

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05517

研究課題名（和文）有機ハイドライド中の水素貯蔵量の迅速可視化を目指した 共役らせん高分子の開発

研究課題名（英文）Visualization of hydrogen storage amount in organic hydride by pi-conjugated helical polymers

研究代表者

馬渡 康輝（MAWATARI, Yasuteru）

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40422000

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：有用な液体の水素貯蔵媒体の候補である有機ハイドライドと呼ばれる混合液体中のトルエンとメチルシクロヘキサンの比率を視覚的に検出する新しい方法を実証した。着色材となるであるらせん状のポリ（アリールアセチレン）は、比率を知りたい有機ハイドライドに溶解した2つの試薬、すなわち一置換芳香族アセチレンモノマーとRh-ジエン錯体を助触媒のトリエチルアミンとともに混合して合成したものである。視認性向上のために、合成したポリ（アリールアセチレン）はトルエン、メチルシクロヘキサンともに不溶であること、またモノマーユニットの芳香環を広げることが有効であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：MCHとTOL間の微小な分子間相互作用の差を増幅して検出する手法を検討することは、分子間相互作用の具体的な活用例となるらせんの伸縮の程度を決める要素が何であるかを明らかにすることに繋がる。

社会的意義：任意の有機ハイドライドのMCH-TOL混合比がわかれば、そこに含まれる水素貯蔵量に換算できるため、有機ハイドライド中の水素残量が色彩の変化で容易にわかることを意味する。これにより、有機ハイドライドを介した水素貯蔵及び運搬を活用する水素社会の実現に貢献する。

研究成果の概要（英文）：We Demonstrated a new visual detection method for the ratio of toluene and methylcyclohexane in the mixed liquid, called organic hydride, a candidate for useful hydrogen storage media in liquid. The colorant, helical poly(arylacetylene), is produced by mixing two reagents dissolved in the organic hydrides, that are wanted to know the ratio, mono-substituted aromatic acetylene monomers and Rh-diene complex with triethylamine. To improve visibility performance, the poly(arylacetylene) synthesized showed to be insoluble in both toluene and methylcyclohexane, together with that expanding the aromatic ring of the monomer unit was effective.

研究分野：高分子化学

キーワード：有機ハイドライド メチルシクロヘキサン ポリアセチレン らせん 可視化

1. 研究開始当初の背景

有機ハイドライドは、MCH (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>)と TOL (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (図1参照) が混合した液体で、既存のガソリンインフラを活用して水素を貯蔵運搬できることから、水素社会の実現に向け有望視されている物質である。メチルシクロヘキサン(MCH)とトルエン(TOL)は、水素貯蔵媒体の1つである有機ハイドライドの構成物質である。両者 (MT) の混合比は、ガスクロマトグラフィー装置で測定できる。これは両者の分子サイズや極性の酷似性に起因する。これら MCH と TOL の二分子は、分子量、分子サイズ、極性のいずれも互いに非常によく似た酷似分子である。この両者について指示薬を用いて簡便にかつ視覚的に見分ける事ができれば、従来の分析に用いていたガスクロマトグラフィーが不要になる。さらに、任意の有機ハイドライドの MT 混合比がわかれば、そこに含まれる水素貯蔵量に換算できるため、水素エネルギー残量がその場で容易にわかる。

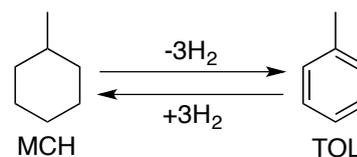


図1 MT変換による水素の吸放出

2. 研究の目的

申請者らは以前、 $\pi$ 共役らせん高分子の置換ポリアセチレン (SPA) は、溶媒分子と接触するとらせんピッチが変化するとともに色彩が変化することを見出した。本研究では、酷似分子からなる MT 混合比を勘弁かつ迅速に視認できる指示薬の開発を最終目標とし、その主材候補である色彩可変 SPA と MT 分子間との分子間相互作用に関する新たな知見を得る。その結果を MT 混合比の視認性を高めるために SPA の分子設計に反映する。

3. 研究の方法

MCH と TOL の最も大きな違いは、芳香族分子か非芳香族分子かである。この差を最も引き出すには SPA モノマーの側鎖に付与する芳香族部位が最も大きな役割を果たす。したがって、芳香族部位の大きさおよび縮合の度合いが異なる種々のモノマーを合成し、それらを重合反応に付して得られる SPA の色彩との関係を明らかにする。つづいて、上記1を支援する項目であり、色彩応答性能を高めるために必要な官能基の種類探索、および芳香族部位上の導入位置を最適化する。これにより、MT 分子と SPA との相互作用力を調整するとともに、色彩変化発現のもととなるらせん構造の安定化をはかる。さらに、最もよく色彩を変化させる処理条件を詳細に検討し、そのときに生じるらせん高分子鎖の構造変化を各種分光測定と量子化学計算を組み合わせた構造解析手法で明らかにする。

4. 研究成果

水素の貯蔵媒体である液体有機ハイドライドのうち、現在最も有望なものはメチルシクロヘキサン(MCH)とトルエン(TOL)からなる (図1)。水素貯蔵量と等価にみなすことができる両物質の混合比は、現状、ガスクロマトグラフィー装置 (GC) を用いてのみ測定可能である。一方、一置換芳香族アセチレンモノマーのロジウム錯体触媒による重合反応を貧溶媒中で行うと、生成するポリマーの色彩は重合溶媒に依存して変わる。本研究では、MCH と TOL の混合比を変えた液体有機ハイドライドを重合溶媒に用い、生成するポリマーの色の違いによってその混合比を可視化できるか検討した。この色彩変化は、極性が大きく異なる溶媒中での重合反応で見いだされてきた。しかし、MCH と TOL は極性が酷似しているため、まず、両者を識別する置換基 R を探索した。さらに、これらの色彩変化の原因を考察した (図2)。

最も単純な芳香環を有するフェニルアセチレン (PA, R=Ph) の重合は、MCH 中では黄色ポリマーを与えたが、TOL 中では重合反応が均一系で進行した。*p*-メチルフェニルアセチレン (pMePA, R=Ph-*p*-CH<sub>3</sub>) の場合は、MCH 中では茶色ポリマーを与えたが、TOL 中では PA と同様に重合反応が均一系で進行した。以上より、PA 型モノマーを用いた場合は直接の色彩比較が困難であった。側鎖芳香環の  $\pi$ - $\pi$  相互作用の増大によるポリマーの溶解性の低下を期待し、芳香

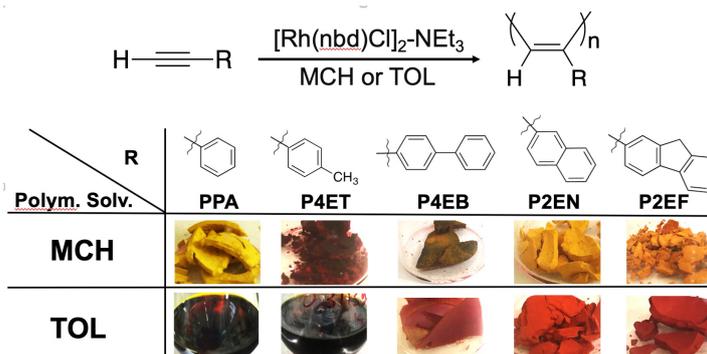


図2 液体有機ハイドライド中で行った一置換芳香族アセチレンのロジウム錯体触媒による重合

環を2つ有するモノマーの重合を試みた。その結果、これらのモノマーは、MCHおよびTOLに対して不溶なポリマーを与えた。4-エチニルビフェニル(4EB, R=Ph-p-Ph)は複数の色が混在するポリマーを与えたのに対し、2-エチルナフタレン(2EN, R=2-Nap)と2-エチルフルオレン(2EF, R=2-Flu)は両溶媒を識別して明確に色彩が異なるポリマーを与えた。以上の結果から、本系の検討にはP2ENとP2EFがふさわしいことがわかった。

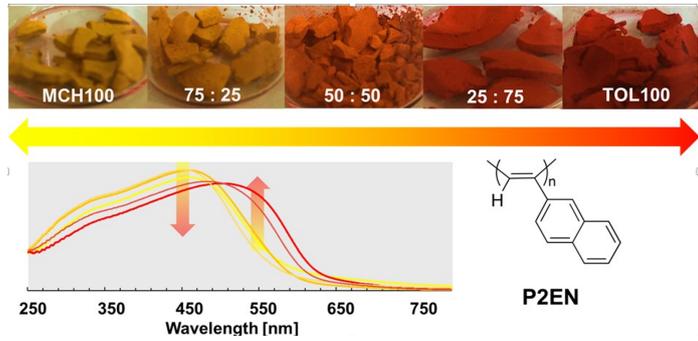


図3 混合比を変えたMCH-TOL中で合成したP2ENの色彩変化と拡散反射スペクトル

MCH-TOL混合比に応じた段階的な色彩変化について、P2ENとP2EFを用いて検討した。その結果、溶媒比に対応してポリマーの色彩が黄色—赤色間で段階的に変化した。色彩変化を詳細に検討するために、吸収スペクトルを測定した(Fig. 3)。その結果、この色彩変化は、450 nmと550 nmの吸収帯の強度比が変化することに起因することがわかった。この2成分の詳細を明らかにするために粉末X線回折を行った。その結果、ポリマー鎖が形成するらせん構造に差があることがあきらかになった。すなわち、550 nm吸収帯の強度が増加するとともに、縮んだらせんの割合が増加し、450 nm吸収帯の強度が増加するとともに伸びたらせんの割合が増加した。以上より、吸収スペクトルの短波長成分は伸びたらせん、長波長成分は縮んだらせんに対応し、ピッチが異なる2種のらせんの割合が段階的に変わることで、色彩変化が引き起こされることがわかった。この結果より、モノマー分子を選択して本重合系を用いると、有機ハイドライド中の水素貯蔵量を簡便に可視化できることが示された。

ナフタレン環上の官能基の置換位置がらせんピッチに与える影響を検討した。置換基は立体障害が比較的小さいメトキシ基とし、置換位置は6、7、8位とした。重合溶媒にトルエンを用いると、得られたポリマーの色彩が異なった(図4)。XRDおよび分子力場(MM)計算等の解析より、唯一色が赤色となったP6MeO2ENの場合に、らせんピッチが最も縮むことが明らかになった。

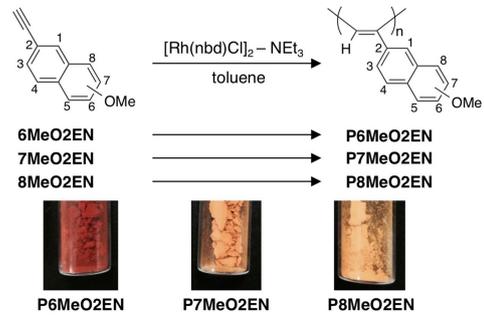


図4 メトキシ基置換P2ENの色彩の位置依存性

種々のアルキルエステル基を付与したポリマーの溶液中での挙動を調べた結果、SPAのらせんが溶液中で伸縮していることが示唆され、その伸縮速度はアルキル基の構造の微小な違いに応じて変化することがわかった。このSPAらせんの可逆的な伸縮は、指示薬の繰り返し利用へ拡張できる可能性がある。温度可変NMRの詳細な検討では、らせん構造の伸びた状態と収縮した状態に対応するスペクトルの差を超高磁場NMRで明確に帰属することができた。この結果は、これまでに不可逆であった色彩可変の可逆化(繰り返し使用可能)につながる。

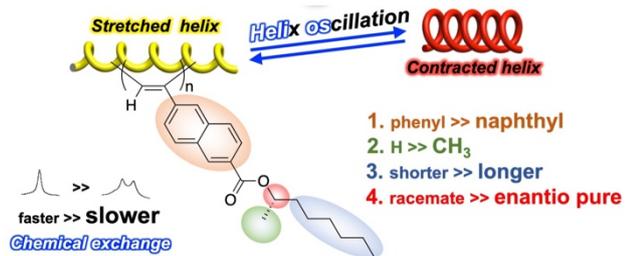


図5 P2EN側鎖の分子設計によるらせん伸縮速度の制御

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mawatari Yasuteru, Oouchi Muneki, Yoshida Yoshiaki, Hiraoki Toshifumi, Tabata Masayoshi	4. 巻 54
2. 論文標題 Rate Control of Helix Oscillation of Poly(arylacetylene)s Achieved by Design of Side-Group Structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7400 ~ 7408
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.1c00790	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 竹谷康平、高瀬舞、馬渡康輝
2. 発表標題 液体有機ハイドライド中の水素貯蔵量を可視化する 共役系高分子の分子構造の検討
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹谷康平・高瀬舞・馬渡康輝
2. 発表標題 液体有機ハイドライド中の水素貯蔵量を可視化する一置換ポリアセチレンの開発
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yasuteru Mawatari
2. 発表標題 Color control of helical poly(arylacetylene)s in solid state
3. 学会等名 2019 International Symposium on Polymer Materials and Chemical Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 馬渡康輝、田畑昌祥
2. 発表標題 芳香族置換ポリアセチレンのらせん構造制御による色変化とその応用
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuteru Mawatari
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Helical Poly(arylacetylene)s toward Color-Tunable Material
3. 学会等名 International Symposium on Materione Research 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuteru Mawatari
2. 発表標題 Synthesis and characterization of helical substituted polyacetylenes toward color-tunable material
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2019 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋亮・馬渡康輝・高瀬舞・神田康晴・山中真也・田畑昌祥
2. 発表標題 一置換芳香族アセチレンの重合反応による液体有機ハイドライド中の水素貯蔵量の可視化
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 馬渡康輝・田畑昌祥
2. 発表標題 らせん状置換ポリアセチレンの溶液中における温度応答性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 執筆者:59名、技術情報協会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 676
3. 書名 NMRによる有機材料分析とその試料前処理、データ解釈	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------