

CO₂ 親和性イミダゾリウム塩側鎖を積層したらせんポリフェニルアセチレン膜の温室効果ガス分離濃縮膜化

新潟大学 自然科学系(工学部)

寺口 昌宏

1. はじめに

イミダゾリウム塩誘導体は代表的なイオン液体であり、難揮発性、高い熱安定性、不燃性などのイオン液体の特徴的な性質を有している¹⁾。さらにイミダゾリウム塩型のイオン液体が、二酸化炭素を選択的かつ大量に吸収する性質を有することが明らかとなったことから、二酸化炭素の分離・回収を目的とした応用が期待されている²⁾。二酸化炭素を始め気体の分離・回収の手段としては膜分離法が省エネルギー・低コストの点から有用であるが、通常、イミダゾリウム塩などのイオン液体は常温で液体であり、膜としての利用は困難である。液膜や多孔質支持体への含侵による方法では、機械的強度の不足や漏出などの問題がある。

有機高分子側鎖へのイミダゾリウム塩の導入についての検討もなされているが、例えばビニル系ポリマー側鎖にイオン液体を導入することで二酸化炭素の吸収量が増加することも報告されている³⁾ものの、このようなイオン液体含有ポリマーは成膜性の低いものがほとんどであり、単独で自己支持膜を与え、さらに気体分離膜としての検討した例は知られていない。

二酸化炭素との特異的な相互作用を示すイミダゾリウム塩類は、気体分離膜材料としては魅力的であり、高分子膜は軽量性、柔軟性、成形性に優れ、分離膜材料としては有望で、イミダゾリウム塩部位を有する高重合体の合成技術の確立・気体分離特性の解明は学術上・実用上ともに重要である。

2. 設計方針

本研究では製膜性、柔軟性に優れたポリ（フェニルアセチレン）を基盤となるポリマーとして採用し、各種対イオンを含むイミダゾリウム塩部位を側鎖に持つ立体規則性ポリ（フェニルアセチレン）を合成し、それらより高分子単独自立膜を調製を試みる。

ポリ（フェニルアセチレン）誘導体は、適切な重合触媒を選択することによりらせん状のコンフォメーションをもつ立体規則性高分子であり⁴⁾、側鎖に導入したイミダゾリウム塩部位が主鎖に沿って、規則的にらせん状に積層した高分子が得られる。製膜性に優れたポリ（フェニルアセチレン）との組合せにより、イミダゾリウム塩を含みかつ自立膜をあたえる高分子を合成する。

高分子の繰返し単位あたりのイミダゾリウム塩の個数による二酸化炭素選択性への効果を調べる目的のため、イミダゾリウム塩を一つもつモノマーおよび二つもつモノマーを設計・合成し、それらモノマーの重合性、生成ポリマーの溶解性、製膜性、二酸化炭素選択透過性を調べることにした。各種のカウンターイオンによる溶解性、製膜性などを明らかとし、合成したイミダゾリウム塩側鎖を有するポリ（フェニルアセチレン）膜の二酸化炭素ガス選択透過性を明らかにする。

3. モノマー合成

イミダゾリウム塩を一つ有するフェニルアセチレンモノマー (1) の合成 (図 1)

フェニルアセチレンの 4 位にイミダゾリウム塩を有するモノマー (1) は、4-ベンジルブロミドとイミダゾールとの反応、それに続く菌頭カップリング反応および脱保護によるエチニル基の導入、最後に 1-ブロモブタンとの反応によるイミダゾリウム化により合成した。4 段階で全収率 23% で得られた。中間体の生成はシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、最終目的物である **1** は高極性化合物のためシリカゲルを用いず、粗生成物のアセトニトリル溶液をジエチルエーテルに注いで沈殿させることにより精製し、高純度のモノマー (1) を得た。

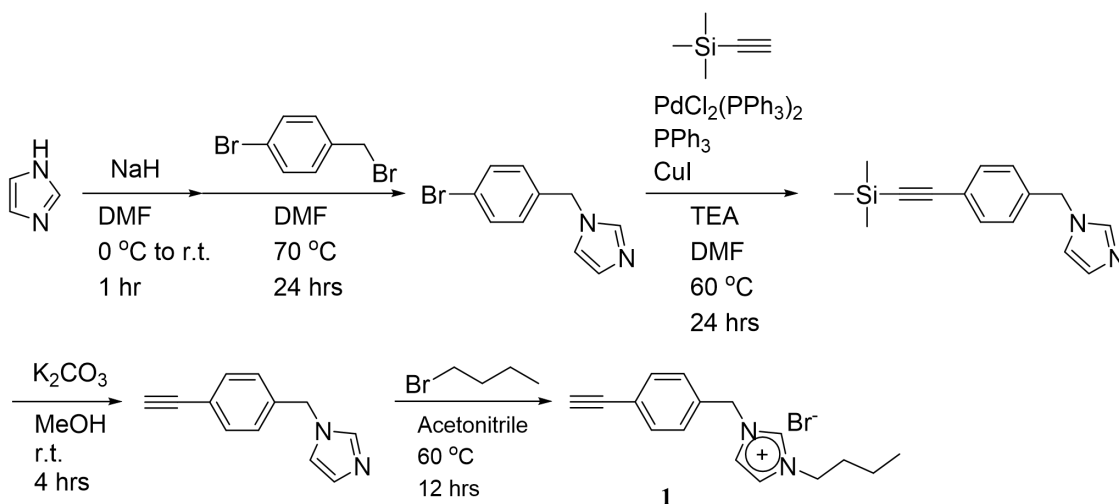


図 1. 4 位にイミダゾリウム塩を 1 つ有するフェニルアセチレンモノマー (1) の合成

イミダゾリウム塩を二つ有するフェニルアセチレンモノマー (2) の合成 (次頁、図 2)

イミダゾリウム塩を二つ有するフェニルアセチレンモノマー (2) は、2,6-ジブロモ-4-ニトロアニリンを出発物質として、脱アミノ化、ニトロ基の還元、アミノ基のよう素への変換反応を経て、3,5-ジブロモヨードベンゼンを合成し、続いて、ヨード部位への位置選択的な菌頭カップリング反応、モノマー **1** の合成中間体である 4-イミダゾリルメチルフェニルアセチレンとの菌頭カップリング反応、最後に 1-ブロモブタンとの反応によるイミダゾリウム化によりイミダゾリウム塩を二つ有するフェニルアセチレンモノマー (2) を全収率 2.81% で合成した。モノマー **2** の精製は、通常のシリカゲルカラムではモノマーが吸着されて溶離しないため、**2** の粗生成物の DMF 溶液をジエチルエーテル中に注ぎ沈殿を回収することで行い、この操作を数度繰り返すことで、純度の高い **2** を得た。

4. 重合と生成高分子のアニオン交換反応

1 の重合と生成ポリマーのアニオン交換反応および性質

1 の重合は、[Rh(nbd)Cl]₂ 触媒または [Rh(nbd)Cl]₂-トリエチルアミン (Et₃N) 触媒系により行った。その他の重合条件および重合結果を表 1 (次々頁) に示した。[Rh(nbd)Cl]₂ のみを用いた時、重合が進行しなかったが (表 1、Run 2)、トリエチルアミン共触媒を添加することで

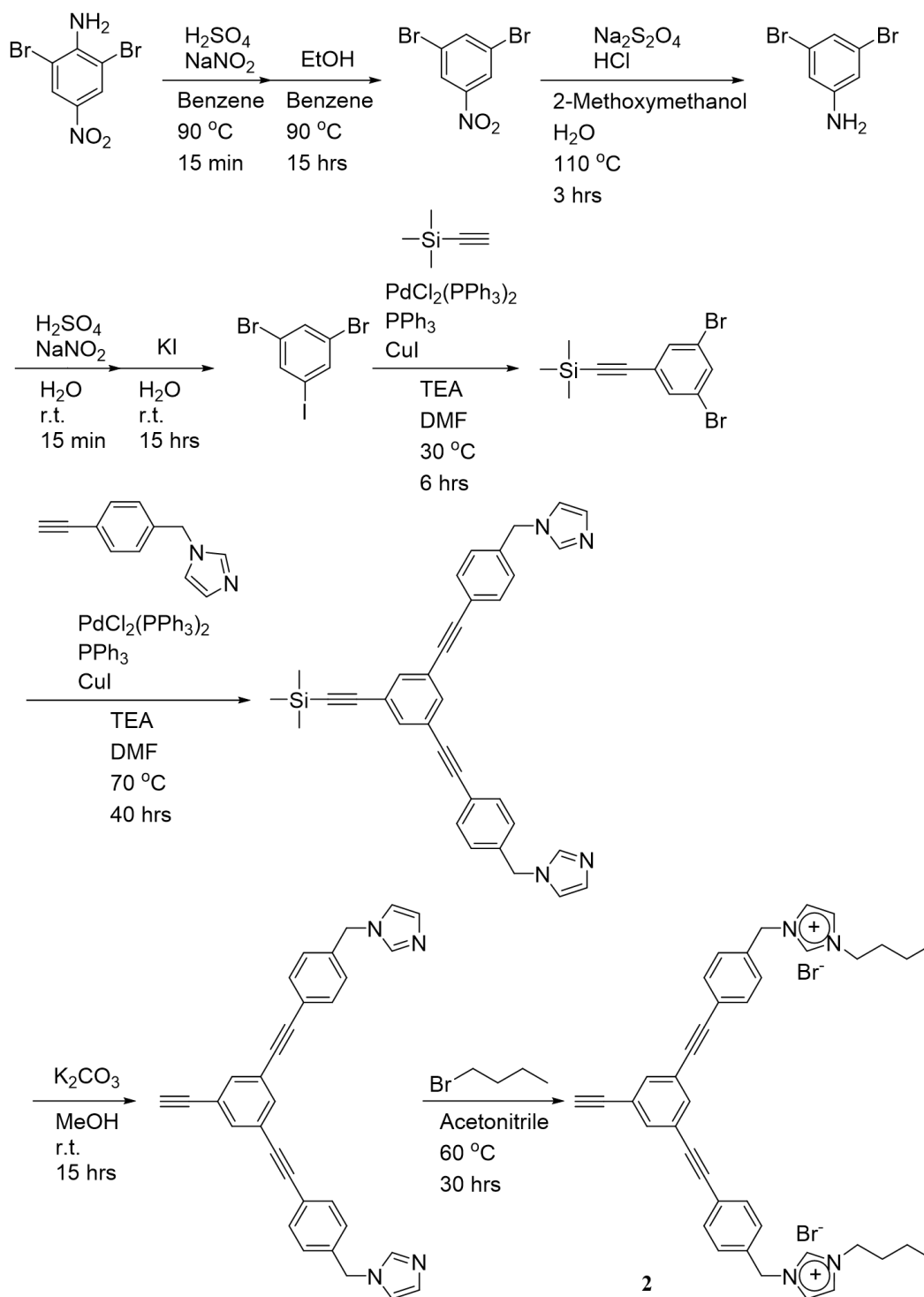


図 2. イミダゾリウム塩を二つ有するフェニルアセチレンモノマー (2) の合成

重合が進行した (表 1、Run 3)。また、反応時間を長くすることで収率が上昇することがわかった (表 1、Run 4)。一方、触媒を使用せずに 90°C で 72 h 攪拌 (表 1、Run 1) しても、重合体は得られずこれまで報告されたエチニルピリジニウムモノマー⁵⁾のような自発重合がみられないということが明らかになった。また、対アニオンを Br^- から、 TF_2N^- や BF_4^- にアニオン交換したモノマーについても $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ 触媒系を用いて重合を検討したが、重合体は得

られなかった。
以上の結果より
今後の重合では
対アニオンが
Br⁻であるモノ
マーを用いて重
合を検討し、生
成高分子の高分
子反応により対
アニオンを交換

表 1. **1** の重合結果 ^{a)}

Run	Catalyst ^{b)}	Polymerization time (hrs)	Yield (%)
1	— ^{c)}	72	0
2	[Rh(nbd)Cl] ₂	12	0
3	[Rh(nbd)Cl] ₂ / Et ₃ N	12	12
4	[Rh(nbd)Cl] ₂ / Et ₃ N	24	50

^{a)} In DMF, at 30°C; [Monomer] = 0.10 M,

^{b)} Monomer/ [Rh(nbd)Cl]₂/TEA = 250/1/250

^{c)} Without catalyst, reaction at 90°C

することで、種々の対アニオンを有するイミダゾリウム塩含有ポリ（フェニルアセチレン）を合成することとした。

ポリ（**1**）のアニオン交換反応

ポリ（**1**）のメタノール溶液に過剰の NH₄BF₄ またはポリ（**1**）の水溶液に過剰の LiTf₂N を添加することで対イオン交換反応を行った（図 3）。時間が経過するにつれて生成する析出物をろ過により回収・乾燥した。析出物の ¹H-NMR 測定より、一晚反応させたポリマーでは、完全にアニオン交換が進行していることが明らかになった。

ポリマーの対アニオン交換により溶解性が大きく変わることが明らかとなった（表 2）。ポリ（**1**）が水に溶解したのに対して、対アニオンを BF₄⁻ としたポリマー（ポリ（**1**-BF₄⁻））および Tf₂N⁻ としたポリ

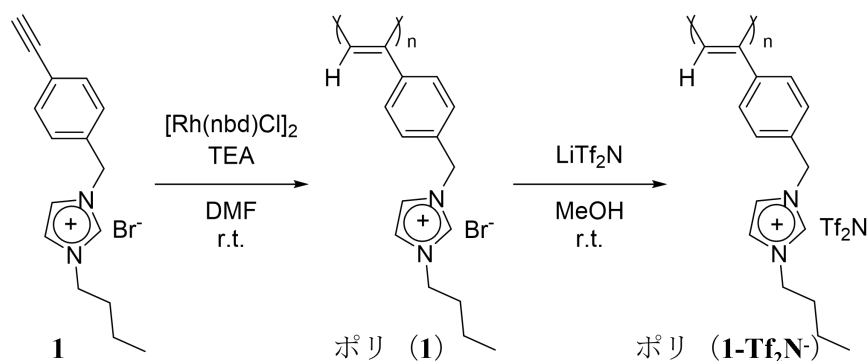


図 3. **1** の重合と対アニオン交換反応（Br⁻から Tf₂N⁻への交換）

マー（ポリ（**1**-Tf₂N⁻））は非水溶性となった。これらのフッ素を多く含むアニオン類が強い疎水性を示すためであると考えられる。また、ポリ（**1**-Tf₂N⁻）はアセトンや THF などの比較的沸点の低い有機溶剤に可溶となり、製膜などの操作や取扱いが容易となった。以上の結果から、アニオン交換によりイオン性置換ポリアセチレンの溶解性のチューニングが可能になり、気体分離膜用の製膜に有利となることがわかった。

表 2. ポリ（**1**）および対アニオン交換による溶解性の変化

Polymers	DMF	DMSO	H ₂ O	Methanol	Acetone	THF	Chloroform Toluene
ポリ（ 1 ）	+	+	+	+	-	-	-
ポリ（ 1 -BF ₄ ⁻ ）	+	+	-	-	±	-	-
ポリ（ 1 -Tf ₂ N ⁻ ）	+	+	-	+	+	+	-

+Soluble; ± partly soluble; - insoluble.

ソルベントキャスト法によりポリマーの製膜性について検討したところ、ポリ（**1-Tf₂N⁻**）が最も優れた自己支持膜を示し、柔軟な自己支持膜が得られた。以上より、イミダゾリウム塩含有ポリ（フェニルアセチレン）の二酸化炭素選択透過性については Tf₂N⁻を対アニオンとするポリマーについて検討することとした。

2の重合と生成ポリマーのアニオン交換反応

イミダゾリウム塩を二つつフェニルアセチレンモノマー（**2**）の重合結果を表3にまとめた。**1**と同様に [Rh(nbd)Cl]₂/Et₃N 触媒により重合が進行し、重合時間を 12 h とした場合、90%の高収率でポ

表 3. **2** の重合結果 ^{a)}

Run	Catalyst	[M] ₀ , (mol/L)	Polymerization time, (h)	Yield, (%)
1	[Rh(nbd)Cl] ₂ /Et ₃ N	0.20	6	36
2	[Rh(nbd)Cl] ₂ /Et ₃ N	0.30	6	37
3	Rh(nbd)[B(C ₆ H ₅) ₄]/Et ₃ N	0.20	6	5
4	[Rh(nbd)Cl] ₂ /Et ₃ N	0.20	12	90

a) Polymerized in DMF at r.t., [M]₀/[Et₃N]/[Rh] = 500/250/1.

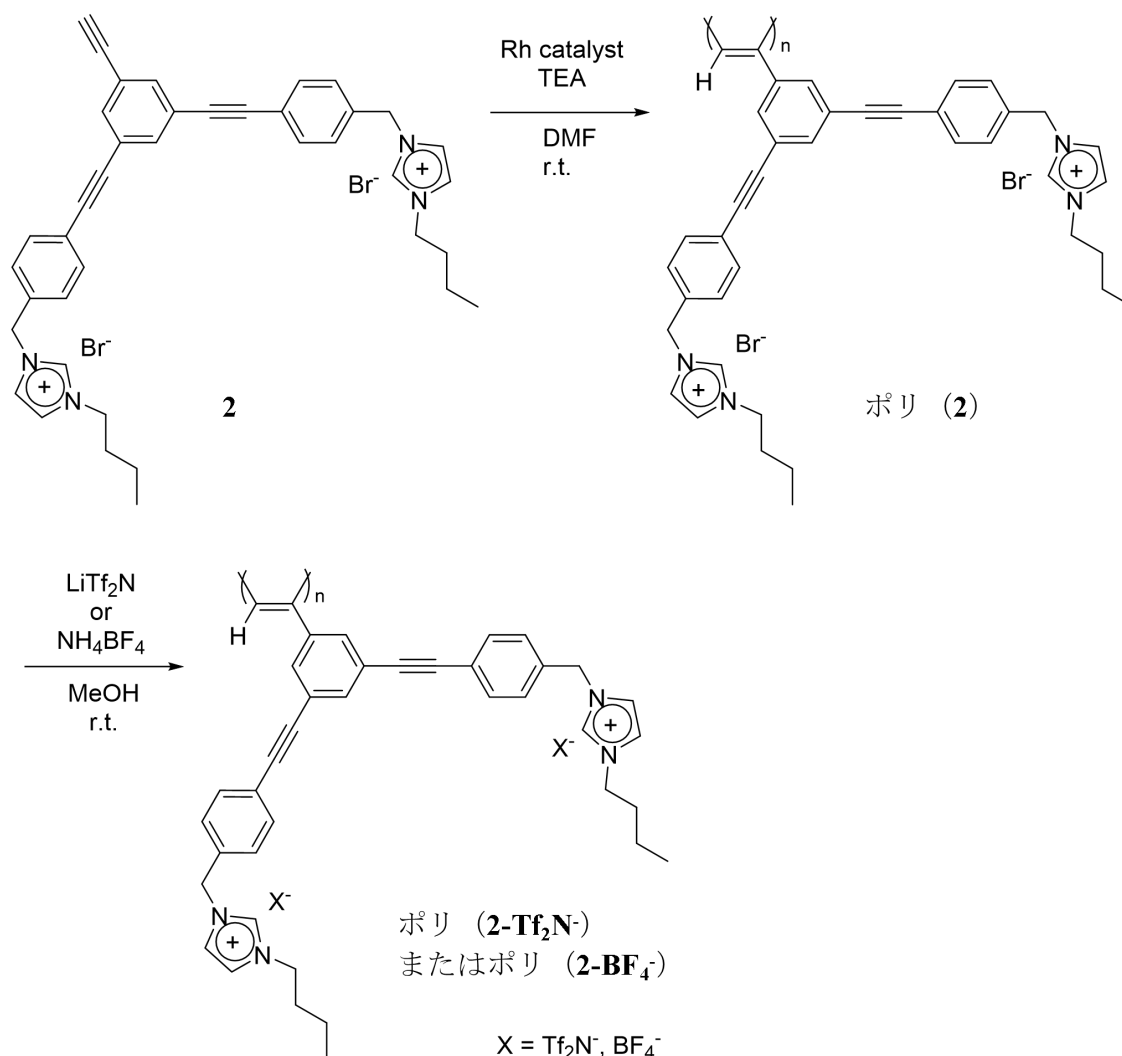


図 4. **2** の重合と対アニオン交換反応（Br⁻から Tf₂N⁻および BF₄⁻への交換）

リ (2) が赤褐色固体として得られた (表 3、Run 4)。

生成ポリマーのアニオン交換反応は、ポリ (2) のメタノール溶液に、 LiTf_2N および NH_4BF_4 のメタノール溶液を加えて行った。ポリ (2- BF_4^-) は反応溶液中に析出し、黄色固体として得られた (収率 98%)。一方、ポリ (2- Tf_2N^-) は反応後のメタノール溶液を大量の水に注ぐことで、橙色固体の沈殿 (収率 91%) として得られた (前頁、図 4)。

表 4. ポリ (2) および対アニオン交換による溶解性の変化

	DMF	DMSO	H ₂ O	Methanol	Acetone	THF	Chloroform Toluene
ポリ (2)	+	+	±	+	—	—	—
ポリ (2- BF_4^-)	—	—	—	—	—	—	—
ポリ (2- Tf_2N^-)	+	+	—	+	+	+	—

+: Soluble, —: insoluble, ±: partly soluble.

表 4 にポリ (2) および対アニオン交換により合成したポリ (2- BF_4^-) およびポリ (2- Tf_2N^-) の溶解性をまとめた。ポリ (1) と同じく Br^- を対アニオンとして持つポリ (2) は親水性が高く DMF、DMSO に可 1-Br 溶、水に一部可溶であったが、ポリ (2- BF_4^-) とポリ (2- Tf_2N^-) は水に完全に不溶となった。ポリ (2- BF_4^-) が通常の有機溶媒にに対しても不溶であったのに対して、ポリ (2- Tf_2N^-) はポリ (2) と比べて、アセトンや THF といった比較的低極性の有機溶媒に可溶となった。また、興味深いことにポリ (2) の溶液は溶媒によって、溶液の色が変化し、水溶液では黄色、メタノール溶液、DMF 溶液では橙色、DMSO 溶液では赤橙色となった。紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルより、ポリアセチレンの共役主鎖に由来する吸収がメタノール ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$)、水 ($\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$)、DMF ($\lambda_{\text{max}} = 463 \text{ nm}$)、DMSO ($\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$) の順にレッドシフトすることが明らかとなった。

ポリ (2) とポリ (2- Tf_2N^-) のメタノール溶液からのソルベントキャスト法での製膜を検討した。ポリ (2) はもろい膜であったが、ポリ (2- Tf_2N^-) からは比較的柔軟で二酸化炭素透過測定に利用可能な自己支持膜が得られた。

5. 生成ポリマーの性質と気体透過性

図 5 は横軸を二酸化炭素透過係数 (P_{CO_2})、縦軸を二酸化炭素透過係数と窒素透過係数の比 ($P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$) とした図で、柔軟で丈夫な膜として得られたポリ (1- Tf_2N^-) および比較として高い酸素透過性を有することが知られているポリ (4-トリメチルシリルフェニルアセチレン) (PSA)⁶⁾ をプロットしている。ポリ (1- Tf_2N^-) の二酸化炭素透過

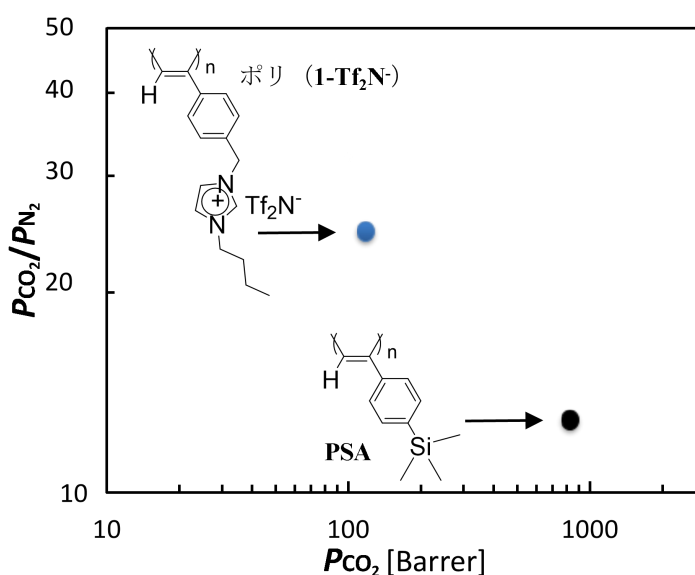


図 5. ポリ (1- Tf_2N^-) の二酸化炭素透過選択性

係数 (P_{CO_2}) は 120 Barrer で SPA の約 1/8 と小さくなったものの、二酸化炭素透過係数と窒素透過係数の比 ($P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$) は 25 となり、選択透過性は SPA の約 2 倍となった。これは側鎖のイミダゾリウム塩の二酸化炭素親和性に由来する効果と考えられる。

図 6 ではポリ (**1-Tf₂N⁻**) およびポリ (**2-Tf₂N⁻**) をプロットし、二酸化炭素選択透過性を比較した。ポリ (**2-Tf₂N⁻**) の二酸化炭素透過係数 (P_{CO_2}) は 214 Barrer で、ポリ (**1-Tf₂N⁻**) の約 1.8 倍と透過性が大きくなった。一方、二酸化炭素透過係数と窒素透過係数の比 ($P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$) は 24 でほぼ同程度の選択透過性を示した。一般的に、透過性 (=透過係数) と選択性はトレードオフの関係にあり、図 6 中に示した Robeson らにより報告された上限線⁷⁾にもみられるように透過係数が大きくなるにつれて選択性は低下する。ポリ

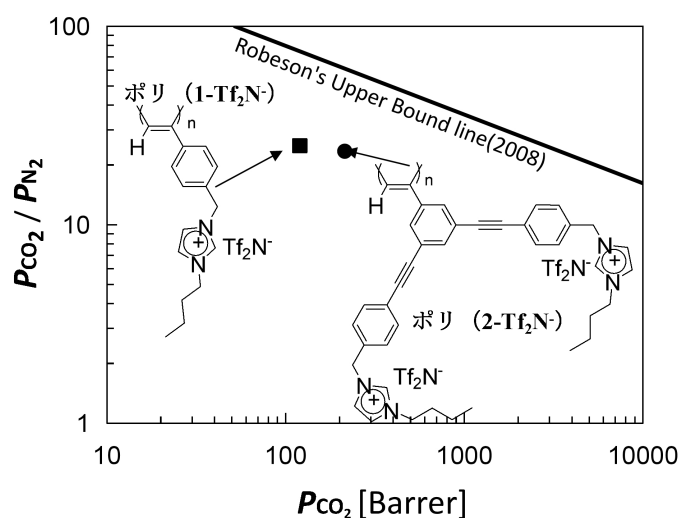


図 6. ポリ (**1-Tf₂N⁻**) およびポリ (**2-Tf₂N⁻**) の二酸化炭素透過選択性

(**2-Tf₂N⁻**) では、選択性がほとんど低下することなく、透過係数の向上がみられており特徴的な結果がみられた。このことから、高分子分離膜の繰返し単位へのイミダゾリウム塩の密度を高めることで、その二酸化炭素との親和性の効果により二酸化炭素の濃縮効果が高まるということが明らかになった。

9. まとめ

イミダゾリウム塩部位を一つおよび二つもつフェニルアセチレンモノマー (それぞれ **1**、**2**) の合成し、 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ 触媒系による重合でポリマーを得ることに成功した。その際、イミダゾリウム塩部位の対アニオンの種類が重要であり、 Br^- の場合収率よくポリマーが得られ、 BF_4^- および Tf_2N^- の場合は重合が進行しないことが明らかになった。

生成したイミダゾリウム塩含有ポリマーを高分子反応により、対イオンを交換することに成功した。対アニオンのより溶解性を調製することが可能で、対アニオンを Tf_2N^- としたポリマー (ポリ (**1-Tf₂N⁻**)、ポリ (**2-Tf₂N⁻**)) が、溶解性に優れ、取扱いが容易であることが分かった。また、対アニオンが Tf_2N^- であるポリ (**1-Tf₂N⁻**)、ポリ (**2-Tf₂N⁻**) は製膜性にも優れ、気体透過測定可能な自立膜がキャスト法により得られた。

ポリ (**1-Tf₂N⁻**) およびポリ (**2-Tf₂N⁻**) の二酸化炭素透過係数 (P_{CO_2}) はそれぞれ 120 Barrer および 214 Barrer で、それぞれ窒素透過係数との比が約 25 と高い選択性を示した。また、高分子の繰返し単位当たりのイミダゾリウム塩の個数が増えることで選択性を維持したまま透過性が向上することが明らかとなり、効率的な二酸化炭素透過濃縮性があることがわかった。

本研究を進めるにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所より多大なご支援およびご配慮を賜りましたことを深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Thomas Welton, “Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis”, *Chemical Reviews* **1999**, 99(8), 2071-2083.
- 2) Lynnette A. Blanchard, Dan Hancu, Eric J. Beckman and Joan F. Brennecke, “Green processing using ionic liquids and CO₂”, *Nature* **1999**, 399, 28-29.
- 3) Jianbin Tang, Huadong Tang, Weilin Sun, Henry Plancher, Maciej Radosz and Youqing Shen, “Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption”, *Chem. Commun.* **2005**, 3325-3327.
- 4) Eiji, Yashima, Songlin Huang, Teruyuki Matsushima, Yoshio Okamoto, “Synthesis and Conformational Study of Optically Active Poly(phenylacetylene) Derivatives Bearing a Bulky Substituent”, *Macromolecules* **1995**, 28(12), 4184-4193.
- 5) Peiguang Zhou and Alexandre Blumstein, “Conjugated ionic polyacetylenes: 8. Amphiphilic poly(*N*-octadecyl-2-ethynylpyridinium bromide)”, *Polymer* **1996**, 37(8), 1477-1485.
- 6) Toshiki Aoki, Hiroshi Nakahara, Yoshio Hayakawa, Masayuki Kokai, and Eizo Oikawa, “Trimethylsilyl-group Containing Polyphenylacetylenes for Oxygen and Ethanol Permselective Membranes”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32(5), 849-858.
- 7) Lloyd M. Robeson, “The upper bound revisited” *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 390–400.