

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810067

研究課題名(和文)二次元的運動性を有する zig-zag ポリマーの開発と機能開拓

研究課題名(英文)Development of zig-zag polymers with two-dimensional motility

研究代表者

石割 文崇 (Ishiwari, Fumitaka)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：00635807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：合成が困難なラダーポリマーの基礎研究や機能開拓は今なお高分子科学における未開拓の領域として残されている。本研究では(1)ラダーポリマーのアニオン交換膜としての応用と、(2)フレキシブルにコンフォメーション変化を起こす新規ラダーポリマーの開発を行った。(1)では、剛直なラダーポリマーをアニオン交換膜の基盤物質として用いることにより、膜にマイクロ多孔性が付与され良好なアニオン伝導度を実現できることを見出した。(2)では、Troeger's base骨格を有するラダーポリマーに対する高分子反応により柔軟性という新しい構造特性を持つラダーポリマーを簡便に合成する手法を見出した。

研究成果の概要(英文)：The research filed of ladder polymers, in which the repeating units are connected by more than two bonds, still remain unexplored due to their synthetic difficulty. In this study, (1) application of ladder polymers to the anion-exchange membranes, and (2) development of new class of ladder polymers featuring conformational flexibility, were carried out. In the research #1, we showed that a free-standing membrane that consists of a spirobiindane-based rigid ladder polymer carrying trimethylammonium hydroxide groups exhibited a good OH⁻ conductivity of 65 mS/cm at 80 °C under 100% relative humidity, which demonstrates its potential for use in solid-state alkaline fuel cells. In the research #2, we developed an efficient and convenient synthetic protocol to give conformationally flexible ladder polymers with diazacyclooctane skeleton in the main chain, which relies on a post-polymerization ring-opening reaction of a Troeger's base-containing ladder polymer.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 高分子物性 超分子化学 ラダーポリマー アニオン交換膜 高分子反応

1. 研究開始当初の背景

主鎖に沿って二本以上の化学結合を有するラダーポリマー (図 1 a) は、多重の化学結合に由来する優れた熱安定性・力学特性に加え、制限されたコンフォメーション挙動に基づく特異な物性が期待できる。しかし現実には、合成が極めて困難であるため報告例も著しく限られている。例えば、多官能性モノマーの重合においては分岐反応や架橋反応が併発してしまい (図 1 b)、線状ポリマーを鋳型とする鋳型重合 (図 1 c) においても構造欠陥の無い明確なラダーポリマーを得ることは困難である。それゆえ、ラダーポリマーの基礎研究や機能開拓は今なお高分子科学における未開拓の領域として残されている。

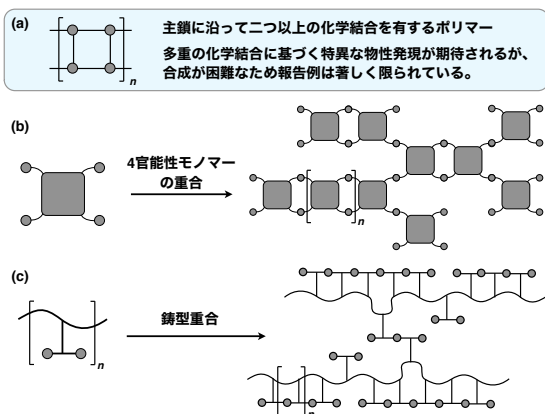


図 1. (a) ラダーポリマーの構造と、(b) 4 官能性モノマーの重合及び (c) 鋳型重合によるラダーポリマーの合成。

現在、最も成功を収めているラダーポリマーの合成法は Mckeown らの報告している、カテコール類とオルトジフルオロベンゼン類の二重芳香族求核置換反応によるジオキサン環形成反応を利用した重合方法 (図 2 a) と、芳香族アミン類とホルムアルデヒド間の Tröger's base 形成反応を用いた重合方法 (図 2 b) の二種類である。

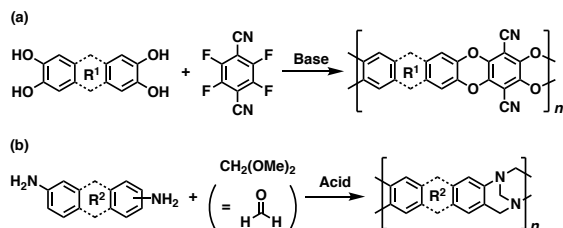


図 2. Mckeown らの (a) ジオキサン環形成重合によるラダーポリマーの合成と、(b) Tröger's base 形成重合によるラダーポリマーの合成。

これらの方法ではベンゼン環のオルト位という近接した位置で二つの結合形成を行うため、剛直な構造が形成される。剛直なモノマーを用いてこの重合を行うと、得られるポリマーは柔軟なコンフォメーション変化を起こすことができなくなり、固体状態で効率

的にパッキングできなくなるため、高いマイクロ多孔性を有する材料となる。このような多孔質のラダーポリマーは PIM (Polymer of Intrinsic Microporosity) と呼ばれている。

このようにラダーポリマーは、単結合からなる通常のポリマーにはない物性や機能を発現しうるが、通常のポリマーの科学に比べると、合成例の少ないラダーポリマーの科学は未開拓領域が多く、研究の余地が残されている分野と言える。

2. 研究の目的

上記研究背景を踏まえ、本研究では、ラダーポリマーの新規機能開拓や、新しい構造特性を有するラダーポリマーを合成し、その物性を探求することを目的とする。

(1) ラダーポリマーを基本骨格とする新規アニオン交換膜の開発

PIM はマイクロ多孔性を持つ自立膜を形成できることを特徴としているラダーポリマーである。現在、PIM 膜の用途のほとんどがガス分離膜であるが、このようなマイクロ多孔性薄膜はイオン伝導膜としても有用であると考えられる。現在、全個体アルカリ燃料電池に必要な、高性能のアニオン交換膜の開発が盛んに行なわれている。Nafion を利用したプロトン交換膜型燃料電池は触媒に白金、燃料に水素しか用いることができないが、全個体アルカリ燃料電池では、鉄やニッケルといった様々な非貴金属系の触媒や、メタノールなどの液体燃料が使用可能であるという様々な利点を有している。そこで、本研究ではアニオン交換基を持つ PIM を合成し、そのアニオン伝導特性について調査する (図 3)。

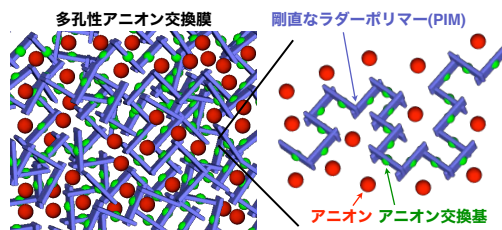


図 3. 本研究 (1) : PIM を基盤物質としたアニオン交換膜の開発。

(2) フレキシブルにコンフォメーション変化を起こすラダーポリマーの開発

前述のように、既報の PIM 合成においては剛直な、コンフォメーション変化を起こすことができないラダーポリマーが得られる (図 4 a)。これとは逆に、柔軟なコンフォメーション変化を起こすラダーポリマーが得られればどのような性質を示すだろうか。そのポリマーの運動は二次元的になるはずである (図 4 b)。この場合、PIM はもちろん、運動の三次元自由度をもつ通常のポリマー (図 4 c) と大きく異なる性質を示す可能性が高い。本研究では、そのような柔軟性を持つラダー

ポリマーの合成検討を行う。

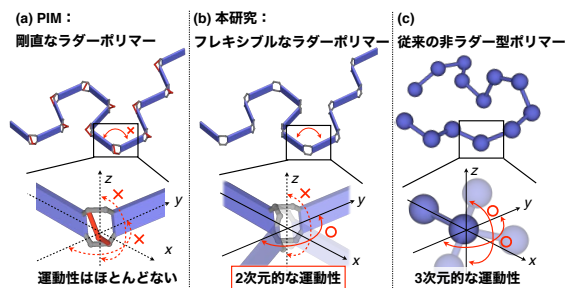


図4 本研究(2): (a) PIM、(b) 本研究の対象となる柔軟性ラダーポリマー (c) 従来の非ラダー型のポリマーの運動性。

3. 研究の方法

(1)の研究に関しては、最も代表的な PIM である PIM-1 及び、最高の比表面積を有する PIM-EA-TB に対し、4 級アンモニウム塩構造をアニオン交換基として導入した誘導体を合成し、それらのアニオン伝導度などを調べた。

(2)に関しては、フレキシブルな大環状ビスカテコールモノマーを新たに合成し、それを用いて Mckeown らのジオキサン環形成重合を行うことで目的の柔軟性ラダーポリマーを得ようと試みた。また、(1)の研究過程で、Tröger's base 構造を有する PIM のアミナル炭素を加水分解し、環反転可能な柔軟な 1,5-ジアザシクロオクタン骨格へと簡便かつ定量的に変換可能な反応を偶然見出した。この反応を用いて柔軟性ラダーポリマーを合成し、そのポリマーの物性や修飾反応を検討した。

4. 研究成果

(1) ラダーポリマーを基本骨格とする新規アニオン交換膜の開発

PIM-1 へのアニオン交換基の導入の方法は、1) PIM-1 に存在するシアノ基を官能基変換して行く経路、2) PIM-1 に対する高分子反応(フリーデルクラフツ反応など)で、PIM-1 のベンゼン環を修飾する経路、3) ベンジルメチル基を有する PIM-1-Me を原料物質としベンジル位の官能基変換を行う経路の、複数考えられる(図5)。この中で戦略2の PIM-1 へのフリーデルクラフツ反応は全く進行しなかったものの、戦略1、3を用いて4級アンモニウム基を有する PIM-1 類(PIM-1-NMe₃、PIM-1-Me-NMe₃)を合成できた。

得られた PIM-1-NMe₃、PIM-1-Me-NMe₃ 類の塩化物イオン伝導度を測定したところ、相対湿度 100%、80 °C でそれぞれ 49 mS/cm、44 mS/cm という良好な値を示した。次にこれらの対アニオンを水酸化物イオンへと変換しイオン伝導度を測定すると、PIM-1-NMe₃ の伝導度は 3 mS/cm 程度まで大幅に低下してしまった。これは PIM-1-NMe₃ が強塩基条件では科学的に不安定であることを示唆して

いる。アンモニウム基が導入されたベンゼン環が高度に酸化されていることに由来すると考えられる。一方、PIM-1-Me-NMe₃ は相対湿度 100%、80 °C で 65 mS/cm という高い水酸化物イオン伝導度を示した(図6a)。PIM-1-Me-NMe₃ の 77 K での N₂ 吸着量を測定したところ、マイクロ多孔性物質に特有の I 型の N₂ 吸着等温線を示し(図6b)、比表面積は 381 m²/g と見積もられた。PIM-1-Me-NMe₃ の高いイオン伝導度はこのマイクロ孔に由来するものと考えられる。この一連の研究成果は学術論文として発表した(*J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 17655)。

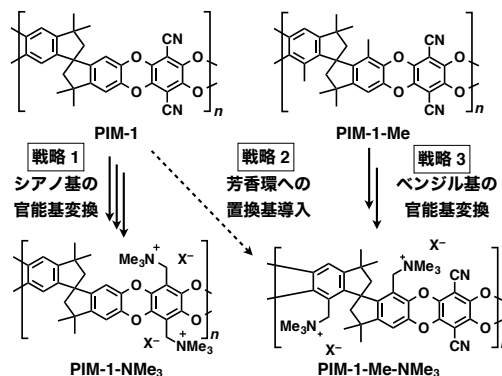


図5.アニオン交換基を有する PIM-1 類の合成戦略

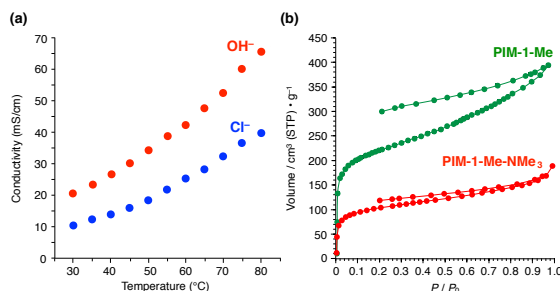


図6. (a) PIM-1-Me-NMe₃ のアニオン伝導度及び (b) N₂ 吸着等温線 (77 K) .

次に既報の PIM 類の中で最高の比表面積を持つ PIM-EA-TB をベースとしたアニオン交換膜の合成を行った。PIM-EA-TB は 3 級アミン構造を持つ Tröger's base 骨格を主鎖中に有するため、メチル化剤を作用させるだけで簡便にイオン交換基を導入可能であると考えた(図7)。実際、PIM-EA-TB の自立膜に対し、ジエチルエーテル中でジメチル硫酸を作用させるだけで、ほぼ定量的に N-メチル化されたポリマー(PIM-EA-TB-Me)の自立膜が得られた。得られた PIM-EA-TB-Me 膜の塩化物イオン伝導度は相対湿度 100%、80 °C で 63 mS/cm という高い値であった(図8a)。N₂ 吸着等温線からも、PIM-EA-TB-Me の高い多孔性と比表面積(656 m²/g)が確かめられた(図8b)。次に、NaOH 水溶液により対アニオンを OH⁻へと変換し、水酸化物イオン伝導度測定したが、イオン伝導度の大幅な低下が観測された。また、NaOH 水溶液で処理

後の PIM-EA-TB-Me は非極性溶媒であるクロロホルムなどに可溶になった。NaOH 水溶液で処理後の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定したところ (図 9 中: poly-3)、PIM-EA-TB-Me とは大きく異なるスペクトルが観測された。この $^1\text{H NMR}$ スペクトルを、別途合成した低分子モデル化合物 (図 9 中: model-3) の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを参考に詳細に解析したところ、Tröger's base 骨格のアミナル構造が加水分解され、1,5-ジアザシクロオクタン骨格へと

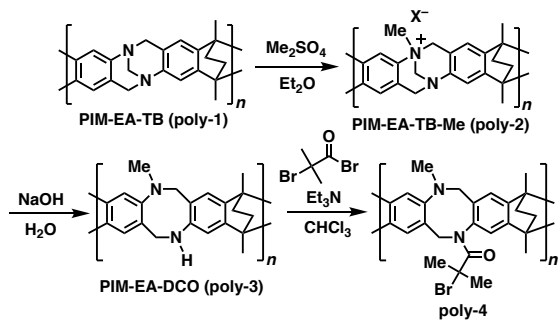


図 7. PIM-EA-TB をベースとしたアニオン交換ポリマーの合成と、ジアザシクロオクタン骨格を持つラダーポリマー類の合成

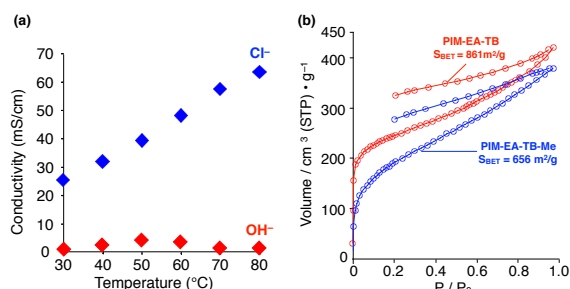


図 8. (a) PIM-EA-TB-Me のアニオン伝導度及び (b) N_2 吸着等温線 (77 K) .

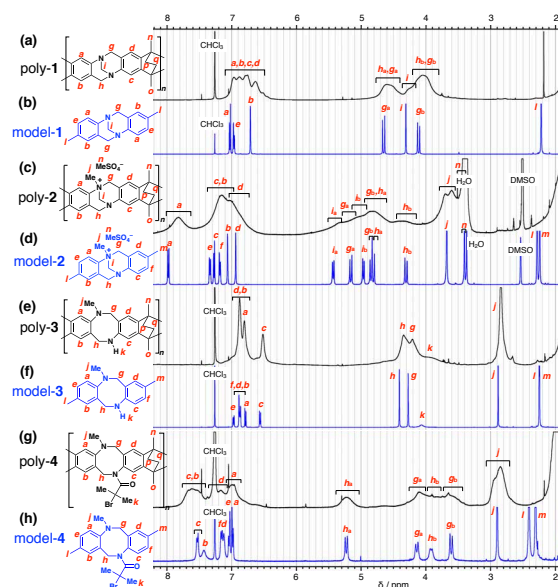


図 9. PIM-EA-TB 類の誘導化反応における一連のポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトル及び、対応する低分子モデル化合物の $^1\text{H NMR}$ スペクトル.

定量的に変換されたポリマー (PIM-EA-DCO) であることが明らかとなった (図 7)。ジアザシクロオクタン骨格は椅子型、船形などの多彩なコンフォメーションを取り、環反転も可能な中員環であり、PIM-EA-DCO は PIM-EA-TB と全く異なり、柔軟なコンフォメーション挙動を示すラダーポリマーであることがわかった。この PIM-EA-DCO は、続く (2) の研究課題で利用可能である。

(2) フレキシブルにコンフォメーション変化を起こすラダーポリマーの開発

大環状のビスカテコールモノマーとテトラフルオロテレフタロニトリルとのジオキサン形成重縮合により二次元的な運動性を有する新規なラダーポリマーが合成できると考えた。例えば、テトラヒドロキシジベンゾクラウンエーテルなどがモノマーの候補である。実際にテトラヒドロキシジベンゾ 24 クラウン 8 エーテルの保護体を合成しこの重合反応を行ったところ、溶媒不溶の難溶性のポリマーが得られてしまい、検討を断念した。

(1) の検討で得られた 1,5-ジアザシクロオクタン骨格を主鎖中に含むラダーポリマーはこれまでにほとんど例がない、柔軟性を有するラダーポリマーである (図 10)。分子動力学 (MD) 計算で PIM-EA-TB (poly-1) と、PIM-EA-DCO (poly-3) のモデル 4 量体を計算すると、poly-3 は poly-1 よりも末端間距離が広く分布し、多彩なコンフォメーションを取ることが予想される (図 11)。

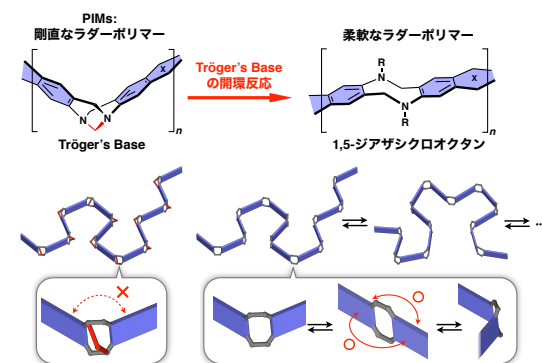


図 10. PIM の Tröger's base 骨格の開環反応による柔軟なラダーポリマーの合成.

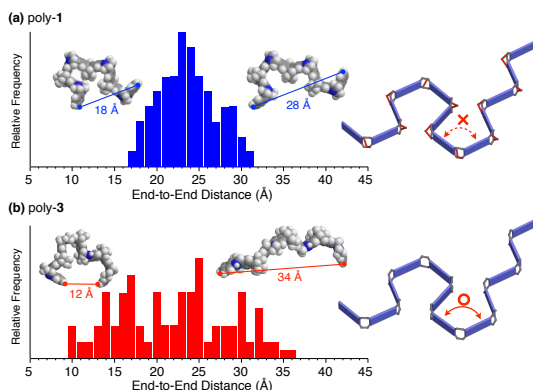


図 11. MD 計算による (a) poly-1 と (b) poly-3 のモデルオリゴマーの末端間距離の分布.

図 9 e,f に示すように、この PIM-EA-DCO (poly-3)、及びモデル化合物 (model-3) のジアザシクロオクタン骨格中の同一炭素に結合するプロトン *h, g* が等価に観測されている。これは、ジアザシクロオクタン環が自由な環反転を起こしていることを示している。¹H NMR スペクトルを低温で測定すると、著しいブロード化と分裂が観測された (図 1 2)。これは低温においては環反転などのコンフォメーション変化の速度が遅くなることに由来する。

また、Poly-3 の N₂ 吸着等温線は非多孔性物質特有の III 型であり (図 1 3)、柔軟性が向上したことで固体状態で密なパッキングを取れるようになったことを示唆している。

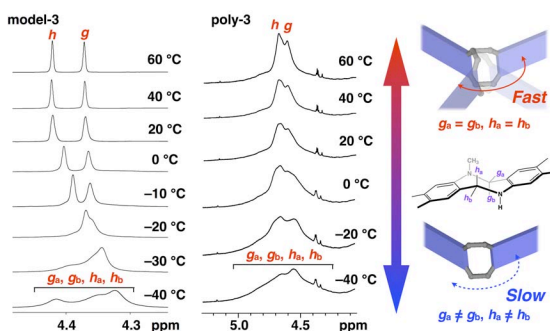


図 1 2. Poly-3 及びモデル化合物 (model-3) の温度可変 ¹H NMR スペクトル。

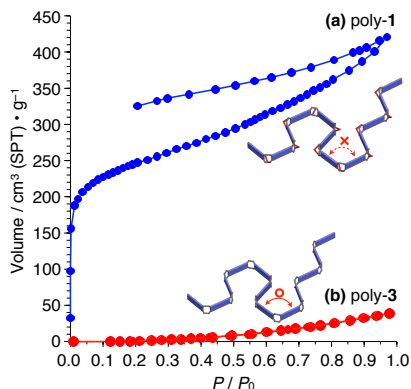


図 1 3. (a) Poly-1 及び (b) poly-3 の N₂ 吸着等温線 (77 K)。

開環後の poly-3 に存在する 2 級アミン部位はアシル化剤を用いて容易に修飾できる (図 7)。例えば poly-3 に 2-ブロモイソブチリルブロミドを作用させることにより、ATRP の開始基を側鎖に有するラダーポリマーが得られる。このようなポリマーは、ラダーポリマーを主鎖に持つ新しいボトルブラシポリマーの構築に有用と考えられる。

また、SEC-MALS による分子量評価を行ったところ、反応前 (poly-1)、開環後 (poly-3)、修飾後 (poly-4) で分子量に大きな変化はなく、ポリマー主鎖の切断などは起こっておらず全ての反応が円滑に進行していることも明らかとした (図 1 4) 得られた成果をまと

めた論文は現在投稿中である。

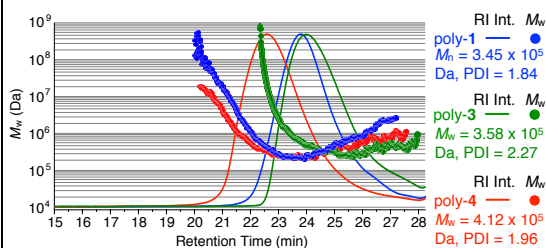


図 1 4. Poly-1、poly-3、poly-5 の SEC-MALS 測定による分子量評価

まとめ

本研究では、ラダーポリマーの新規機能開拓や、新しい構造特性を有するラダーポリマーの創成を目的とし、(1) アニオン交換膜として機能するラダーポリマーの開発と、(2) Tröger's base 骨格の開環反応を鍵とした新規柔軟性ラダーポリマーの開発を行った。これらの研究は未開拓領域が大きいラダーポリマーの科学に貢献するものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. An anion-conductive microporous membrane composed of a rigid ladder polymer with a spirobiindane backbone (査読あり)
F. Ishiwari, T. Sato, H. Yamazaki, J. N. Kondo, S. Miyanishi, T. Yamaguchi, T. Fukushima
J. Mater. Chem. A **2016**, *4*, 17655–17659 (DOI: 10.1039/C6TA07576B).

[学会発表] (計 6 件)

1. 「ミクロ多孔性高分子(PIM)を基盤とした新規アニオン交換膜の開発」
 井上智晴・石割文崇・宮西将史・福島孝典・山口猛央
 化学工学会第 79 年会 (2014. 9. 17-19) 九州大学

2. 「PIM を基本骨格としたアニオン交換膜の開発」(優秀ポスター賞受賞)
 佐藤嵩浩・石割文崇・宮西将史・野村淳子・山口猛央・福島孝典
 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 (2014. 10. 14-16) タワーホール船堀

3. 「アニオン交換基を導入した PIM を用いた高伝導性アニオン交換膜の開発」
 佐藤嵩浩・石割文崇・宮西将史・野村淳子・山口猛央・福島孝典
 第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム (2014. 10. 27 - 28) 東京工業大学 大岡山キャンパス

4. 「アニオン伝導性 PIM：高伝導性アニオン交換膜の新たなデザイン」

佐藤嵩浩・石割文崇・宮西将史・山崎弘史・野村淳子・山口猛央・福島孝典

第 64 回高分子学会年次大会（2015. 5. 27-29）
札幌コンベンションセンター

5. 「マイクロ多孔性ポリマーへの高分子膜反応による新規ラダーポリマー類の合成と機能」

石割文崇・佐藤嵩浩・宮西将史・山崎弘史・野村淳子・山口猛央・福島孝典

第 65 回高分子学会年次大会（2016. 5. 25-27）
神戸国際会議場神戸国際展示場

6. 「多孔性高分子を基盤とした高伝導性アニオン交換膜」

石割文崇・佐藤嵩浩・宮西将史・山崎弘史・野村淳子・山口猛央・福島孝典

第 65 回高分子学会年次大会（2016. 5. 25-27）
神戸国際会議場神戸国際展示場

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://fuku.res.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

石割 文崇 (ISHIWARI Fumitaka)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教
研究者番号：00635807

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

佐藤 嵩浩 (SATO Takahiro)

井上 智晴 (INOUE Tomoharu)