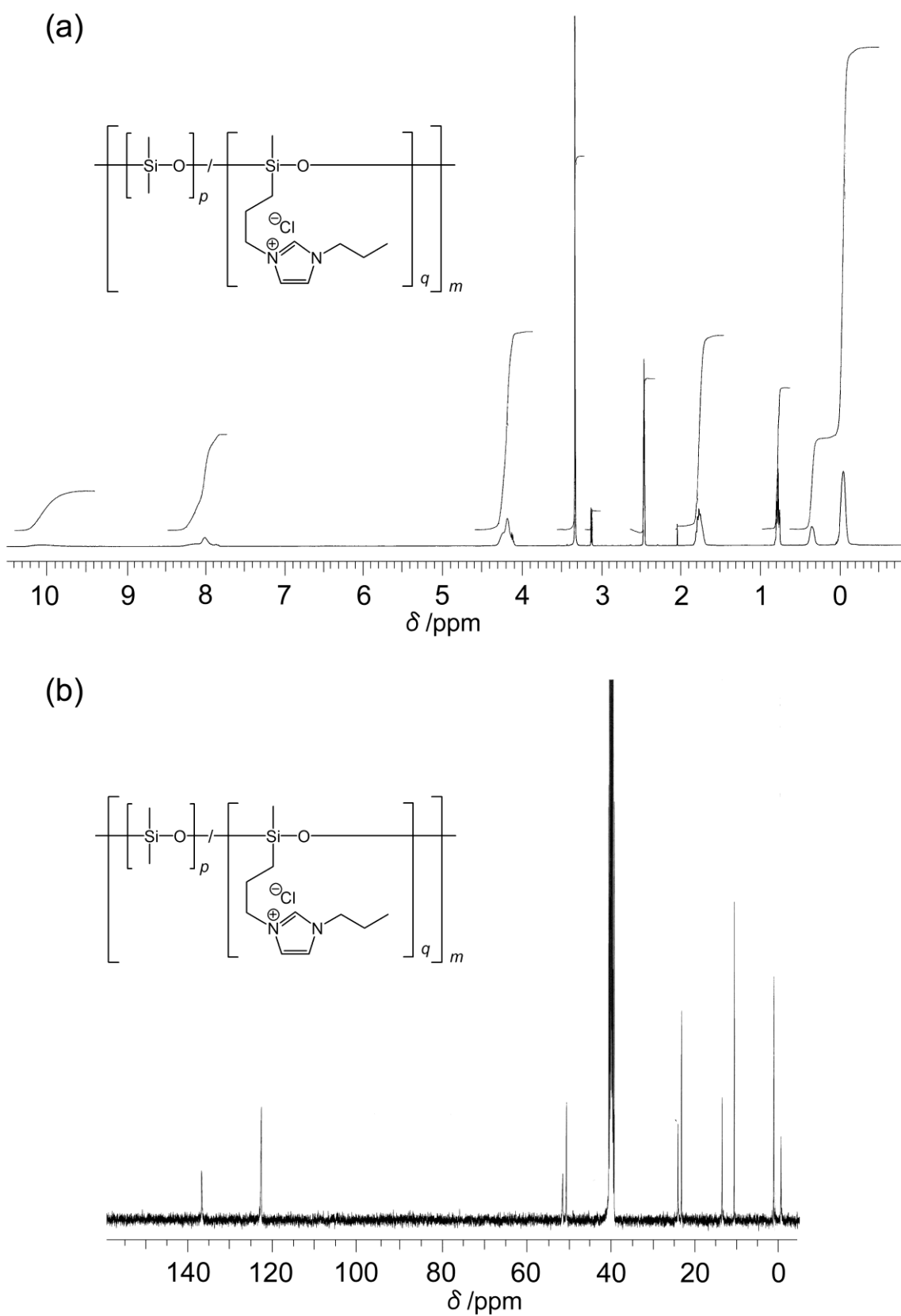


Figure S1-16. (a) ^1H NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) of **[PIIm2]Cl** at ambient temperature.



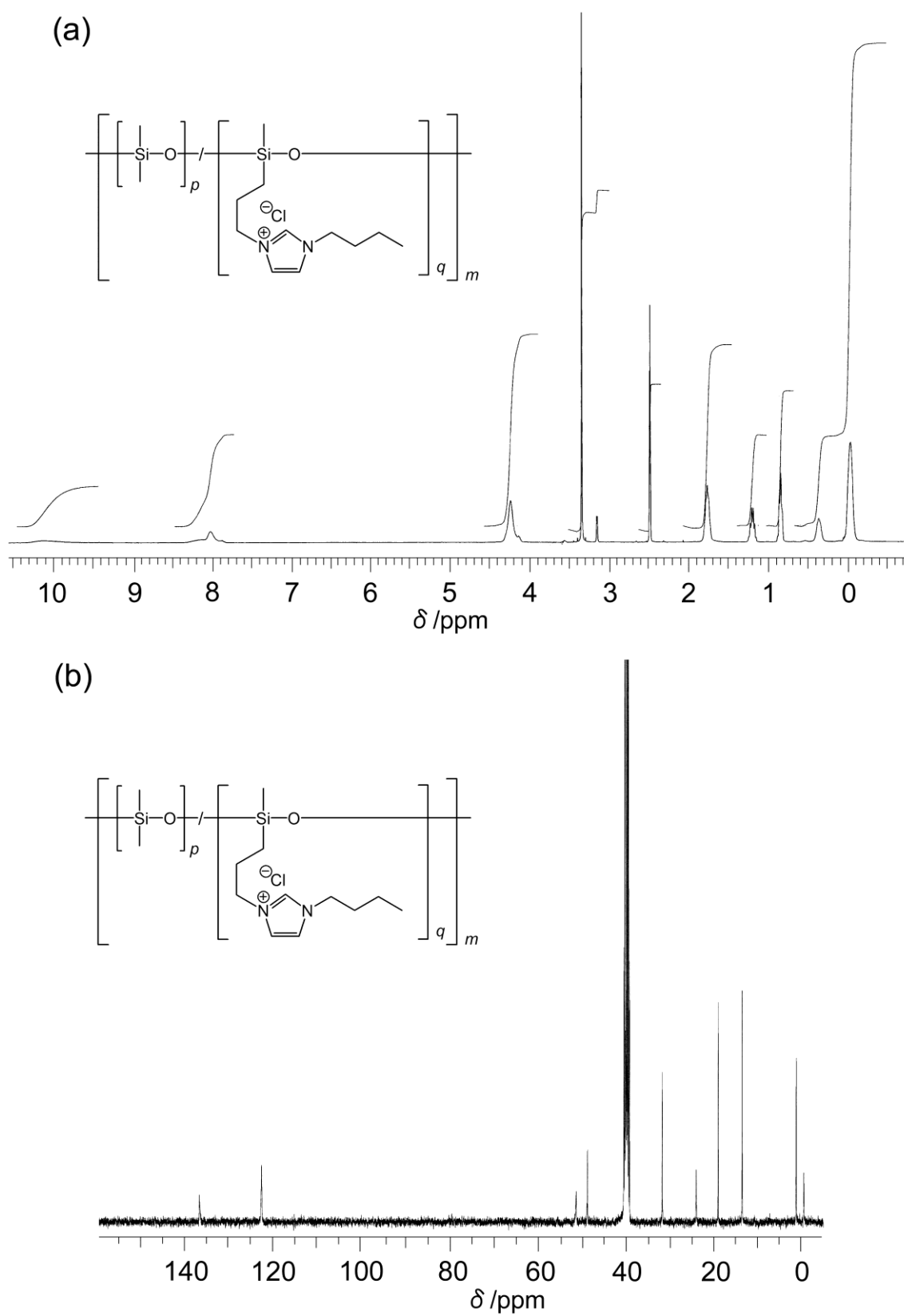


Figure S1-18. (a) ^1H NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) of **[PIm4]Cl** at ambient temperature.

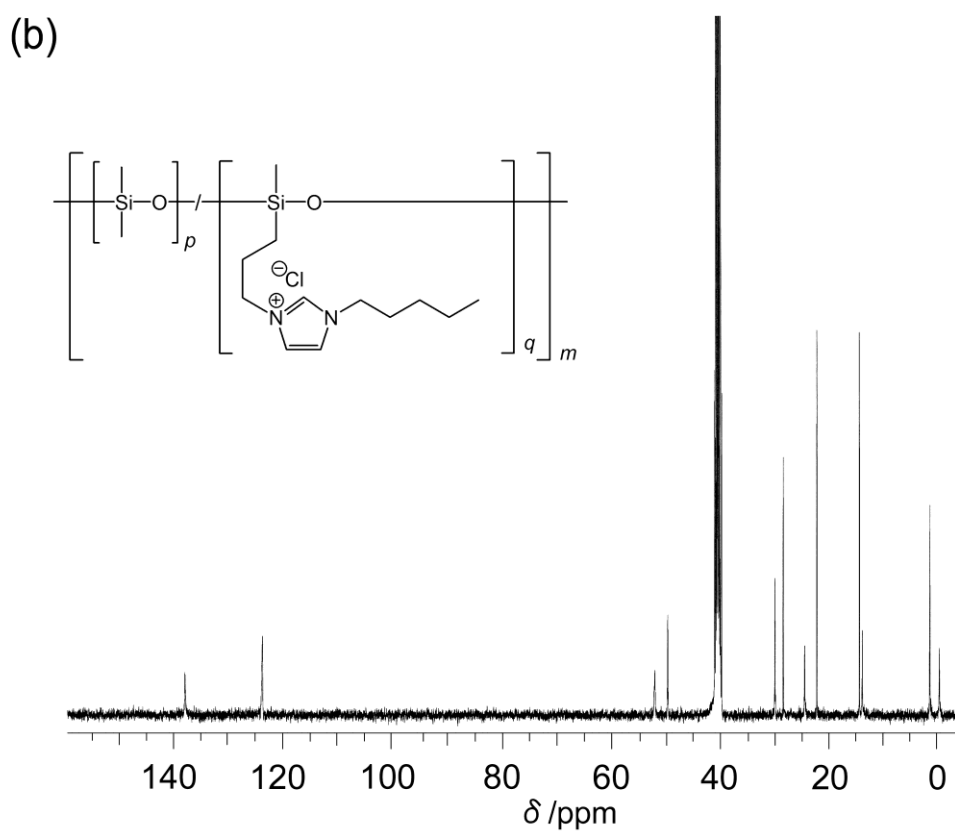
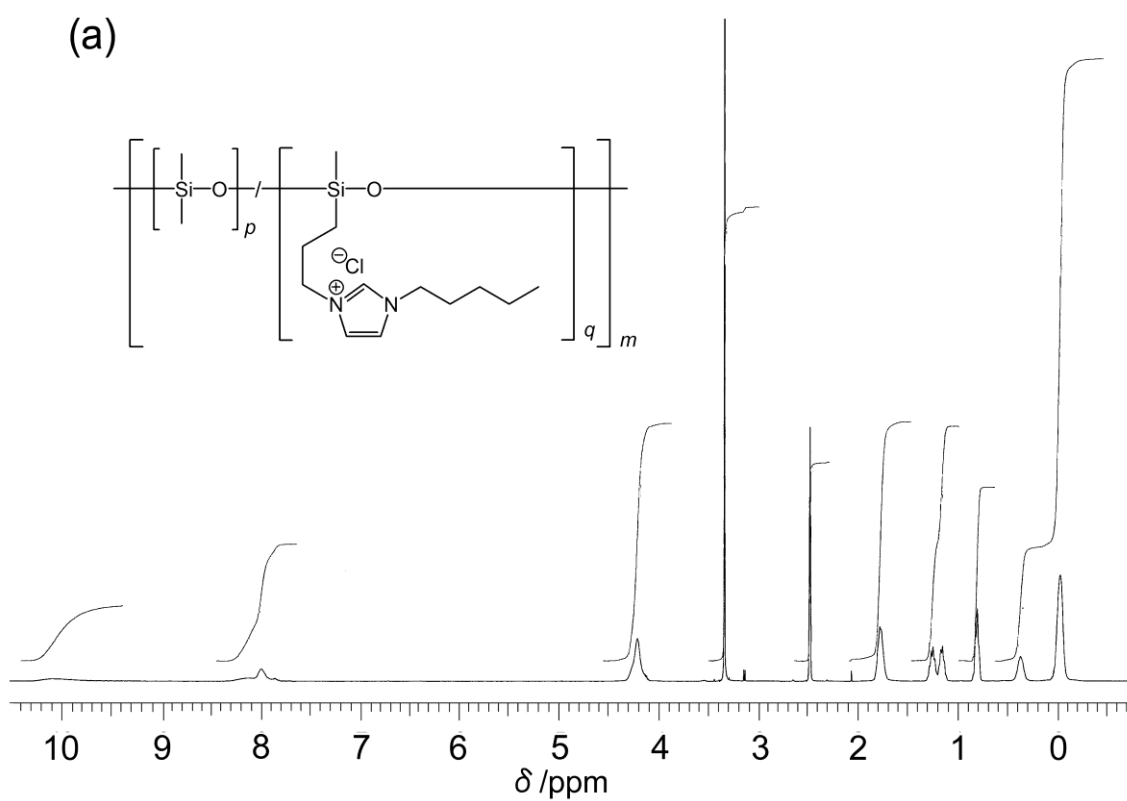
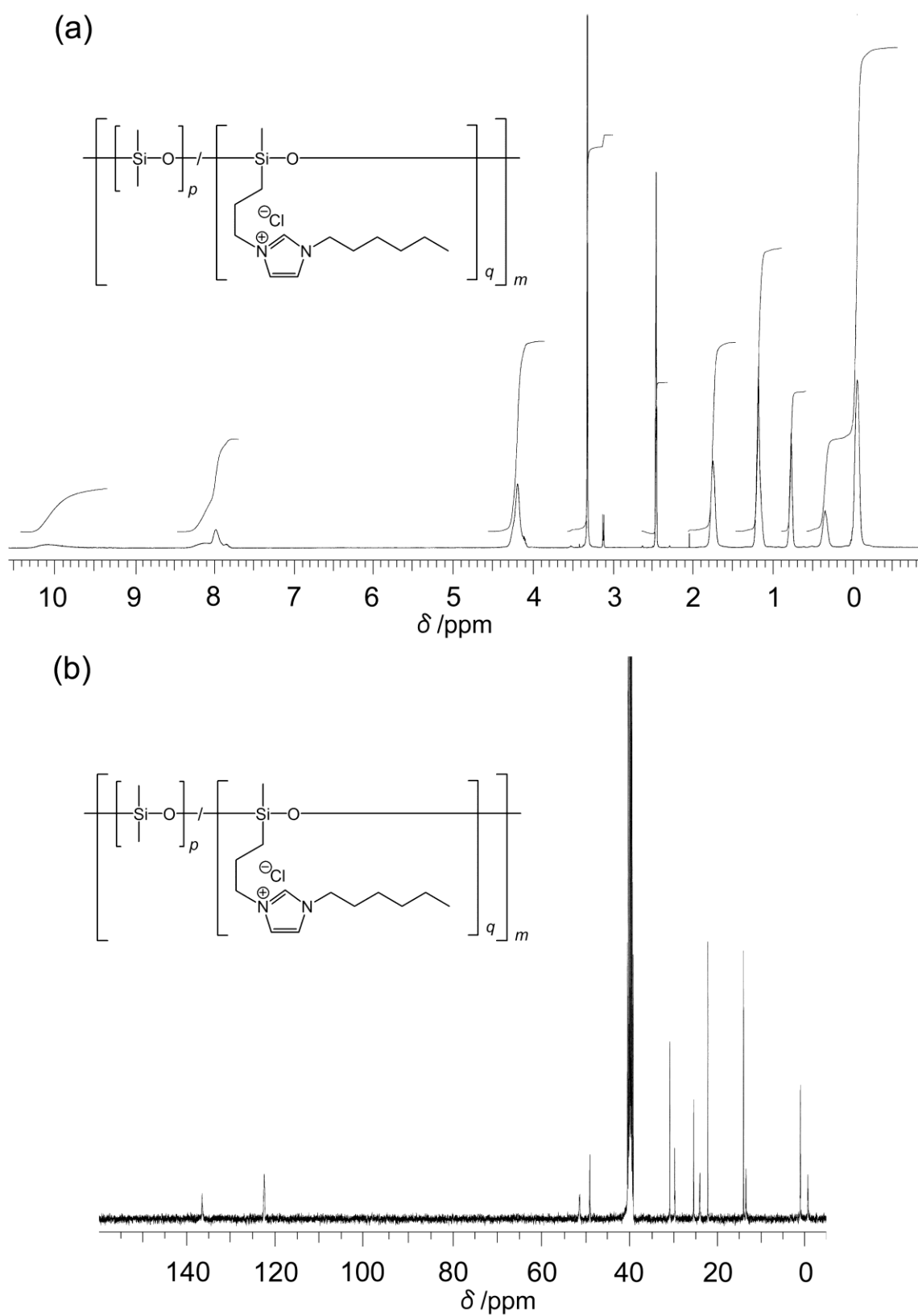


Figure S1-19. (a) 1H NMR (solvent: DMSO- d_6 , 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: DMSO- d_6 , 100 MHz) of $[PIIm5]Cl$ at ambient temperature.



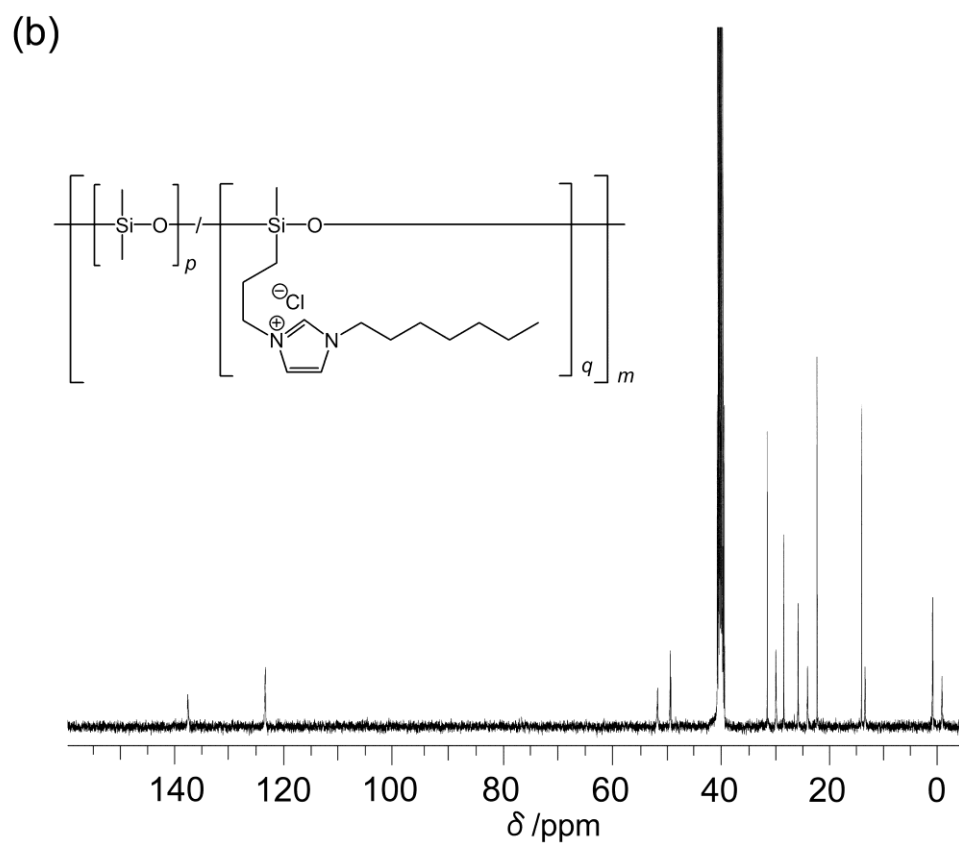
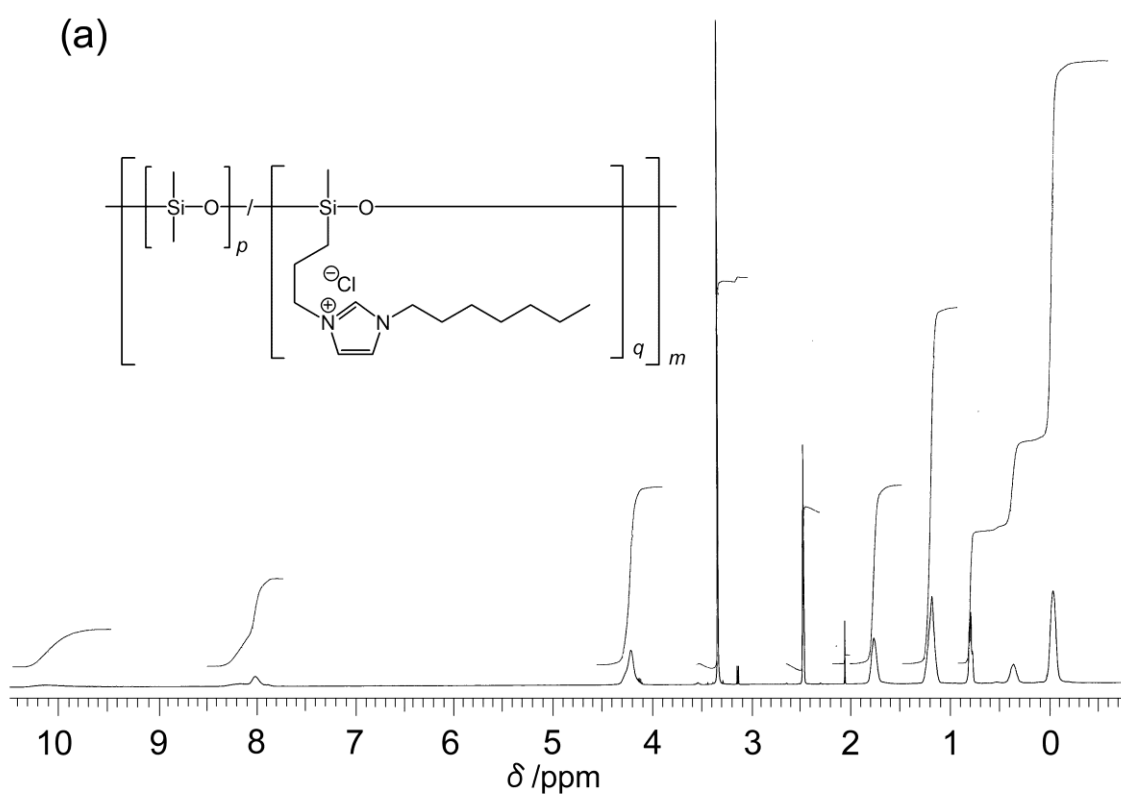
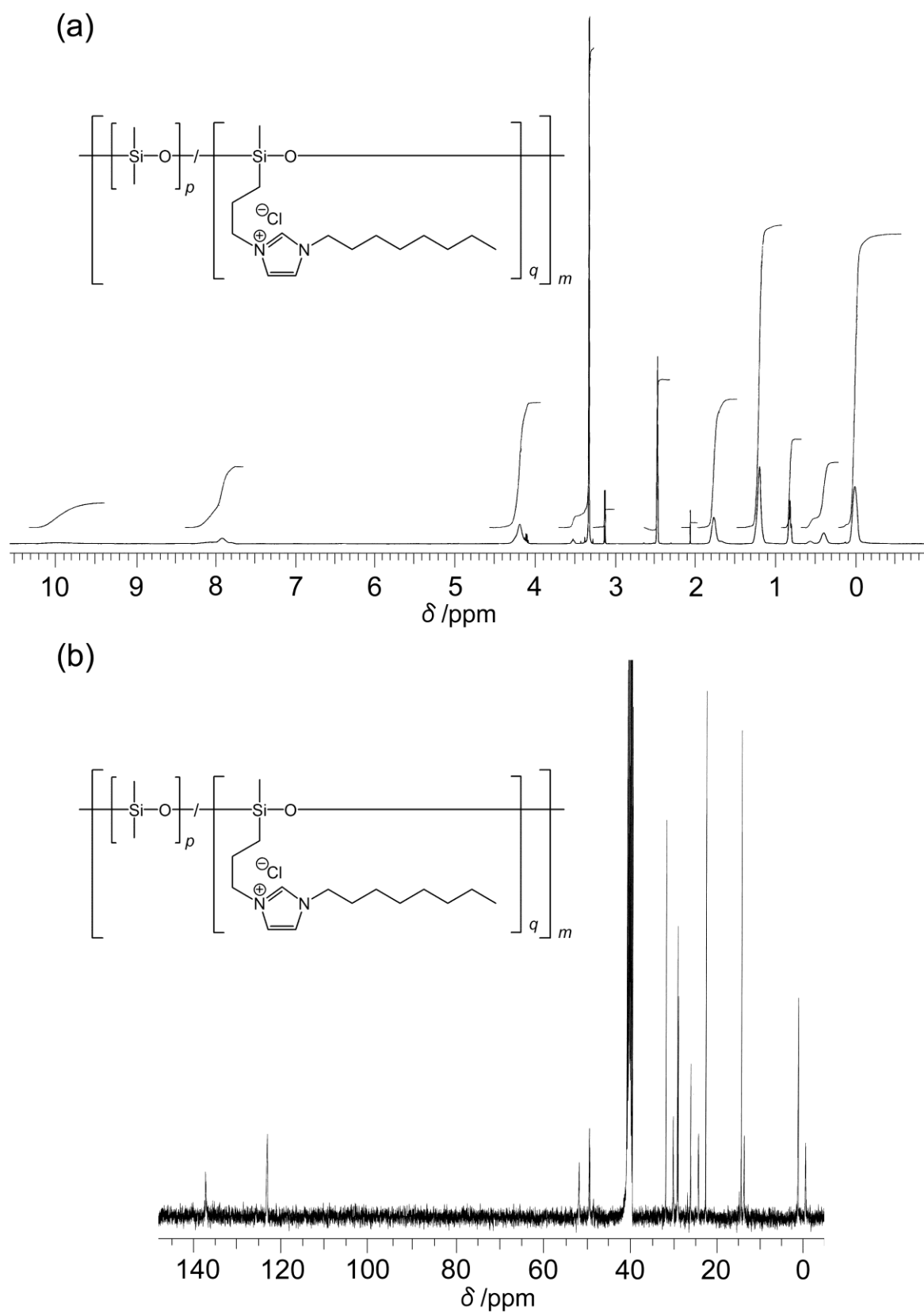


Figure S1-21. (a) 1H NMR (solvent: $DMSO-d_6$, 400 MHz) and (b) ^{13}C NMR (solvent: $DMSO-d_6$, 100 MHz) of $[PIm7]Cl$ at ambient temperature.



^{19}F NMR スペクトル

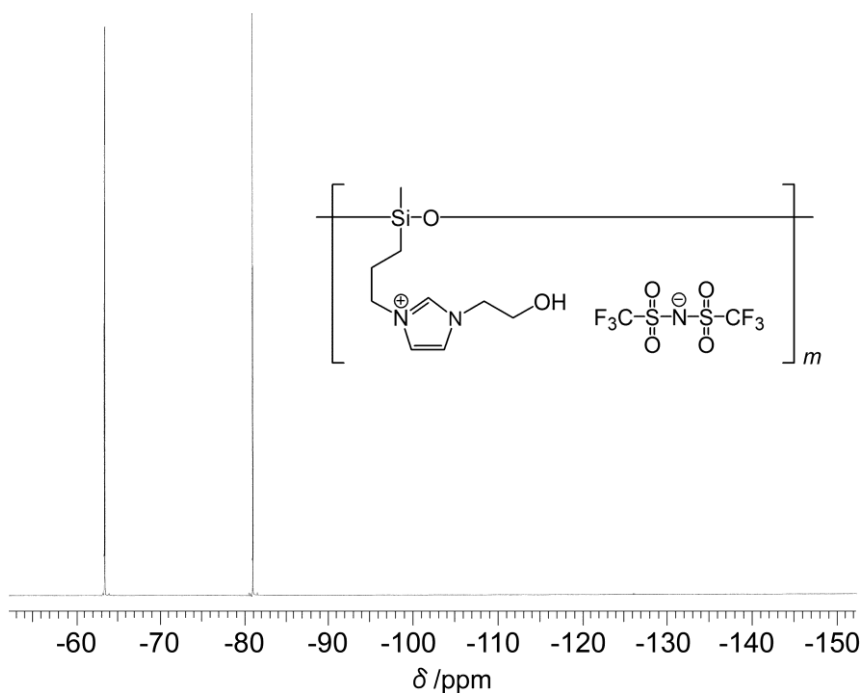


Figure S2-1. ^{19}F NMR (solvent: DMSO-*d*₆, 376 MHz) of [HPIIm2OH][Tf₂N] at ambient temperature.

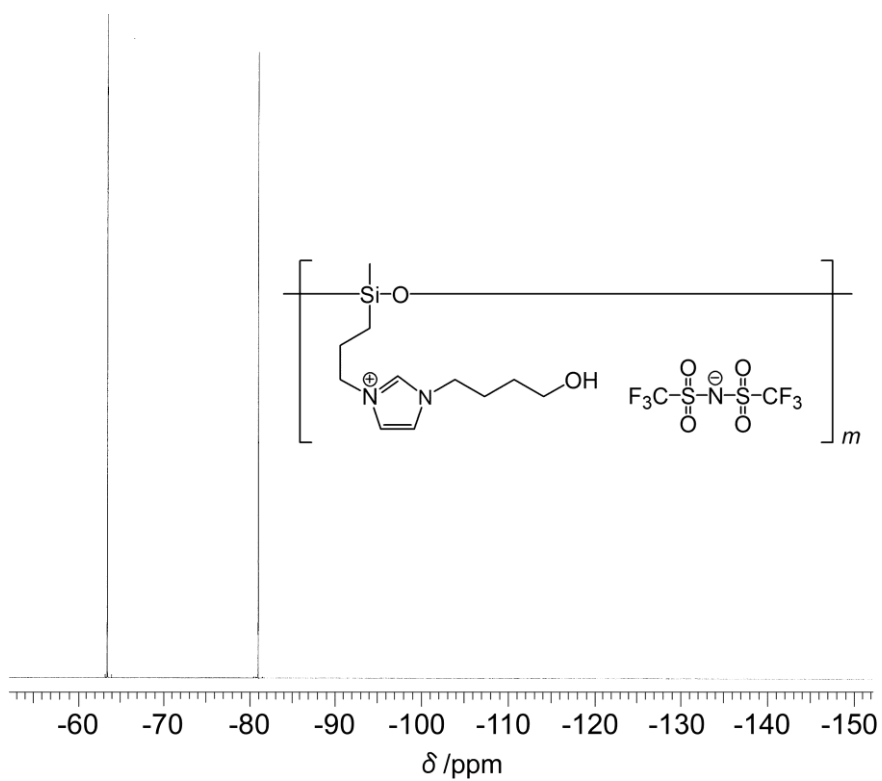


Figure S2-2. ^{19}F NMR (solvent: DMSO-*d*₆, 376 MHz) of [HPIIm4OH][Tf₂N] at ambient temperature.

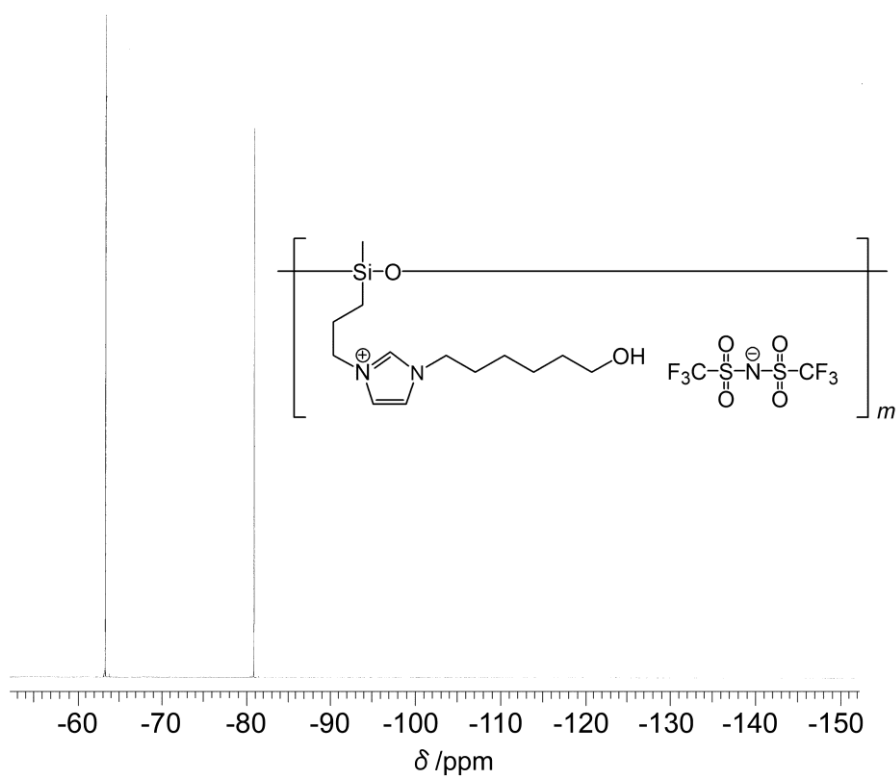


Figure S2-3. ^{19}F NMR (solvent: $\text{DMSO-}d_6$, 376 MHz) of **[HPIIm6OH][Tf₂N]** at ambient temperature.

DSC サーモグラム

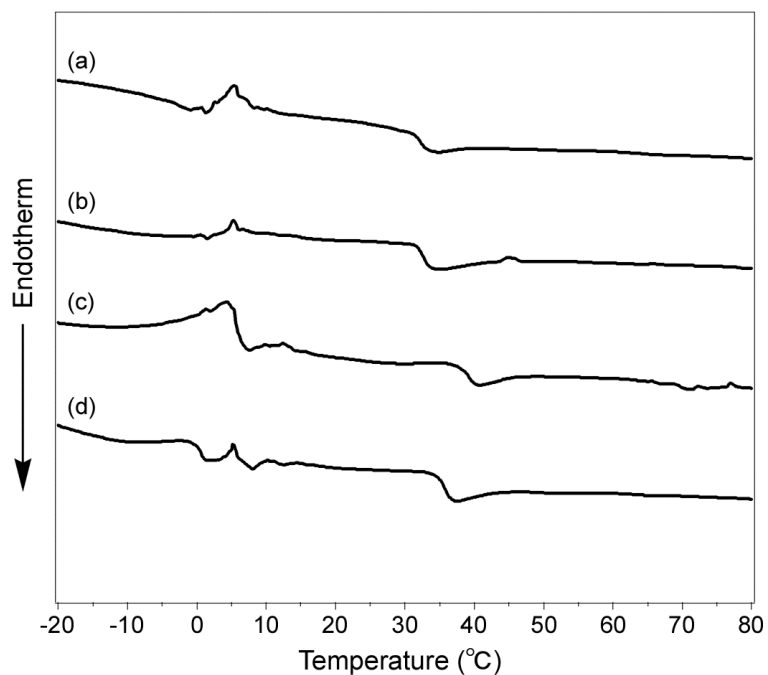


Figure S3-1. DSC thermograms of (a) **[HPIIm1]Cl**, (b) **[HPIIm2]Cl**, (c) **[HPIIm3]Cl** and (d) **[HPIIm4]Cl** (the third heating scan at a heating rate of 10 °C/min in N₂).

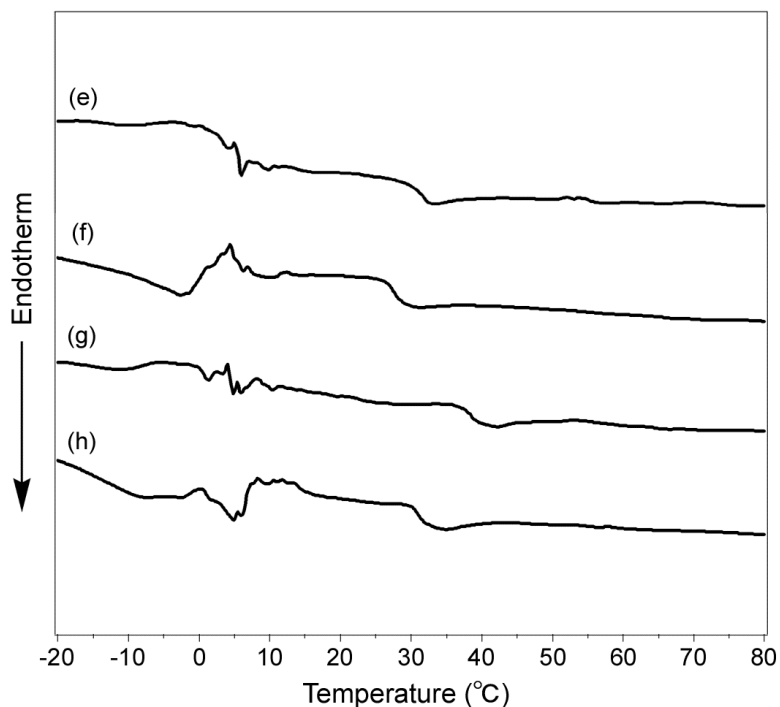


Figure S3-2. DSC thermograms of (e) **[HPIIm5]Cl**, (f) **[HPIIm6]Cl**, (g) **[HPIIm7]Cl** and (h) **[HPIIm8]Cl** (the third heating scan at a heating rate of 10 °C/min in N₂).

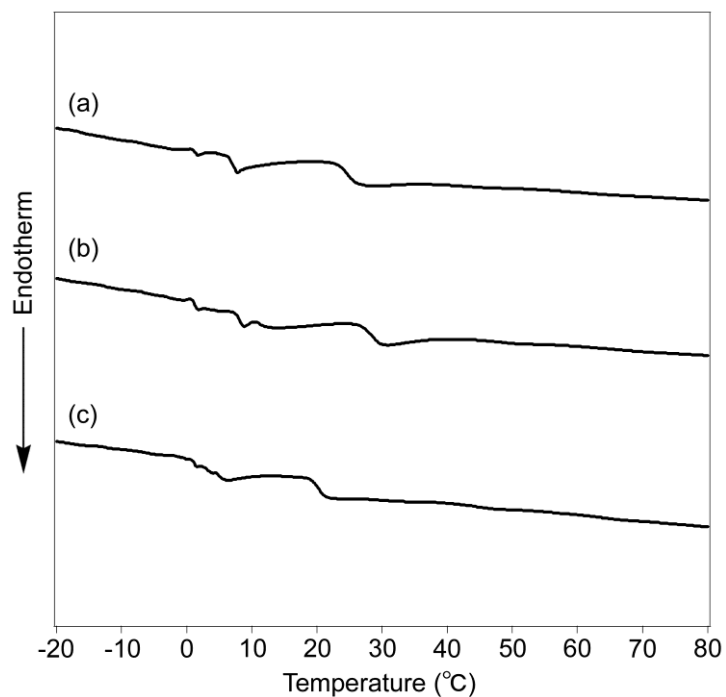


Figure S3-3. DSC thermograms of (a) **[HPIIm2OH]Cl**, (b) **[HPIIm4OH]Cl** and (c) **[HPIIm6OH]Cl** (the third heating scan at a heating rate of 10 °C/min in N₂).

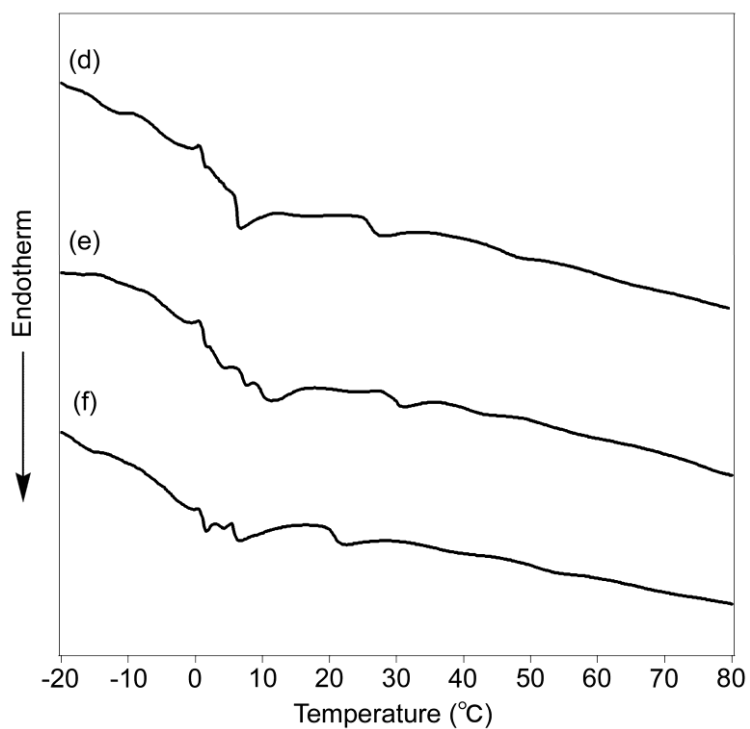


Figure S3-4. DSC thermograms of (d) **[HPIIm2OH][Tf₂N]**, (e) **[HPIIm4OH][Tf₂N]** and (f) **[HPIIm6OH][Tf₂N]** (the third heating scan at a heating rate of 10 °C/min in N₂).

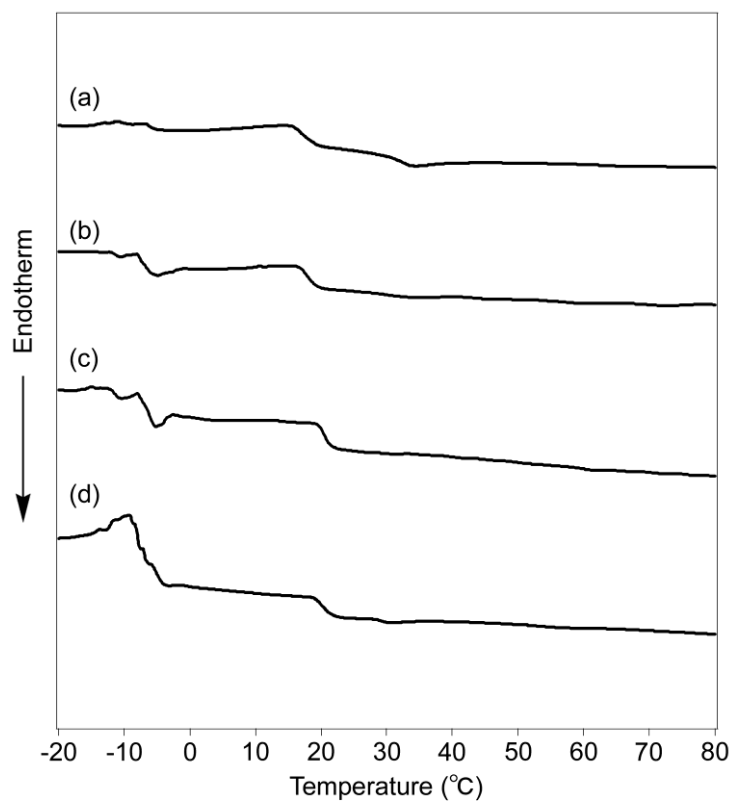


Figure S3-5. DSC thermograms of (a) **[PIm1]Cl**, (b) **[PIm2]Cl**, (c) **[PIm3]Cl** and (d) **[PIm4]Cl** (the third heating scan at a heating rate of 10 °C/min in N₂).

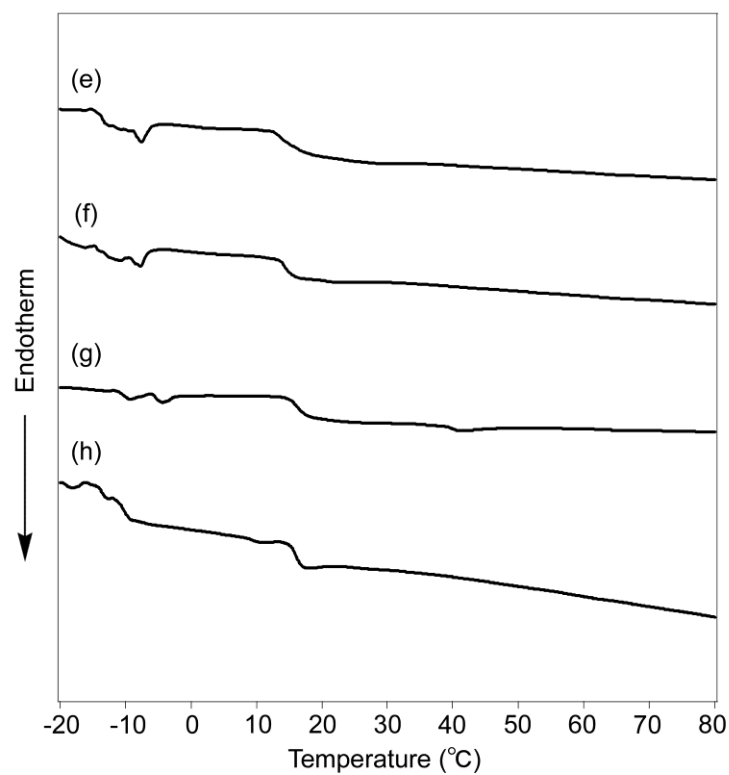


Figure S3-6. DSC thermograms of (e) **[PIm5]Cl**, (f) **[PIm6]Cl**, (g) **[PIm7]Cl** and (h) **[PIm8]Cl** (the third heating scan at a heating rate of 10 °C/min in N₂).

謝辞

本学位論文は、日本大学工学部生命応用化学科 有機材料化学研究室(根本研究室)にて実施したポリシロキサン系イオン液体に関する研究の成果をまとめたものです。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始懇切なるご指導、ご鞭撻を賜りました日本大学工学部生命応用化学科 根本修克 教授に、心より御礼申し上げます。研究成果の議論を通じて、多くの知識や示唆を賜りました。今後におきましても、ご指導、ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

本論文の作成や審査過程において、多くの有益なご助言とご指導を賜りました東海大学工学部応用化学科 長瀬裕 教授、ならびに日本大学工学部生命応用化学科 沼田靖 教授、同じく石原務 教授に、深く感謝申し上げます。

報告会での議論、学術論文や学位論文の作成において、多くのご助言とご指導をいただきました花村仁嗣 博士に、心より感謝申し上げます。

物性評価においてご助言をいただきました日本大学工学部生命応用化学科 児玉大輔 准教授に深謝申し上げます。また、物性評価について活発な議論にお付き合いいただきました環境化学工学研究室の卒業生の相澤誠矢 氏、遠藤康裕 氏に感謝申し上げます。

本研究では、イオン伝導性および粘性の評価を行っておりませんが、イオン伝導性および粘性の測定が可能な環境を探していただきました日立化成株式会社 春原聖司 氏に心より感謝申し上げます。また、博士後期課程修了後の進路につきまして、ご助言をいただきましたことを感謝しております。

本研究の実施にあたり、有機材料化学研究室の先輩や後輩の皆様に、ご協力をいただきましたことを、心から感謝いたします。

最後に、本論文をまとめるまでの長き間において、暖かく見守り、経済面および精神面などのさまざまな面で支えてくださった両親に、深い感謝の意を表して謝辞いたします。

2016年2月 市川 司

本論文を構成する査読論文

1. Tsukasa Ichikawa, Tsuyoshi Wako and Nobukatsu Nemoto, “Synthesis of ionic liquid based on polysiloxane with quaternized imidazolium moiety”, Polymer Bulletin, accepted for publication, DOI: 10.1007/s00289-015-1552-8 (第2章)
2. Tsukasa Ichikawa, Tsuyoshi Wako and Nobukatsu Nemoto, “Synthesis of polysiloxane-based quaternized imidazolium salts with a hydroxy group at the end of alkyl groups”, Reactive and Functional Polymers, Vol.99, Feb 2016, pp.1-8 (第3章)
3. 市川 司, 根本 修克, “四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体の合成”, 高分子論文集, Vol.73, No.1, Jan 2016, pp.116-123 (第4章)