

含窒素多環芳香族カチオンの正電荷の非局在性と集積による高アニオン伝導膜の創製

本石, 祐輝

<https://hdl.handle.net/2324/6787576>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

九州大学大学院工学府

化学システム工学専攻

博士論文

含窒素多環芳香族カチオンの正電荷の非局在性と
集積による高アニオン伝導膜の創製

令和4年12月

本石 祐輝

目次

第1章 緒言	1
1-1. 地球環境と水素社会	1
1-2. 固体高分子形燃料電池の現状とその課題	3
1-3. アニオン交換膜型燃料電池	4
1-4. アニオン交換膜のイオン濃度とその解決策	6
1-5. アニオン交換膜の移動度とその解決策	8
1-6. アニオン交換膜の合成手法	11
1-7. イオン濃度と移動度向上の分子設計	13
1-8. 本論文の構成	17
1-9. 参考文献	17
第2章 縮環形拡張ピリジニウムイオンモノマーの合成と正電荷の非局在性	22
2-1. 序	22
2-2. 実験	24
2-2-1. 使用試薬	24
2-2-2. 使用装置	24
2-2-3. 縮環形拡張ピリジニウムモノマーの合成	25
2-2-4. DFT 計算による縮環形拡張ピリジニウムモノマーの合成設計	27
2-2-5. DFT 計算によるカチオンのやわらかさの算出	27
2-3. 結果・考察	28
2-3-1. 縮環形拡張ピリジニウムモノマーの合成	28
2-3-2. DFT 計算による縮環形拡張ピリジニウムモノマーの合成設計	31
2-3-3. DFT 計算によるカチオンのやわらかさの算出	32
2-4. 第2章のまとめ	33
2-5. 参考文献	34
第3章 ラジカル共重合およびクリック反応による縮環形拡張ピリジニウムを側鎖に有するアニオン交換膜の作製	35
3-1. 序	35
3-2. 実験	35
3-2-1. 使用試薬	35
3-2-2. 使用装置	36
3-2-3. Stille カップリングによる vinyl 基の導入 (vinyl-FEP)	37
3-2-4. n-Butylmethacrylate とのラジカル共重合による縮環形拡張ピリジニウムポリマーの合成 (FEP-BMA)	38
3-2-5. Stille カップリングおよび脱保護反応による ethynyl 基の導入 (ethynyl-FEP)	39

3-2-6. Polystyrene ベースポリマーの合成 (poly-Azide).....	40
3-2-7. クリック反応による縮環形拡張ピリジニウムポリマーの合成 (poly-FEP _x)	41
3-2-8. 縮環形拡張ピリジニウムポリマーのイオン伝導性とアルカリ安定性	44
3-3. 結果・考察.....	45
3-3-1. Stille カップリングによる vinyl 基の導入 (vinyl-FEP).....	45
3-3-2. n-Butylmethacrylate とのラジカル共重合による縮環形拡張ピリジニウムポリマーの合成 (FEP-BMA)	45
3-3-3. Stille カップリングおよび脱保護反応による ethynyl 基の導入 (ethynyl-FEP)	51
3-3-4. Polystyrene ベースポリマーの合成 (poly-Azide).....	51
3-3-5. クリック反応による縮環形拡張ピリジニウムポリマーの合成 (poly-FEP _x)	51
3-3-6. 縮環形拡張ピリジニウムポリマーのイオン伝導性とアルカリ安定性	58
3-5. 参考文献.....	62
第 4 章 長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムイオンモノマーおよびそのアニオン交換膜の集積挙動とイオン伝導性.....	64
4-1. 序.....	64
4-2. 実験.....	65
4-2-1. 使用試薬.....	65
4-2-2. 使用装置.....	66
4-2-3. Bromo 基を有する長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムモノマー (Br-C _x FEP) の合成	67
4-2-4. 長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムモノマーの集積能	70
4-2-5. Stille カップリングおよび脱保護反応による ethynyl 基の導入 (ethynyl-C _x FEP)	70
4-2-6. 長鎖アルキル polymethacrylate ベースポリマー (azide _n -BMA _m) の合成	73
4-2-7. クリック反応による長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムポリマー (C _x FEP ₁₀ -BMA ₉₀) の合成.....	74
4-2-8. アルキル基を有する縮環形拡張ピリジニウムポリマーの集積性	76
4-2-9. アルキル基を有する縮環形拡張ピリジニウムポリマーのイオン伝導性とアルカリ安定性	77
4-2-10. C ₁₂ FEP 導入量を変えた縮環形拡張ピリジニウムポリマー (C ₁₂ FEP _n -BMA _m) の合成および物性	80
4-3. 結果・考察.....	81
4-3-1. Bromo 基を有する長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムモノマー (Br-C _x FEP) の合成	81
4-3-2. 長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムモノマーの集積能	83
4-3-3. Stille カップリングおよび脱保護反応による ethynyl 基の導入 (ethynyl-C _x FEP)	86
4-3-4. 長鎖アルキル polymethacrylate ベースポリマー (azide _n -BMA _m) の合成	88

4-3-5. クリック反応による長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムポリマー (C _x FEP ₁₀ -BMA ₉₀) の合成.....	89
4-3-6. アルキル基を有する縮環形拡張ピリジニウムポリマーの集積性	91
4-3-7. アルキル基を有する縮環形拡張ピリジニウムポリマーのイオン伝導性とアルカリ安定性	94
4-3-8. C ₁₂ FEP 導入量を変えた縮環形拡張ピリジニウムポリマー (C ₁₂ FEP _n -BMA _m) の合成および物性	101
4-4. 4 章のまとめ	104
4-5. 参考文献.....	105
第 5 章 結語.....	107
5-1. 本研究の背景	107
5-2. 本研究の成果	107
5-3. 展望	108
5-4. 参考文献.....	111
謝辞	112

第1章 緒言

1-1. 地球環境と水素社会

2022年11月、世界人口は80億人に到達し、¹その人口はさらに増え続け2050年には97億人に到達すると予測され、²それに伴い医療や食料、エネルギー・環境分野など様々な社会課題が増大している。³このような社会背景のもと2015年の国連総会において、17のゴールと169のターゲットから構成される持続可能な開発目標 (SDGs) が策定され、⁴国際的にこのSDGsの達成が求められている。⁵17のゴールのうち目標7は”エネルギーをみんなにそしてクリーンに”であり、世界の5人に1人は依然として電力にアクセスできておらず、⁶2030年までに達成する可能性は低いとされている。⁷過去数十年の世界的なエネルギー危機は化石燃料の埋蔵量の大幅な減少および価格変動に起因しており、加えて化石燃料の使用による二酸化炭素の大気中の排出は地球温暖化に大きな影響を及ぼすため、化石燃料の使用量は削減されなければならない。⁸この目的達成のため、世界的に再生可能エネルギーの発展によるエネルギー転換が加速している。⁹しかしながら、太陽光発電や風力発電は、環境に影響されやすくエネルギーの過不足が発生するため、適切なエネルギー管理と貯蔵が必要である。¹⁰従来の解決策として、余剰のエネルギーをリチウムイオン電池などの二次電池や揚水式水力発電によって貯蔵・放出していたが、リチウム資源の不足やダム開発の賛否などの社会的な悪影響を及ぼしている。^{11,12}そこでエネルギーを貯蔵する代替のエネルギーキャリアとして水素、特に太陽光や風力などの再生可能エネルギーを由来とするグリーン水素が着目されている。¹³水素の貯蔵方法に課題はあるものの、水素の電池システムのエネルギー密度は鉛蓄電池 (~0.14 MJ/kg) やリチウム電池 (~0.46 MJ/kg) といった二次電池に比べて5.7 MJ/kg と著しく高く、燃料電池による発電により内燃機関 (~20-40%) よりも高いエネルギー効率 (60-80%) を示し、二酸化炭素などの廃棄物を生じないといった特徴がある。¹⁴現在水素の95%程度は石油由来の炭化水素から生産されていることから、持続可能性に懸念をもち、再生可能エネルギー由来のエネルギーによる水の電気分解や人工光合成などの水素製造技術の発展が求められている。¹⁵

現在、グリーン水素の主な製造方法は、再生可能エネルギー由来の電力を用いた水の電気分解である。¹⁶水の電気分解技術は電解質、作動条件や伝導するイオン種 (OH^- , H^+ , O^{2-}) によって大別され、(1) アルカリ型、(2) 固体酸化物型、(3) プロトン交換膜 (PEM) 型および (4) アニオン交換膜 (AEM) 型が挙げられる (Figure 1-1)。^{16,17} (3)、(4) のイオン交換膜を使用する電気分解技術は、従来の (1) に比べて、膜と電極の物理的な接触によるセルのコンパクト化が可能であり、さらに水素製造における差圧操作ができるため、水素貯蔵に必要な加圧時のエネルギー削減を可能とする。¹⁸腐食耐性の高い白金系触媒を使用しなければならない酸性条件の (3) と異なり、塩基性条件 $\text{pH} > 13$ では、非白金系の触媒を使用できるため、(4) のアニオン交換膜型がコスト面から優れているとされており、各国の企業が事業化し、既に水素製造が行われ始めている。

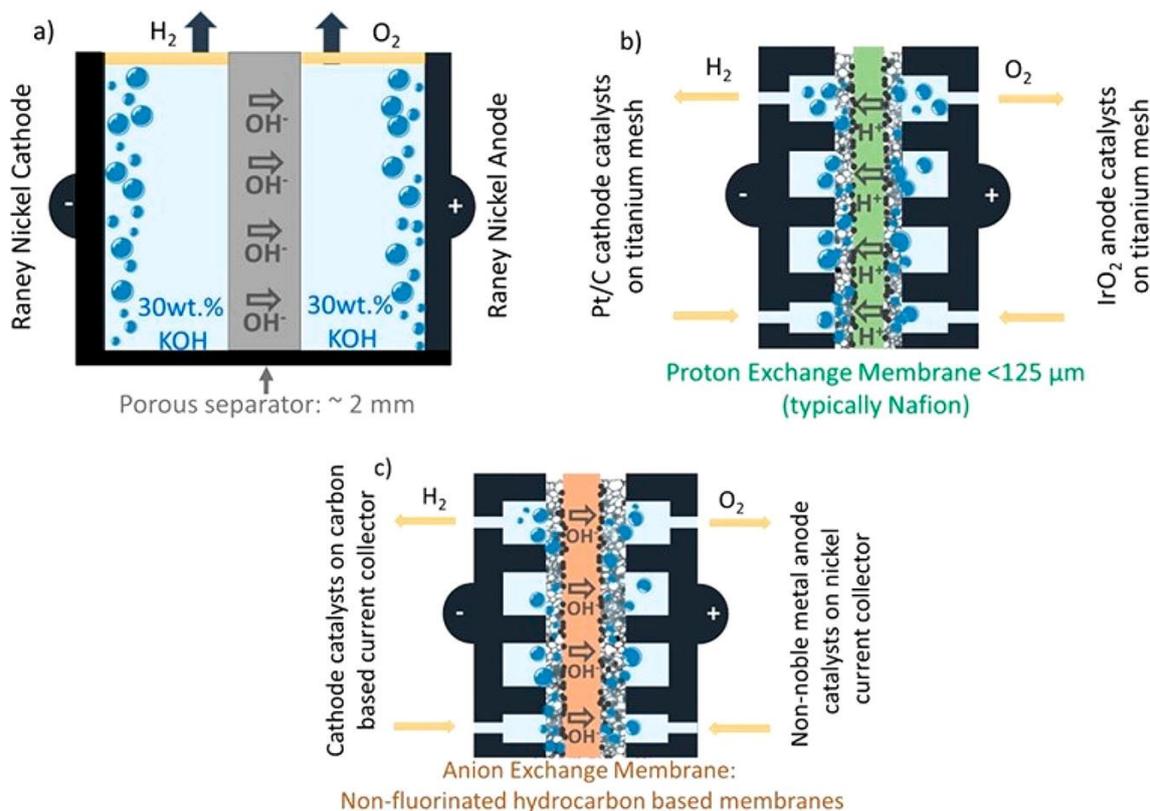


Figure 1-1. Schematic of the three types of water electrolyzers as (a) traditional alkaline finite water electrolyzer, (b) zero-gap proton exchange membrane water electrolyzer running under acidic conditions using an H^+ conducting membrane, and (c) zero-gap anion exchange membrane water electrolyzer utilizing an OH^- conducting membrane. The goal is to use noble metal-free catalysts for the cathode and anode of an anion exchange membrane water electrolyzer. Taken from ref. ¹⁷

他方で水素からエネルギーを取り出す手法としては、従来の化石燃料用のものを改良した内燃機関や燃料電池などが挙げられる。²⁰ 前者の水素を燃料とする内燃機関では、従来の化石燃料に比べて二酸化炭素や硫黄酸化物などを排出しないだけでなく、最も高い平均性能を示す。²¹ 燃料電池は、水素の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する技術であるため、熱力学的効率は 60%程度に達し、水素の利点を最大化する好ましい方法として商業的に利用されている。⁹ 燃料電池の歴史は古く、その原型は 1839 年にイギリスの W. R. Grove によって作製され、1965 年にはアメリカ合衆国の宇宙船ジェミニ 5 号に固体高分子形燃料電池 (PEFC) が搭載された。^{22,23} 2022 年現在では、トヨタ社のミライや Panasonic 社のエネファームなどが民生用として販売され、より身近なものとなっている。^{24,25} 燃料電池は電解質、燃料によって **Table 1-1** のように分類され、その特徴に応じて利用用途が分かれている。²⁶ 水素を燃料とする燃料電池セルはいずれもガス拡散層、電極触媒層 (アノードおよびカソード)、電解質から構成される。²⁷ アノード側に水素などの燃料種、カソード側に酸素を、外部から熱を供給することでイオン分解が起こり、アノードで生じた電

子は外部回路を通してカソード側に移動し、その電荷を補償するように電解質中でイオンの移動が起こる。この一連の流れで電子が流れることで、燃料の持つ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すことができ、燃料を供給し続ける限り電力が生じる。

Table 1-1. Comparison of fuel cell types taken from ref ²⁶

種類	固体高分子形燃料電池 (PEFC)	リン酸形燃料電池 (PAFC)	熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC)	固体酸化物形燃料電池 (SOFC)
電解質	高分子電解質	リン酸	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	イットリア安定化 ジルコニア (YSZ)
作動温度	60 - 100 °C	170 - 200 °C	600 - 700 °C	- 1000 °C
燃料	H ₂ , CH ₃ OH	H ₂	H ₂ , CH ₄ , CO	H ₂ , CH ₄ , CO
変換効率	30 - 40 %	32 - 42 %	- 60 %	- 65 %
特長	低温作動 小型・軽量	比較的低温で 作動	高効率 内部改質可能	高効率 内部改質可能

電解質として固体高分子を使用した PEFC は、他のタイプに比べて 60 - 100 °C と比較的低温で作動させることができるため、大規模な加熱ユニットや隔壁を必要とせず、小型軽量化できるため自動車やバスなどに利用されている。^{28,29} それゆえ他の燃料電池の方式と比較して、PEFC が最も採用されている技術であり、電力容量、出荷台数の面でこの技術に対する需要はますます増加している。²⁹

1-2. 固体高分子形燃料電池の現状とその課題

現在、perfluorosulfonate をベースとした Nafion[®] と呼ばれる高分子やそれに類似した酸性高分子を電解質膜および触媒層のイオン伝導と触媒の結着を担うアイオノマーとしたプロトン (H⁺) 型が実用されている。^{30,31} アノード側で水素が酸化され生じた水素イオンが電解質膜、アイオノマーを通してカソードに輸送され、外部回路を通

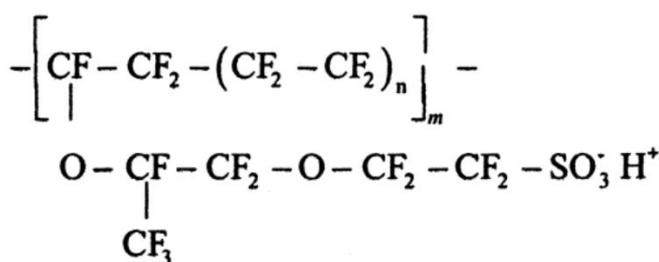


Figure 1-2. Chemical structure of Nafion[®]. Taken from ref³¹

して移動した電子によってガス拡散層から輸送された酸素がカソードで還元され、水を生じる。³² PEFC の作動環境である 100 °C 以下の低温度でこの酸素還元反応を進行させるためには、反応の活性化エネルギーを低下させる触媒が必要である。しかし、Nafion[®] などの PEM およびアイオノマーによる酸性腐食環境は使用できる材料に制限をもたらし、鉄やニッケルなどの非白金系の金属が腐食されるため、現行の PEFC には白金系触媒が用いられており、セル全体のコストを引き上

げている。³³ 実際に試算された 80 kW 級の燃料電池システム全体のうち、50%はスタック（セルが複数集まった発電部分）のコストであり、そのスタックの中の反応点である電極がコストの 50%近くを占めている（**Figure 1-3**）。³⁴ さらに 2022 年現在、日本の国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が設定している 2030 年ごろの大型・商用モビリティ向けの材料目標に達しておらず、カソード触媒では目標値 1740 A g^{-1} に対して、第二世代ミライに搭載されている触媒は 500 A g^{-1} (80°C 、 $100\%\text{RH}$) であり、目標値には達しておらず、コスト・性能ともにより改善が求められている。³⁵

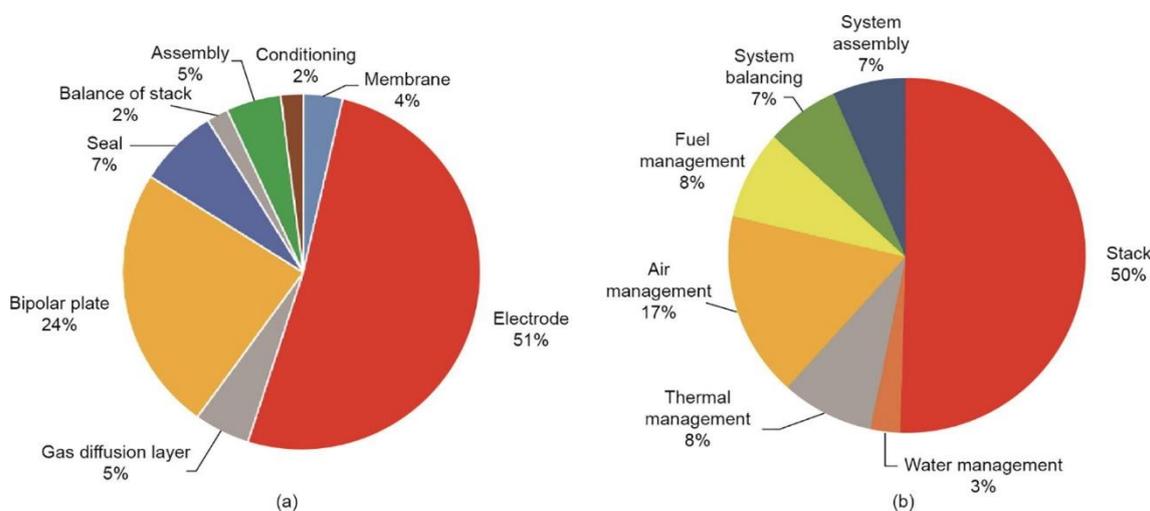


Figure 1-3. Costs of an 80 kW PEM fuel cell stack system. (a) Stack costs; (b) stack system costs. Taken from ref³⁴

1-3. アニオン交換膜型燃料電池

電解質の PEM の代わりにアニオン型の AEM を用いたアニオン交換膜型燃料電池（AEMFC、**Figure 1-4**）も研究開発がなされている。プロトン型と同様に、アノードで水素から電子を取り出し、カソードで酸素の還元反応が起こる。プロトン型とは輸送されるイオン種が異なり、カソードで生成した水酸化物イオン (OH^-) が AEM を通してアノードに輸送される。³⁶ カソードでは、酸素と水分子が反応に関与するため、酸素還元反応における活性化過電圧がプロトン型に比べて小さく、電極反応に着目すると起電力が増加するといったメリットを有する。³⁷ また輸送されるイオンが OH^- であり、塩基性条件で反応が進行するため、プロトン型の酸性環境よりも腐食作用が小さく、鉄やニッケルの非白金系触媒だけでなく³⁸、窒素ドーピンググラフェンのような金属フリー触媒³⁹ が使用できるため、触媒コストすなわち燃料電池全体のコスト低減が可能である。

しかし、プロトン型における電解質である Nafion[®] のような高安定性・ 180 mS cm^{-1} (100°C 、水中) といった高イオン伝導性を両立するような AEM は少ない。^{36,40-42} さらに AEMFC において通常使用される空気を酸素源として使用した場合に、膜が空気中の二酸化炭素を吸収してしまい、低伝導性の炭酸イオン（炭酸水素イオン）を生成し ($2\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$)、膜の抵抗を増加さ

せるため⁴³、AEMFCは実用化されていない。それゆえ、高安定性を示し、かつPEMに比べてより高イオン伝導性を示すようなAEMの開発が求められている。

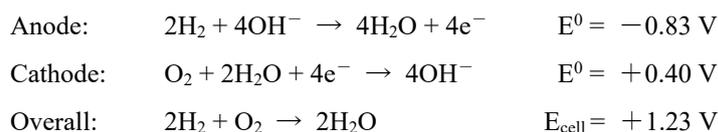
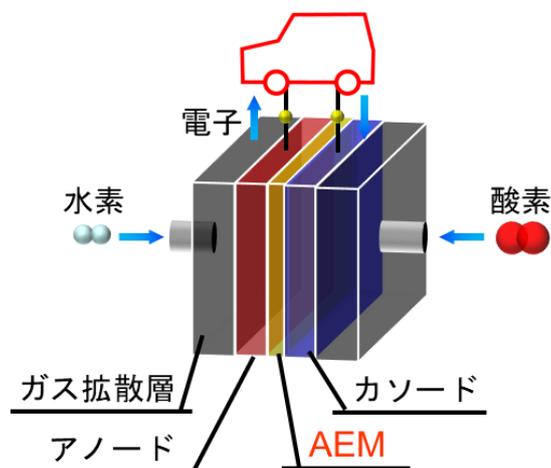


Figure 1-4. Schematic illustration of the AEMFC and cell reactions.

AEMの高分子主鎖骨格には polyolefins、polystyrene、poly (ether imide)、poly (arylene ether)、polyphenylene^{44,45}などが用いられ、イオン伝導に寄与するカチオン部位としては quaternary ammonium や phosphonium、pyridinium 構造が用いられる。⁴⁶ 広く用いられている AEM としては、quaternary ammonium 系の株式会社トクヤマの A201 シリーズ (**Figure 1-5**) や AGC 株式会社の SELEMIONTM、imidazolium 系の Ionomr Innovations 社の AemionTMなどが挙げられ、Aemion のように 131 mS cm^{-1} (50 °C、90%RH) と比較的高い伝導性を示す AEM も販売されるようになった。

47-49

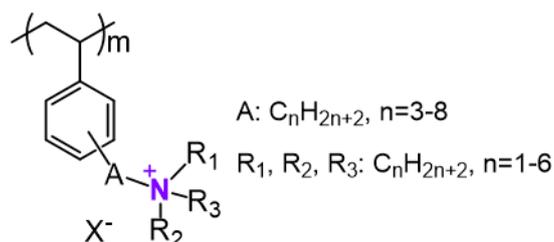


Figure 1-5. Structure of Tokuyama A201 series. Taken from ref⁴⁷

しかし、いずれも Nafion®ほどの伝導性ではなく、炭酸イオンの問題も回避できないため、AEMのイオン伝導性の改善が依然として最大の課題である。しかしながら、希薄溶液（室温）において、 H^+ に比べて OH^- の移動度が 0.57 倍程度しかなく、本質的に移動しにくいイオン種である。^{41,50}AEM 中の OH^- の主要な輸送メカニズムは、水分子の水素結合・共有結合の形成・切断を介して OH^- が輸送される Grotthuss 機構、拡散、対流、ホッピングによるものである (Figure 1-6)。⁵¹ いずれのメカニズムにおいても、水分子および OH^- の量やカチオンや高分子マトリックスなどとの様々な相互作用に依存するため、高イオン伝導性を示す AEM は一義的には決定されない。

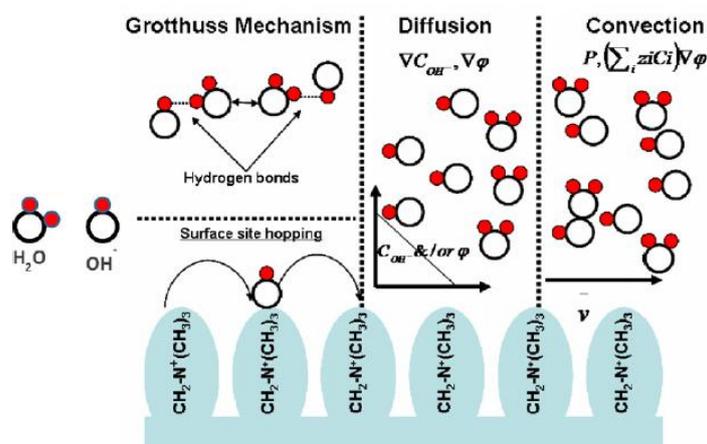


Figure 1-6. Possible dominant transport mechanisms for hydroxide in the anion exchange membrane, analog to those for proton transport in PEMFC. Taken from ref⁵¹

1-4. アニオン交換膜のイオン濃度とその解決策

イオン伝導度はファラデー定数、イオン濃度およびイオン移動度の積で表される。⁵² イオン伝導度を向上させるために最も多く使用される手法は、イオン基の導入による AEM 中のイオン濃度、すなわちイオン交換容量 (IEC) を増加させることである。^{53,54} Figure 1-7 に PEM および AEM の IEC とイオン伝導度の関係を示す。⁵⁵ キャリアイオンである OH^- の濃度は IEC とイオンの解離度に比例するため、⁵⁶ このように基本的に IEC とイオン伝導度は正の相関関係にあり、IEC を増加させることは伝導度を向上させるアプローチとして頻繁に用いられる。

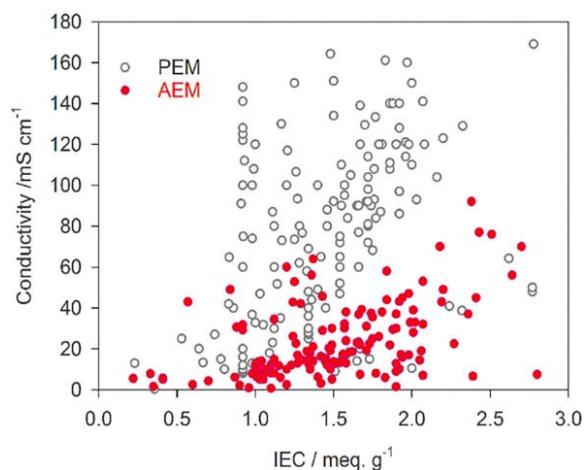


Figure 1-7. Comparison of ion conductivities of PEMs and AEMs, as a function of IEC. Conductivities were measured at 30 °C. Taken from ref⁵⁵

しかしながら、親水的なイオン基を多量に膜中に導入することにより、燃料電池の作動環境である加熱・加湿条件において、過度な吸水を引き起こし、膜の膨潤や溶解が引き起こされる (**Figure 1-8, 1-9**)。^{57,58} このような膨潤を抑制する手法として、化学架橋を施し吸水を抑制する、^{59,60} 剛直な polyfluorene などの疎水性骨格を導入する、^{61,62} 結晶性の主鎖骨格によって形状の安定性を向上することが挙げられる。⁶³

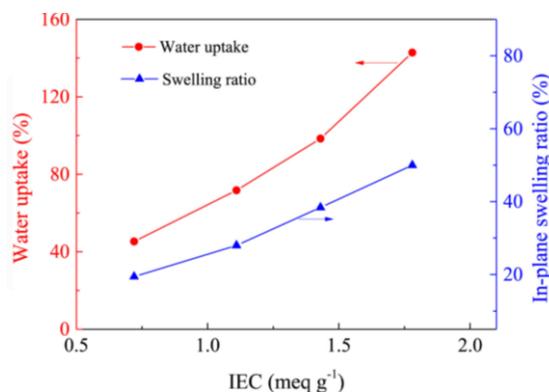


Figure 1-8. Relationship between IEC value, WU and SR. Taken from ref⁵⁷

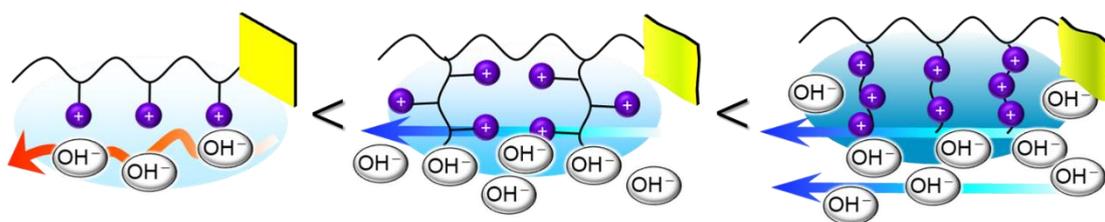


Figure 1-9. Schematic illustration of increase conductivity and membrane distortion with increasing IEC.

さらに AEM におけるイオン濃度の問題は膨潤だけではなく、一般にカチオン種として用いられる ammonium イオンと OH^- の低い解離度も挙げられる。⁶⁴ PEM においては、しばしば解離度の問題を回避するため、酸性基として一般的に使用される sulfo 基の代わりに、負電荷がより非局在化し、酸性度の高い酸基である trifluoromethanesulfonimide などが用いられる。⁶⁵⁻⁶⁷ AEM においてもイオン伝導度を向上するため、ammonium の代わりにカチオン種として正電荷が非局在化したカチオン種である guanidinium や imidazolium などが用いられ、その伝導性の高さが報告されている。⁶⁸⁻⁷¹ このように正電荷が非局在化したカチオン種は Pearson の Hard Soft Acid Base (HSAB) 則における柔らかい酸としての性質を示し、硬い塩基である OH^- との相互作用が低下することで、解離度が増加する。^{72,73} したがって、正電荷がより非局在化することで解離度が増加し、イオン濃度の増加、すなわちイオン伝導度の向上が期待できる。

1-5. アニオン交換膜の移動度とその解決策

前項で述べた通り、イオン伝導度はイオン濃度と移動度の関数で表される。したがって、移動度を向上させるアプローチも多く取られている。イオン移動度は、部分的な静電的な条件つまりカチオンと OH^- 間の相互作用、およびナノサイズの伝導チャンネル内の制限された領域でのイオン運動を反映している。⁵² 具体的には、**Figure 1-10a** のように小さなイオンクラスター (青) が疎水性マトリックス (黄色) に分散し、疎水性マトリックスによりイオン伝導が阻害される場合に比べ、**Figure 1-10b** のようにイオンクラスターが凝集している構造は高いイオン移動度を示す。ただし、**Figure 1-10c** のように過剰に集合した場合はイオンクラスター間の伝導が弱く、加えてマクロ相分離を引き起こすため、機械的強度が著しく低下する。⁷⁴ 通常、多くのイオン基を導入せずこのようなイオン伝導チャンネルを形成するのは困難であり、膨潤とのトレードオフの関係となる。^{58,75,76}

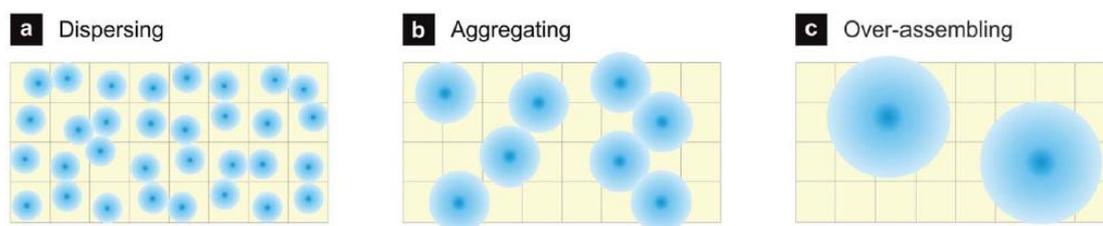


Figure 1-10. Schematic illustrations of the strategy and methodology for constructing ionic highway in anion exchange membrane. Small ionic clusters (blue) are dispersed in a hydrophobic matrix (yellow). Taken from ref⁷⁴

移動度を向上させる別のアプローチとして、ブロック共重合を行う、あるいはイオン性ドメインと疎水性ドメインを高分子末端で結合させることで、相分離構造を誘起し、イオン性基の密度を高めることで、このような伝導チャンネルを形成する手法もよく用いられる。⁷⁷⁻⁸⁰ このような相分離構造を形成している場合、親水性のイオン性ドメインサイズもしくはドメイン間に対応する散乱が **Figure 1-11** の

ように観測される。⁸⁰このようなブロック共重合体では 2 mmol g^{-1} 以下の中程度の IEC で相分離構造を形成することができ、同じ化学構造の相分離構造を形成しないランダム共重合体の AEM に比べて著しく高いイオン伝導性を示す。⁸¹

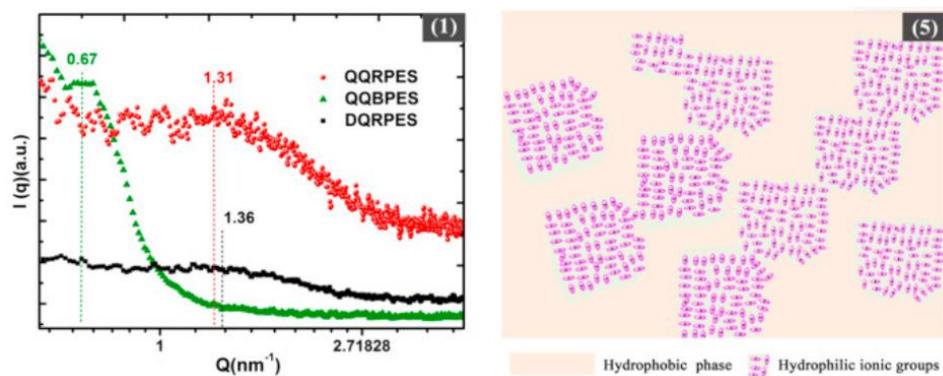


Figure 1-11. The SAXS profiles for AEMs (left) and the model diagram of hydrophilic-hydrophobic structure (right). Taken from ref ⁸⁰

近年、Kim らは、高い IEC やブロック共重合の手法ではなく、化学架橋可能な pyrazolium を共有結合により連結することで、局所的なカチオン基の密度が増加し、高いイオン伝導性 (IEC: 0.91 mmol/g, 112 mS/cm, in water at 80 °C) を示す AEM を作製した。⁸² Figure 1-12c のように架橋されていない場合に比べて、Figure 1-12b のようにカチオン基が架橋されている場合にのみ著しく伝導性が向上しており、カチオン基の密度を高め、イオン伝導パスを形成することが伝導性を向上させる新たなアプローチとして提案された。さらに IEC が低いため含水を抑制され、低い膨潤率 (7.9%, 80 °C) を示した。

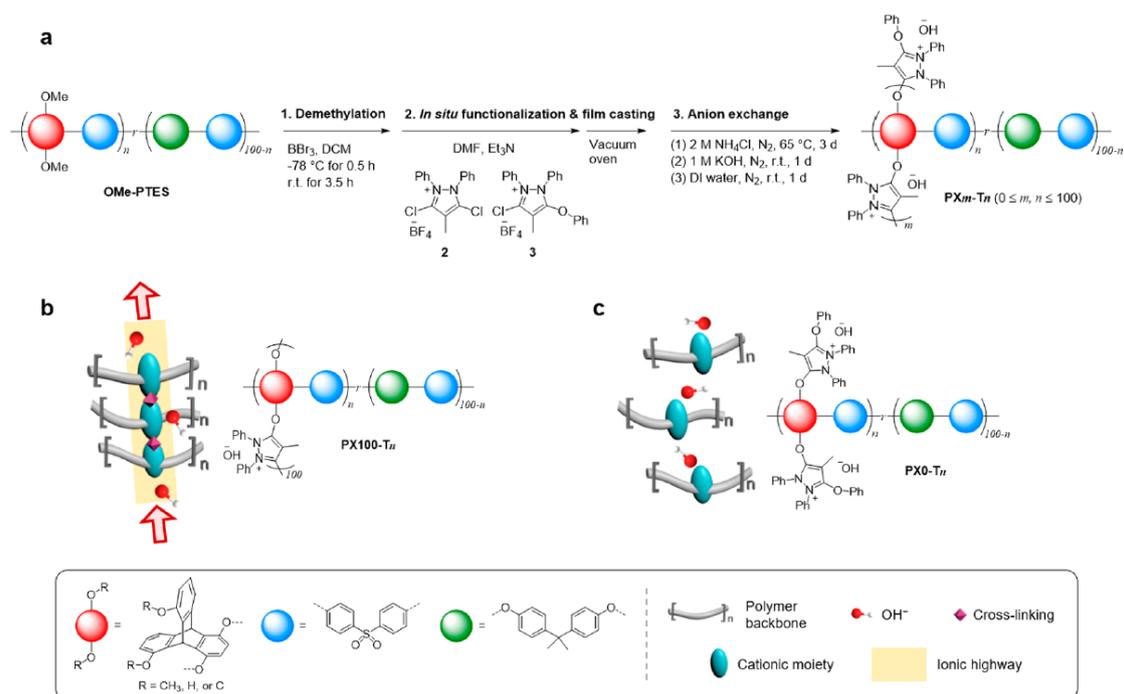


Figure 1-12. Design of ionic highway through a pyrazolium cross-linked triptycene polymer. Taken from ref⁸²

また化学結合でなく、分子間相互作用によりカチオン基の密度を増加させた例もあり、Yang らは poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) の側鎖に ammonium イオンを結合した phthalocyanine を導入した (Figure 1-13)。⁸³ この phthalocyanine は π - π 相互作用によりスタックし、組織化されたチャネル構造を形成することで 236.2 mS cm⁻¹ (IEC: 1.36 mmol/g, 80 °C) と高いイオン伝導性を示した。このように化学結合や分子間相互作用によってカチオン基の密度を高めることで移動度を向上し、高いイオン伝導性が期待できる。

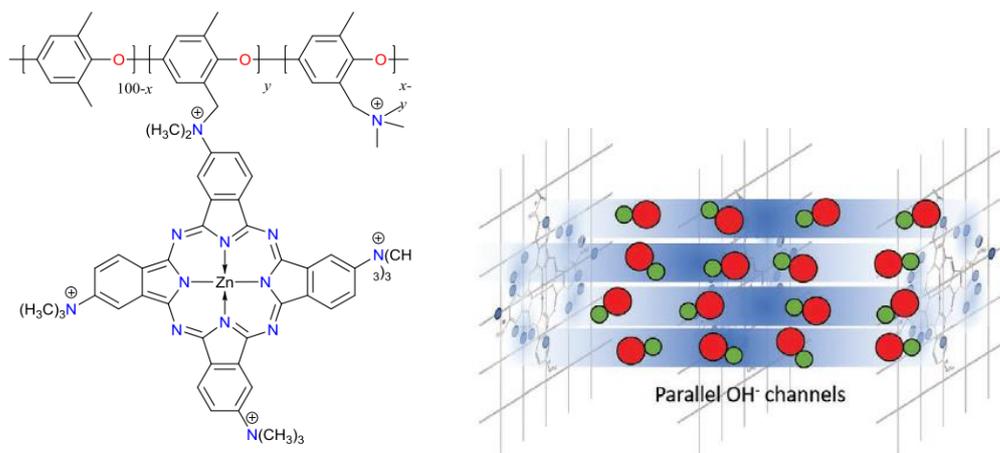


Figure 1-13. Chemical structure of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with quaternary ammonium phthalocyanine (left) and schematic illustration of the phthalocyanine macro-cycles to stack together to form well-organized “hydroxide channels.” Taken from ref⁸³

1-6. アニオン交換膜の合成手法

AEM の合成手段は大きく分けると直接重合および後修飾が挙げられる (Figure 1-14)。^{84,85} 直接重合では、環状アルケンを Grubbs 触媒によって重合する開環メタセシス重合 (ROMP)^{86,87} やビニルモノマーをラジカル開始剤によって重合するラジカル重合⁸⁸ などによって、カチオン基を有する高分子を合成する。⁸⁵ これらの重合法ではアルカリ安定、かつ比較的優れた機械的特性を持つ polyolefin 骨格の AEM を合成可能である。⁸⁹ また AEM の合成方法でよく用いられる後修飾では、poly(phenylene oxide) などの高分子側鎖の末端ハロゲンアルキルに tertiary amine を求核置換することで ammonium イオンを導入することができる。⁹⁰ 同様の手法は imidazolium⁹¹ や pyridinium⁹² においても使用できるが、cobaltocene⁹³ などの特異なカチオン種では求核反応による後修飾は行えないため、直接重合法や他の後修飾によって AEM に導入されてきた。

近年、生物化学、高分子化学の分野で注目を集め、Sharpless によって提唱され 2022 年にノーベル化学賞を受賞した”クリックケミストリー”が AEM の分野でも導入されつつある。^{84,94-96} クリックケミストリーは、選択性が高く、広範囲の基質を使用でき、温和な環境で進行する反応であり、Diels-Alder 反応、thiol-ene (yne) 反応および Cu-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition (CuAAC) などが挙げられる。⁷⁹ クリックケミストリーを活用することで、容易にポリマー骨格とカチオン種を変更できるため AEM の研究範囲が広がっている。

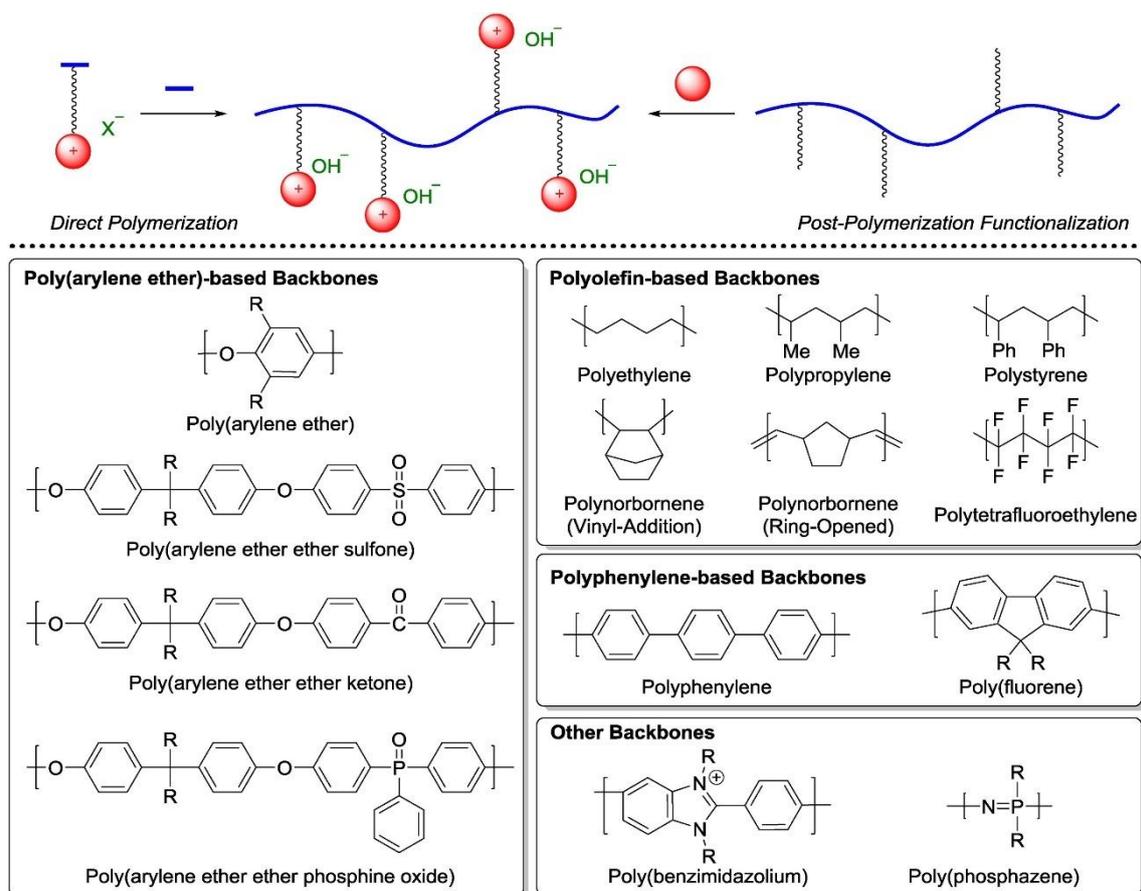


Figure 1-14. General synthetic strategies and common backbones for AEM applications. Taken from ref⁸⁵

1-7. イオン濃度と移動度向上の分子設計

以上より、膨潤を避けるため IEC を低減する必要があり、そのうえでイオン濃度と移動度を向上させることでイオン伝導度の増大が期待できる。イオン濃度の向上には正電荷の非局在化による解離度の増加、イオン移動度の向上にはカチオン基の集積が 1 つの手段として挙げられ、これらを両立させることによって、より高いイオン伝導度が実現できると考えられる。そこで、広い π 平面を有することで正電荷が非局在化し、分子間力の一種で超分子構造の形成に多く用いられる π - π 相互作用によって集積するような多環芳香族のカチオン種を AEM に導入することで、高いイオン濃度と移動度を獲得する。多環芳香族であるカチオン種は様々報告されており、なかでも多環芳香環の橋頭位に窒素原子を有するカチオン種は”azonia aromatic heterocycles” (AZAHs) と呼ばれ、その合成法や物性が研究されている (Figure 1-15)。⁹⁷ しかし AZAHs の多くは合成が煩雑である、全収率が著しく乏しい、あるいは合成化学的・光学的な研究のみ行われており、これらの電荷分布や集積性についてはほとんど述べられていない。

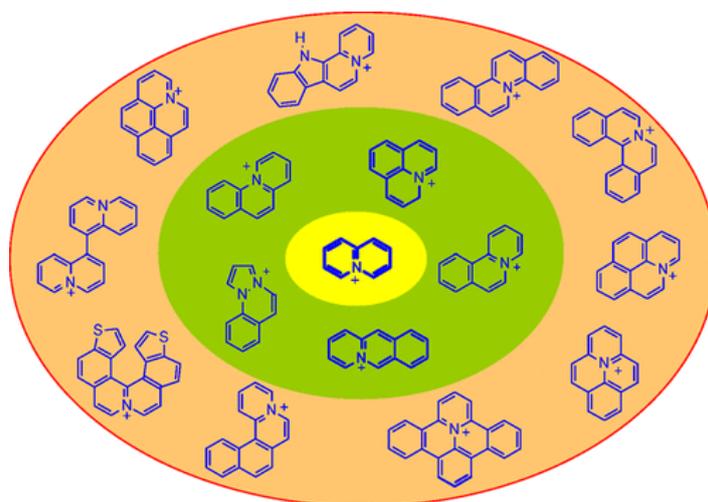
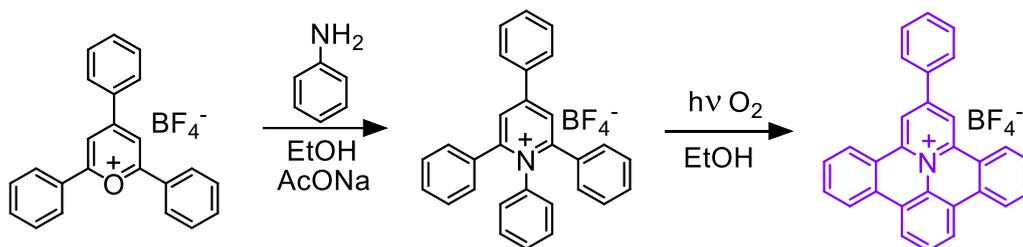


Figure 1-15. Charged aromatic heterocycles in which the cationic structure is produced by the presence of a quaternary bridgehead nitrogen, “azonia aromatic heterocycles” (AZAHs). Taken from ref⁹⁷

AZAHs において、比較的合成が容易かつ、ある程度物性の報告がなされている化合物群として、Katritzky ら⁹⁸ によって合成された縮環形拡張ピリジニウム (FEP) がある。FEP は pyrylium から 2 段階で合成でき、aniline による pyrylium への求核攻撃によって開環形が容易に合成され、この開環形は酸素存在下で光照射することで縮環構造を形成する (Scheme 1-1)。⁹⁹



Scheme 1-1. Synthesis of the fused expanded pyridinium (FEP) salt.

この FEP は広い π 平面を有していることから、密度汎関数理論 (DFT) 計算によって正電荷が非局在化していることが報告されており (**Figure 1-16A**)、この非局在性によって正電荷同士の静電反発が抑制され、集積することが単結晶 X 線回折から観測されている (**Figure 1-16B**)。¹⁰⁰ この FEP 間の分子間距離は約 0.35 nm であり、 π - π 相互作用を駆動力とし、電荷を有する多環芳香族としてカラムナー状でスタッキングする限られた例である。¹⁰¹

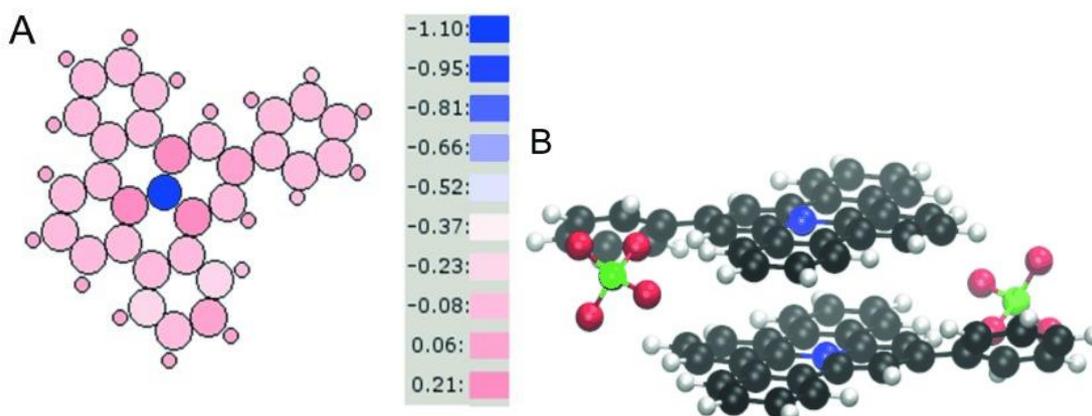


Figure 1-16. A) Charge analysis of FEP and B) relaxed structure of the FEP ClO_4 dimer (C: black, N: blue, H: white, O: red, Cl: green). Taken from ref¹⁰⁰

さらに Wu らは FEP にアルキル基を導入し、この methanol 溶液をシリコンウェーハ上にドロップキャストすることで一次元の凝集体を形成した。¹⁰² この一次元凝集体はアルキル鎖の van der Waals 力によって FEP の集積力が向上し、その集積構造がアルキル鎖長やカウンターアニオンに依存して変化することが報告されている (**Figure 1-17**)。

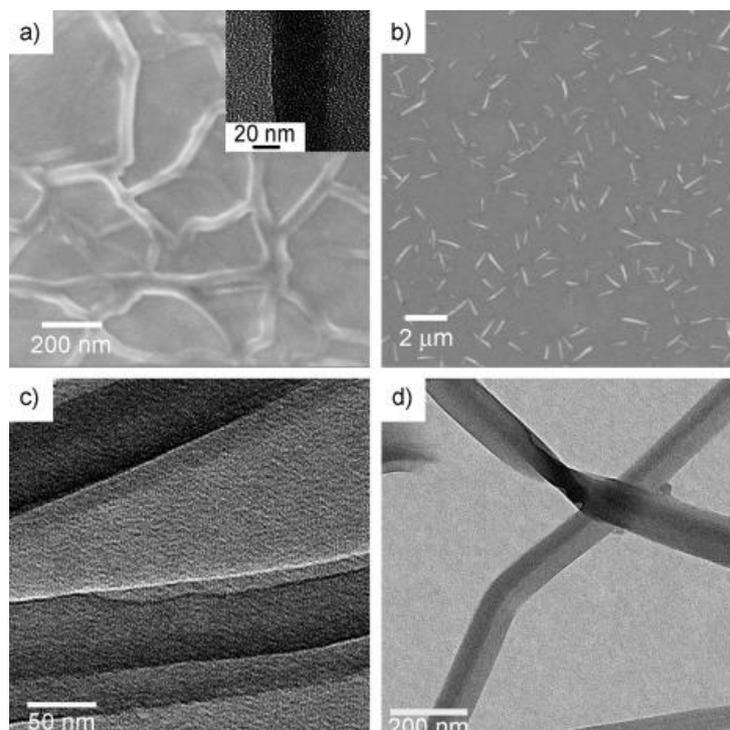
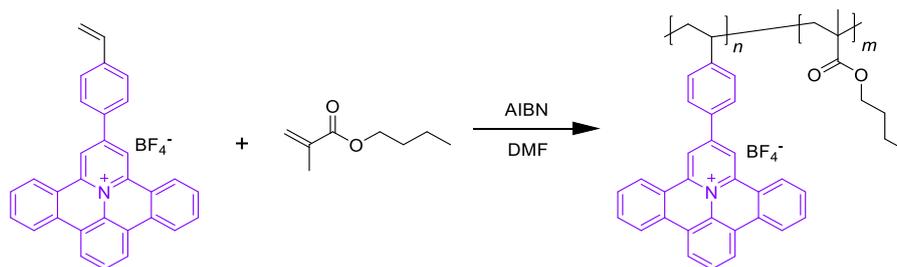


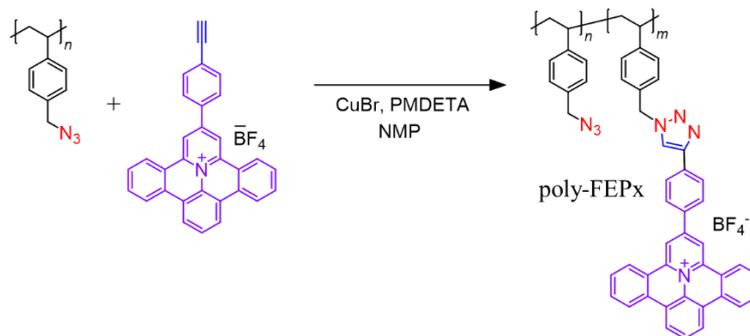
Figure 1-17. a) SEM and TEM images (inset) of the solid fibers formed by FEP with hexyl (Cl^- form); b) SEM image of nanoribbons formed by FEP with tetradecyl (Cl^- form); c) and d) TEM images of nanoribbons formed by FEP with tetradecyl (Cl^- form) at different magnifications ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in methanol). Taken from ref¹⁰²

本論文において、初めてこの FEP を AEM のカチオン種として導入し、①正電荷の非局在化によって OH^- との相互作用を低下させることで、移動度とイオン濃度の向上、②FEP 間の分子間相互作用による集積によってイオン伝導パスを形成することで、イオン移動度の向上を図り、高いイオン伝導性を獲得する。

以上を踏まえて本研究では、①正電荷の非局在性による移動度とイオン濃度の向上を検証するため、**Scheme 1-2** および **Scheme 1-3** のように FEP を側鎖に有する高分子を設計、合成する。**Scheme 1-2** では、vinyl モノマーを合成し、疎水性モノマーとラジカル共重合することで AEM を作製する。さらに、あらかじめ合成した高分子にクリックケミストリーの一つである CuAAC によって高分子側鎖に FEP を導入した AEM を作製し (**Scheme 1-3**)、FEP を側鎖に有するポリマーの適切な合成経路を検討する。

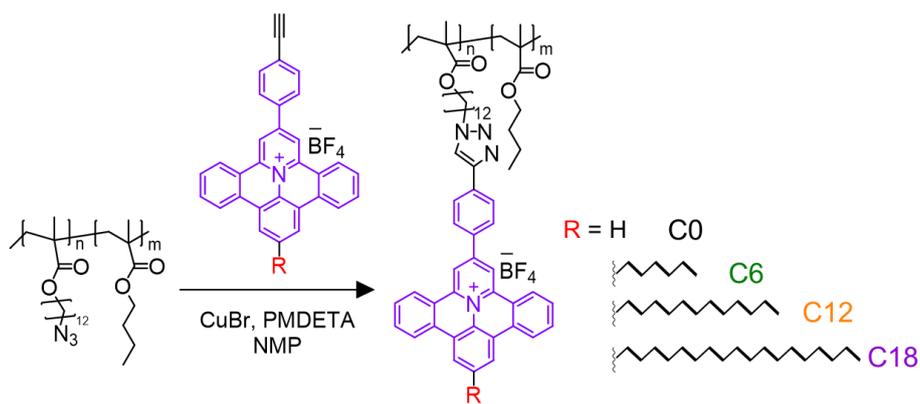


Scheme 1-2. Synthesis of the FEP polymer via direct polymerization.



Scheme 1-3. Synthesis of the FEP polymer via post-modification by CuAAC.

続いて、②FEP の集積による移動度の向上を検証するため、**Scheme 1-4** のようにアルキル鎖を有する FEP を側鎖に導入した高分子を合成する。アルキル鎖長の異なる FEP を合成し、アルキル鎖長と集積性、そのイオン伝導性の関係を明らかにする。



Scheme 1-4. Synthesis of the alkylated FEP polymer.

1-8. 本論文の構成

以上より、AEM は水素製造におけるアニオン交換膜型水電解、水素からクリーンに電気エネルギーを取り出す AEMFC の重要部材であり、そのイオン伝導性を向上させる必要がある。膨潤の原因となる IEC を増加させることなく、イオン伝導性をつかさどる重要なパラメータであるイオン濃度およびイオン移動度の向上が求められる。そこで本論文では、正電荷が非局在化し集積性を示す FEP を高分子側鎖に導入した AEM を作製し、①正電荷の非局在化による OH⁻との相互作用の低下がもたらす移動度とイオン濃度の向上、②FEP 間の分子間相互作用によるカチオン基の集積がもたらす移動度の向上が可能であるかを検証した。

2 章では、既報に従い無置換体の FEP および FEP の bromo 置換体を合成し、時間依存の密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算を駆使することで、光縮環反応の進行を予測した。さらに DFT 計算によって HSAB 則におけるカチオン基のやわらかさを算出し、OH⁻との相互作用を推定した。3 章では、①正電荷の非局在化による OH⁻との相互作用の低下がもたらすイオン移動度とイオン濃度の向上を検証した。Stille カップリングにより vinyl モノマーを合成し、n-butylmethacrylate とラジカル共重合することで、側鎖に FEP を有する AEM を作製した。同様に ethynyl 置換体を合成し、クリックケミストリーである CuAAC を適用することで、FEP を高分子側鎖に導入した AEM を作製し、高分子側鎖への FEP の導入方法の検討、およびそのイオン伝導性を評価した。4 章では、アルキル鎖長の異なる FEP を合成し、その集積性を比較した。さらにこれらを高分子側鎖に導入し、アルキル鎖長と集積性、そのイオン伝導性を比較することで、②FEP 間の分子間相互作用による集積がもたらすイオン移動度の向上を検証した。5 章では、今後の課題とその解決策、展望を記す。

1-9. 参考文献

- 1 United Nations, "Day of Eight Billion", <https://www.un.org/en/dayof8billion#:~:text=On%2015%20November%202022%2C%20the.a%20milestone%20in%20human%20development.>, 16/11/2022
- 2 S. H. A. Koop, C. J. van Leeuwen. *Environ. Dev. Sustain.*, **2017**, *19*, 385-418.
- 3 A. Parmentola, A. Petrillo, I. Tutore, F. De Felice. *Bus. Strategy Environ.*, **2022**, *31*, 194-217.
- 4 "Resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015," United Nations, 2015.
- 5 S. Blasi, A. Ganzaroli, I. De Noni. *Sustain. Cities Soc.*, **2022**, *80*, 103793.
- 6 G. Büyüközkan, Y. Karabulut, E. Mukul. *Energy*, **2018**, *165*, 290-302.
- 7 J. D. Moyer, S. Hedden. *World Dev.*, **2020**, *127*, 104749.
- 8 M. Acheampong, F. C. Ertem, B. Kappler, P. Neubauer. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2017**, *75*, 927-937.
- 9 M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, D. Hissel. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2021**, *146*, 111180.
- 10 J. Chi, H. Yu. *Chin. J. Catal.*, **2018**, *39*, 390-394.
- 11 L. Hancock, N. Ralph, S. H. Ali. *J. Cleaner Prod.*, **2018**, *178*, 551-560.

- 12 N. Weitz, H. Carlsen, K. Skånberg, A. Dzebo “SDGs and the environment in the EU: A systems
view to improve coherence,” Stockholm Environment Institute, 2019.
- 13 A. M. Oliveira, R. R. Beswick, Y. Yan. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2021**, *33*, 100701.
- 14 Y.-H. Percival Zhang, J.-H. Xu, J.-J. Zhong. *Int. J. Energy Res.*, **2013**, *37*, 769-779.
- 15 W. J. Martinez-Burgos, E. de Souza Candeco, A. B. Pedroni Medeiros, J. Cesar de Carvalho, V.
Oliveira de Andrade Tanobe, C. R. Soccol, E. B. Sydney. *J. Cleaner Prod.*, **2021**, *286*, 124970.
- 16 S. Shiva Kumar, H. Lim. *Energy Reports*, **2022**, *8*, 13793-13813.
- 17 N. Du, C. Roy, R. Peach, M. Turnbull, S. Thiele, C. Bock. *Chem. Rev.*, **2022**, *122*, 11830-11895.
- 18 E. J. Park, C. G. Arges, H. Xu, Y. S. Kim. *ACS Energy Lett.*, **2022**, *7*, 3447-3457.
- 19 G. A. Lindquist, Q. Xu, S. Z. Oener, S. W. Boettcher. *Joule*, **2020**, *4*, 2549-2561.
- 20 C. Acar, I. Dincer. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 3396-3406.
- 21 A. Kovač, M. Paranos, D. Marciuš. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, *46*, 10016-10035.
- 22 W. R. Grove. *Ann. Phys.*, **1839**, *124*, 300-304.
- 23 P. Thounthong, B. Davat, S. Rael. *IEEE Power Energy Mag.*, **2007**, *6*, 69-76.
- 24 T. Takahashi, T. Ikeda, K. Murata, O. Hotaka, H. Shigeki, Y. Tachikawa, M. Nishihara, J. Matsuda,
T. Kitahara, S. M. Lyth, A. Hayashi, K. Sasaki. *J. Electrochem. Soc.*, **2022**, *169*, 044523.
- 25 T. Nakao, S. Inoue, T. Saito, Z. Tsukamoto, S. Nishimura, T. Fujimoto. *Electrochemistry*, **2021**,
89, 500-506.
- 26 図解 燃料電池技術 — 本格普及のための材料・応用・インフラ開発, 日刊工業新聞社, 2014.
- 27 B. C. H. Steele, A. Heinzl. *Nature*, **2001**, *414*, 345-352.
- 28 今日からモノ知りシリーズ トコトンやさしい 燃料電池の本, 日刊工業新聞社, 2001.
- 29 R. Rath, P. Kumar, S. Mohanty, S. K. Nayak. *Int. J. Energy Res.*, **2019**, *43*, 8931-8955.
- 30 T. A. Zawodzinski Jr, M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 6040-
6044.
- 31 A.-L. Rollet, O. Diat, G. Gebel. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 3033-3036.
- 32 H. Liu, J. Zhao, X. Li. *Electrochem. Energy Rev.*, **2022**, *5*, 13.
- 33 A. Kozhushner, N. Zion, L. Elbaz. *Curr. Opin. Electrochem.*, **2021**, *25*, 100620.
- 34 J. Wang, H. Wang, Y. Fan. *Engineering*, **2018**, *4*, 352-360.
- 35 “NEDO 燃料電池技術開発ロードマップ,” NEDO, 2022.
- 36 M. Hren, M. Božič, D. Fakin, K. S. Kleinschek, S. Gorgieva. *Sustainable Energy Fuels*, **2021**, *5*,
604-637.
- 37 H. A. Gasteiger In *FC EXPO 2008*, 2008.
- 38 K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi. *Angew. Chem., Int. Ed.*,
2007, *46*, 8024-8027.
- 39 M. P. Kumar, M. M. Raju, A. Arunchander, S. Selvaraj, G. Kalita, T. N. Narayanan, A. Sahu, D.
K. Pattanayak. *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, F848-F855.

- 40 J. Peron, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 356, 44-51.
- 41 L. Wu, Q. Pan, J. R. Varcoe, D. Zhou, J. Ran, Z. Yang, T. Xu. *J. Membr. Sci.*, **2015**, 490, 1-8.
- 42 J. Huang, Z. Yu, J. Tang, P. Wang, Q. Tan, J. Wang, X. Lei. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47, 27800-27820.
- 43 Z. Siroma, S. Watanabe, K. Yasuda, K. Fukuta, H. Yanagi. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, 158, B682-B689.
- 44 X. Tongwen, Y. Weihua. *J. Membr. Sci.*, **2001**, 190, 159-166.
- 45 M. R. Hibbs, C. H. Fujimoto, C. J. Cornelius. *Macromolecules*, **2009**, 42, 8316-8321.
- 46 J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 3135-3191.
- 47 K. Fukuta In *AMFC Workshop*, 2011.
- 48 G. A. Giffin, S. Lavina, G. Pace, V. Di Noto. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 23965-23973.
- 49 P. Fortin, T. Khoza, X. Cao, S. Y. Martinsen, A. Oyarce Barnett, S. Holdcroft. *J. Power Sources*, **2020**, 451, 227814.
- 50 P. W. Atkins *Atkins' Physical Chemistry*; Oxford Univ. Press, 1998.
- 51 G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer. *J. Membr. Sci.*, **2011**, 377, 1-35.
- 52 P. Knauth, L. Pasquini, R. Narducci, E. Sgreccia, R. A. Becerra-Arciniegas, M. L. Di Vona. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 617, 118622.
- 53 M. Mandal, G. Huang, P. A. Kohl. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2, 2447-2457.
- 54 M. Tanaka, M. Koike, K. Miyatake, M. Watanabe. *Macromolecules*, **2010**, 43, 2657-2659.
- 55 S. Gottesfeld, D. R. Dekel, M. Page, C. Bae, Y. Yan, P. Zelenay, Y. S. Kim. *J. Power Sources*, **2018**, 375, 170-184.
- 56 Q. Lei, K. Li, D. Bhattacharya, J. Xiao, S. Kole, Q. Zhang, J. Strzalka, J. Lawrence, R. Kumar, C. G. Arges. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 15962-15975.
- 57 C. Lin, Y. Gao, N. Li, M. Zhang, J. Luo, Y. Deng, L. Ling, Y. Zhang, F. Cheng, S. Zhang. *Electrochim. Acta*, **2020**, 354, 136693.
- 58 J. Pan, C. Chen, L. Zhuang, J. Lu. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 473-481.
- 59 J. Peng, Z. Liu, M. Liang, P. Wang, W. Hu, Z. Jiang, B. Liu. *J. Polym. Sci.*, **2020**, 58, 391-401.
- 60 D. Cao, F. Nie, M. Liu, X. Sun, B. Wang, F. Wang, N. Li, B. Wang, Z. Ma, L. Pan, Y. Li. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 661, 120921.
- 61 F. Xu, Y. Chen, J. Li, B. Lin, F. Chu, J. Ding. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5, 9101-9108.
- 62 N. Chen, H. H. Wang, S. P. Kim, H. M. Kim, W. H. Lee, C. Hu, J. Y. Bae, E. S. Sim, Y.-C. Chung, J.-H. Jang, S. J. Yoo, Y. Zhuang, Y. M. Lee. *Nature communications*, **2021**, 12, 2367.
- 63 Y. Shi, Z. Zhao, W. Liu, C. Zhang. *Energy Fuels*, **2020**, 34, 16746-16755.
- 64 K. N. Grew, D. Chu, W. K. Chiu. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, 157, B1024.

- 65 S. Savett, J. Atkins, C. Sides, J. Harris, B. Thomas, S. Creager, W. Pennington, D. DesMarteau. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*, A1527.
- 66 L. Assumma, C. Iojoiu, G. Albayrak Ari, L. Cointeaux, J.-Y. Sanchez. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 2740-2750.
- 67 W. Qian, J. Texter, F. Yan. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 1124-1159.
- 68 X. Gao, F. Lu, B. Dong, A. Wu, N. Sun, L. Zheng. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 13316-13323.
- 69 E. A. Weiber, P. Jannasch. *J. Membr. Sci.*, **2016**, *520*, 425-433.
- 70 Z. Sun, B. Lin, F. Yan. *ChemSusChem*, **2018**, *11*, 58-70.
- 71 Q. Zhang, S. Li, S. Zhang. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7495-7497.
- 72 M. G. Marino, J. P. Melchior, A. Wohlfarth, K. D. Kreuer. *J. Membr. Sci.*, **2014**, *464*, 61-71.
- 73 R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533-3539.
- 74 J. Pan, C. Chen, Y. Li, L. Wang, L. Tan, G. Li, X. Tang, L. Xiao, J. Lu, L. Zhuang. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 354-360.
- 75 L. X. Sun, W. W. Gou, X. L. Gao, Q. Yang, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, Q. L. Liu. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, *46*, 39921-39931.
- 76 H.-S. Dang, P. Jannasch. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1*, 2222-2231.
- 77 C. X. Lin, H. Y. Wu, L. Li, X. Q. Wang, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, Q. L. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 18327-18337.
- 78 Y. He, J. Zhang, X. Liang, M. A. Shehzad, X. Ge, Y. Zhu, M. Hu, Z. Yang, L. Wu, T. Xu. *J. Membr. Sci.*, **2018**, *559*, 35-41.
- 79 L. Liu, P. A. Kohl. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2018**, *56*, 1395-1403.
- 80 X. Dong, D. Lv, J. Zheng, B. Xue, W. Bi, S. Li, S. Zhang. *J. Membr. Sci.*, **2017**, *535*, 301-311.
- 81 M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10646-10654.
- 82 Y. Kim, Y. Wang, A. France-Lanord, Y. Wang, Y.-C. M. Wu, S. Lin, Y. Li, J. C. Grossman, T. M. Swager. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 18152-18159.
- 83 Y. Yang, N. Fu, Q. Dong, M. Li, J. Li, C. Li, Z. Wei. *Adv. Mater. Interfaces*, **2020**, *7*, 1902143.
- 84 W. Yang, J. Chen, J. Yan, S. Liu, Y. Yan, Q. Zhang. *J. Polym. Sci.*, **2022**, *60*, 627-649.
- 85 W. You, K. J. T. Noonan, G. W. Coates. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, *100*, 101177.
- 86 W. You, J. M. Ganley, B. G. Ernst, C. R. Peltier, H.-Y. Ko, R. A. DiStasio, R. R. Knowles, G. W. Coates. *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 3898-3910.
- 87 H. A. I. V. Kostalik, T. J. Clark, N. J. Robertson, P. F. Mutolo, J. M. Longo, H. D. Abruña, G. W. Coates. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7147-7150.
- 88 C. T. Womble, G. W. Coates, K. Matyjaszewski, K. J. T. Noonan. *ACS Macro Lett.*, **2016**, *5*, 253-257.
- 89 W. You, K. M. Hugar, G. W. Coates. *Macromolecules*, **2018**, *51*, 3212-3218.

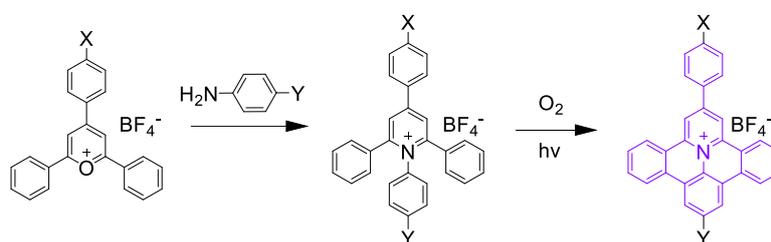
- 90 L. Wang, J. J. Brink, J. R. Varcoe. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 11771-11773.
- 91 J. Wang, S. Gu, R. B. Kaspar, B. Zhang, Y. Yan. *ChemSusChem*, **2013**, 6, 2079-2082.
- 92 X. Li, Y. Yu, Q. Liu, Y. Meng. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 11067-11073.
- 93 T. Zhu, Y. Sha, H. A. Firouzjaie, X. Peng, Y. Cha, D. M. M. M. Dissanayake, M. D. Smith, A. K. Vannucci, W. E. Mustain, C. Tang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1083-1089.
- 94 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004-2021.
- 95 E. Haldón, M. C. Nicasio, P. J. Pérez. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 9528-9550.
- 96 X. Chu, L. Liu, Y. Huang, M. D. Guiver, N. Li. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 578, 239-250.
- 97 D. Sucunza, A. M. Cuadro, J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero. *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 10126-10135.
- 98 A. R. Katritzky, Z. Zakaria, E. Lunt, P. G. Jones, O. Kennard. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 268-269.
- 99 J. Fortage, F. Tuyeras, P. Ochsenbein, F. Puntoriero, F. Nastasi, S. Campagna, S. Griveau, F. Bedioui, I. Ciofini, P. P. Laine. *Chemistry*, **2010**, 16, 11047-11063.
- 100 K. Cui, K. S. Mali, O. Ivasenko, D. Wu, X. Feng, M. Walter, K. Müllen, S. De Feyter, S. F. L. Mertens. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 12951-12954.
- 101 D. Wu, W. Pisula, V. Enkelmann, X. Feng, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 9620-9621.
- 102 D. Wu, L. Zhi, G. J. Bodwell, G. Cui, N. Tsao, K. Müllen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 5417-5420.

第 2 章 縮環形拡張ピリジニウムイオンモノマーの合成と正電荷の非局在性

2-1. 序

1 章で述べたように、FEP を AEM のカチオン種として応用した報告例はない。

FEP は **Scheme 2-1** に従い合成でき、前駆体である開環形拡張ピリジニウム塩 (FEP pre) は、アルコール溶液中で含酸素芳香族カチオンである pyrylium イオンに aniline を求核攻撃することによって容易に合成できる。^{1,2} この FEP pre のアルコール溶液を酸素バブリングし、光照射することによって、縮環形の FEP が得られる。^{1,2}



Scheme 2-1. Formation of fused expanded pyridinium salts.

具体的な反応メカニズムは **Figure 2-1** の通り報告されており、³ 光励起した FEP pre (a^*) は断熱的な構造緩和 (ASR) によって pyridinium 環と 2 位 (6 位) の benzene 環が平面構造をとった後 (a_1^*)、非断熱的に b の平面的な中間体を形成する。この後、酸素との反応により、脱水素化が起り、 c のように片側縮環した構造を形成し、加えて逐次的に他方の芳香環において縮環反応が進行し、縮環形の FEP (**Figure 2-1** 中 e) を形成する。³

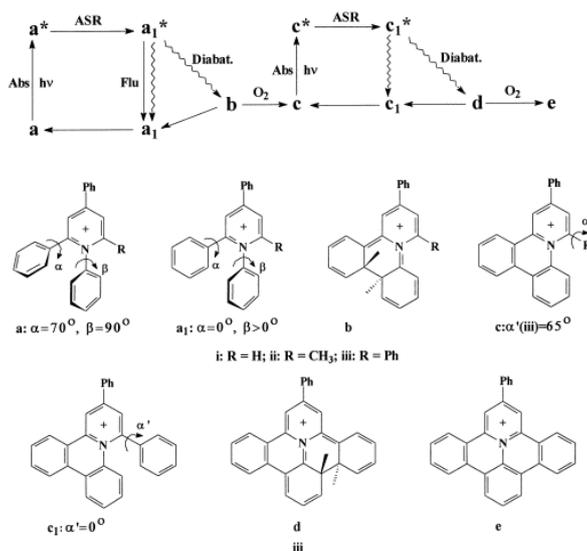
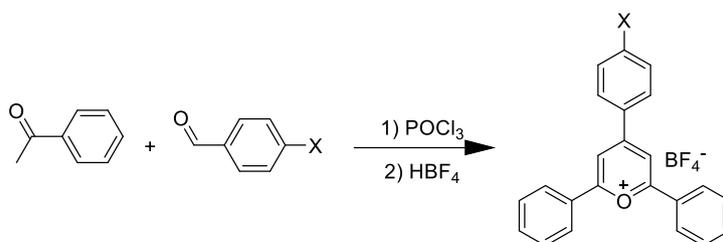


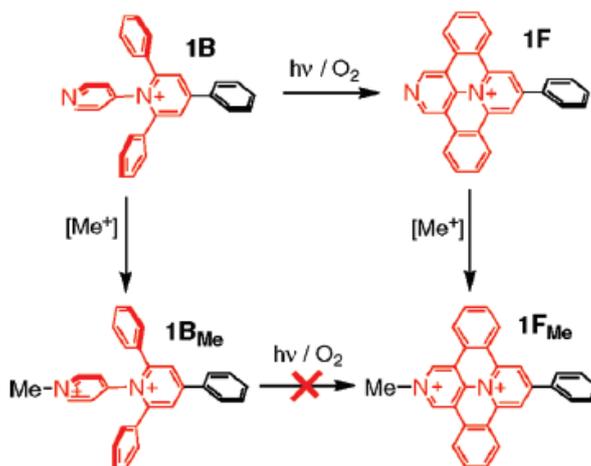
Figure 2-1. Formation mechanism of FEP by UV irradiation ³.

FEP を高分子側鎖に導入するための置換基は、主に **Scheme 2-1** 中の X、Y の位置が考えられる。X の位置は pyrylium イオンの原料 benzaldehyde の *para*-位の置換基によって変更が可能で、Y の位置は aniline の *para*-位の置換基に依存する (**Scheme 2 - 2**)。^{4,5}



Scheme 2-2. Formation of pyrylium salts from acetophenone and *para*-substituted benzaldehyde.

しかしながら、FEP の 1 か所の炭素原子が窒素原子に置換された FEP において、Y の位置に置換基が導入されジカチオン化された拡張ピリジニウム塩では、光縮環反応が進行しないことが報告されている (**Scheme 2-3**)。⁵これは励起状態において、置換基が導入された芳香環の電子密度が増加することで C-H 結合が強くなり、光縮環反応における脱水素過程が進行しないためであるとされており、FEP の系においても置換基位置や種類によっては、縮環反応が進行しないことが予想される。



Scheme 2-3. Synthetic routes for the **1B**, **1B_{Me}**, **1F**, and **1F_{Me}**. Taken from ref⁵

そこで本章では、FEP の X および Y の位置にカップリング反応で任意の置換基を導入できる bromo 基置換体の開環体を合成し、その縮環反応を行った。さらに合成した開環体に対して、既報と同様に時間依存の密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算を行い、⁵ 開環形の拡張ピリジニウムイオ

ンの反応性および合成指針を検討した。

さらに 1 章において、正電荷の非局在性がイオン濃度の増加とイオン移動度の増加、すなわちイオン伝導性の向上につながることを述べ、FEP の正電荷の非局在性が報告されていることを記した。本章においても一般的に AEM として用いられているカチオン種と FEP の Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) 則⁶における分極の程度を示す絶対硬度⁷を算出し、“やわらかさ”を DFT 計算によって評価した。

2-2. 実験

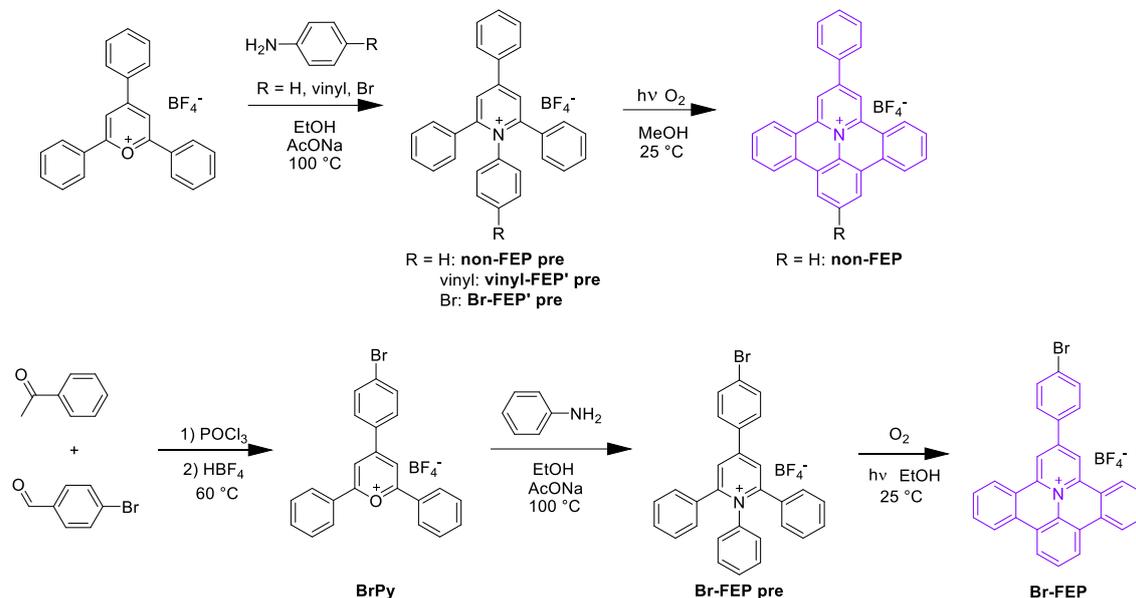
2-2-1. 使用試薬

- 4-Bromobenzaldehyde (> 97.0 %) (TCI)
- Acetophenone (> 98.5 %) (Wako)
- Dichloromethane (一級) (Kishida)
- Phosphoryl chloride (> 99.0 %) (Wako)
- 48 % Tetrafluoroboric acid aq. (Aldrich)
- Acetonitrile-*d*₃ (99.8 %) (Merck)
- Ethanol (99.5 %) (Wako)
- Sodium acetate (> 99.0 %) (Aldrich)
- Aniline (99.5%) (Kishida)
- Dichloromethane (Wako)
- Hexane (Kanto)
- Methanol for LC/MS (≥ 99.7 %) (Wako)
- Dimethyl sulfoxide (DMSO-*d*₆, D: 99.9 %, TMS 0.05 %) (Merck)
- 2,4,6-Triphenylpyrylium tetrafluoroborate (98 %) (Aldrich)
- Sodium acetate trihydrate (Aldrich)
- 4-Bromoaniline (TCI)
- 4-Vinylaniline (97%) (Aldrich)

2-2-2. 使用装置

- 質量分析計 (HR-ESI-TOF MS) : Micro TOF (Bruker)
- 核磁気共鳴装置 (NMR) : JNM-ECZ400S (JEOL)
- フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) : Spectrum 65 (Bruker)
- ハンディータイプ UV 硬化装置 : HB100A-1 (AS ONE)
- 紫外可視近赤外分光光度計 (UV-Vis-NIR) : V-670 (JASCO)

2-2-3. 縮環形拡張ピリジニウムモノマーの合成



- 1,2,4,6-tetraphenylpyridinium tetrafluoroborate (non-FEP pre)^{1,2}

4 mL サンプル管瓶に aniline 0.34 g (3.60 mmol) を入れ、3 mL の ethanol に溶解した。100 mL ニロフラスコに ethanol 35 mL を入れ、2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate 1.64 g (4.13 mmol) 及び sodium acetate 2.07 g を加え、溶解した後 60 °C で 5 分間加熱した。これに aniline 溶液を滴下し、窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流 (100 °C) を行った。この溶液を 5 時間冷蔵庫で冷却した後、減圧濾過を行った。得られた固体から dichloromethane を用いて分画し、エバポレーションした後 dichloromethane-ethyl acetate 混合溶媒を用いて再結晶を行った。析出した結晶を減圧濾過によって回収した。
- 2-phenylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (non-FEP)^{1,2}

200 mL フラスコに methanol 110 mL を入れ、non-FEP pre を 0.20 g (0.42 mmol) を加えた。室温で酸素バブリングしながら 2 時間 UV を照射した。溶液を 5 時間冷蔵庫で冷却した後、減圧濾過によって固体を回収した。
- 2,4,6-triphenyl-1-(4-vinylphenyl)pyridinium tetrafluoroborate (vinyl-FEP' pre)

4 mL サンプル管瓶に 4-vinylaniline 0.43 g (3.60 mmol) を入れ、3 mL の ethanol に溶解した。100 mL ニロフラスコに ethanol 35 mL を入れ、2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate 1.64 g (4.13 mmol) 及び sodium acetate 2.07 g を加え、溶解させた後 60 °C で 5 分間加熱した。これに先ほどの 4-vinylaniline 溶液を滴下し、窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流 (100 °C) を行った。この溶液を 5 時間冷蔵庫で冷却した後、減圧濾過を行った。Dichloromethane-水で sodium

acetate を抽出した後、油層をエバポレーションし、dichloromethane—ethyl acetate 混合溶媒を用いて再結晶を行った。析出した結晶を減圧濾過によって回収した。

- 2-(4-vinylphenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (vinyl-FEP')

200 mL フラスコに ethanol 110 mL を入れ、vinyl-FEP' pre を 0.20 g (0.40 mmol) を加えた。室温下で酸素バブリングしながら 3 時間 UV を照射した。減圧蒸留により溶媒を留去した後、methanol に溶解し、diethyl ether に再沈殿した。
- 1-(4-bromophenyl)-2,4,6-triphenylpyridinium tetrafluoroborate (Br-FEP' pre)

4 mL サンプル管瓶に 4-bromoaniline 0.214 g (1.25 mmol) を入れ、2.0 mL の ethanol に溶解した。100 mL ニロフラスコに ethanol 40 mL を入れ、2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate 0.568 g (1.43 mmol) 及び sodium acetate 0.718 g を加え、溶解させた後 60 °C で 5 分間加熱した。これに先ほどの 4-bromoaniline 溶液を滴下し、窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流 (100 °C) を行った。この溶液をエバポレーションし ethanol を除去した後、dichloromethane に溶解させた。dichloromethane -水で sodium acetate を除去した後、油層をエバポレーションし濃縮した後、hexane を貧溶媒とした再沈殿操作を行った。
- 2-(4-bromophenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-FEP')

200 mL フラスコに ethanol 110 mL を入れ、Br-FEP' pre を 0.20 g (0.37 mmol) を加えた。室温下で酸素バブリングしながら 12 時間 UV を照射した。また反応中の溶液をサンプリングし、UV-Vis 測定を行った。反応終了後エバポレーションにより、溶媒を留去した後 dichloromethane に溶解し、diethyl ether に再沈殿した。
- 2,6-diphenyl-4-(4-bromophenyl)pyrylium tetrafluoroborate (Brpy) ^{4,5}

50 mL ニロフラスコに 4-bromobenzaldehyde 740 mg (4.00 mmol) と acetophenone 1.20 g (10.0 mmol) を入れた。アルカリトラップをつけた後、この溶液を 60 °C に加熱し、phosphoryl chloride 665 μ L (7.11 mmol) を少しずつ滴下し、窒素フロー下で 60 °C で 72 時間加熱を行った。生じた赤色固体に 80 °C に加熱した ethanol を溶解するまで滴下した。Ethanol 溶液としたものに 48 % HBF₄ 水溶液 1 mL と ethanol 2 mL の混合溶媒を滴下し、冷蔵庫で静置した。これを減圧濾過し、ろ物を減圧乾燥した。
- 1,2,6-triphenyl-4-(4-bromophenyl)pyridinium tetrafluoroborate (Br-FEP pre)

4 mL サンプル管瓶に aniline 51.2 mg (0.550 mmol) を入れ、1 mL の ethanol に溶解した。20 mL ニロフラスコに ethanol 6 mL を入れ、Brpy 300 mg (0.631 mmol) 及び sodium acetate 316 mg を加え、溶解した後 60 °C で 5 分間加熱した。これに先ほどの aniline 溶液を滴下し、窒素雰

圀気下で 24 時間加熱還流 (100 °C) を行った。この溶液をエバポレーションした後、dichloromethane-水で分液し、油層をエバポレーションし濃縮した。これを hexane に再沈殿した後、減圧濾過し、ろ物を減圧乾燥した。

- 2-(4-bromophenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-FEP)
200 mL フラスコに ethanol 110 mL を入れ、Br-FEP pre を 0.20 g (0.37 mmol) を加えた。室温下で酸素バブリングしながら 2 時間 UV を照射した。溶液を終夜冷蔵庫で冷却した後、減圧濾過を行い、ろ物を減圧乾燥した。

2-2-4. DFT 計算による縮環形拡張ピリジニウムモノマーの合成設計

【計算条件】⁵

ソフトウェア: Gaussian 16W	計算方法: TD-SCF DFT
汎関数: B3LYP	基底関数: 6-31G+ (d)
スピン : singlet	溶媒モデル: none

前項で合成した Br-FEP' pre、Br-FEP pre、置換基のない non-FEP pre および vinyl-FEP' pre に対して TD-DFT 計算を行い、励起状態の HOMO の電子密度を求めることで、光縮環反応における脱水素反応が進行するかどうかを予測した。⁵

2-2-5. DFT 計算によるカチオンのやわらかさの算出

【計算条件】⁸

• 構造最適化 (Optimization)

ソフトウェア: Gaussian 16W	計算方法: HF
汎関数: B3LYP	基底関数: 3-21G
溶媒モデル: none	

• エネルギー計算 (Opt+freq)

ソフトウェア: Gaussian 16W	計算方法: DFT
汎関数: B3LYP	基底関数: 6-311+G(d,p)
溶媒モデル: none	

構造最適化した FEP、tetramethylammonium (TMA)、tetraethylammonium (TEA)、1,3-dimethylimidazolium (MIm) および 1-methylpyridinium (MPy) の全エネルギー $E(X^0)$ 、このカチオン種から電子を 1 つ取り除いたものの全エネルギー $E(X^{1-})$ および電子を 1 つ足したものの全エネルギー $E(X^{1+})$ を DFT 計算より求めた。さらにこれらのエネルギー値からイオン化エネルギー I および電子親和力 A を以下の通り求めた。

$$I = E(X^{1+}) - E(X^0),$$

$$A = E(X^0) - E(X^{1-})$$

さらにイオン種のルイス酸性度を示す絶対電気陰性度 χ および HSAB 則における分極の程度である硬さを表す絶対硬度 η を以下の通り求めた。

$$\chi = \frac{I+A}{2},$$

$$\eta = \frac{I-A}{2}$$

絶対硬度はイオン化エネルギーと電子親和力の差分の半分であり、これは最低空分子軌道 (LUMO) と最高被占分子軌道 (HOMO) のエネルギー差、すなわち不均化反応のエネルギー変化の半分に相当する。⁷

2-3. 結果・考察

2-3-1. 縮環形拡張ピリジニウムモノマーの合成

以降、特に必要がない限り合成項においてはスペクトルデータのみ記載する。

- 1,2,4,6-tetraphenylpyridinium tetrafluoroborate (non-FEP pre)
白色結晶として収率 68% (1.15 g, 2.44 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ /ppm 8.04 (s, 2H), 7.86 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.55 (td, $J = 14.9, 7.5$ Hz, 3H), 7.44 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 7.24-7.32 (m, 9H), 7.10-7.13 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ /ppm 157.6, 156.6, 138.9, 134.7, 133.0, 132.0, 130.1, 129.8, 129.6, 128.9, 128.6, 128.4, 128.4, 126.3. ESI-MS m/z : calcd. for C₂₉H₂₂N: 384.17; found: 384.18 [M-BF₄]⁺. FT-IR (ATR): ν /cm⁻¹ = 1054 (B-F).
- 2-phenylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (non-FEP)
黄色粉末として収率 70% (130 mg, 0.27 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ /ppm 9.36 (s, 2H), 8.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.88 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.68 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.28 (s, 2H), 8.15 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.05 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.93 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.76 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ /ppm 148.7, 142.4, 133.9, 133.7, 131.6, 130.3, 129.5, 129.3, 128.8, 128.4, 127.6, 127.2, 124.3, 123.8, 123.7, 123.3, 118.0. ESI-MS m/z : calcd. for C₂₉H₁₈N: 380.14; found: 380.15 [M-BF₄]⁺. FT-IR (ATR): ν /cm⁻¹ = 1050 (B-F).
- 2,4,6-triphenyl-1-(4-vinylphenyl)pyridinium tetrafluoroborate (vinyl-FEP' pre)
黄色結晶として収率 29% (0.53 g, 1.06 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ /ppm 8.38 (s, 2H), 8.10 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.75-7.59 (m, 3H), 7.34-7.44 (m, 10H), 7.22 (dd, $J = 11.4,$

9.1 Hz, 4H), 6.57 (dd, $J = 17.8, 11.0$ Hz, 1H), 5.74 (d, $J = 17.8$ Hz, 1H), 5.29 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 4.12-3.96, 1.95-1.91, 1.23-1.17. ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm 156.5, 155.7, 138.6, 138.2, 135.2, 133.6, 133.3, 132.7, 130.2, 129.9, 129.9, 129.1, 129.0, 128.7, 128.3, 127.9, 126.2, 125.3, 117.1. ESI-MS m/z : calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}$: 410.19; found: 410.19 $[\text{M}-\text{BF}_4]^{+}$. FT-IR (ATR): $\nu/\text{cm}^{-1} = 1054$ (B-F).

- 2-(4-vinylphenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (vinyl-FEP')

再沈殿操作によって、黄白色粉末が得られた。この粉末および原料の Br-FEP' pre の ^1H NMR スペクトルを **Figure 2-2** に示す。反応前 (**Figure 2-2** 下) で観測された vinyl プロトン 5.3-6.6 ppm が観測されず、芳香環のプロトンがブロードとなっており、光照射によって重合反応が進行していると推定される。さらにピークシフトが小さく 9 ppm 以上の低磁場側にピークが観測されなかった。したがって、縮環反応は進行していないと判断できる。

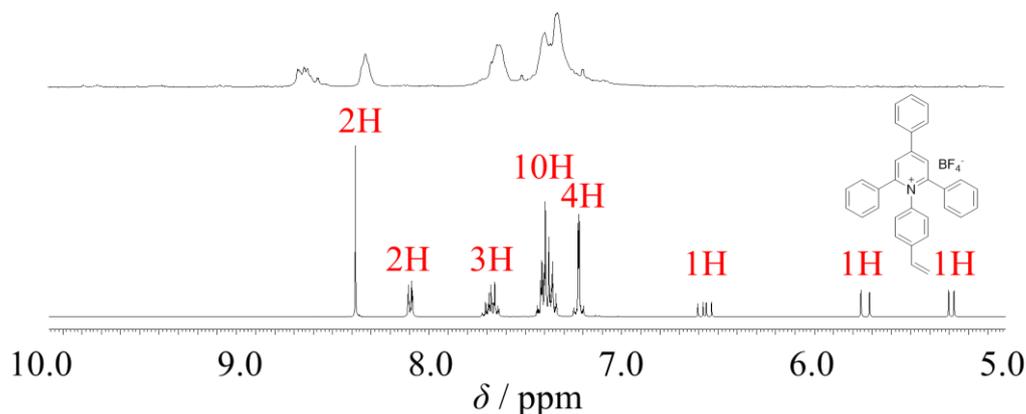


Figure 2-2. ^1H NMR spectra of vinyl-FEP' pre before (lower panel) and after (upper panel) UV irradiation.

- 1-(4-bromophenyl)-2,4,6-triphenylpyridinium tetrafluoroborate (Br-FEP' pre)

白色粉末として収率 58% (399 mg, 0.73 mmol) で得た。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm 8.69 (s, 2H), 8.37 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.65-7.73 (m, 3H), 7.39-7.46 (m, 14H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm 156.3, 141.3, 138.4, 133.3, 132.9, 131.6, 130.7, 130.2, 129.8, 129.7, 128.9, 128.3, 127.8, 125.1, 123.2. ESI-MS m/z : calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{BrN}$: 462.09 $[\text{M}-\text{BF}_4, ^{79}\text{Br}]^{+}$, 464.08 $[\text{M}-\text{BF}_4, ^{81}\text{Br}]^{+}$; found: 462.09 $[\text{M}-\text{BF}_4, ^{79}\text{Br}]^{+}$, 464.09 $[\text{M}-\text{BF}_4, ^{81}\text{Br}]^{+}$. FT-IR: $\nu/\text{cm}^{-1} = 1058$ (B-F).

- 2-(4-bromophenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-FEP')

反応時間の経過に伴い、反応溶液が無色から FEP 特有の黄色にわずかに着色した。Figure 2-3 にサンプリング液の UV-Vis スペクトルを示す。FEP の phenyl 環から pyridinium 環への分子内電荷移動 (ICT) に由来する 400–450 nm の吸収ピークが増大していることから、⁵縮環体の生成が示唆される。ただし吸収ピークは生成に伴う増大だけでなく、エタノールの蒸発による濃度の増加の影響も存在すると考えられる。

再沈殿操作によって黄色粉末が得られ、この粉末および原料の Br-FEP' pre の ¹H NMR スペクトルを Figure 2-4 に示す。反応後 (Figure 2-4 上) の粉末においても、反応前 (Figure 2-4 下) と同様の 7.4-8.7 ppm のピークが観測され、反応はわずかに進行しているものの著しく反応速度が遅いと判断できる。

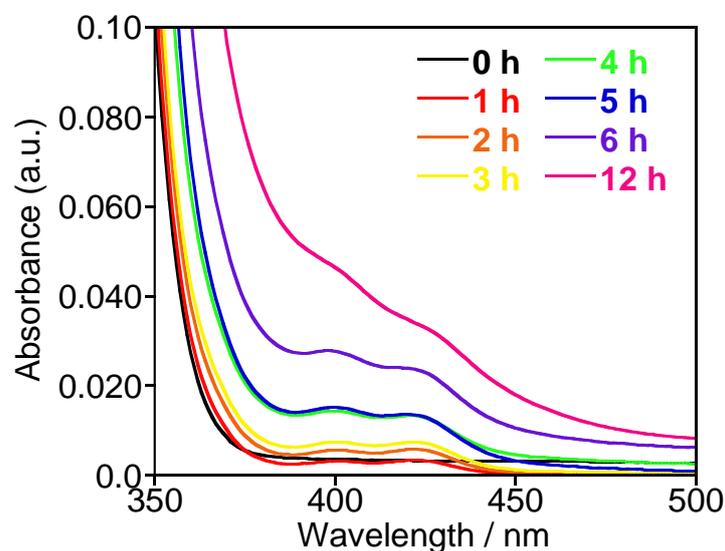


Figure 2-3. UV-vis spectra of Br-FEP' pre ethanol solution after UV irradiation.

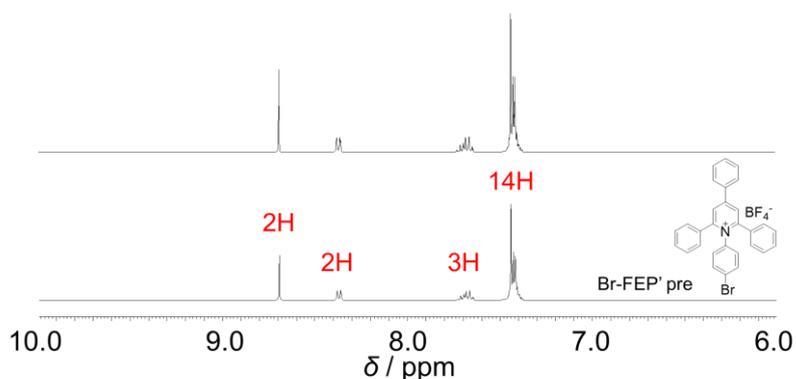


Figure 2-4. ¹H NMR spectra of Br-FEP' pre before (lower panel) and after (upper panel) UV irradiation.

- 2,6-diphenyl-4-(4-bromophenyl)pyrylium tetrafluoroborate (Brpy)
黄色粉末として収率 42% (660 mg, 1.39 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ/ppm 8.69 (s, 2H), 8.41 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H), 8.19 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.86 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.76 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₃CN) δ/ppm 170.8, 164.8, 135.2, 132.9, 131.6, 130.9, 129.9, 129.8, 128.6, 128.5, 115.3. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₂₃H₁₆BrO: 387.04 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 389.04 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺; found: 387.04 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 389.04 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺. FT-IR (ATR): ν/cm⁻¹ = 1058 (B-F).
- 1,2,6-triphenyl-4-(4-bromophenyl)pyridinium tetrafluoroborate (Br-FEP pre)
白色粉末として収率 92% (279 mg, 0.51 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 8.70 (s, 2H), 8.34 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.35-7.45 (m, 12H), 7.18 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 156.4, 154.2, 139.0, 133.0, 132.7, 132.6, 130.8, 130.0, 129.9, 129.7, 128.6, 128.5, 128.1, 126.8, 125.1. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₂₉H₂₁BrN: 462.09 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 464.08 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺; found: 462.09 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 464.08 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺. FT-IR (ATR): ν/cm⁻¹ = 1054 (B-F).
- 2-(4-bromophenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-FEP)
黄色粉末として収率 70% (140 mg, 0.26 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 9.76 (s, 2H), 9.42 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 9.25 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 9.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.35 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.16 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.98-8.06 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₃CN) δ/ppm 148.4, 142.6, 134.0, 133.37, 132.5, 130.4, 130.2, 129.7, 128.7, 126.6, 126.0, 124.5, 123.8, 123.5, 123.3, 118.4. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₂₉H₁₇BrN: 458.05 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 460.05 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺; found: 458.04 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 460.03 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺. FT-IR (ATR): ν/cm⁻¹ = 1054 (B-F).

2-3-2. DFT 計算による縮環形拡張ピリジニウムモノマーの合成設計

Figure 2-5 に TD-DFT 計算より求めた (a) non-FEP pre、(b) vinyl-FEP' pre、(c) Br-FEP' pre および (d) Br-FEP pre の HOMO の分子軌道を示す。置換基の位置に応じて電子密度が異なり、置換基のない (a) non-FEP pre は全体に電子が分布している一方で、(b) vinyl-FEP' pre および (c) Br-FEP' pre は pyridinium 環の 1-位、2-位および 6-位の芳香環に電子が局在化している。さらに (c) の位置異性体である (d) Br-FEP pre は pyridinium 環の 4-位に電子が局在化している。これは電子求引基である bromo 基や vinyl 基が電子を引き付けることで、その周囲の環に電子が局在化していると推測される。

文献⁵より、励起状態における pyridinium 環の 1-位の電子密度が高い場合、光縮環反応の脱水素過程 (Scheme 2-1 b→c および d→e) において 1-位の芳香環の C-H 結合が強く、NMR 収率 1%以下程度に反応の進行を抑制することが報告されている。本系においても 1-位の芳香環に電

子が局在化している (b) vinyl-FEP' pre および (c) Br-FEP' pre では、縮環反応はほとんど進行せず、その一方で全体に電子が非局在化している (a) non-FEP pre や pyridinium 環の 4-位に電子が局在化している (d) Br-FEP pre は容易に反応が進行した。従って、TD-DFT 計算によって開環体の HOMO の電子密度を求めることで、その局在性から縮環反応の進行を予想できる。

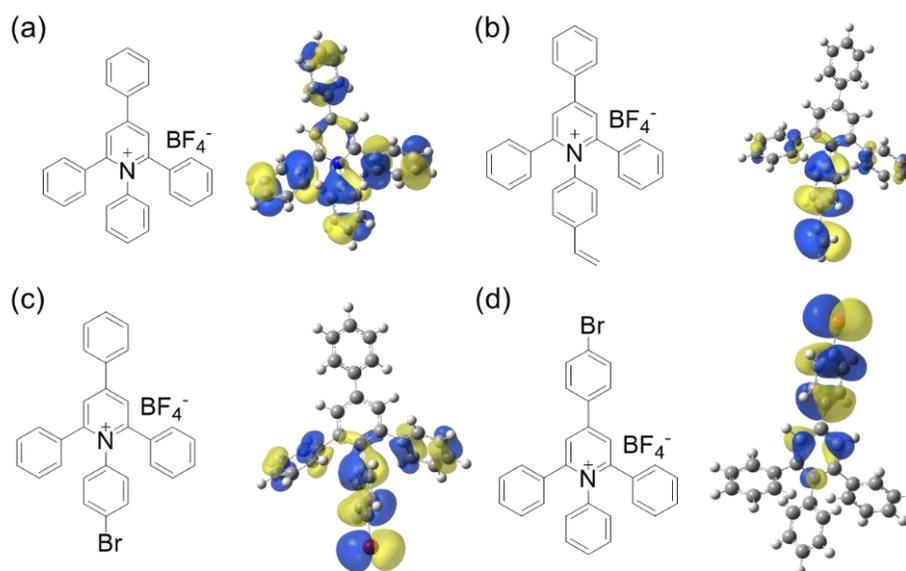


Figure 2-5. TD-DFT calculations for HOMO of (a) non-FEP pre, (b) vinyl-FEP' pre, (c) Br-FEP' pre and (d) Br-FEP pre at B3LYP/6-31G(d) level (isovalue = 0.02).

2-3-3. DFT 計算によるカチオンのやわらかさの算出

構造最適化し DFT 計算を行ったカチオン種を **Figure 2-6** に示す。**Table 2-1** に DFT 計算より求めたエネルギー計算結果、イオン化エネルギー I 、電子親和力 A 、絶対電気陰性度 χ および絶対硬度 η を示す。TMA は電子を取り出すために必要なエネルギーであるイオン化エネルギーが最も大きく、FEP が最も小さい値を示した。さらに MPy は電子を加えたときに得られるエネルギーである電子親和力が最も大きく、TEA が最も小さい値を示した。概ねイオン化エネルギーと電子親和力は逆相関関係にあり、ここから求められるルイス酸性度の強さを示す絶対電気陰性度は TMA \approx MPy>TEA \approx MIm>FEP の順となり、分極の指標である硬さを示す絶対硬度は TMA>TEA>MIm>MPy>FEP の順となった。絶対硬度は ammonium 系のイオンである TMA や TEA に比べて、芳香族系の MIm、MPy および FEP が小さく、やわらかいことが数値的に示された。特に一般的なカチオン種に比べて、FEP はルイス酸性度が最も低い、つまり非共有電子対の受容性が低く、かつ最も柔らかいため、硬い塩基である OH との相互作用が TMA などに比べて弱いと考えられる。したがって、FEP を導入した AEM 中において、OH の解離度の増加による高いイオン濃度、静電相互作用の低下に伴う高い移動度が期待できる。

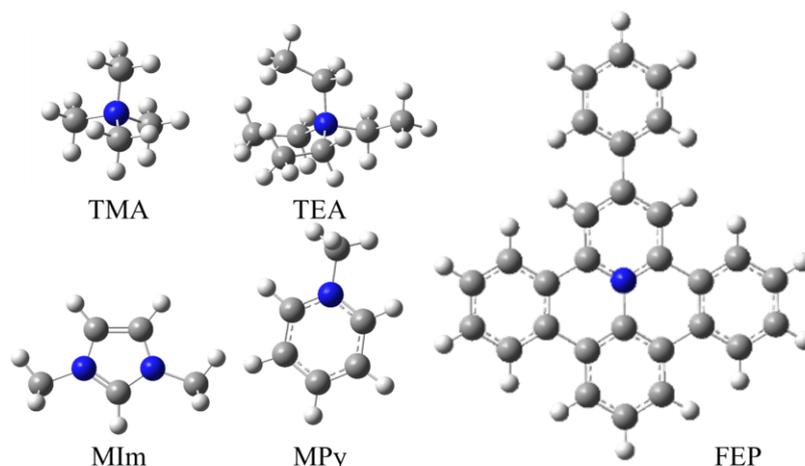


Figure 2-6. Optimized structures of TMA, TEA, Mim, MPy, and FEP. Carbon, hydrogen, and nitrogen atoms are displayed in grey, white, and blue, respectively.

Table 2-1. Total energy, ionisation potential, electron affinity, absolute electronegativity, and absolute hardness of cations.

	$E(X^{1-})$ /eV	$E(X^0)$ /eV	$E(X^{1+})$ /eV	I /eV	A /eV	χ /eV	η /eV
TMA	-5,832.01	-5,829.29	-5,811.65	17.6	2.72	10.2	7.46
TEA	-10,111.8	-10,109.2	-10,093.9	15.3	2.63	8.99	6.36
MIm	-8,311.73	-8,307.8	-8,293.79	14.0	3.93	8.97	5.04
MPy	-7,843.02	-7,838.05	-7,823.15	14.9	4.97	9.94	4.96
FEP	-31,863.5	-31,858.9	-31,848.6	10.3	4.60	7.45	2.86

2-4. 第2章のまとめ

本章では、既報に従い FEP を合成し、その bromo 置換体および vinyl 置換体の合成を試みた。置換基の位置により反応性が大きく異なり、1-位の芳香環に bromo 基や vinyl 基があることで光縮環反応はほとんど進行しない。一方で 4-位の芳香環の bromo 基は反応障害せず、その縮環体が得られた。TD-DFT 計算によって前駆体である開環体の HOMO の電子密度を求め、置換基のある芳香環に電子が局在化していることを明らかにした。この電子の局在性により光縮環反応が障害されていることがわかり、TD-DFT 計算によって前駆体の反応性を予測できることが示された。

さらに DFT 計算より、カチオン種のルイス酸性度の強さを示す絶対電気陰性度および分極のしやすさを示す絶対硬度を求め、一般的なカチオン種に比べて、本論文の主題である FEP のルイス酸性度が最も低い、つまり非共有電子対の受容性が低く、かつ最も柔らかいことを示した。従って、硬い塩基である OH⁻との相互作用が TMA などに比べて弱いと考えられ、イオン対の解離度の増加、すなわちイオン濃度および移動度の向上に寄与できることを示唆した。

2-5. 参考文献

- 1 A. R. Katritzky, Z. Zakaria, E. Lunt, P. G. Jones, O. Kennard. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 268-269.
- 2 J. Fortage, F. Tuyeras, P. Ochsenbein, F. Puntoriero, F. Nastasi, S. Campagna, S. Griveau, F. Bedioui, I. Ciofini, P. P. Laine. *Chemistry*, **2010**, *16*, 11047-11063.
- 3 M. I. Knyazhansky, A. V. Metelitsa, N. I. Makarova, V. M. Feygelman, J. R. Tymyansky. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2000**, *132*, 59-66.
- 4 R. Wizinger, S. Losinger, P. Ulrich. *Helv. Chim. Acta*, **1956**, *39*, 5-15.
- 5 J. Fortage, C. Peltier, F. Nastasi, F. Puntoriero, F. Tuyères, S. Griveau, F. Bedioui, C. Adamo, I. Ciofini, S. Campagna, P. P. Lainé. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16700-16713.
- 6 R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533-3539.
- 7 R. G. Parr, R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7512-7516.
- 8 M. Saito, S. Kawaharasaki, K. Ito, S. Yamada, K. Hayamizu, S. Seki. *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 14528-14535.

第 3 章 ラジカル共重合およびクリック反応による縮環形拡張ピリジニウムを側鎖に有するアニオン交換膜の作製

3-1. 序

2 章において bromo 置換体 FEP (Br-FEP) を合成し、一般的な ammonium や imidazolium などのカチオン種に比べて、FEP のルイス酸性度が低く、著しく柔らかいことを示した。そこで本章では FEP を高分子側鎖に導入した AEM を作製し、そのイオン伝導性を評価する。

AEM として使用するためには、カチオン種が作動環境において流出しないことが求められ、ポリマーマトリックスにカチオン種としてイオン液体をドープした AEM も報告されているが、¹ 作動環境下においてカチオン種が溶出し、イオン伝導度が減少するといったことが報告されている。² したがって一般的な AEM は疎水性モノマーと共重合を行う直接重合や、疎水性ポリマーの一部にカチオン基を後修飾することによって作製される。³

そこで本研究では、ポリマー骨格として比較的アルカリ安定で、FEP との相互作用が予想されず、様々なモノマーから合成できる vinyl ポリマー系を主鎖骨格としたポリマーを合成した。vinyl ポリマー系 AEM のモノマーとして求められる条件として、溶解や膨潤などが起こりにくい疎水性なモノマーであり、AEM としての使用実績があることが望ましい。

本章では、第一段階として FEP の vinyl モノマー (vinyl-FEP) を合成し、疎水性モノマーとのラジカル共重合によって AEM を作製した。ここでは、柔軟性が高く機械的な性質に富んだ *n*-butyl methacrylate (BMA) を疎水性モノマーとしてラジカル共重合を行った。⁴ また第二段階として、FEP の ethynyl モノマー (ethynyl-FEP) を合成し、あらかじめ合成した azide 基を有する polystyrene 系ポリマーに対して代表的なクリック反応である Cu-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition (CuAAC)⁵⁻⁷ によって、高分子側鎖に FEP を導入した。直接重合と後修飾の 2 つの合成方法によって AEM を作製し、FEP 系ポリマーにおいて最適な合成経路を検討する。

3-2. 実験

3-2-1. 使用試薬

- *N,N*-Dimethylformamide (超脱水 DMF, $\geq 99.0\%$) (Wako)
- 2-(4-bromophenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-FEP) (本石合成)
- Copper iodide (99.0 %) (Kanto)
- Tetrakis (triphenylphosphine)palladium (0) (有機合成用) (Wako)
- Tributylvinyltin ($\geq 97\%$) (Aldrich)
- Dichloromethane (一級) (Kishida)
- Hexane (一級) (Kanto)
- Dimethyl sulfoxide (DMSO-*d*₆, D: 99.9 %, TMS 0.05 %) (Merck)
- Acetone (>99.0 %) (Wako)

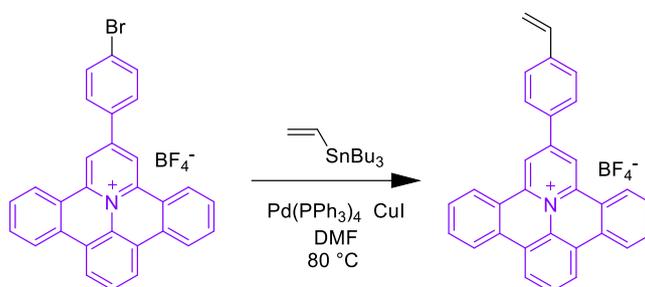
- Methanol for LC/MS ($\geq 99.7\%$) (Wako)
- *N,N*-Dimethylformamide (DMF, $\geq 99.0\%$) (Wako)
- n-Butyl methacrylate ($> 95.0\%$) (Wako)
- Azobisisobutyronitrile (AIBN) ($\geq 99.0\%$) (Kishida)
- Acetone (Acetone-*d*₆, D: 99.9 %, TMS 0.05 %) (Merck)
- Dimethyl sulfoxide (DMSO: 特級) (Wako)
- Tributyl (trimethylsilylethynyl)tin ($\geq 95.0\%$) (TCI)
- Acetonitrile (Wako)
- Diethylether (Kanto)
- Potassium carbonate (Wako)
- Methanol (特級) (Wako)
- *N*-Methylpyrrolidone (NMP, $\geq 99\%$) (Aldrich)
- Copper bromide (CuBr, $\geq 98.0\%$) (Nacalai)
- *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA $> 98.0\%$) (Wako)
- Diethylene glycol bis(2-propynyl) ether ($>95\%$) (TCI)
- 4-Chloromethylstyrene ($>90.0\%$, stabilized with 4-*tert*-butylcatechol, 2-nitrobenzenesulfonyl chloride, and 2-nitro-*p*-cresol) (TCI)
- Chlorobenzene ($> 99.0\%$) (Wako)
- Ethanol (99.5%) (Wako)
- Chloroform-*d* (containing TMS $\geq 99.8\%D$) (Aldrich)
- Sodium azide (98.0%) (Wako)
- A201 film (L = 30 μm) (Tokuyama)
- Sodium chloride (99.5 %) (Wako)
- Potassium hydroxide (特級) (Wako)
- Activated alumina (neutral) (MP Biomedicals, Inc.)
- Sodium sulfate (99%) (Wako)
- Silver nitrate (99.9%) (Wako)
- Potassium chromate (99%) (Wako)
- Ethyl acetate (EA: 一級) (Kanto)

3-2-2. 使用装置

- 質量分析計 (HR-ESI-TOF MS) : Micro TOF (Bruker)
- 核磁気共鳴装置 (NMR) : JNM-ECZ400S (JEOL)
- フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) : Spectrum 65 (Bruker)
- 熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) : EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 (SII)
- 熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) : EXSTAR TG/DTA7300 (SII)

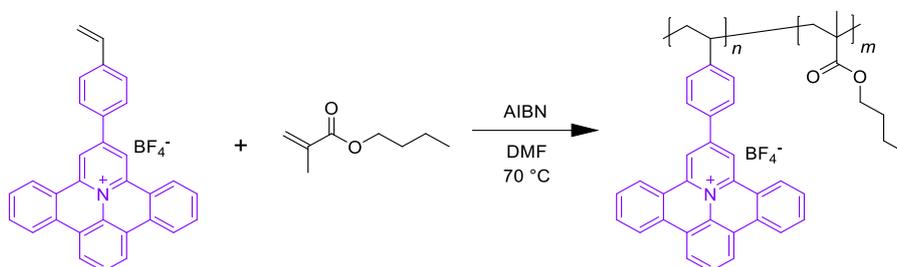
- ・ 紫外可視近赤外分光光度計 (UV-Vis-NIR) : V-670 (JASCO)
- ・ 粉末 X 線回折装置 (PXRD) : SmartLab (Rigaku)
- ・ 小角 X 線散乱装置 (SAXS) : NANO-Viewer KMYC (Rigaku)
- ・ 走査型熱量分析計 (DSC) : DSC 6220 (SII)
- ・ 膜抵抗測定システム : MTS 740 (Scribner Associates Inc.)
- ・ 周波数応答アナライザー: Solartron 1260 (Solartron Analytical)
- ・ 高速液体クロマトグラフ (HPLC) : LC-2000Plus series (JASCO)
- ・ X 線光電子分光装置 (XPS): AXIS-ULTRA (Shimadzu)
- ・ 蛍光分光光度計 (PL) : RF-5300PC (Shimadzu)

3-2-3. Stille カップリングによる vinyl 基の導入 (vinyl-FEP)



20 mL ニロフラスコに 2-(4-bromophenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-FEP) 400 mg (0.732 mmol)、CuI 14.4 mg (0.0732 mmol)、Pd(PPh)₃ 48.0 mg (0.0416 mmol) 及び tributylvinyltin 700 mg (2.23 mmol) を入れ、窒素雰囲気下で超脱水 DMF を 8 mL 加え、80 °C で 24 時間攪拌した。反応後、dichloromethane を加えて、水-dichloromethane で分液し、油層をエバポレーションした。これを dichloromethane : acetone = 1 : 1 の混合溶媒に溶解させて、中性アルミナを用いたショートカラムで不純物を除去した。エバポレーションし濃縮した後、hexane に再沈殿し、減圧濾過を行って hexane で洗浄した後、ろ物を減圧乾燥した。^{8,9}

3-2-4. n-Butylmethacrylate とのラジカル共重合による縮環形拡張ピリジニウムポリマーの合成 (FEP-BMA)



20 mL サンプル管瓶に DMF 5 mL を入れ、vinyl-FEP 23.8 mg (0.05 mmol) および n-butyl methacrylate 783 μ L (4.95 mmol)、AIBN 0.82 mg (0.005 mmol) を加えた。重合管に移した後、凍結脱気を行い、70 °Cで24時間加熱した。反応溶液をメタノールに再沈殿し、減圧濾過を行って物を70 °Cで減圧乾燥した。得られた固体 200 mg を 10 mL の DMSO に溶解し、テフロンシャーレにキャストしたものを、70 °Cで加熱し溶媒を留去することで膜を作製した。

・含水率 (WU) ¹⁰

水酸化物イオンにイオン交換した FEP-BMA 膜を減圧乾燥し、その重量を測定した (W_{dry})。さらに窒素パージした MilliQ-水に 1 日含浸し、取り出した後素早く表面の水をふき取り、その重量を測定した (W_{wet})。これを 3 回行い、WU を以下のように求め、平均値および標準偏差を求めた。

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

【測定条件】

・ GPC

GPC カラム: KD-806 M (MW = 1000 – 40,000,000)

移動相: DMF for HPLC

流速: 0.5 mL min⁻¹

ポリスチレン標準: PStQuick E & F

温度: 60 °C

濃度: 0.5 wt. %

・ TG/DTA (EXSTAR 6000 TG/DTA 6300)

昇温速度: 5 °C min⁻¹

走査範囲: 30 - 900 °C

ガス: Air

・ DSC

走査速度: 5 °C min⁻¹

走査範囲: -30 - 150 °C

ガス: N₂

リファレンスパン: Almina

- UV-Vis

溶液濃度: 0.2 mg mL⁻¹ (non-FEP), 4 mg mL⁻¹ (FEP-BMA) 測定波長: 300 - 500 nm

使用セル: 0.1 mm (non-FEP), 1.0 mm (FEP-BMA) 石英セル

- PL

溶液濃度: 4 mg mL⁻¹ 励起波長: 365 nm

測定波長: 400-600 nm スキャン幅: 0.1 nm

溶液濃度: 0.2 mg mL⁻¹ (non-FEP), 4 mg mL⁻¹ (FEP-BMA)

- XRD

印加電圧: 40 kV

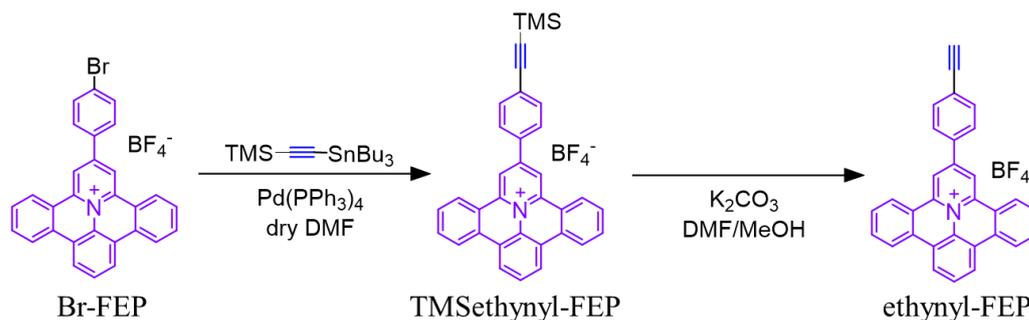
印加電流: 30 mA

X 線源: Cu K α

走査範囲: 2 θ = 10 - 50 °

ステップ: 0.05 °

3-2-5. Stille カップリングおよび脱保護反応による ethynyl 基の導入 (ethynyl-FEP)



- 2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (TMSethynyl-FEP) ^{8,9}

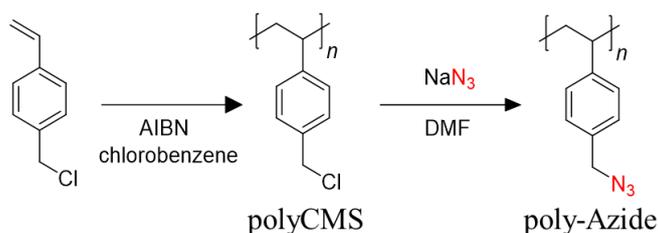
シュレンク管に Br-FEP 201 mg (0.368 mmol)、Pd(PPh₃)₄ 24.0 mg (0.0208 mmol) 及び tributyl(trimethylsilyl)ethynyl)tin 434 mg (1.12 mmol) を入れ、ダイヤフラムポンプで簡易脱気した。その後脱水 DMF を 4 mL 加え、これを 50 °C で 24 時間攪拌した。

Diethylether に再沈殿し固体が析出した状態で中性アルミナショートカラムを行った。一定程度 diethylether で洗浄した後、展開溶媒を dichloromethane に変え、回収した初留はスズ化合物が多く含まれるため廃棄した。さらに展開溶媒を acetonitrile に変え、回収した溶液をエバポレーションし濃縮した後、diethylether に再沈殿した。

- 2-(4-ethynylphenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (ethynyl-FEP) ^{8,9}

50 mL ニロフラスコに TMSethynyl-FEP 142.0 mg (0.252 mmol)、potassium carbonate 69.6 mg (0.504 mmol)、DMF 6 mL および methanol 6 mL を入れ、室温窒素雰囲気下で 15 時間攪拌した。これを diethylether に再沈殿し、減圧濾過した。ろ物を hexane で洗浄し、室温で減圧乾燥した。

3-2-6. Polystyrene ベースポリマーの合成 (poly-Azide)



- poly(4-chloromethylstyrene) (poly-CMS) ¹¹

綿栓つきパスツールピペットに中性アルミナを入れ、これに 4-chloromethylstyrene (CMS) を 2 度通過させることで橙色から無色にし、禁止剤除去を行った。5 mL サンプル管瓶に VBC 3.0 g (19.9 mmol)、AIBN 4.1 mg (0.025 mmol) および chlorobenzene 2 mL を入れ、溶解した後ガラス管に移した。これを 3 度凍結脱気し封管し、60 °C、18 時間加熱した。その後、ethanol に再沈殿し、減圧濾過を行った。

- poly(4-azidomethylstyrene) (poly-Azide) ¹¹

50 mL ニロフラスコに poly-CMS 1.00 g (-Cl 基 6.55 mmol)、sodium azide 426 mg (6.55 mmol) および DMF 20 mL を入れ、窒素雰囲気下で 60 °C、24 時間加熱攪拌した。反応後、これを MilliQ-水:methanol = 1: 3 の混合溶媒 60 mL に再沈殿し、MilliQ-水/methanol で洗浄を行った。減圧濾過し、得られたろ物を室温下で終夜減圧乾燥した。

【測定条件】

- GPC

GPC カラム: KD-806 M (MW = 1000 – 40,000,000)

流速: 1.0 mL min⁻¹

温度: 60 °C

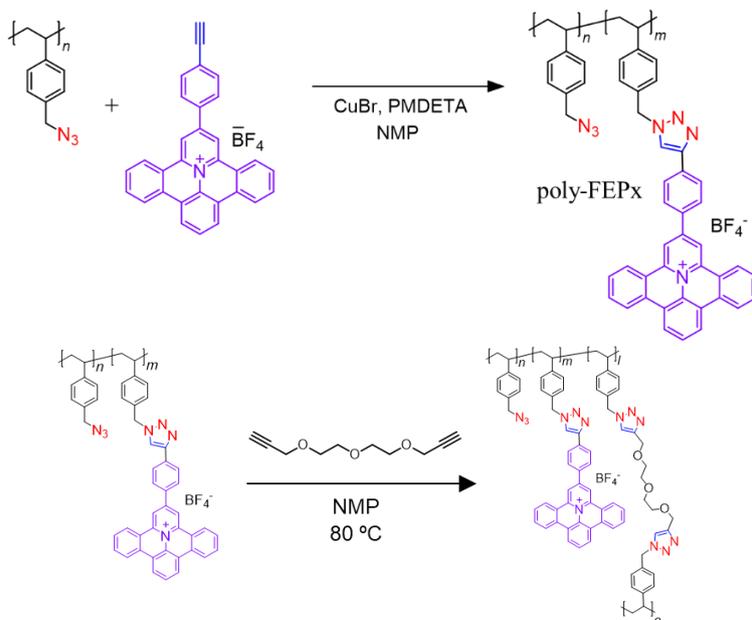
移動相: 50 mM LiBr NMP for HPLC

ポリスチレン標準: PStQuick E & F

濃度: 0.5 wt. %

3-2-7. クリック反応による縮環形拡張ピリジニウムポリマーの合成 (poly-FEP_x)

- poly(2-(4-(1-(4-vinylbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino [3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate)-*co*-poly(4-azidomethylstyrene) (poly-FEP_x, x は導入率 mol%)^{6,7}



シュレンク管に poly-Azide、ethynyl-FEP、CuBr、*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) および NMP を入れ、3 度凍結脱気を行い、50 °C、48 時間加熱した。これを methanol に再沈殿し、0.1 μm の PTFE フィルターを用いて減圧濾過し、ろ物を回収した。

Table 3-1. Introduction ratio and feeds of poly-FEP_x

導入率 x %	Poly-Azide	Ethynyl-FEP	CuBr	PMDETA	NMP
1	386 mg	11.9 mg	0.88 mg	2.2 mg	10 mL
	2.42 mmol	0.024 mmol	0.006 mmol	0.012 mmol	
5	200 mg	30.9 mg	2.3 mg	5.4 mg	10 mL
	1.26 mmol	0.063 mmol	0.016 mmol	0.031 mmol	
10	191 mg	59.0 mg	4.3 mg	10.4 mg	10 mL
	1.20 mmol	0.120 mmol	0.030 mmol	0.060 mmol	

- poly-FEP_x 中の FEP 導入率の定量
5.0 mg の poly-FEP_x および内部標準として ammonium hexafluorophosphate 50.0 μg (0.31 μmol) を 1.0 mL DMSO-*d*₆ に溶解し、¹⁹F NMR 測定を行った。PF₆⁻ のピーク面積を基準として、カウンターアニオン BF₄⁻ のピーク面積から FEP の導入率および理論上の IEC₁ を求めた。

- 溶媒キャスト法による poly-FEP_x の架橋製膜

20 mL スクリュー管瓶に 100 mg poly-FEP (0-30 mol%) を入れ、NMP 10 mL を加えて 60 °C で攪拌し溶解した。これに架橋剤として diethylene glycol bis(2-propynyl) ether 16.8 μL (0.0942 mmol) を加え、テフロンシャーレにキャストし 80 °C で加熱することで溶媒を除去した。

- 含水率 (WU) ¹⁰

水酸化物イオンにイオン交換した poly-FEP_x 膜を減圧乾燥し、その重量を測定した (W_{dry})。さらに窒素パージした MilliQ-水に 1 日含浸し、取り出した後素早く表面の水をふき取り、その重量を測定した (W_{wet})。WU は以下の通り求めた。

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

- 膨潤率 (SR) ¹⁰

水酸化物イオンにイオン交換した poly-FEP_x 膜を減圧乾燥し、その膜の長さを測った (l_{dry})。さらに窒素パージした MilliQ-水に 1 日含浸し、取り出した後長さを求めた (l_{wet})。SR は以下の通り求めた。

$$SR = \frac{l_{wet} - l_{dry}}{l_{dry}} \times 100$$

- イオン交換容量 (IEC) および水和数 (λ) ¹²

poly-FEP_x 膜を 1 M sodium chloride 水溶液に 1 日含浸し、塩化物イオンにイオン交換を行った後、60 °C で減圧乾燥し、その重量を測定した (W_{dry})。これを 0.5 M sodium sulfate 水溶液 50 mL に浸漬し、硫酸イオンにイオン交換した。膜を取り出したこの溶液に 5% potassium chromate 水溶液 1 mL を加え、0.1 M silver nitrate 水溶液で滴定を行った。終点は褐色の沈殿が生じた点とした (V_{AgNO_3})。IEC_e は以下のように求めた。

$$IEC_e = \frac{V_{AgNO_3} * C_{AgNO_3}}{W_{dry}}$$

さらに IEC_e および WU からイオン基 1 分子あたりの水分子の数 (λ) を以下の通り求めた。

$$\lambda = \frac{10 \times WU}{18.05 \times IEC_e}$$

【測定条件】

• TGA (EXSTAR TG/DTA7300)

昇温速度: 20 °C min⁻¹

走査範囲: 30 - 900 °C

ガス: Air

• XRD

印加電圧: 40 kV

印加電流: 30 mA

X線源: Cu K α

走査範囲: 2 θ = 10 - 50 °

ステップ: 0.05 °

• SAXS

印加電圧: 40 kV

印加電流: 30 mA

X線源: Cu K α

走査範囲: 2 θ = 0 - 6 °

ステップ: 0.01 °

3-2-8. 縮環形拡張ピリジニウムポリマーのイオン伝導性とアルカリ安定性

- FEP-BMA、Tokuyama A201 のイオン伝導性

FEP-BMA 200 mg を 20 mL サンプル管瓶に入れ、ethyl acetate 10 mL を加えて溶解させ、テフロンシャーレ ($d = 4.8$ cm) に綿付きパスツールピペットを用いてキャストした。これを 60 °C で 1 日以上加熱することで溶媒を蒸発させ、フィルムを得た。得られたフィルムを 1 M NaOH (NaCl) 水溶液 100 mL に浸し 1 日静置することで OH^- (Cl^-) にイオン交換を行った。イオン交換を行ったフィルムを窒素バブリングした MilliQ-水で十分に洗浄した後、MilliQ-水中に 1 日静置することで過剰な塩を除去した。これを室温で真空乾燥した後、膜抵抗測定を行った。

コントロールとして同様にイオン交換操作を行った市販の Tokuyama A201 膜 (30 μm)、別途合成した poly(*n*-butyl methacrylate) (BMA) でも測定を行った。

【膜抵抗測定条件】

相対湿度: 40, 80%

温度: 40 - 80 °C

ガス: N_2

背圧: 0 kPa

【イオン伝導度 σ の計算式】

$$\sigma = \frac{L}{R \times A}$$

σ : 伝導度 S cm^{-1}

L: 膜厚 cm

R: 膜抵抗 Ω

A: 断面積 cm^2 (0.45 cm^2)

- poly-FEP_x の水酸化物イオン伝導度測定

作製した架橋膜を 1 × 3 cm 程度に切断し、1 M potassium hydroxide 水溶液に 1 日含浸し、その膜を速やかに窒素パージした MilliQ-水に 1 日浸漬し、余剰の塩を除去した。この膜を治具に取り付け、MTS-740 に空気にできるだけ触れないように速やかに入れ、測定環境に 1 時間設定し、各条件 6 回測定した。

【膜抵抗測定条件】

相対湿度: 80%

温度: 50 - 80 °C

ガス: N_2

背圧: 0 kPa

- poly-FEP₁₀ のアルカリ安定性評価

Poly-FEP₁₀ 架橋膜を 1 × 3 cm 程度に切断し、1 M 水酸化カリウム水溶液に含浸し、ホットプレート上で 500 時間 80 °C 加熱した。その膜を速やかに窒素パージした MilliQ-水に 1 日浸漬し、余剰の塩を除去した。この膜を治具に取り付け、MTS-740 に空気にできるだけ触れないように速やかに入れ、初期の測定環境に 1 時間設定し、各条件 6 回測定した。また含浸前後で FT-IR 測定を行った。

3-3. 結果・考察

3-3-1. Stille カップリングによる vinyl 基の導入 (vinyl-FEP)

黄色粉末として収率 56% (196 mg, 0.41 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 9.74 (s, 2H), 9.42 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 9.22 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 9.00 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.60 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.32 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.14 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.01 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.94 (dd, *J* = 17.8, 11.0 Hz, 1H), 6.14 (d, *J* = 17.8 Hz, 1H), 5.50 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₃CN) δ/ppm 148.0, 141.2, 141.0, 135.3, 133.8, 131.9, 130.4, 129.3, 128.4, 127.6, 126.9, 126.1, 126.0, 123.3, 123.2, 122.7, 122.3, 116.6. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₃₁H₂₀N: 406.16; found: 406.16 [M-BF₄]⁺. FT-IR (ATR): ν/cm⁻¹ = 1054 (B-F).

3-3-2. n-Butylmethacrylate とのラジカル共重合による縮環形拡張ポリジニウムポリマーの合成 (FEP-BMA)

黄色固体として収率 58 % (理論収量: 728 mg, 収量 420 mg) で得た。¹H NMR スペクトル、¹³C NMR スペクトル、FT-IR スペクトルおよび GPC チャートを **Figure 3-1**、**Figure 3-2**、**Figure 3-3** および **Figure 3-4** に示す。¹H NMR スペクトルより 1–4 ppm にかけて BMA 由来のピークが観測され、7–10 ppm にかけて FEP 由来のピークが観測されたことから、vinyl-FEP と BMA が共重合していることが示された。¹³C NMR スペクトルおよび FT-IR スペクトルより、BMA に由来するピークのみ観測された。また GPC の結果より、重量平均分子量 $M_w = 13.1 \times 10^4$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 3.1$ であり、仕込み比からの想定分子量 (15.0×10^4) に概ね一致した。また溶媒キャスト法により作成したフィルムは柔軟性に富み各種測定が可能であることがわかり、FEP 特有の蛍光を示した (**Figure 3-5**)。しかしながら、より高い FEP 導入率を目指し、共重合比 BMA:vinyl-FEP = 9:1 で共重合を行い、得られたポリマーで製膜を試みたところ **Figure 3-6** のように硬くて脆く、自立膜を得られなかった。これは FEP の溶解性が低く、重合系中で析出し、製膜に十分な分子量とならなかったためと考えられる。したがって導入率を上げるために FEP を重合モノマーとして直接重合を行うのは、望ましくないとはいえる。

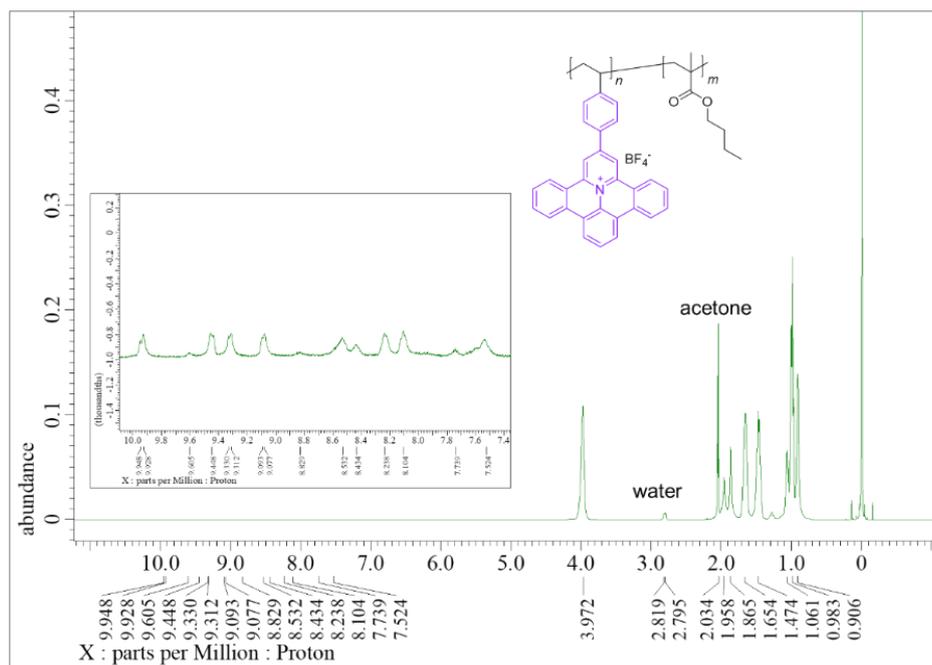


Figure 3-1. ^1H NMR spectrum (400 MHz, acetone- d_6 , 25 °C) of FEP-BMA.

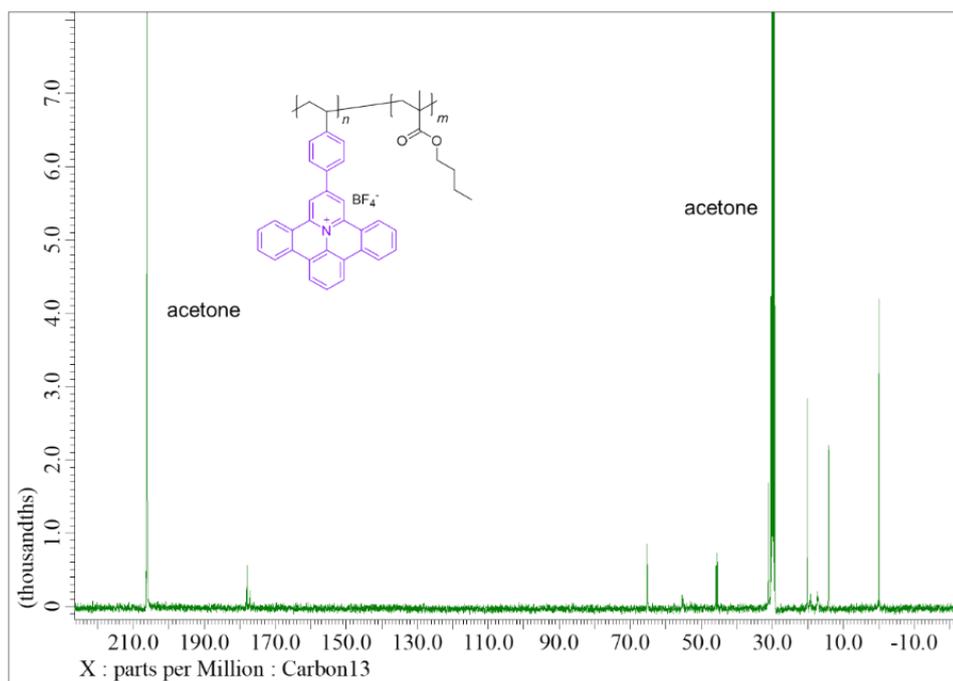


Figure 3-2. ^{13}C NMR spectrum (101 MHz, acetone- d_6 , 25 °C) of FEP-BMA.

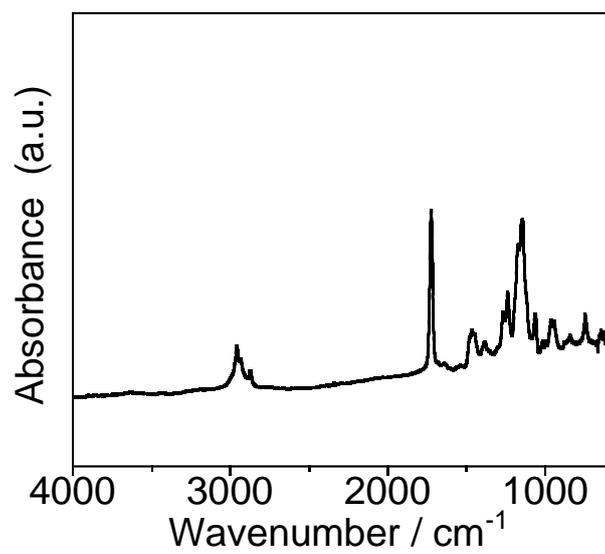


Figure 3-3. FT-IR (ATR) spectra of FEP-BMA.

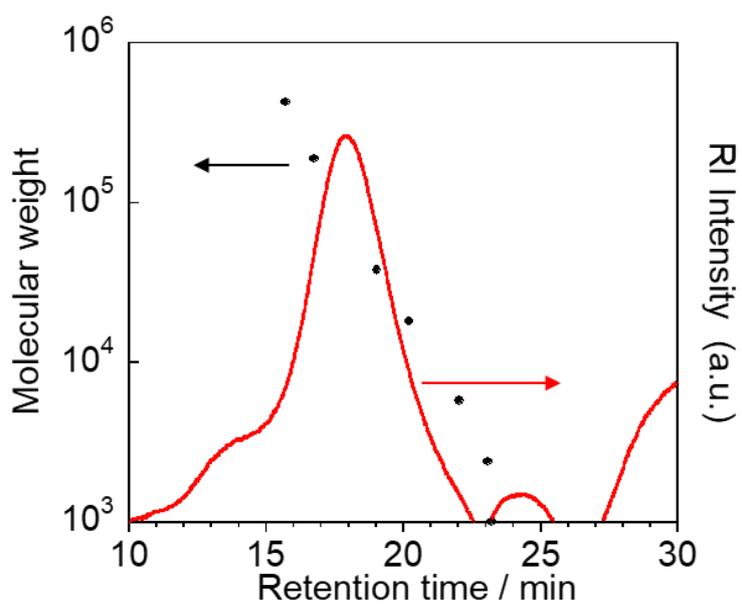


Figure 3-4. GPC chart of FEP-BMA.

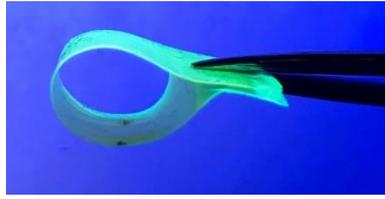


Figure 3-5. Image of FEP-BMA.



Figure 3-6. Image of the brittle FEP-BMA film (FEP : BMA = 1:9).

Figure 3-7 に FEP (左) および FEP-BMA (右) の TG-DTA 曲線を示す。FEP では 370 °C および 600 °C での 2 段階の質量減少が観測された。1 段階目の質量減少は BF_4^- イオンの分解に伴い、FEP が一部分解したと推察される。FEP-BMA は 240 – 360 °C にかけて 98.4% 減少し、400 °C 付近で 1.6% の質量減少が観測された。1 段階目の減少は BMA 由来、2 段階目の減少は FEP 由来であると考えられ、一般的な作動条件である 100 °C 以下では分解しないことが示された。Figure 3-8 に BMA および FEP-BMA の 2 nd heating の DSC 曲線を示す。2 nd heating において、ガラス転移温度 T_g のベースラインのシフトが BMA では 26 °C、FEP-BMA では 35 °C に観測された。FEP を導入することによって、単独重合体よりも高い T_g を示し、FEP の剛直性によって高分子主鎖の運動性が抑制されたと考えられる。

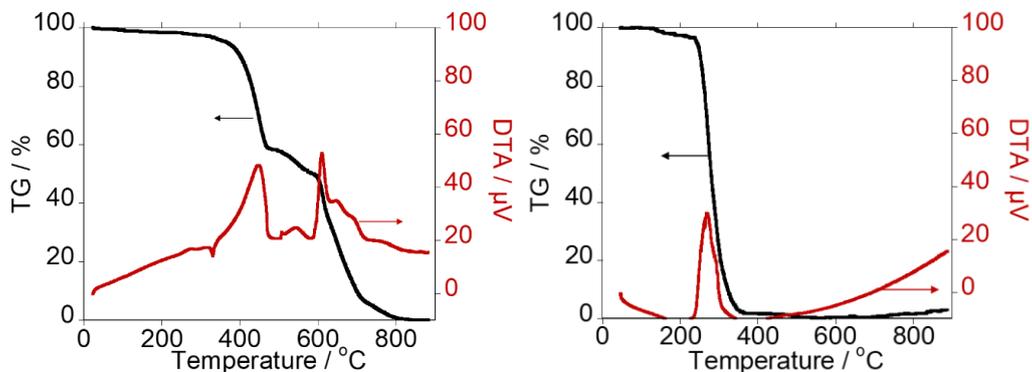


Figure 3-7. TG-DTA curves of non-FEP (left) and FEP-BMA (right).

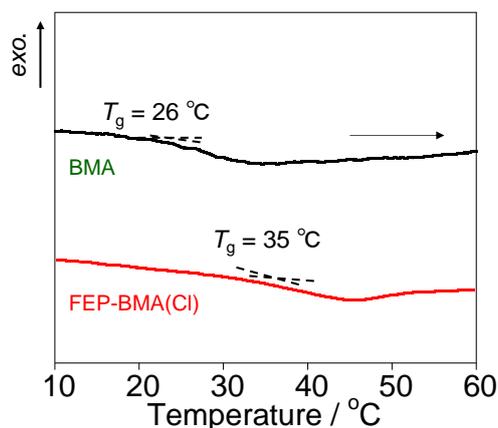


Figure 3-8. DSC curves of BMA (black) and FEP-BMA(Cl) (red) for 2nd heating.

AEM の伝導度を左右する大きなパラメータとして、WU、IEC が挙げられる。WU はカウンターアニオンによって異なり、OH⁻では 0.38% (±0.05)、Cl⁻では 0.31% (±0.01) と極めて低い WU を示し、加湿条件下での膨潤を避けることができる。IEC は一般的に酸塩基滴定もしくは沈殿滴定 (Mohr 法) によって求められる。しかしながら FEP の導入率が低すぎるため、滴定法によって IEC を求めることができなかった。そこで UV-vis 測定を行い、FEP の 367 nm の吸光度から概算し、導入率が 0.66 mol% であり、IEC が 0.045 mmol g⁻¹ であることがわかった。また 365 nm の励起光で膜の蛍光測定を行ったところ、470 nm 付近にピークが観測された。この蛍光によっても FEP の導入が確認できることが示された (**Figure 3-9**)。

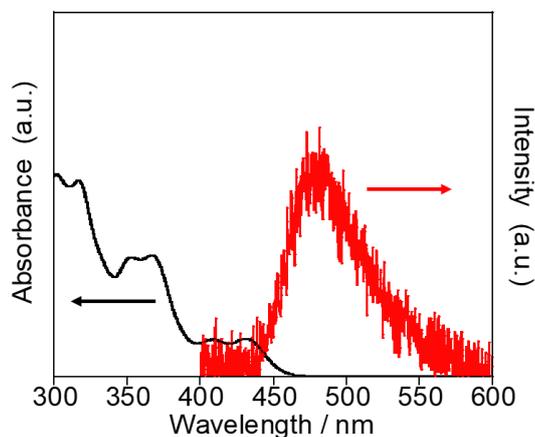


Figure 3-9. UV-vis absorption spectrum of FEP-BMA in dimethylformamide (black) and fluorescence spectrum of FEP-BMA film at 365 nm excitation (red).

Figure 3-10 に無反射 Si 板にドロップキャストした FEP-BMA の XRD パターンを示す。19° 付近に非晶性ポリマー由来のブロードなハローパターンが観測された。26° 付近の π - π スタッキング由来のピークは観測されず、集積構造は形成していないことがわかった。

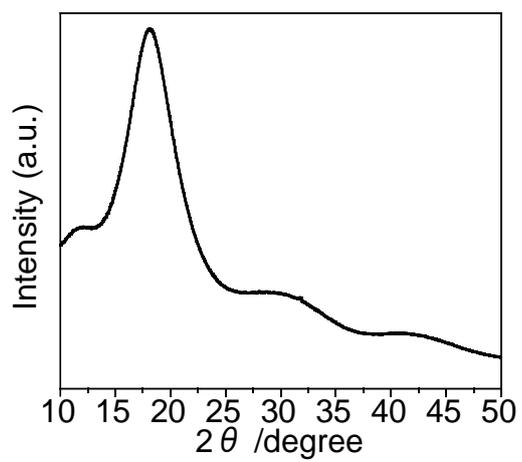


Figure 3-10. XRD pattern of the drop casted FEP-BMA on silicon substrate.

3-3-3. Stille カップリングおよび脱保護反応による ethynyl 基の導入 (ethynyl-FEP)

- 2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (TMSethynyl-FEP)
20%の脱保護体を含む黒色固体として収率 89% (185 mg, 0.33 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 9.77 (s, 2H), 9.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 9.25 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 9.02 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.63–8.66 (m, 2H), 8.34 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.03 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.83–7.88 (m, 2H), 4.57 (s, 0.2H), 0.31 (s, 6.4H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 148.03, 143.15, 134.52, 133.03, 131.07, 130.33, 129.75, 129.22, 128.39, 128.16, 128.02, 126.04, 125.07, 124.56, 124.07, 118.61, 104.91, 98.40, 0.41. ESI-MS m/z : calcd. for C₃₄H₂₆NSi: 476.67; found: 476.18 [M-BF₄⁻]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1629 (C=C, C=N), 1054 (B-F).
- 2-(4-ethynylphenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate, ethynyl-FEP (ethynyl-FEP)
黒色固体として収率 74% (124 mg, 0.19 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 9.78 (s, 2H), 9.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 9.25 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 9.02 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.63 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.35 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.16 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.03 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.56 (s, 1H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 148.27, 143.34, 134.54, 132.97, 131.61, 131.09, 130.38, 129.38, 128.64, 128.07, 126.53, 125.21, 124.62, 124.14, 118.75, 114.50, 110.22. ESI-MS m/z : calcd. for C₃₁H₁₈N: 404.14; found: 404.15 [M-BF₄⁻]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3423 (\equiv C-H), 1629 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

3-3-4. Polystyrene ベースポリマーの合成 (poly-Azide)

- poly(4-chloromethylstyrene) (poly-CMS)
白色粉末として収率 36% (1.10 g) で得た。GPC より、ポリスチレン基準で数平均分子量 $M_n = 6.3 \times 10^4$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.6$ であった。
- poly(4-azidomethylstyrene) (poly-Azide)
白色粉末として収率 87% (0.91 g) で得た。FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2097 (-N₃).

3-3-5. クリック反応による縮環形拡張ピリジニウムポリマーの合成 (poly-FEP_x)

Poly-FEP₁、poly-FEP₅ および poly-FEP₁₀ は褐色固体としてそれぞれ収率 76%、78%および 74% で得た。¹H NMR スペクトルより (Figure 3-11)、ethynyl-FEP の 4.5 ppm における ethynyl 基プロトンが観測されず、7.8-9.8 ppm の FEP 由来のピークが観測されたことから、ポリマー側鎖に FEP が導入されたことが示された。しかしながら、FEP ユニットの溶解性の低さから十分なピーク強度が小さく、積分比から導入率を求めることができなかった。そこで ¹⁹F NMR よりカウンターアニオンの BF₄⁻を定量することで FEP の導入率を求め (Figure 3-12)、poly-FEP₁、poly-FEP₅ および poly-

FEP₁₀の導入率はそれぞれ 1.0%、5.2%および 10.5%であり、FEP の導入率を制御できることが示された。

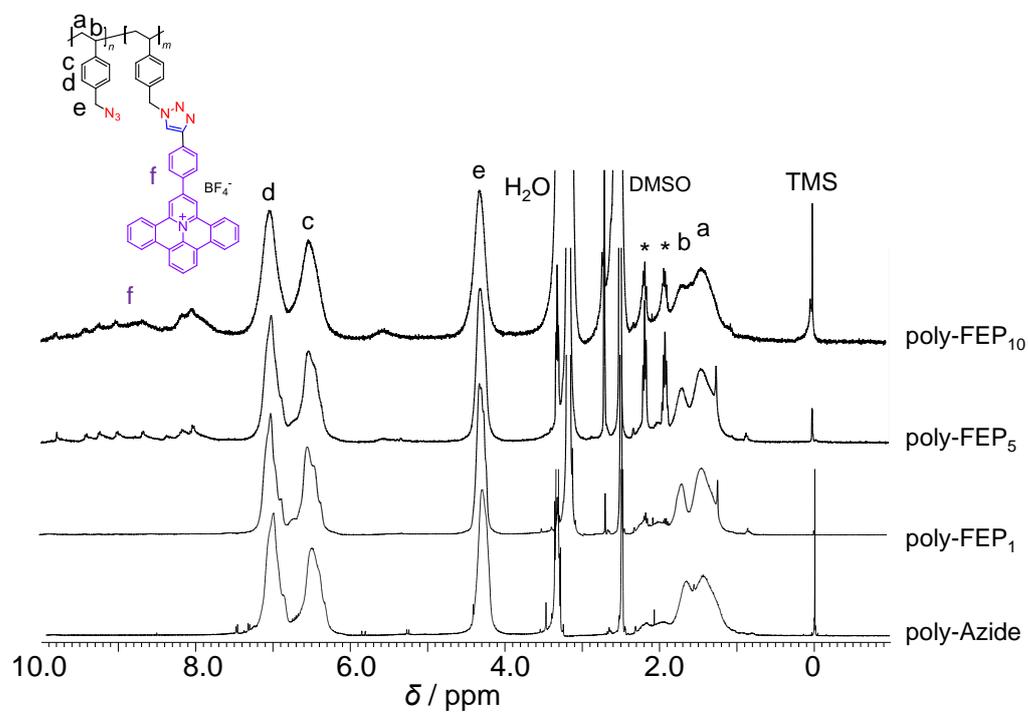


Figure 3-11. ¹H NMR spectra of poly-Azide and poly-FEP_x at 60 °C (DMSO-*d*₆). Peaks due to residual solvent (NMP) are marked with an asterisk (*).

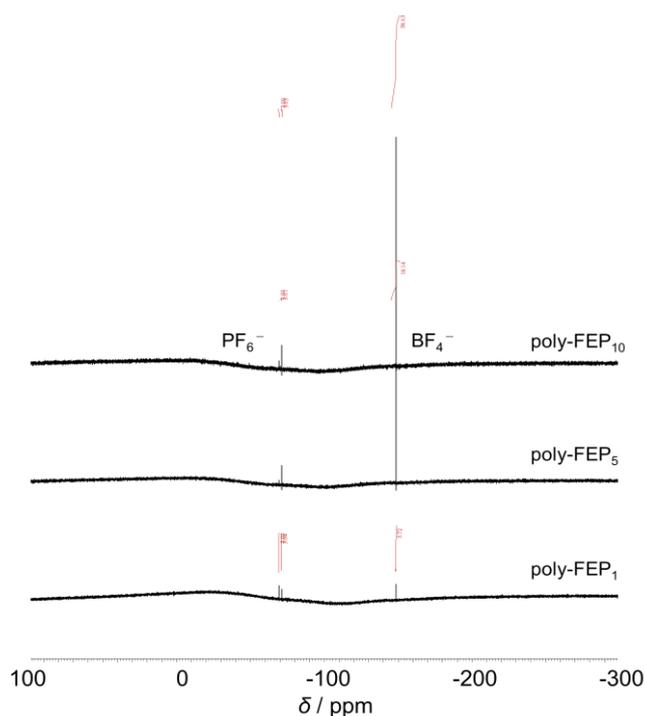


Figure 3-12. ^{19}F NMR spectra (376 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 60 °C) of poly-FEP₁, poly-FEP₅ and poly-FEP₁₀ containing 0.31 mM ammonium hexafluorophosphate.

FT-IR スペクトルより (**Figure 3-13**)、FEP の導入率が増加するにつれて 2097 cm^{-1} の azide 基の伸縮振動のピーク強度が減少し、 1685 cm^{-1} の C=C および C=N 二重結合の伸縮振動のピーク強度が増加した。空気気流中での TGA 測定より (**Figure 3-14**)、poly-FEP_x はいずれも poly-Azide と同様に $240\text{ }^\circ\text{C}$ で azide 基の分解が生じた。さらに FEP の導入率の増加に伴い、 $240\text{ }^\circ\text{C}$ での azide 基の分解量が徐々に小さくなった。¹¹ また N 1s XPS 測定より (**Figure 3-15**)、poly-FEP_x において azide ($-\text{N}=\underline{\text{N}}^+=\text{N}^-$)、azide ($-\underline{\text{N}}=\text{N}^+=\underline{\text{N}}^-$)、FEP N⁺ および triazole ($-\text{N}-\text{N}=\text{N}-$) がそれぞれ 405.3、401.5、402.7 および 399.4 eV に観測され、導入率が高いほど FEP N⁺ および triazole のピーク面積が増大した。

Ethynyl-FEP の合成過程における Stille カップリングおよび poly-FEP_x の合成での CuAAC で用いた金属触媒であるパラジウムおよび銅はイオン伝導やその評価に影響を及ぼしうる。そこで poly-FEP₁₀ の Cu 2p および Pd 3d XPS 測定を行った (**Figure 3-16**)。Cu 2p および Pd 3d のいずれもピークは観測されず、洗浄操作により十分に除去できていることが示された。

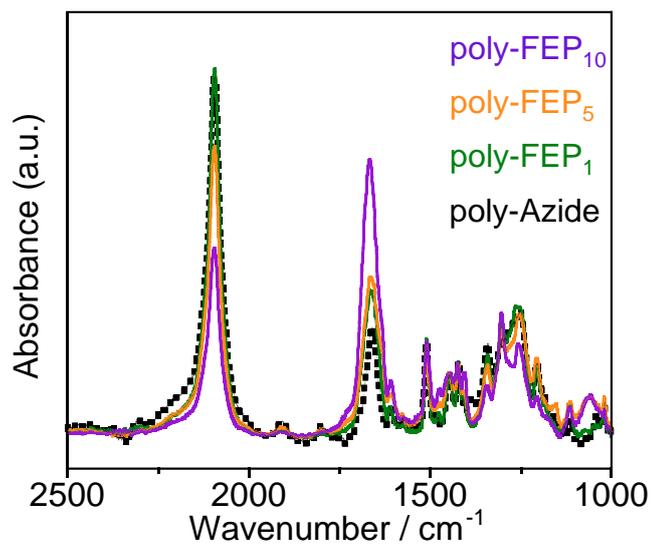


Figure 3-13. FT-IR (ATR) spectra of poly-FEP₁ (green), -FEP₅ (orange), -FEP₁₀ (purple), and poly-Azide (black).

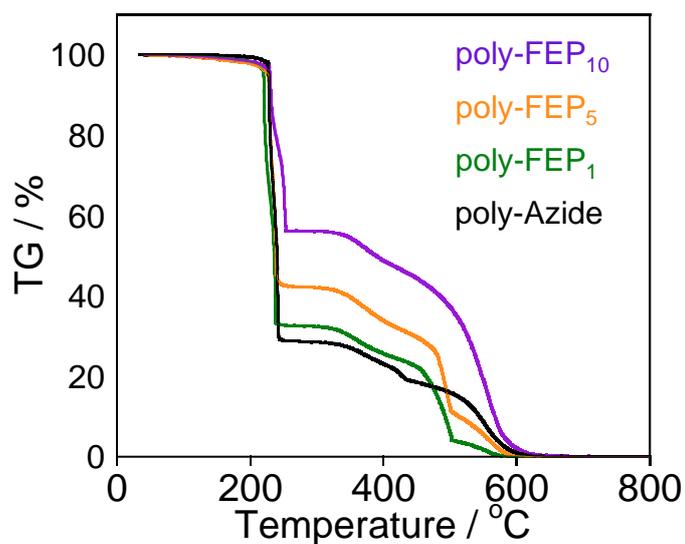


Figure 3-14. TGA curves of poly-FEP₁ (green), -FEP₅ (orange), -FEP₁₀ (purple), and poly-Azide (black) measured at a heating rate of 20 °C min⁻¹.

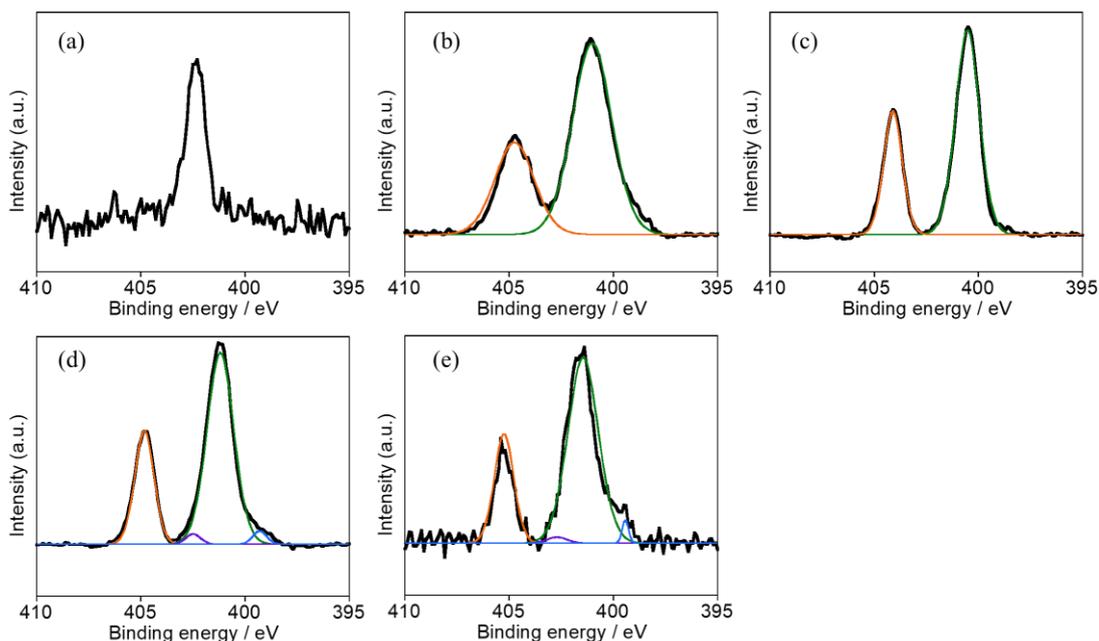


Figure 3-15. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans of the N 1s region of (a) FEP, (b) poly-Azide, (c) poly-FEP₁, (d) -FEP₅ and (e) -FEP₁₀.

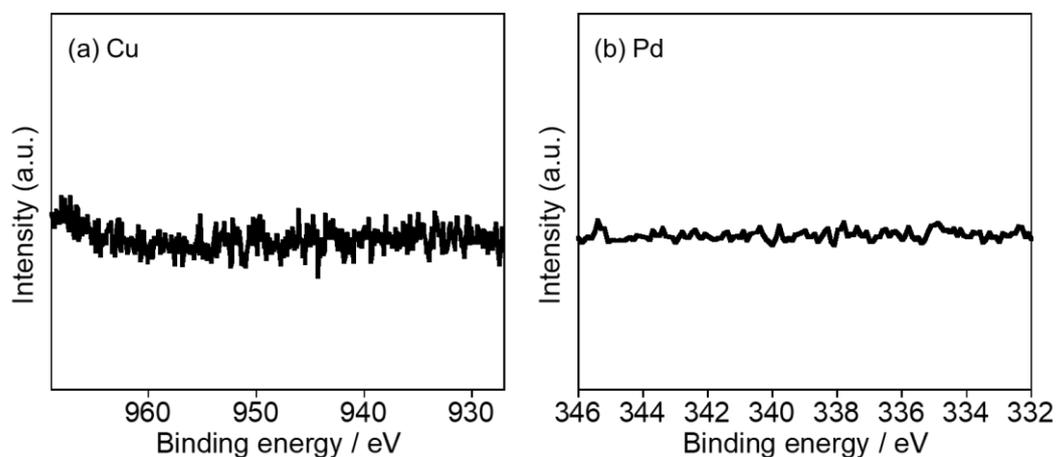


Figure 3-16. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans of the (a) Cu 2p and (b) Pd 3d regions of poly-FEP₁₀.

Poly-FEP_x は NMP や DMSO、DMF といった極性有機溶媒に溶解可能であった。poly-FEP_x を NMP に溶解し、架橋剤として ethylene glycol bis(2-propynyl) ether を加えて架橋製膜することで自立膜を得た (Figure 3-17)。いずれも架橋剤がない場合に比べて柔軟性が向上し、黄色および褐色の自立膜となった。以上より、FEP のような剛直なカチオン種を AEM に導入する手法として直接重合よりも後修飾法が望ましいといえる。作製した自立膜の FT-IR スペクトルより (Figure 3-18)、架

橋剤導入前 (Figure 3-14) に比べ、 2097 cm^{-1} の azide 基の伸縮振動のピーク強度が著しく減少し、 1685 cm^{-1} の C=C および C=N 二重結合の伸縮振動のピーク強度が増加していることから、架橋剤が導入されることで azide 基を消費し、triazole 環形成が起こっていることがわかる。さらに TGA 測定より (Figure 3-19)、架橋前と同様に分解温度は $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ であったが、架橋剤の導入により $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ での分解量は減少した。以上より、一般的な作動条件下では分解しないことが示された。

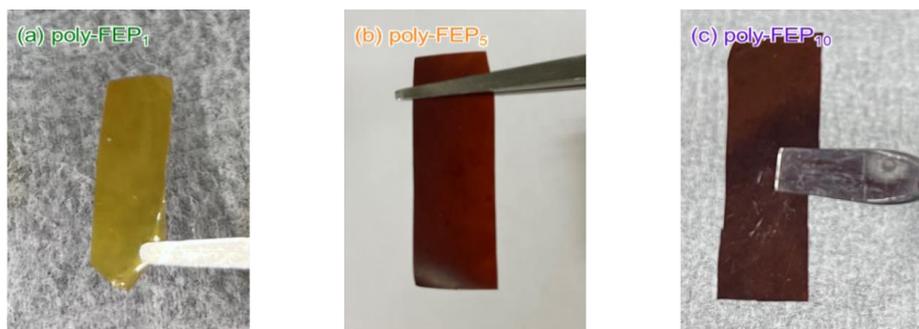


Figure 3-17. Images of the (a) poly-FEP₁, (b) -FEP₅ and (c) -FEP₁₀ membranes.

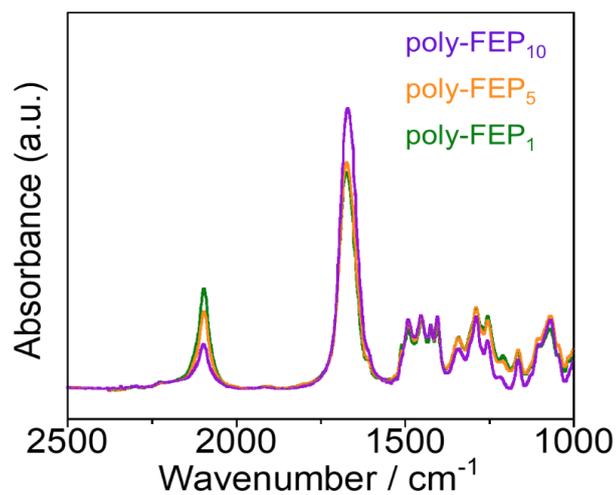


Figure 3-18. FT-IR (ATR) spectra of poly-FEP₁ (green), -FEP₅ (orange) and -FEP₁₀ (purple).

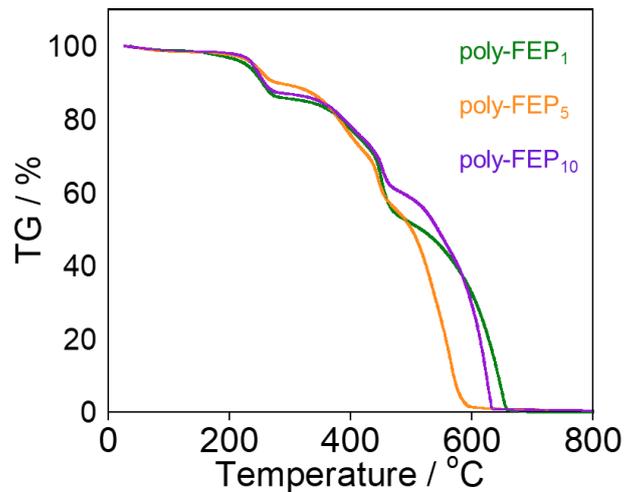


Figure 3-19. TGA curves of poly-FEP₁ (green), poly-FEP₅ (orange) and poly-FEP₁₀ (purple) membranes measured at a heating rate of 20 °C min⁻¹.

Poly-FEP₁₀ 膜の集積性を確認するため、広角の XRD (**Figure 3-20 左**) および小角の SAXS (**Figure 3-20 右**) を測定した。XRD より 19° のポリマーアモルファス由来のピークのみ観測され、明確な π スタッキング由来のピークは観測されず、同様に SAXS からも明瞭なピークは観測されなかったことから、相分離等のクラスター構造も形成していないと判断できる。

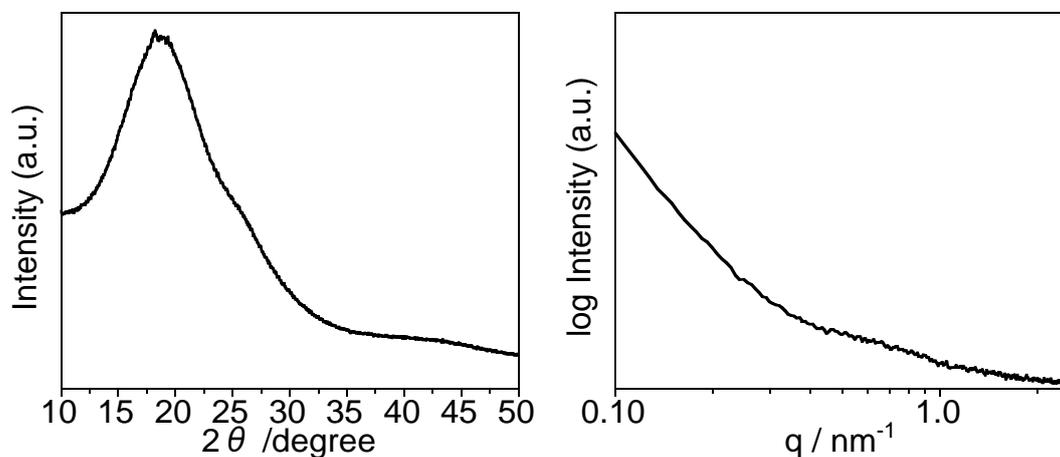


Figure 3-20. XRD pattern (left) and SAXS pattern (right) of poly-FEP₁₀ membrane.

Table 3-2 に ¹⁹F NMR から求めた FEP 導入率、¹⁹F NMR から求めた IEC (IEC_i)、Mohr 法から求めた IEC (IEC_e)、WU、SR および λ を示す。poly-FEP₁、poly-FEP₅ および poly-FEP₁₀ の FEP の導入率はそれぞれ 1.0%、5.2% および 10.5% であり、概ね仕込み量と一致した。¹⁹F NMR から求めた poly-FEP₁、poly-FEP₅ および poly-FEP₁₀ の IEC_i は 0.06、0.29 および 0.52 mmol g⁻¹ となった。Mohr 法により IEC を求めたところ、poly-FEP₁ では IEC が小さいために誤差が大きく、IEC を求めること

が困難であった。poly-FEP₅ および poly-FEP₁₀ はそれぞれ 0.42 および 0.77 mmol g⁻¹ であり、IEC_t よりも大きな値を示した。これはエーテル基をもつ架橋剤により架橋したことでイオン交換した際の塩と ether 基が cation-dipole 相互作用¹³し、洗浄によって一部の塩が除去できなかったためと考えられる。poly-FEP₁、poly-FEP₅ および poly-FEP₁₀ の WU はそれぞれ 7.1%、7.1% および 9.0% であった。多くの polystyrene ベースの AEM は 30% 以上であり¹¹、poly-FEP_x の IEC の低さに由来して WU が低くなっている。さらに SR も poly-FEP₁、poly-FEP₅ および poly-FEP₁₀ でそれぞれ 2.8%、2.1% および 4.7% と他の AEM (9-34% 程度) に比べ、¹¹ 著しく小さな値を示した。このように poly-FEP_x の低 IEC は低 SR をもたらし、動作環境における膨潤による軟化を抑制することができる。poly-FEP₅ および poly-FEP₁₀ の λ はそれぞれ 9 および 7 であり、pyridinium 系の AEM (10 以上) よりも小さい値を示し^{14,15}、FEP の疎水性が原因であると考えられる。

Table 3-2. Poly-FEP_x values for FEP content, IEC_t, IEC_e, WU (in water at 25 °C), SR and λ

	FEP content/mol%	IEC _t /mmol g ⁻¹	IEC _e /mmol g ⁻¹	WU/%	SR/%	λ
poly-FEP ₁	1.0	0.06	N.A.	7.1 ± 1.2	2.8 ± 0.4	N.A.
poly-FEP ₅	5.2	0.29	0.42 ± 0.02	7.1 ± 0.5	2.1 ± 0.4	9
poly-FEP ₁₀	10.5	0.52	0.77 ± 0.03	9.0 ± 0.5	4.7 ± 1.8	7

3-3-6. 縮環形拡張ピリジニウムポリマーのイオン伝導性とアルカリ安定性

- FEP-BMA、Tokuyama A201 のイオン伝導性

Tokuyama A201 膜の 80%RH における Nyquist プロットを **Figure 3-21** に示す。**Figure 3-21 (a)** より、電極間の抵抗由来の半円が描かれており、低インピーダンス側 (**Figure 3-21 (b)**) をフィッティングし、イオン伝導由来の抵抗値 R を求めた。同様に FEP-BMA でも半円が観測され (OH⁻ form、**Figure 3-22 (a)**)、イオン種を有しない BMA の半円は Re Z = 0 Ω から立ち上がっている一方で (**Figure 3-22 (b)**)、FEP-BMA は小さな円弧の途中から半円がプロットされた。これは、BMA が電極間由来の抵抗だけである一方、FEP-BMA は電解質由来の抵抗成分があるため、小さな円弧がプロットされたと考えられ、半円の立ち上がりを電解質の抵抗値 R とした。

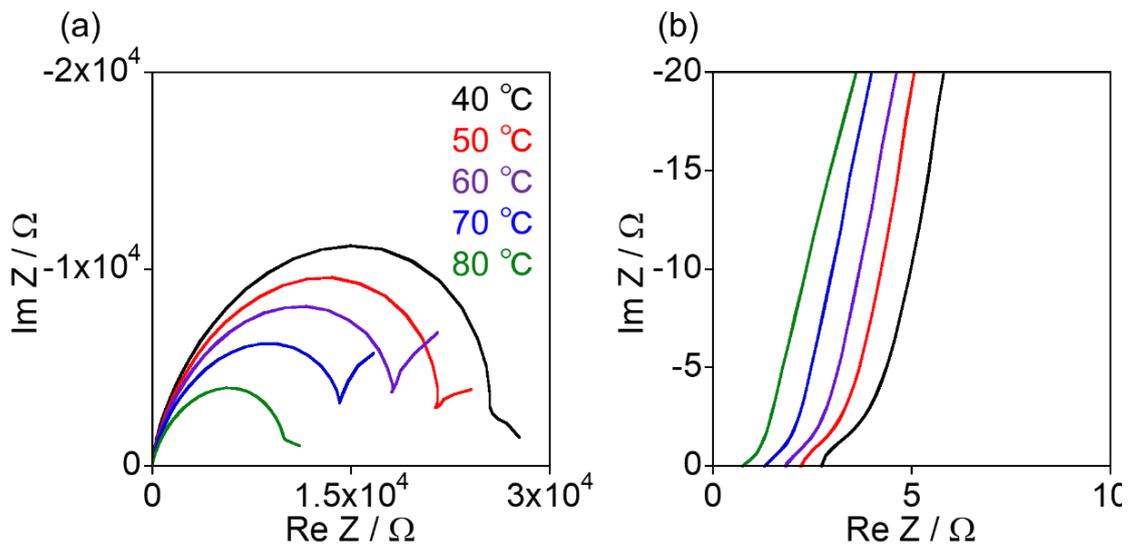


Figure 3-21. Nyquist plot of Tokuyama A201 (RH = 80%, 40 – 80 °C) of (a) wide range, (b) narrow range.

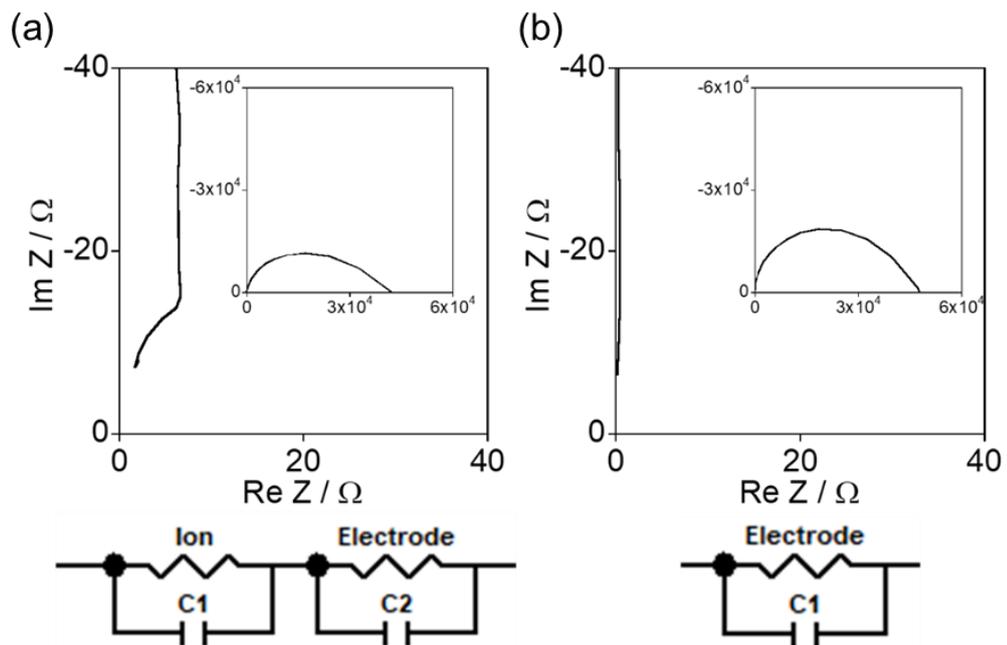


Figure 3-22. Nyquist plots and equivalent circuits of (a) OH^- form FEP-BMA and (b) BMA.

40%RH および 80%RH における Tokuyama A201 膜と FEP-BMA の OH^- form および Cl^- form のイオン伝導度を **Figure 3-23** に示す。いずれも低湿度環境である 40%RH に対して、80%RH で

はイオン種が水和され、解離することでイオン伝導性が増加した。Tokuyama A201 膜の伝導度は既報と概ね一致しており、本系における膜厚方向におけるイオン伝導度測定が適切であると言える¹⁶。

80 °C、80%RH において FEP-BMA (Cl⁻ form) は 23.7 mS cm⁻¹であるのに比べ、FEP-BMA (OH⁻ form) は 55.2 mS cm⁻¹とより高い伝導度を示し、これは OH⁻が水分子との結合・解離の連鎖による伝導機構である Grotthuss 機構によって伝導しやすく、水和され拡散や対流によって伝導する Cl⁻に比べて固有の移動度が2.5倍高いためであり、FEP-BMAの伝導度測定の妥当性を示している。¹⁷さらに FEP-BMA (OH⁻ form) のイオン伝導度は 55.2 mS cm⁻¹ (80 °C、80%RH) を示し、すべての条件下で市販の AEM よりも高いイオン伝導性を示した。同じ BMA を主鎖骨格としカチオン種を imidazolium としたより IEC の高い AEM (0.149 mmol g⁻¹) は、43.7 mS cm⁻¹と報告されており、¹⁸より低い IEC で高いイオン伝導性を示した FEP はアニオン伝導に効果的に寄与していると言える。

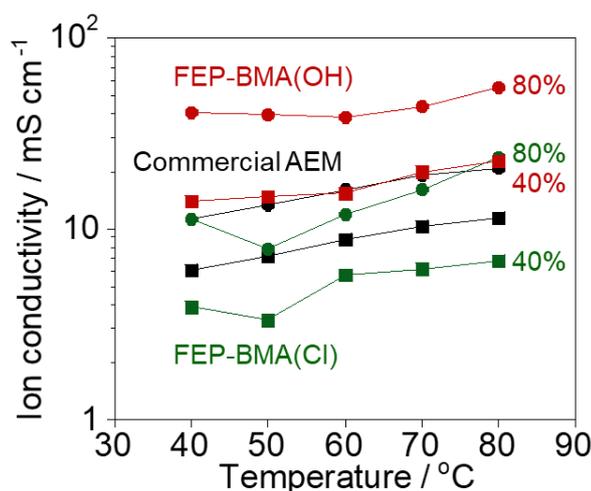


Figure 3-23. Temperature dependences of ion conductivity of FEP-BMA(Cl) (green), FEP-BMA(OH) (red) and commercial AEM (black) under 40% RH (squares) and 80% RH (circles).

- Poly-FEP_xのイオン伝導性

Figure 3-24a に poly-FEP_x の OH⁻伝導度を示す。Poly-FEP_x の FEP 導入率増加に伴い、イオン伝導度が増加しており、poly-FEP₁₀ は 123.4 (±13.3) mS cm⁻¹と著しく高い値を示し、上述の FEP-BMA よりも高い値を示した。これは 1.0 mmol g⁻¹ 以下の AEM のなかでは最も高い部類に入り、^{19,20} 一般的なカチオン種である ammonium イオンに比べて FEP と OH⁻の弱い相互作用によって OH⁻の解離度が著しく高く、その高いイオン濃度とイオン移動度が高いイオン伝導性をもたらしたと結論付けられる。さらに FEP の大きなイオンサイズに着目すると、膜中における FEP の体積分率は大きくイオン部の連結性が良いため、OH⁻伝導パスを形成している可能性があることも伝導性向

上に寄与していると考えられる。Arrhenius プロットより (Figure 3-24b)、イオン伝導の活性化エネルギーは 17-26 kJ mol⁻¹ を示し、他の polystyrene ベースの AEM と同様であり、Grotthuss 機構が支配的であることが示唆された。²¹⁻²³

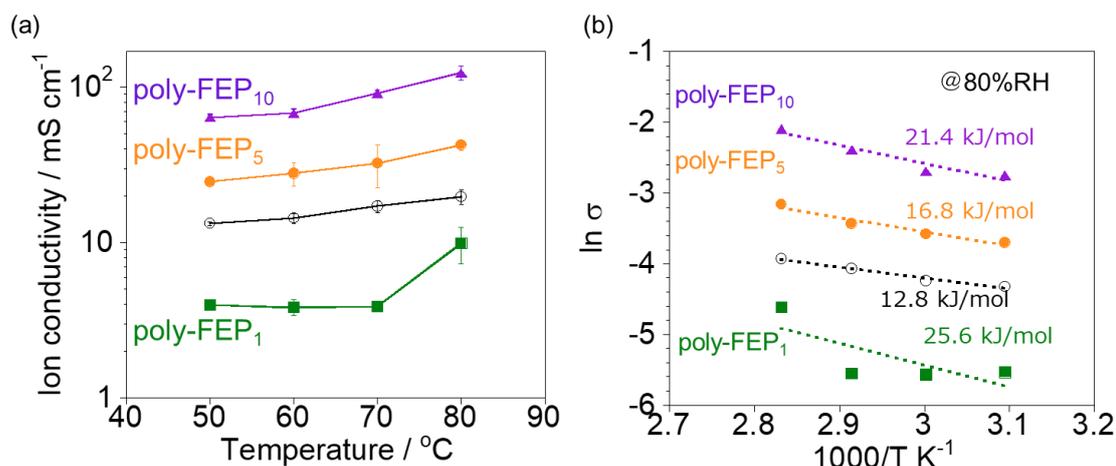


Figure 3-24. (a) Temperature dependences of the ion conductivities under 80% RH, and (b) Arrhenius plots and activation energies of poly-FEP₁ (green), poly-FEP₅ (orange) and poly-FEP₁₀ (purple) and commercial AEM (black) membranes.

- Poly-FEP₁₀ のアルカリ安定性評価

Figure 3-25a に poly-FEP₁₀ の 1 M potassium hydroxide 水溶液中、500 時間 80 °C でアルカリ安定性評価を行った前後の OH⁻ 伝導度および膜の写真を示す。アルカリ安定性評価を行った後においても膜の形状は維持され、イオン伝導度は 80 °C において 47% 減少した。pyridinium や imidazolium などのヘテロ芳香環系のカチオン種を持つ AEM と同程度の安定性を示した。^{24,25} アルカリ安定性評価前後の FT-IR スペクトルより (**Figure 3-25b**)、2097 cm⁻¹ の azide 基の伸縮振動のピーク強度と比較して、1685 cm⁻¹ の C=C および C=N 二重結合の伸縮振動のピーク強度が減少していることから、FEP ユニットの分解が示唆された。

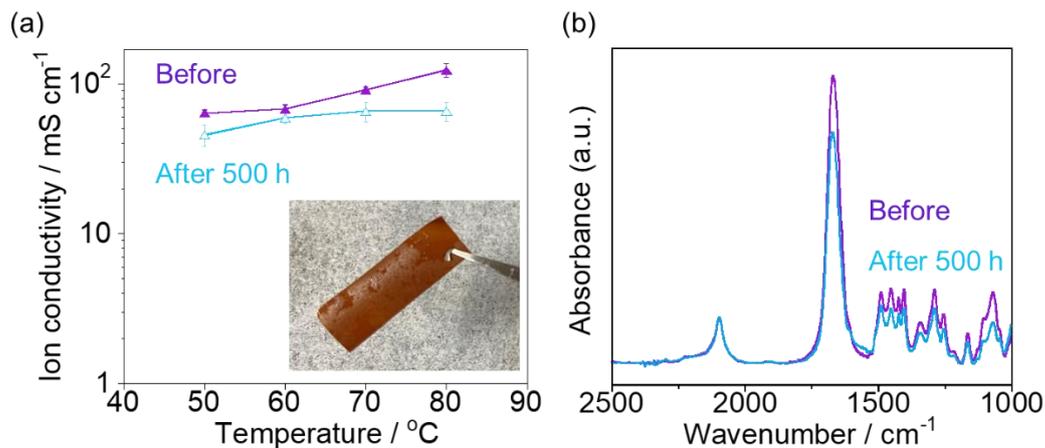


Figure 3-25. (a) Temperature dependences of the ion conductivities of poly-FEP₁₀ before (purple) and after (blue) stability test and photograph of after stability test and (b) FT-IR spectra of poly-FEP₁₀ before (purple) and after (blue) stability test.

3-4. 3 章のまとめ

本章では、Stille カップリング反応によって vinyl 基を持つ FEP を合成し、疎水性モノマーである BMA とラジカル共重合を行うことで側鎖に FEP を有する AEM を作製した (FEP-BMA)。初めて FEP を高分子側鎖に導入することができたが、FEP の溶解性の悪さから導入率が制限された。続いて ethynyl 基を有する FEP を合成し、CuAAC によって高分子側鎖に FEP を後修飾した (poly-FEP_x)。後修飾することで FEP の導入率を 10 mol% まで向上することができ、FEP のような剛直なカチオン種を高分子に導入する手法として、直接重合に比べ後修飾が望ましいことがわかった。いずれの膜も IEC が 1.0 mmol g⁻¹ 以下となっていることから WU は 9.0%、SR は 4.7% といずれとも低く、動作環境における膨潤による軟化を抑制することができる。

FEP-BMA は 55.2 mS cm⁻¹ (80 °C、80%RH) を示し、すべての条件下で市販の AEM よりも高いイオン伝導性を示した。また poly-FEP₁₀ は 123.4 (±13.3) mS cm⁻¹ と著しく高い値を示し、1.0 mmol g⁻¹ 以下の AEM のなかでは最も高い部類に入り、一般的なカチオン種である ammonium イオンに比べて FEP と OH⁻ の弱い相互作用によって OH⁻ の解離度が著しく高く、その高いイオン濃度とイオン移動度が高いイオン伝導性をもたらしたと結論付けられた。

poly-FEP₁₀ はアルカリ安定性評価を行った後においても膜の形状は維持され、イオン伝導度は 80 °C において 47% 減少し、ヘテロ芳香環系のカチオン種を持つ AEM と同程度の安定性を示した。

3-5. 参考文献

- 1 J. Li, S. Wang, F. Liu, H. Chen, X. Wang, T. Mao, D. Wang, G. Liu, Z. Wang. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 591, 117306.
- 2 Q. X. Wu, Z. F. Pan, L. An. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2018**, 89, 168-183.

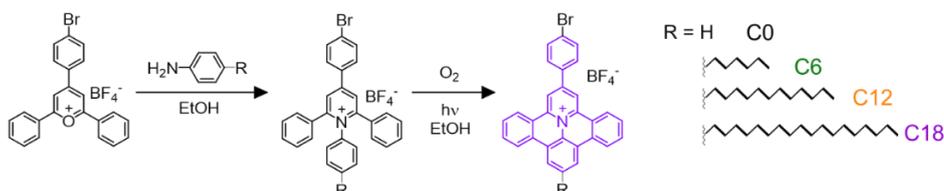
- 3 R. Vedarajan, R. Balaji, K. Ramya. *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.*,
<https://doi.org/10.1002/wene.466>, e466.
- 4 X. Wu, K. Scott. *J. Power Sources*, **2012**, 214, 124-129.
- 5 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004-2021.
- 6 E. Haldón, M. C. Nicasio, P. J. Pérez. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 9528-9550.
- 7 X. Chu, L. Liu, Y. Huang, M. D. Guiver, N. Li. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 578, 239-250.
- 8 D. García-Cuadrado, A. M. Cuadro, B. M. Barchín, A. Nunez, T. Caneque, J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero. *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 7989-7995.
- 9 M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita. *Chem. Lett.*, **1977**, 6, 301-302.
- 10 G. Das, B. J. Park, H. H. Yoon. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 15554-15564.
- 11 S. K. Tuli, A. L. Roy, R. A. Elgammal, T. A. Zawodzinski, T. Fujiwara. *Polym. Int.*, **2018**, 67, 1302-1312.
- 12 K. F. L. Hagesteijn, S. Jiang, B. P. Ladewig. *J. Mater. Sci.*, **2018**, 53, 11131-11150.
- 13 J. Zhang, K. Zhang, X. Liang, W. Yu, X. Ge, M. A. Shehzad, Z. Ge, Z. Yang, L. Wu, T. Xu. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 327-337.
- 14 S. Xu, W. Wu, R. Wan, W. Wei, Y. Li, J. Wang, X. Sun, R. He. *Renewable Energy*, **2022**, 194, 366-377.
- 15 J. Fang, Y. Wu, Y. Zhang, M. Lyu, J. Zhao. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 12392-12399.
- 16 K. Fukuta In *AMFC Workshop* Virginia, USA, 2011.
- 17 D. Lide *CRC handbook of chemistry and physics*; 84th ed.; CRC press: USA, 2003.
- 18 M. Guo, J. Fang, H. Xu, W. Li, X. Lu, C. Lan, K. Li. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 362, 97-104.
- 19 L. Ma, M. Hussain, L. Li, N. A. Qaisrani, L. Bai, Y. Jia, X. Yan, F. Zhang, G. He. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 636, 119529.
- 20 K. F. L. Hagesteijn, S. Jiang, B. P. Ladewig. *J. Mater. Sci.*, **2018**, 53, 11131-11150.
- 21 Y. Xiao, M. Zhang, D. Dong, Z. Yang, Y. Cao, K. Wang, M. Fan. *Macromol. Mater. Eng.*, **2021**, 306, 2000693.
- 22 Z. Wang, Z. Li, N. Chen, C. Lu, F. Wang, H. Zhu. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 564, 492-500.
- 23 J. T.-W. Wang, S. L.-C. Hsu. *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 2842-2846.
- 24 T. Hamada, K. Yoshimura, K. Takeuchi, S. Watanabe, Y. Zhao, A. Hiroki, T. Hagiwara, H. Shishitani, S. Yamaguchi, H. Tanaka, A. Radulescu, K. Ohwada, Y. Maekawa. *Macromol. Chem. Phys.*, **2021**, 222, 2100028.
- 25 K. Emmanuel, B. Erigene, C. Cheng, A. N. Mondal, M. M. Hossain, M. I. Khan, N. U. Afsar, L. Ge, L. Wu, T. Xu. *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, 167, 108-116.

第 4 章 長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムイオンモノマーおよびそのアニオン交換膜の集積挙動とイオン伝導性

4-1. 序

3 章において、FEP を側鎖に有する AEM を作製し、低い IEC ながらも高いイオン伝導性を獲得した。FEP の正電荷の非局在性から FEP と OH^- の弱い相互作用によって、 OH^- との解離が促進され、イオン濃度とイオン移動度が向上したと結論付けた。しかしながら、FEP 間の分子間相互作用は観測されず、FEP は高分子膜中において分散しており、集積性は獲得できなかった。そこで本章では、FEP に長鎖アルキル基を付与することで、アルキル鎖間の van der Waals 力と FEP 間の π - π 相互作用の相乗効果によって FEP ユニットの集積を促進し、クラスター形成させることでイオン伝導パスを形成する。これによりイオン移動度の向上させることでイオン伝導度の向上を図る。

1 章で述べた通り、FEP にアルキル基を導入した例は報告されており、**Scheme 4-1** のように pyrylium イオンにと *p*-alkylaniline を反応させることで合成が可能である。¹ このアルキル基を導入した FEP (以降、 C_xFEP : $x = 0, 6, 12$ および 18 のアルキル鎖長) の報告例は知る限り Wu らによる 2 例しかなく、さらなる調査が必要である。^{1,2} そこで本章では、bromo 基をもつ C_xFEP ($\text{Br-C}_x\text{FEP}$) を合成し、その分子間相互作用とアルキル鎖長の関係を調査した。



Scheme 4-1. Synthesis of $\text{Br-C}_x\text{FEP}$ ($x = 0, 6, 12$ and 18).

また 3 章のように Stille カップリングにより ethynyl 基を導入し、CuAAC によって高分子側鎖に C_xFEP を導入する。分子設計として、①高分子主鎖まわりに芳香環を持たないことで FEP が他の部位と π スタッキングすることを防ぎ、②主鎖と FEP 間にアルキルスパーサーを導入することで、側鎖の運動性を増加させ、集積を促進する。以上を踏まえて、**Figure 4-1** のような高分子を合成し、この集積性とイオン伝導性を評価した。

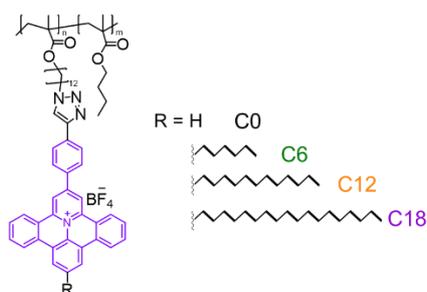


Figure 4-1. The chemical structure of polymers having C_xFEPs in the side chain.

4-2. 実験

4-2-1. 使用試薬

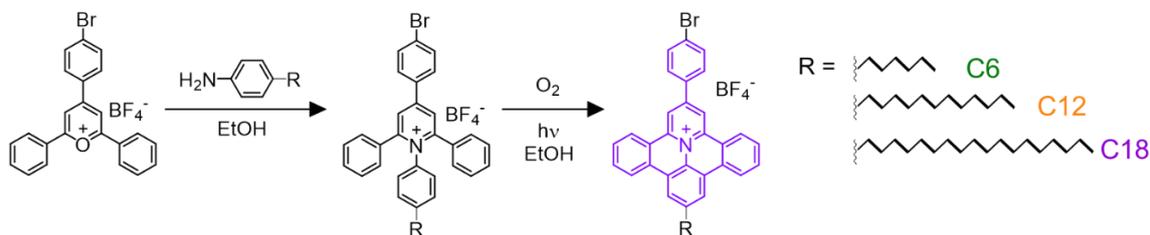
- *N,N*-Dimethylformamide (超脱水 DMF, $\geq 99.0\%$) (Wako)
- 2-(4-Bromophenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-FEP) (本石合成)
- 2-(4-Ethynylphenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate, ethynyl-FEP (ethynyl-FEP) (本石合成)
- 2,6-Diphenyl-4-(4-bromophenyl)pyrylium tetrafluoroborate (Brpy) (本石合成)
- 4-Hexylaniline (TCI)
- 4-Dodecylaniline (Aldrich)
- 4-Octadecylaniline (Aldrich)
- Copper iodide (99.0 %) (Kanto)
- Tetrakis (triphenylphosphine)palladium (0) (有機合成用) (Wako)
- Dichloromethane (一級) (Kishida)
- Hexane (一級) (Kanto)
- Dimethyl sulfoxide (DMSO-*d*₆, D: 99.9 %, TMS 0.05 %) (Merck)
- Acetone (>99.0 %) (Wako)
- Methanol for LC/MS ($\geq 99.7\%$) (Wako)
- *N,N*-Dimethylformamide (DMF, $\geq 99.0\%$) (Wako)
- Butyl methacrylate (> 95.0 %) (Wako)
- Azobisisobutyronitrile (AIBN) ($\geq 99.0\%$) (Kishida)
- Tributyl(trimethylsilylethynyl)tin ($\geq 95.0\%$) (TCI)
- Acetonitrile (Wako)
- Diethylether (Kanto)
- Potassium carbonate (Wako)
- Methanol (特級) (Wako)
- *N*-methylpyrrolidone (NMP, $\geq 99\%$) (Aldrich)
- Copper bromide (CuBr, $\geq 98.0\%$) (Nacalai)
- *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA > 98.0%) (Wako)
- Chlorobenzene (> 99.0%) (Wako)
- Ethanol (99.5%) (Wako)
- Chloroform-*d* (containing TMS $\geq 99.8\%$ D) (Aldrich)
- Sodium azide (98.0%) (Wako)
- A201 film (L = 30 μ m) (Tokuyama)
- Sodium chloride (99.5 %) (Wako)
- Potassium hydroxide (特級) (Wako)

- Activated alumina (neutral) (MP Biomedicals, Inc.)
- Sodium sulfate (99%) (Wako)
- Silver nitrate (99.9%) (Wako)
- Potassium chromate (99%) (Wako)
- 12-Bromo-1-dodecanol (TCI)
- Methacryloylchloride (Wako)
- Chloroform (超脱水, $\geq 99.0\%$) (Wako)
- Dimethyl sulfoxide (DMSO: 特級) (Wako)
- Deuterium oxide (D_2O , D, 99.9 %) (Cambridge Isotope Laboratories)
- Sodium deuterioxide solution 40 wt.% in D_2O (D, 99.5 %) (Aldrich)
- 18-Crown-6-ether (Aldrich)

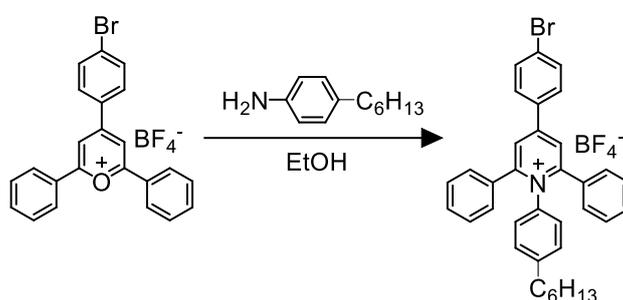
4-2-2. 使用装置

- 質量分析計 (HR-ESI-TOF MS) : Micro TOF (Bruker)
- 核磁気共鳴装置 (NMR) : JNM-ECZ400S (JEOL)
- フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) : Spectrum 65 (Bruker)
- 熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) : EXSTAR TG/DTA7300 (SII)
- 粉末 X 線回折装置 (PXRD) : MultiFlex (Rigaku)
- 小角 X 線散乱装置 (SAXS) : NANO-Viewer KMYC (Rigaku)
- 走査型熱量分析計 (DSC) : EXSTAR X-DSC 7300 (SII)
- 膜抵抗測定システム : MTS 740 (Scribner Associates Inc.)
- 周波数応答アナライザー: Solartron 1260 (Solartron Analytical)
- 高速液体クロマトグラフ (HPLC) : LC-2000Plus series (JASCO)

4-2-3. Bromo 基を有する長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムモノマー (Br-C_xFEP) の合成

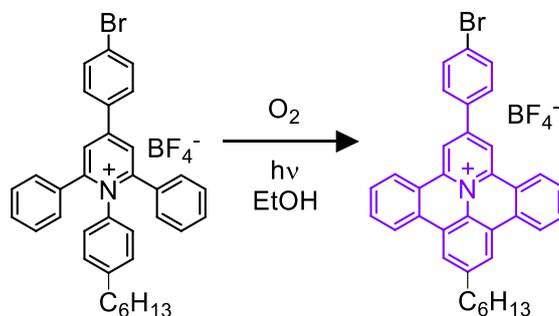


- 4-(4-bromophenyl)-1-(4-hexylphenyl)-2,6-diphenylpyridinium tetrafluoroborate (Br-C₆FEP pre)¹



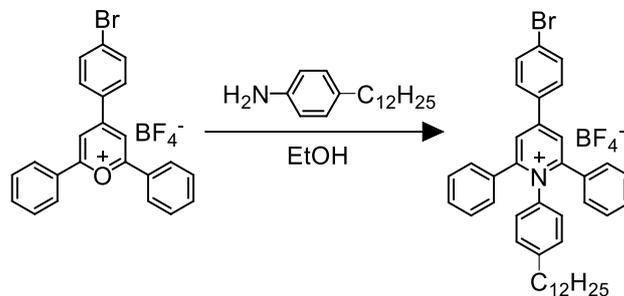
20 mL サンプル管瓶に 4-hexylaniline 0.98 g (5.5 mmol) を入れ、10 mL の ethanol に溶解した。500 mL ニロフラスコに ethanol 300 mL を入れ、2,6-diphenyl-4-(4-bromophenyl)pyridinium tetrafluoroborate (Brpy) 3.0 g (6.3 mmol) 及び sodium acetate 3.2 g (24 mmol) を加え、溶解させた後 60 °C で 5 分間加熱した。これに先ほどの 4-hexylaniline 溶液を滴下し、窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流 (100 °C) を行った。この溶液をエバポレーションし ethanol を除去した後、dichloromethane に溶解した。dichloromethane-水で sodium acetate を除去した後、油層をエバポレーションし濃縮した後、hexane を貧溶媒とした再沈殿操作を行った。

- 2-(4-bromophenyl)-9-hexylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-C₆FEP)¹



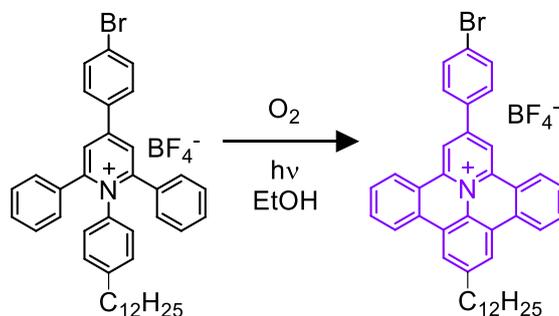
500 mL 光反応装置に ethanol 200 mL を入れ、Br-C₆FEP pre を 0.60 g (1.1 mmol) を加えた。酸素バブリングしながら 0 °C で 24 時間 UV を照射した。反応終了後減圧濾過を行い、ろ物を減圧乾燥した。

- 4-(4-bromophenyl)-1-(4-dodecylphenyl)-2,6-diphenylpyridinium tetrafluoroborate (Br-C₁₂FEP pre)¹



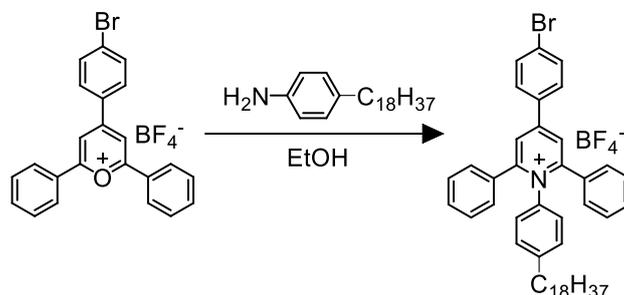
5 mL サンプル管瓶に 4-dodecylaniline 0.38 g (1.5 mmol) を入れ、3.0 mL の ethanol に溶解した。200 mL ニロフラスコに ethanol 110 mL を入れ、Brpy 0.80 g (1.7 mmol) 及び sodium acetate 0.51 g (6.2 mmol) を加え、溶解させた後 60 °C で 5 分間加熱した。これに先ほどの 4-dodecylaniline 溶液を滴下し、窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流 (100 °C) を行った。この溶液をエバポレーションし ethanol を除去した後、dichloromethane に溶解した。dichloromethane -水で sodium acetate を除去した後、油層をエバポレーションし濃縮した後、hexane を貧溶媒とした再沈殿操作を行った。

- 2-(4-bromophenyl)-9-dodecylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-def]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-C₁₂FEP)¹



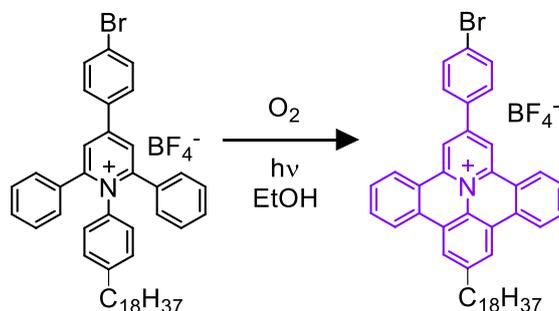
500 mL 光反応装置に ethanol 200 mL を入れ、Br-C₁₂FEP pre を 3.0 g (4.2 mmol) を加えた。酸素バブリングしながら 0 °C で 24 時間 UV を照射した。反応終了後減圧濾過を行い、ろ物を減圧乾燥した。

- 4-(4-bromophenyl)-1-(4-octadecylphenyl)-2,6-diphenylpyridinium tetrafluoroborate (Br-C₁₈FEP pre)¹



20 mL サンプル管瓶に 4-octadecylaniline 0.63 g (1.8 mmol) を入れ、10 mL の ethanol に溶解した。300 mL ニ口フラスコに ethanol 150 mL を入れ、Brpy 1.0 g (2.1 mmol) 及び sodium acetate 1.1 g (13 mmol) を加え、溶解した後 60 °C で 5 分間加熱した。これに先ほどの 4-octadecylaniline 溶液を滴下し、窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流 (100 °C) を行った。この溶液をエバポレーションし ethanol を除去した後、dichloromethane に溶解した。dichloromethane -水で sodium acetate を除去した後、油層をエバポレーションし濃縮した後、hexane を貧溶媒とした再沈殿操作を行った。

- 2-(4-bromophenyl)-9-octadecylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (Br-C₁₈FEP)¹



500 mL 光反応装置に ethanol 200 mL を入れ、Br-C₁₈FEP pre を 0.90 g (1.1 mmol) を加えた。酸素バブリングしながら 0 °C で 24 時間 UV を照射した。反応終了後減圧濾過を行い、ろ物を減圧乾燥した。

4-2-4. 長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムモノマーの集積能

【測定条件】

- TG/DTA

昇温速度: 20 °C min⁻¹

走査範囲: 30 - 900 °C

ガス: Air

- DSC

走査速度: 10 °C min⁻¹

走査範囲: -30 - 300 °C

ガス: N₂

リファレンスパン: Almina

- XRD

印加電圧: 40 kV

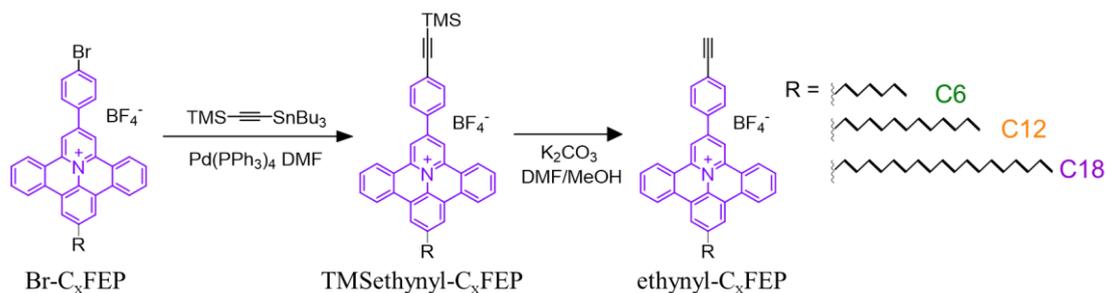
印加電流: 30 mA

X線源: Cu Kα

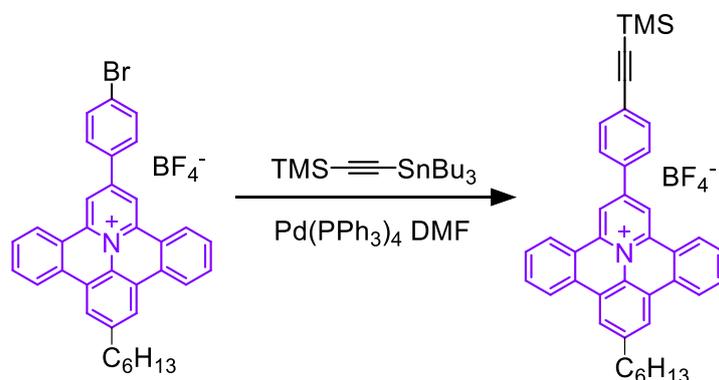
走査範囲: 2θ = 10 - 50 °

ステップ: 0.05 °

4-2-5. Stille カップリングおよび脱保護反応による ethynyl 基の導入 (ethynyl-C_xFEP)



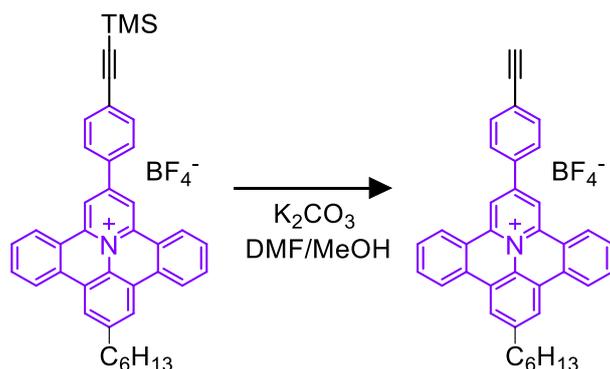
- 9-hexyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (TMSethynyl-C₆FEP)^{3,4}



シュレンク管に Br-C₆FEP 232 mg (0.368 mmol)、Pd(PPh₃)₄ 24.0 mg (0.0208 mmol) 及び tributyl(trimethylsilyl)ethynyl)tin 434 mg (1.12 mmol)を入れ、セプタムキャップにより閉じ、ダイヤフラムポンプで簡易脱気した。その後脱水 DMF を 4 mL 加えた。これを 50 °C で 24 時間攪拌した。

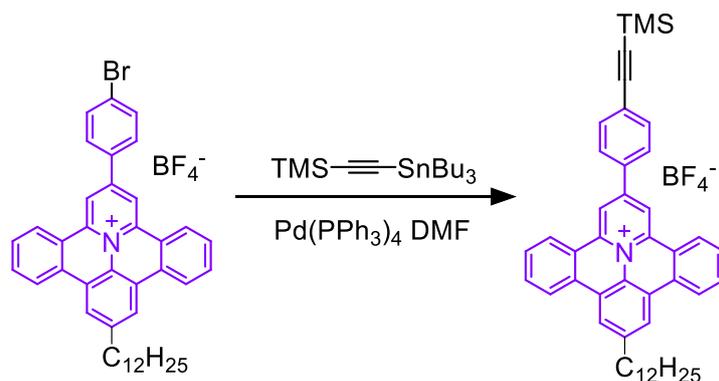
Diethylether に再沈殿し固体が析出した状態で中性アルミナショートカラムを行った。一定程度 diethylether で洗浄した後、展開溶媒を dichloromethane に変え、回収した初留はスズ化合物が多く含まれるため廃棄した。さらに展開溶媒を acetonitrile に変え、回収した溶液をエバポレーションし濃縮した後、diethylether に再沈殿した。

- 2-(4-ethynylphenyl)-9-hexylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (ethynyl-C₆FEP)^{3,4}



50 mL ニロフラスコに TMSethynyl-C₆FEP 130 mg (0.200 mmol)、potassium carbonate 55.2 mg (0.400 mmol)、DMF 4 mL および methanol 4 mL を入れ、室温窒素雰囲気下で 15 時間攪拌した。これを diethylether に再沈殿し、減圧濾過した。ろ物を hexane で洗浄し、室温で減圧乾燥した。

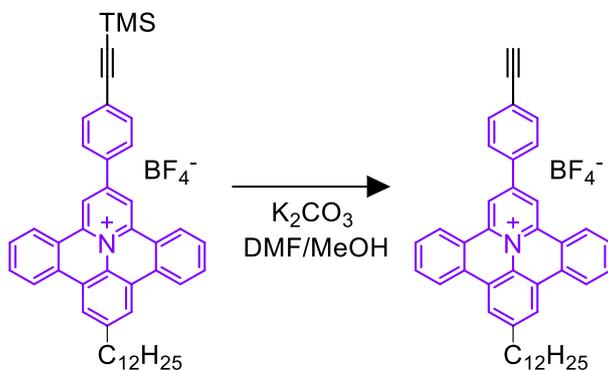
- 9-dodecyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (TMSethynyl-C₁₂FEP)^{3,4}



シュレンク管に Br-C₁₂FEP 263 mg (0.368 mmol)、Pd(PPh₃)₄ 24.0 mg (0.0208 mmol) 及び tributyl(trimethylsilylethynyl)tin 434 mg (1.12 mmol) を入れ、セプタムキャップにより閉じ、ダイヤフラムポンプで簡易脱気した。その後脱水 DMF を 4 mL 加えた。これを 50 °C で 24 時間攪拌した。

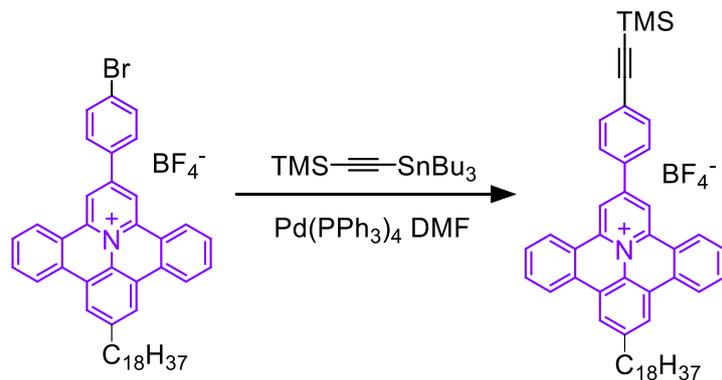
Diethylether に再沈殿し固体が析出した状態で中性アルミナショートカラムを行った。一定程度 diethylether で洗浄した後、展開溶媒を dichloromethane に変え、回収した初留はスズ化合物が多く含まれるため廃棄した。さらに展開溶媒を acetonitrile に変え、回収した溶液をエバポレーションし濃縮した後、diethylether に再沈殿した。

- 2-(4-ethynylphenyl)-9-dodecylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (ethynyl-C₁₂FEP)^{3,4}



50 mL ニロフラスコに TMSethynyl-C₁₂FEP 142 mg (0.252 mmol)、potassium carbonate 69.6 mg (0.504 mmol)、DMF 6 mL および methanol 6 mL を入れ、室温窒素雰囲気下で 15 時間攪拌した。これを diethylether に再沈殿し、減圧濾過した。ろ物を hexane で洗浄し、室温で減圧乾燥した。

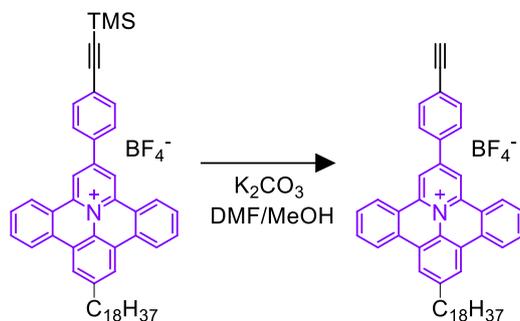
- 9-octadecyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (TMSethynyl-C₁₈FEP)^{3,4}



シュレンク管に Br-C₁₈FEP 294 mg (0.368 mmol)、Pd(PPh₃)₄ 24.0 mg (0.0208 mmol) 及び tributyl(trimethylsilyl)ethynyl)tin 434 mg (1.12 mmol) を入れ、セプタムキャップにより閉じ、ダイヤモンドポンプで簡易脱気した。その後脱水 DMF を 4 mL 加えた。これを 50 °C で 24 時間攪拌した。

Diethylether に再沈殿し固体が析出した状態で中性アルミナショートカラムを行った。一定程度 diethylether で洗浄した後、展開溶媒を dichloromethane に変え、回収した初留はスズ化合物が多く含まれるため廃棄した。さらに展開溶媒を acetonitrile に変え、回収した溶液をエバポレーションし濃縮した後、diethylether に再沈殿した。

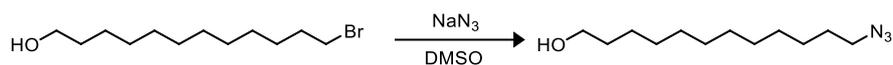
- 2-(4-ethynylphenyl)-9-octadecylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (ethynyl-C₁₈FEP)^{3,4}



50 ml ニロフラスコに TMSethynyl-C₁₈FEP 82 mg (0.10 mmol)、potassium carbonate 28 mg (0.200 mmol)、DMF 4 mL および methanol 4 mL を入れ、室温窒素雰囲気下で 15 時間攪拌した。これを diethylether に再沈殿し、減圧濾過した。ろ物を hexane で洗浄し、室温で減圧乾燥した。

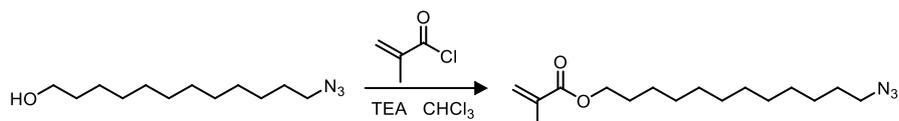
4-2-6. 長鎖アルキル polymethacrylate ベースポリマー (azide_n-BMA_m) の合成

- 12-azido-1-dodecanol⁵



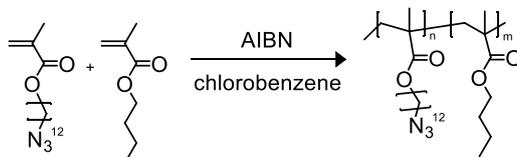
100 mL ビーカーに 12-bromo-1-dodecanol 3.16 g (11.9 mmol) を入れ DMSO 10 mL に溶解した。また 100 ml ナスフラスコに sodium azide 1.16 g (17.9 mmol) を入れ DMSO 20 mL に溶解し、これに 12-bromo-1-dodecanol 溶液を滴下した。室温で 24 時間攪拌し、MilliQ-水 30 mL を加えて水-diethyl ether で分液した。スクリー管に移し、油層を濃縮した。

- 12-azido-1-dodecanoylmethacrylate⁵



10 mL サンプル管瓶に methacryloyl chloride 876 mg (8.37 mmol) を入れ、窒素置換した後無水 chloroform 3 mL を加えた。また 50 mL ニロフラスコに 12-azido-1-dodecanol 853 mg (3.75 mmol) および triethylamine 1.14 g (11.3 mmol) を入れ、窒素置換および氷冷した。これに無水 chloroform 10 mL および methacryloyl chloride 溶液を滴下し、1 時間氷浴しながら攪拌し、続いて室温で 24 時間攪拌した。これを水/chloroform で分液し、濃縮した後アルミナカラム (hexane/ethyl acetate = 95/5) を行い精製した。

- Poly(12-azido-1-dodecanoylmethacrylate-*co*-*n*-butylmethacrylate) (azide_n-BMA_m)⁵



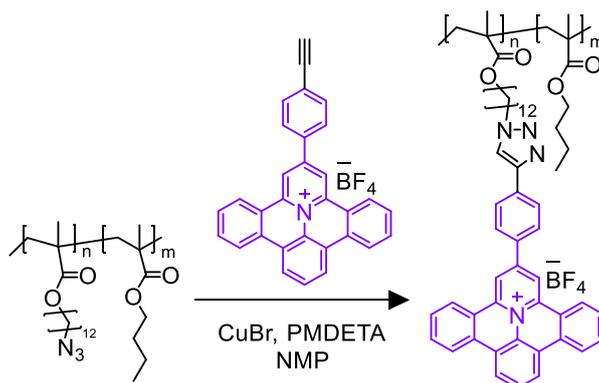
5 mL サンプル管瓶に 12-azido-1-dodecanoyl methacrylate、*n*-butyl methacrylate、AIBN および chlorobenzene 1 mL を入れ、溶解した後ガラス管に移した (Table 4-1)。これを 3 度凍結脱気し封管し、60 °C、24 時間加熱した。その後、メタノールに再沈殿し、減圧濾過を行った。

Table 4-1. Feeds and yields of azide_n-BMA_m

azide _n -BMA _m	12-azido-1-dodecanoylmethacrylate	BMA	AIBN	Yields / %
azide ₅ -BMA ₉₅	51.6 mg (0.175 mmol)	472 mg (3.32 mmol)	1.44 mg (8.8 μmol)	72
azide ₁₀ -BMA ₉₀	103 mg (0.349 mmol)	447 mg (3.14 mmol)	1.44 mg (8.8 μmol)	50
azide ₂₀ -BMA ₈₀	206 mg (0.699 mmol)	397 mg (2.80 mmol)	1.44 mg (8.8 μmol)	54

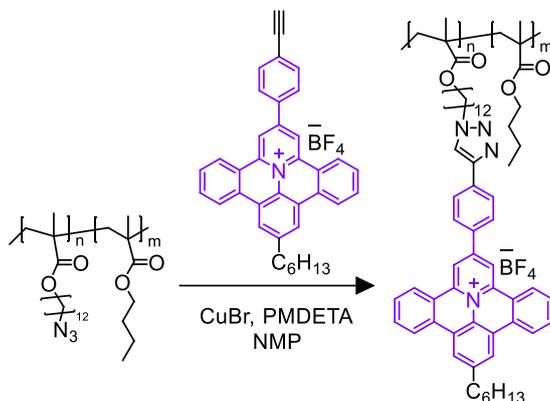
4-2-7. クリック反応による長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムポリマー (C_xFEP₁₀-BMA₉₀) の合成

- Poly(*n*-butylmethacrylate-*co*-2-(4-(1-(12-(methacryloyloxy)dodecyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate) (C₀FEP₁₀-BMA₉₀)⁶⁻⁸



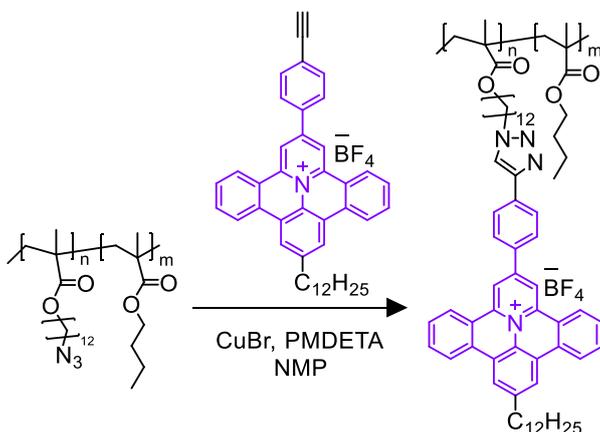
シュレンク管に Azide₁₀-BMA₉₀ 400 mg (azide: 0.254 mmol)、ethynyl-C₀FEP 125 mg (0.254 mmol)、CuBr 1.8 mg (0.012 mmol)、*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) 4.4 mg (0.012 mmol) および NMP 20 mL を入れ、3 度凍結脱気を行い、50 °C、48 時間加熱した。これを水に再沈殿し、遠心分離を行った後デカンテーションを行った。沈殿物を NMP に再溶解し、methanol に再沈殿することで未反応物を除去した。

- Poly(n-butylmethacrylate-*co*-9-hexyl-2-(4-(1-(12-(methacryloyloxy)dodecyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate) (C₆FEP₁₀-BMA₉₀)⁶⁻⁸



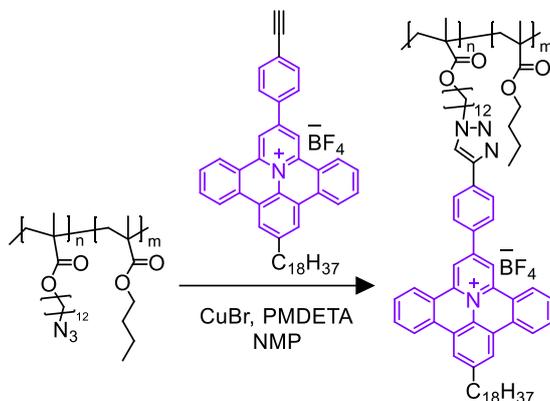
シュレンク管に Azide₁₀-BMA₉₀ 211 mg (azide: 0.134 mmol)、ethynyl-C₆FEP 77 mg (0.134 mmol)、CuBr 1.2 mg (0.008 mmol)、PMEDTA 3.0 mg (0.016 mmol) および NMP 10 mL を入れ、3 度凍結脱気を行い、50 °C、48 時間加熱した。これを水に再沈殿し、遠心分離を行った後デカンテーションを行った。沈殿物を NMP に再溶解し、methanol に再沈殿することで未反応物を除去した。

- Poly(n-butylmethacrylate-*co*-9-dodecyl-2-(4-(1-(12-(methacryloyloxy)dodecyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate) (C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀)⁶⁻⁸



シュレンク管に Azide₁₀-BMA₉₀ 200 mg (azide: 0.127 mmol)、ethynyl-C₁₂FEP 84 mg (0.127 mmol)、CuBr 0.88 mg (0.006 mmol)、PMEDTA 2.2 mg (0.012 mmol) および NMP 10 mL を入れ、3 度凍結脱気を行い、50 °C、48 時間加熱した。これを水に再沈殿し、遠心分離を行った後デカンテーションを行った。沈殿物を NMP に再溶解し、methanol に再沈殿することで未反応物を除去した。

- Poly(n-butylmethacrylate-co-9-octadecyl-2-(4-(1-(12-(methacryloyloxy)dodecyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-def]phenanthridinium tetrafluoroborate) (C₁₂FEP₁₈-BMA₉₀)⁶⁻⁸



シュレンク管に Azide₁₀-BMA₉₀ 106 mg (azide: 0.067 mmol)、ethynyl-C₁₈FEP 50 mg (0.067 mmol)、CuBr 0.59 mg (0.004 mmol)、PMDETA 1.5 mg (0.008 mmol) および NMP 6 mL を入れ、3 度凍結脱気を行い、50 °C、48 時間加熱した。これを水に再沈殿し、遠心分離を行った後デカンテーションを行った。沈殿物を NMP に再溶解し、methanol に再沈殿することで未反応物を除去した。

- C_xFEP_n-BMA_m 中の FEP 導入率の定量

5.0 mg の C_xFEP_n-BMA_m および内部標準として ammonium hexafluorophosphate 500 μg (3.1 μmol) を 1.0 mL DMSO-*d*₆ に溶解し、¹⁹F NMR 測定を行った。PF₆⁻ のピーク面積を基準として、カウンターアニオン BF₄⁻ のピーク面積から FEP の導入率および理論上の IEC_t を求めた。

- TG/DTA

昇温速度: 20 °C min⁻¹

走査範囲: 30 - 900 °C

ガス: Air

4-2-8. アルキル基を有する縮環形拡張ピリジニウムポリマーの集積性

- 溶媒キャスト法による C_xFEP_n-BMA_m の製膜

20 mL スクリュー管瓶に 100 mg C_xFEP_n-BMA_m を入れ、NMP 10 mL を加えて 60 °C で攪拌し溶解した。これをテフロンシャーレにキャストし 80 °C で加熱することで溶媒を除去した。

【測定条件】

- DSC

走査速度: 10 °C min⁻¹

走査範囲: -30 - 250 °C

ガス: N₂

リファレンスパン: Almina

- XRD

印加電圧: 40 kV

印加電流: 30 mA

X 線源: Cu K α

走査範囲: $2\theta = 10 - 50^\circ$

ステップ: 0.05°

- SAXS

印加電圧: 40 kV

印加電流: 30 mA

X 線源: Cu K α

走査範囲: $2\theta = 0 - 6^\circ$

ステップ: 0.01°

4-2-9. アルキル基を有する縮環形拡張ポリジニウムポリマーのイオン伝導性とアルカリ安定性

- 含水率 (WU)⁹

OH⁻にイオン交換した C_xFEP_n-BMA_m 膜を減圧乾燥し、その重量を測定した (W_{dry})。さらに窒素パージした MilliQ-水に 1 日含浸し、取り出した後素早く表面の水をふき取り、その重量を測定した (W_{wet})。WU は以下の通り求めた。

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

- 膨潤率 (SR)⁹

OH⁻にイオン交換した C_xFEP_n-BMA_m 膜を減圧乾燥し、その膜の長さを測った (l_{dry})。さらに窒素パージした MilliQ-水に 1 日含浸し、取り出した後長さを求めた (l_{wet})。SR は以下の通り求めた。

$$SR = \frac{l_{wet} - l_{dry}}{l_{dry}} \times 100$$

- イオン交換容量 (IEC) および水和数 (λ)¹⁰

C_xFEP_n-BMA_m 膜を 1 M sodium chloride 水溶液に 1 日含浸し、Cl⁻にイオン交換を行った後、60 °Cで減圧乾燥し、その重量を測定した (W_{dry})。これを 0.5 M sodium sulfate 水溶液 50 mL に浸漬し、SO₄²⁻にイオン交換した。膜を取り出したこの溶液に 5% potassium chromate 水溶液 1 mL を加え、0.1 M silver nitrate 水溶液で滴定を行った。終点は褐色の沈殿が生じた点とした (V_{AgNO₃})。IEC_e は以下のように求めた。

$$IEC_e = \frac{V_{AgNO_3} * C_{AgNO_3}}{W_{dry}}$$

さらに IEC_e および WU からイオン基 1 分子あたりの水分子の数 (λ) を以下の通り求めた。

$$\lambda = \frac{10 \times WU}{18.05 \times IEC_e}$$

• C_xFEP_n-BMA_m のイオン伝導性

C_xFEP_n-BMA_m 膜を 1 M NaOH 水溶液 100 mL に浸し 1 日静置することで OH⁻ にイオン交換を行った。イオン交換を行った膜を窒素バブリングした MilliQ-水で十分に洗浄した後、MilliQ-水中に 1 日静置することで過剰な塩を除去した。これを室温で真空乾燥した後、膜抵抗測定を行った。

【膜抵抗測定条件】

相対湿度: 80%

温度: 50 – 80 °C

ガス: N₂

背圧: 0 kPa

【イオン伝導度 σ の計算式】

σ = L/(R × A)

σ: 伝導度 S cm⁻¹

L: 膜厚 cm

R: 膜抵抗 Ω

A: 断面積 cm² (0.45 cm²)

• C_xFEP_n-BMA_m の水酸化物イオン伝導度測定

作製した架橋膜を 1 × 3 cm 程度に切断し、1 M potassium hydroxide 水溶液に 1 日含浸し、その膜を速やかに窒素パージした MilliQ-水に 1 日浸漬し、余剰の塩を除去した。この膜を治具に取り付け、MTS-740 に空気にできるだけ触れないように速やかに入れ、初期の測定環境に 3 時間設定し、各条件 6 回測定した。

• C_xFEP_n-BMA_m および FEP モノマーのアルカリ安定性評価¹¹

C_xFEP_n-BMA_m 膜を 1 × 3 cm 程度に切断し、1 M potassium hydroxide 水溶液に含浸し、ホットプレート上で 500 時間 80 °C 加熱した。その膜を速やかに窒素パージした MilliQ-水に 1 日浸漬し、余剰の塩を除去した。この膜を治具に取り付け、空気にできるだけ触れないように MTS-740 に速やかに入れ、初期の測定環境に 3 時間設定し、各条件 6 回測定した。また含浸前後で XRD、FT-IR 測定を行った。

FEP 単体の安定性評価のため、無置換体の non-FEP (28 mg, 60 μmol) を DMSO-*d*₆ 3 mL、D₂O 2.4 mL および 40 wt.% 重水酸化ナトリウム D₂O 溶液 0.6 mL の混合溶媒に溶解し、0.45 M 18-crown-6-ether D₂O 溶液を 6 滴加えた。この溶液を窒素雰囲気下で 3 時間 80 °C 加熱し、その後 ¹H

NMR 測定を行った。

【測定条件】

• XRD

印加電圧: 40 kV

X 線源: Cu K α

ステップ: 0.05 °

印加電流: 30 mA

走査範囲: $2\theta = 10 - 50^\circ$

【膜抵抗測定条件】

相対湿度: 80%

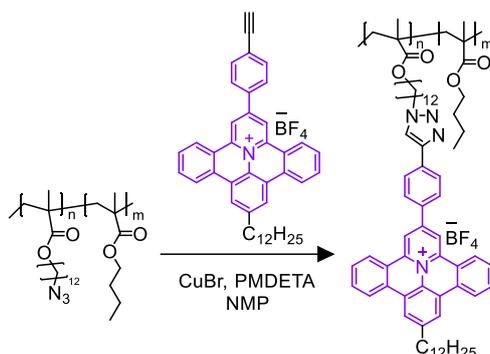
ガス: N₂

温度: 50 – 80 °C

背圧: 0 kPa

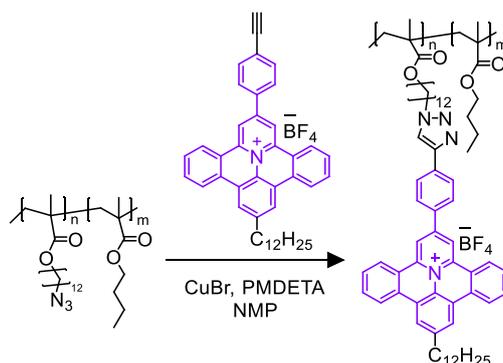
4-2-10. C₁₂FEP 導入量を変えた縮環形拡張ピリジニウムポリマー (C₁₂FEP_n-BMA_m) の合成および物性

- Poly(n-butylmethacrylate-*co*-9-dodecyl-2-(4-(1-(12-(methacryloyloxy)dodecyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate) (C₁₂FEP₅-BMA₉₅)⁶⁻⁸



シュレンク管に Azide₅-BMA₉₅ 200 mg (azide: 0.067 mmol)、ethynyl-C₁₂FEP 46 mg (0.070 mmol)、CuBr 0.88 mg (0.006 mmol)、PMDETA 2.2 mg (0.012 mmol) および NMP 10 mL を入れ、3 度凍結脱気を行い、50 °C、48 時間加熱した。これを水に再沈殿し、遠心分離を行った後デカンテーションを行った。沈殿物を NMP に再溶解し、methanol に再沈殿することで未反応物を除去した。

- Poly(n-butylmethacrylate-*co*-9-dodecyl-2-(4-(1-(12-(methacryloyloxy)dodecyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate) (C₁₂FEP₂₀-BMA₈₀)⁶⁻⁸



シュレンク管に Azide₂₀-BMA₈₀ 200 mg (azide: 0.23 mmol)、ethynyl-C₁₂FEP 152 mg (0.23 mmol)、CuBr 1.8 mg (0.012 mmol)、PMDETA 4.4 mg (0.024 mmol) および NMP 10 mL を入れ、3 度凍結脱気を行い、50 °C、48 時間加熱した。これを水に再沈殿し、遠心分離を行った後デカンテーションを行った。沈殿物を NMP に再溶解し、methanol に再沈殿することで未反応物を除去した。

各種分析は 4-2-7 から 4-2-9 項と同様に行った。

4-3. 結果・考察

4-3-1. Bromo 基を有する長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムモノマー (Br-C_xFEP) の合成

• 4-(4-bromophenyl)-1-(4-hexylphenyl)-2,6-diphenylpyridinium tetrafluoroborate, Br-C₆FEP pre
黄白色粉末として収率 23% (800 mg, 5.5 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 8.66 (s, 2H), 8.30 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.42-7.28 (m, 12H), 6.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 2.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.38-1.31 (m, 2H), 1.24-1.09 (m, 4H), 0.98-0.90 (m, 2H), 0.82 (dd, *J* = 14.4, 8.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 156.5, 154.2, 144.2, 136.8, 133.1, 132.7, 130.8, 129.9, 129.7, 128.4, 128.0, 126.8, 125.1, 34.1, 30.9, 30.2, 27.3, 22.0, 13.9. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₃₅H₃₃BrN: 546.18 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 548.18 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺; found: 546.18 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 548.18 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺. FT-IR (ATR): ν/cm⁻¹ = 2927 (CH₂), 2855 (CH₂), 1625 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

• 2-(4-bromophenyl)-9-hexylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate, Br-C₆FEP
黄色粉末として収率 29% (170 mg, 0.26 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 9.73 (s, 2H), 9.40 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 9.07 (t, *J* = 8.7 Hz, 4H), 8.53 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.13 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 8.02-7.95 (m, 4H), 3.12 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.46-1.22 (m, 6H), 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 147.7, 145.5, 142.8, 134.4, 133.8, 132.9, 131.5, 130.9, 129.2, 127.9, 126.8, 126.5, 125.0, 124.5, 124.4, 124.2, 118.5, 35.7, 31.6, 31.5, 29.1, 22.6, 14.5. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₃₅H₂₉BrN: 542.15 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 544.15 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺; found: 542.15 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 544.15 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺. FT-IR (ATR): ν/cm⁻¹ = 2932 (CH₂), 2857 (CH₂), 1629 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

• 4-(4-bromophenyl)-1-(4-dodecylphenyl)-2,6-diphenylpyridinium tetrafluoroborate, Br-C₁₂FEP pre
黄白色粉末として収率 73% (730 mg, 1.1 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 8.69 (s, 2H), 8.33 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.43-7.29 (m, 12H), 6.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 2.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.39-1.15 (br, 18H), 0.96-0.84 (m, 5H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 156.5, 154.1, 144.1, 136.7, 133.1, 132.7, 132.6, 130.8, 129.8, 129.7, 128.3, 127.9, 126.7, 125.0, 34.1, 31.3, 30.2, 29.0, 28.7, 27.7, 22.1, 13.9. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₄₁H₄₅BrN: 630.27 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 632.27 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺; found: 630.28 [M-BF₄⁻, ⁷⁹Br]⁺, 632.28 [M-BF₄⁻, ⁸¹Br]⁺. FT-IR (ATR): ν/cm⁻¹ = 2926 (CH₂), 2855 (CH₂), 1625 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

• 2-(4-bromophenyl)-9-dodecylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate, Br-C₁₂FEP
黄色粉末として収率 29% (850 mg, 1.2 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm 9.73

(s, 2H), 9.40 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 9.06 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 8.55 (d, $J = 10.5$ Hz, 2H), 8.13 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.00 (q, $J = 7.9$ Hz, 4H), 3.13-3.10 (m, 2H), 1.89 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 1.40-1.22 (br, 18H), 0.83 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm 147.7, 145.5, 142.8, 134.4, 133.8, 132.9, 131.5, 130.9, 129.2, 127.9, 126.8, 126.5, 125.0, 124.5, 124.4, 124.2, 118.5, 35.7, 31.6, 31.5, 29.1, 22.6, 14.5. ESI-MS m/z : calcd. for $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{BrN}$: 626.24 $[\text{M-BF}_4^-, ^{79}\text{Br}]^+$, 628.24 $[\text{M-BF}_4^-, ^{81}\text{Br}]^+$; found: 626.24 $[\text{M-BF}_4^-, ^{79}\text{Br}]^+$, 628.24 $[\text{M-BF}_4^-, ^{81}\text{Br}]^+$. FT-IR (ATR): $\nu/\text{cm}^{-1} = 2925$ (CH_2), 2854 (CH_2), 1632 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

- 4-(4-bromophenyl)-1-(4-octadecylphenyl)-2,6-diphenylpyridinium tetrafluoroborate, Br- C_{18}FEP
pre

黄白色粉末として収率 63% (930 mg, 1.1 mmol) で得た。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm 8.64 (s, 2H), 8.29 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.39-7.25 (m, 12H), 6.93 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 2.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.33-1.11 (br, 30H), 0.91-0.86 (m, 2H), 0.81 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm 156.5, 154.1, 144.1, 136.7, 133.1, 132.7, 132.6, 130.8, 129.8, 129.7, 128.4, 128.0, 126.8, 125.1, 34.1, 31.3, 30.3, 29.0, 28.7, 27.7, 22.1, 14.0. ESI-MS m/z : calcd. for $\text{C}_{47}\text{H}_{57}\text{BrN}$: 714.37 $[\text{M-BF}_4^-, ^{79}\text{Br}]^+$, 716.36 $[\text{M-BF}_4^-, ^{81}\text{Br}]^+$; found: 714.37 $[\text{M-BF}_4^-, ^{79}\text{Br}]^+$, 716.37 $[\text{M-BF}_4^-, ^{81}\text{Br}]^+$. FT-IR (ATR): $\nu/\text{cm}^{-1} = 2921$ (CH_2), 2852 (CH_2), 1626 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

- 2-(4-bromophenyl)-9-octadecylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium
tetrafluoroborate, Br- C_{18}FEP

黄色粉末として収率 42% (382 mg, 0.046 mmol) で得た。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm 9.69 (s, 2H), 9.36 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 9.04-9.00 (m, 4H), 8.52 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.97 (dd, $J = 14.0, 8.0$ Hz, 4H), 1.91-1.83 (m, 2H), 1.42-1.18 (br, 32H), 0.82 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm 145.0, 142.4, 133.8, 133.3, 132.4, 131.0, 130.4, 128.8, 127.4, 126.4, 124.5, 124.0, 123.9, 123.7, 118.0, 31.3, 31.0, 29.0, 28.8, 28.7, 22.1, 14.0. ESI-MS m/z : calcd. for $\text{C}_{47}\text{H}_{53}\text{BrN}$: 710.34 $[\text{M-BF}_4^-, ^{79}\text{Br}]^+$, 712.33 $[\text{M-BF}_4^-, ^{81}\text{Br}]^+$; found: 710.34 $[\text{M-BF}_4^-, ^{79}\text{Br}]^+$, 712.34 $[\text{M-BF}_4^-, ^{81}\text{Br}]^+$. FT-IR (ATR): $\nu/\text{cm}^{-1} = 2918$ (CH_2), 2851 (CH_2), 1634 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

4-3-2. 長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムモノマーの集積能

Figure 4-2 に Br-C_xFEP の FT-IR スペクトルを示す。すべての Br-C_xFEP (x=0, 6, 12, 18、以降 Figure 中 C₀, C₆, C₁₂, C₁₈ と表記する) において、C=C、C=N および BF₄⁻によるピークがそれぞれ 1630 と 1054 cm⁻¹ に観測され、Br-C₆FEP、Br-C₁₂FEP および Br-C₁₈FEP において、CH₂ の対称および非対称伸縮振動が観測された。Br-C₆FEP、Br-C₁₂FEP および Br-C₁₈FEP において、非対称伸縮振動はそれぞれ 2932 cm⁻¹、2925 cm⁻¹ および 2918 cm⁻¹、伸縮振動は 2857 cm⁻¹、2854 cm⁻¹ および 2851 cm⁻¹ に観測された。これらのピークの波数は、Br-C₆FEP から Br-C₁₈FEP へとアルキル鎖長が増加するにつれ、red-shift を示した (Figure 4-3)。Br-C₆FEP ではアルキル鎖は比較的溶融している一方で、鎖長が増加するにつれてアルキル鎖はパッキングし、特に Br-C₁₈FEP では、アルキル鎖が *all-trans zigzag* 状態となっている指標である非対称伸縮振動が 2918 cm⁻¹、対称伸縮振動が 2950 cm⁻¹ となっており、アルキル鎖がパッキングしていると判断できる。^{12,13}

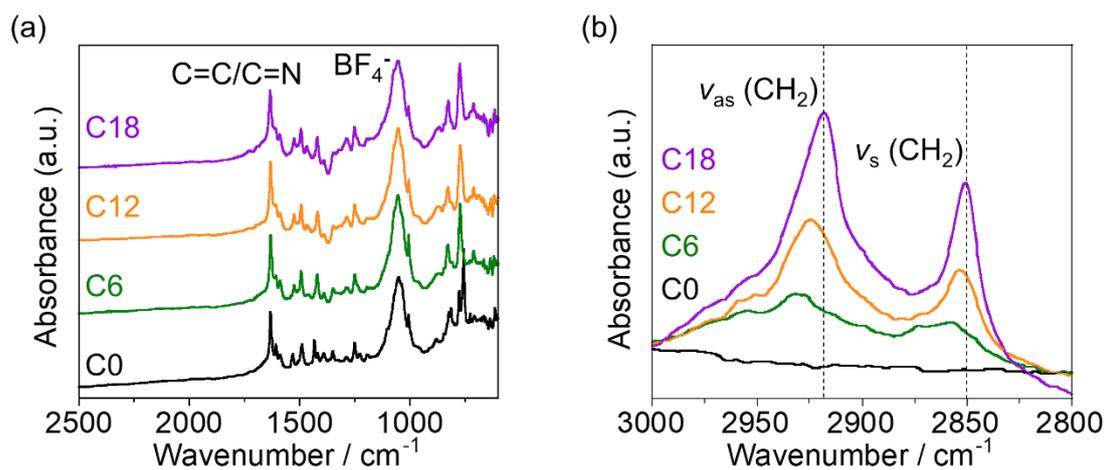


Figure 4-2. FT-IR spectra of Br-C₀FEP (black), Br-C₆FEP (green), Br-C₁₂FEP (orange) and Br-C₁₈FEP (purple) in the range from (a) 600 – 2500 cm⁻¹ and (b) 2800 – 3000 cm⁻¹.

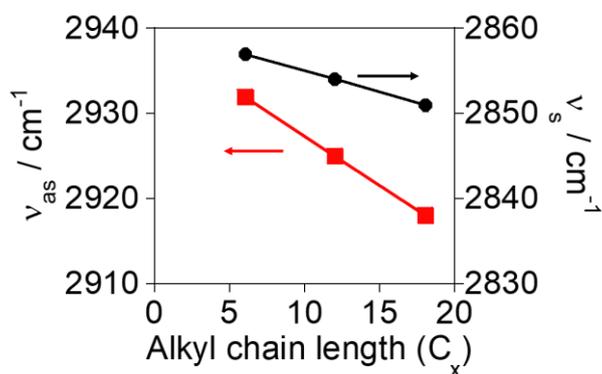


Figure 4-3. Relationship of wavenumber of symmetry (black) and asymmetry (red) stretching vibration of methylene and alkyl chain length.

合成時にエタノール溶液から析出した Br-C_xFEP 粉末の XRD パターンより (Figure 4-4)、Br-C₀FEP、Br-C₆FEP、Br-C₁₂FEP および Br-C₁₈FEP においてそれぞれ 27.9 ($d = 3.2 \text{ \AA}$)、27.1 ($d = 3.3 \text{ \AA}$)、26.4 ($d = 3.4 \text{ \AA}$) および 26.3° ($d = 3.4 \text{ \AA}$) にピークが観測された。これは既報の FEP や多環芳香族化合物類の face-to-face の π - π スタッキングに相当する面間隔に類似しており、^{1,14,15}アルキル鎖長に依存せず FEP ユニットの強い集積力が示された。

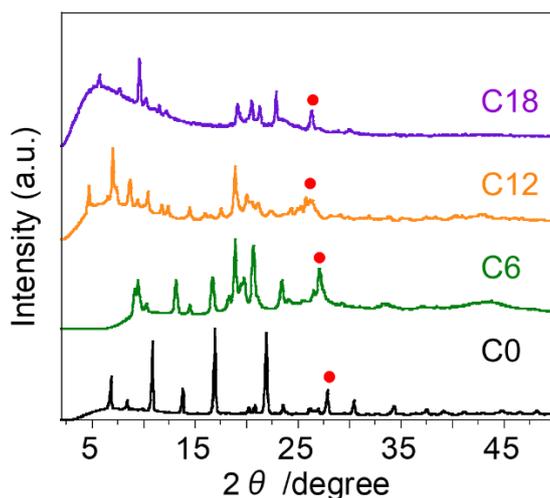


Figure 4-4. XRD patterns of Br-C₀FEP (black), Br-C₆FEP (green), Br-C₁₂FEP (orange) and Br-C₁₈FEP (purple). Red circle indicates peak due to π - π stacking.

Br-C_xFEP の 1st cooling および 2 nd heating の DSC 曲線を Figure 4-5 に示す。Br-C₆FEP、Br-C₁₂FEP および Br-C₁₈FEP において凝固点、融点に相当するピークが観測され、それぞれ凝固点は 268、183 および 213 °C、融点は 260、174 および 200 °C であった。さらに Br-C₆FEP、Br-C₁₂FEP および Br-C₁₈FEP の凝固エンタルピー (ΔH_f) はそれぞれ 12.8、5.1 および 7.6 kJ mol⁻¹ となり、溶融エンタルピー (ΔH_m) は 12.1、5.3 および 8.1 kJ mol⁻¹ となった。アルキル鎖長と凝固点、凝固エンタルピーの関係および融点、溶融 (凝固) エンタルピーの関係より (Figure 4-6a, b)、溶融 (凝固) とアルキル鎖長は非線形関係にあり、鎖長に応じて支配的な相互作用が異なることが示唆された。Br-C₆FEP において、FEP の π - π スタッキングとアルキル鎖の van der Waals 力の相乗効果により高い相転移温度を示した。一方、Br-C₁₂FEP および Br-C₁₈FEP では、アルキル鎖の van der Waals 力が支配的となり、Br-C₆FEP に比べて Br-C₁₂FEP の相転移温度は低くなり、Br-C₁₈FEP の強いアルキル鎖のパッキングによって、Br-C₁₂FEP より Br-C₁₈FEP の相転移温度は高くなったと考えられる。またギブズエネルギー変化 ΔG とエンタルピー変化 ΔH 、エントロピー変化 ΔS の関係 ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) より、相転移に伴うギブズエネルギー変化がないと仮定すると、 $\Delta S = \Delta H/T$ であり、ここから求めた Br-C₆FEP、Br-C₁₂FEP および Br-C₁₈FEP の溶融エントロピー ΔS_m は、それぞれ 22.7、11.9 および 17.1 J K⁻¹ mol⁻¹ であった。この傾向は融点および溶融エンタルピーと同様であり、溶融エントロピーが非線形的な挙動を示しており、Br-C₆FEP の凝固状態における低エントロピーの

高い集積性を示している。

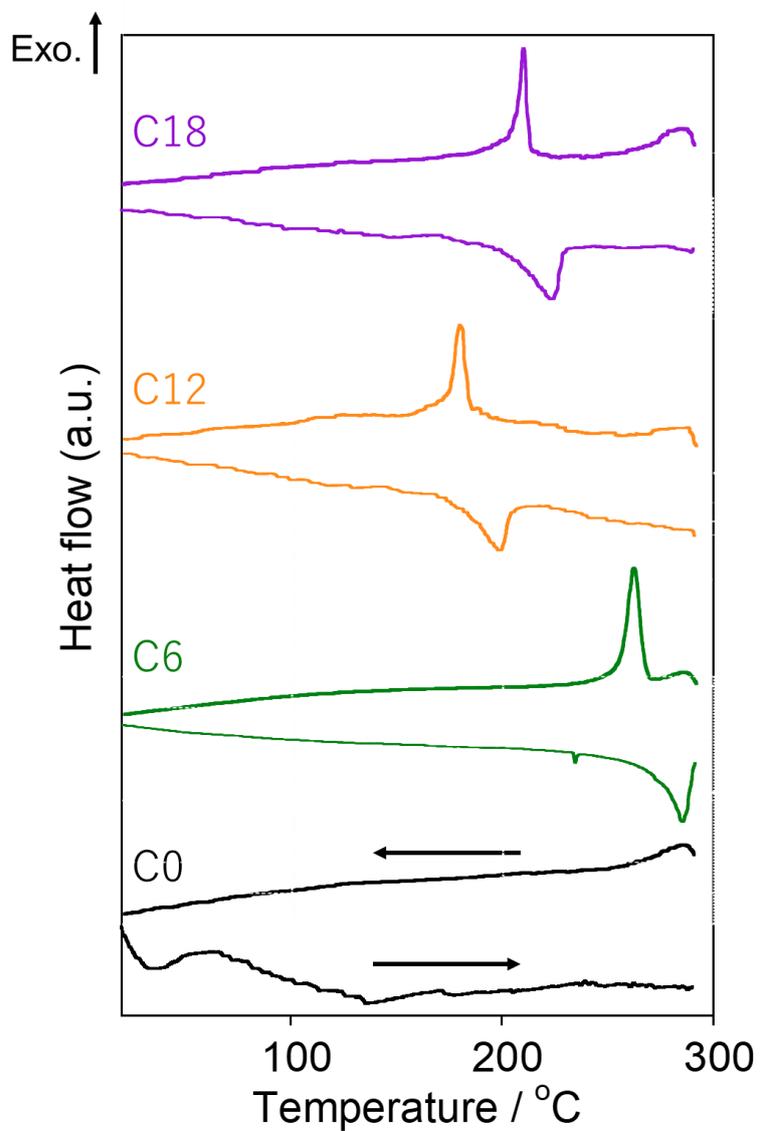


Figure 4-5. 1st cooling DSC curves (upper) and 2nd heating DSC curves (lower, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) of Br-C₀FEP (black), Br-C₆FEP (green), Br-C₁₂FEP (orange) and Br-C₁₈FEP (purple).

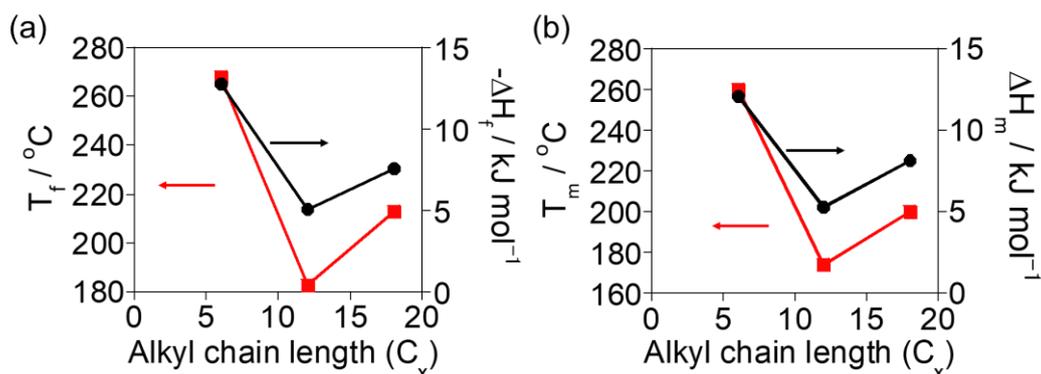


Figure 4-6. (a) Relationship of freezing temperature (red), freezing enthalpy (black) and alkyl chain length, and (b) relationship of melting temperature (red), melting enthalpy (black) and alkyl chain length.

4-3-3. Stille カップリングおよび脱保護反応による ethynyl 基の導入 (ethynyl-C_xFEP)

- 9-hexyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (TMSethynyl-C₆FEP)

10%の脱保護体を含む黒色固体として収率 98% (233 mg, 0.367 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 9.73 (s, 2H), 9.41-9.38 (m, 2H), 9.06 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 8.63-8.53 (m, 2H), 8.13 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.02-7.81 (m, 4H), 4.54 (s, 0.1H), 3.11 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.11 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.44-1.23 (m, 6H), 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.30 (s, 8H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 162.3, 145.0, 141.9, 133.8, 132.4, 132.3, 131.5, 131.4, 130.9, 130.3, 129.1, 128.8, 128.7, 128.4, 128.4, 127.2, 124.2, 123.6, 123.5, 117.7, 104.4, 97.8, 35.1, 31.1, 30.8, 28.7, 22.1, 14.0, -0.1. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₄₀H₃₈NSi: 560.28; found: 560.28 [M-BF₄]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2929 (CH₂), 2858 (CH₂), 2159 (C≡C), 1664 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

- 2-(4-ethynylphenyl)-9-hexylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (ethynyl-C₆FEP)

黒色固体として収率 77% (89 mg, 0.15 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 9.68 (s, 2H), 9.36 (s, 2H), 9.01 (d, *J* = 12.3 Hz, 4H), 8.53 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 4.57 (s, 1H), 3.08 (s, 2H), 1.87 (s, 2H), 1.44-1.32 (m, 6H), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 147.2, 142.3, 133.8, 132.4, 131.0, 130.4, 128.7, 127.4, 126.3, 124.5, 124.0, 123.8, 123.6, 118.0, 115.0, 110.6, 35.2, 31.1, 31.0, 28.5, 22.1, 14.0. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₃₇H₃₀N: 488.24; found: 288.24 [M-BF₄]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3540 (≡C-H), 2922 (CH₂), 2853 (CH₂), 2159 (C≡C), 1631 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

- 9-dodecyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (TMSethynyl-C₁₂FEP)

黒色固体として収率 99% (267 mg, 0.36 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 9.71 (s, 2H), 9.39 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 9.04 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 8.61 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.12 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.99 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.09 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.39-1.20 (br, 18H), 0.92 (s, 2H), 0.82 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.30 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 147.1, 145.0, 142.2, 134.0, 133.8, 133.2, 132.5, 132.4, 130.9, 130.4, 129.1, 128.6, 127.4, 126.2, 125.9, 124.4, 123.9, 123.8, 123.6, 117.9, 37.4, 35.1, 34.4, 31.3, 31.0, 29.0, 28.9, 28.7, 22.1, 21.4, 13.9, -0.1. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₄₆H₅₀NSi: 644.37; found: 644.38 [M-BF₄⁻]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2925 (CH₂), 2854 (CH₂), 2159 (C≡C), 1631 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

- 2-(4-ethynylphenyl)-9-dodecylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (ethynyl-C₁₂FEP)

黒色固体として収率 74% (92 mg, 0.19 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 9.66 (s, 2H), 9.34 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.97 (d, *J* = 11.0 Hz, 4H), 8.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.08 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.97-7.94 (m, 2H), 7.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 4.55 (s, 1H), 3.05 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.85 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.39-1.20 (br, 18H), 0.82 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 145.0, 142.3, 133.8, 132.6, 130.4, 129.2, 128.8, 127.4, 124.5, 124.0, 123.9, 123.7, 123.6, 118.1, 116.9, 112.4, 31.3, 31.0, 29.0, 28.9, 28.7, 22.1, 13.9. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₄₃H₄₂N: 572.33; found: 572.33 [M-BF₄⁻]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3431 (≡C-H), 2926 (CH₂), 2854 (CH₂), 2159 (C≡C), 1631 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

- 9-octadecyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (TMSethynyl-C₁₈FEP)

20%の脱保護体を含む黒色固体として収率 33% (99 mg, 0.12 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 9.75 (s, 2H), 9.43 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 9.08 (t, *J* = 8.9 Hz, 4H), 8.63 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.14 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.01 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.53-4.55 (0.2H), 3.14-3.11 (m, 2H), 1.91-1.88 (m, 2H), 1.24 (br, 30H), 1.03-0.99 (m, 3H), 0.30 (s, 7H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm 145.0, 142.4, 134.2, 133.8, 132.5, 132.5, 131.0, 130.4, 129.2, 128.8, 127.4, 124.6, 124.1, 123.9, 123.7, 118.0, 103.2, 31.3, 31.0, 29.0, 28.8, 28.7, 22.1, 14.0, -0.1. ESI-MS *m/z*: calcd. for C₅₂H₆₂NSi: 728.46; found: 728.47 [M-BF₄⁻]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2924 (CH₂), 2853 (CH₂), 2159 (C≡C), 1632 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

- 2-(4-ethynylphenyl)-9-octadecylbenzo[1,2]quinolizino[3,4,5,6-*def*]phenanthridinium tetrafluoroborate (ethynyl-C₁₈FEP)

黒色固体として収率 70% (52 mg, 0.07 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm 9.69 (s, 2H), 9.36 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 9.02-8.99 (m, 4H), 8.59 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.10 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.97 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 4.55 (s, 1H), 3.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.43-1.18 (m, 32H), 0.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm 142.4, 142.3, 134.3, 133.8, 132.6, 130.4, 129.2, 128.8, 127.5, 126.4, 124.9, 124.6, 124.1, 123.9, 123.7, 118.2, 114.5, 31.3, 31.0, 29.0, 28.8, 28.7, 22.1, 13.9. ESI-MS m/z : calcd. for C₄₉H₅₄N: 656.43; found: 656.43 [M-BF₄⁻]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3431 (\equiv C-H), 2923 (CH₂), 2852 (CH₂), 2159 (C \equiv C), 1601 (C=C, C=N), 1054 (B-F).

4-3-4. 長鎖アルキル polymethacrylate ベースポリマー (azide_n-BMA_m) の合成

- 12-azido-1-dodecanol

無色透明液体として収率 89% (2.40 g, 10.5 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, chloroform-*d*): δ /ppm 3.61 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.61-1.51 (m, 4H), 1.26 (br, 16H). ¹³C NMR (101 MHz, chloroform-*d*): δ /ppm 62.9, 51.4, 32.7, 29.5, 29.4, 29.4, 29.1, 28.8, 26.6, 25.7. ESI-MS m/z : calcd. for C₁₂H₂₅N₃ONa: 250.19; found: 250.19 [M+Na]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3366 (O-H), 2928 (CH₂), 2855 (CH₂), 2097 (-N₃).

- 12-azido-1-dodecanoylmethacrylate

無色透明液体として収率 68% (748 mg, 2.53 mmol) で得た。¹H NMR (400 MHz, chloroform-*d*): δ /ppm 6.10 (s, 1H), 5.55 (s, 1H), 4.16-4.12 (m, 2H), 3.26 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.61 (m, 6H), 1.28 (m, 14H). ¹³C NMR (101 MHz, chloroform-*d*): δ /ppm 167.5, 136.5, 125.0, 64.7, 51.4, 29.4, 28.5, 26.6, 24.8, 18.3. ESI-MS m/z : calcd. for C₁₆H₂₉N₃O₂Na: 318.21; found: 318.21 [M+Na]⁺. FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2930 (CH₂), 2856 (CH₂), 2097 (-N₃), 1720 (C=O).

- Poly(12-azido-1-dodecanoylmethacrylate-*co*-*n*-butylmethacrylate) (azide_n-BMA_m)

白色固体として azide₅-BMA₉₅、azide₁₀-BMA₉₀ および azide₂₀-BMA₈₀ はそれぞれ収率 72、50 および 54% で得た。GPC より求めた azide₅-BMA₉₅、azide₁₀-BMA₉₀ および azide₂₀-BMA₈₀ のポリスチレン基準の数平均分子量 M_n はそれぞれ 2.0×10^5 、 1.5×10^5 および 1.9×10^5 g mol⁻¹ であり、分子量分布は 2.0、1.3 および 2.3 であった。FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2959 (CH₃), 2935 (CH₂), 2874 (CH₃), 2092 (-N₃), 1727 (C=O).

4-3-5. クリック反応による長鎖アルキル基を導入した縮環形拡張ピリジニウムポリマー (C_xFEP_{10} -BMA $_{90}$) の合成

Figure 4-7 に C_xFEP_{10} -BMA $_{90}$ の DMSO 溶液の 60 °C における 1H NMR スペクトルを示す。いずれのポリマーも溶解性が著しく悪く、わずかに残存しているモノマーピークが観測され、ポリマー由来のブロードなピークはほとんど観測されなかった。これは FEP と alkylmethacrylate の溶媒との親和性が異なり、かつ分子間相互作用が生じているためだと考えられる。そこで 3 章と同様にカウンターアニオンの BF_4 を定量することで FEP の導入率を概算した (Figure 4-8)。Table 4-2 に C_xFEP_n -BMA $_m$ の収率、 ^{19}F NMR から概算した FEP の導入率および理論上の IEC を示す。C $_0$ 、C $_6$ 、C $_{12}$ および C $_{18}$ FEP $_{10}$ -BMA $_{90}$ の導入率はそれぞれ 9.8%、10.1%、8.3% および 7.0% であり、概ね定量的に FEP ユニートを導入できたことが示された。

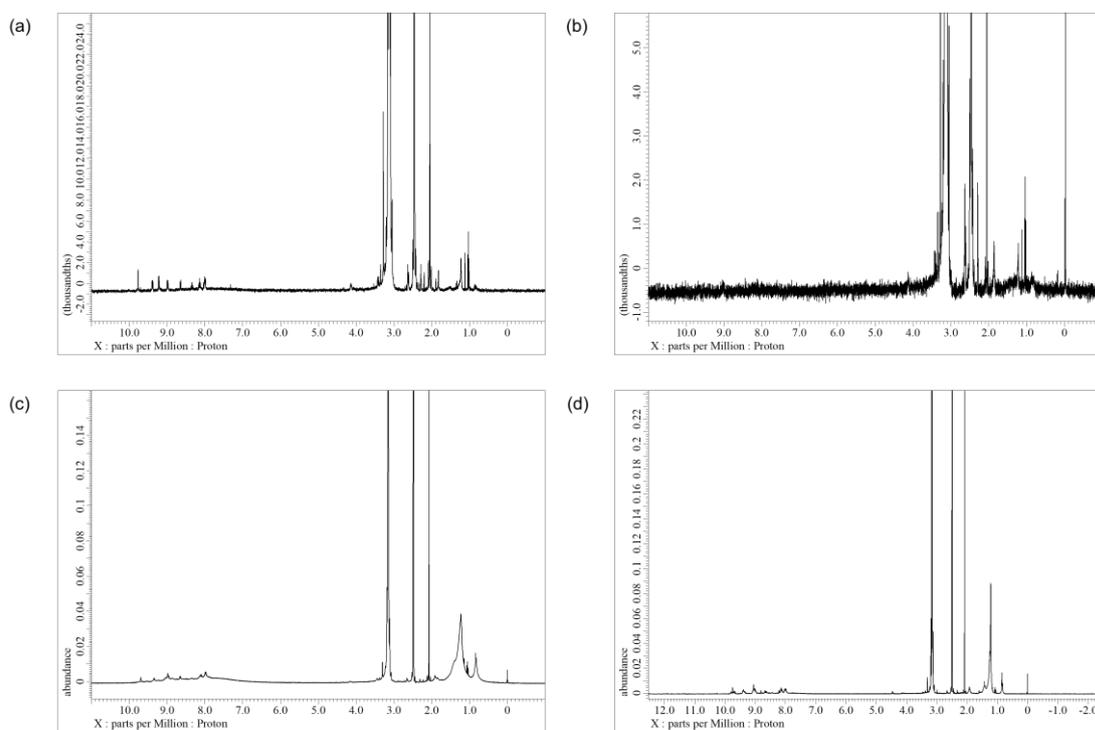


Figure 4-7. 1H NMR spectra (400 MHz, DMSO- d_6 , 60 °C) of the (a) C $_0$ FEP $_{10}$ -BMA $_{90}$, (b) C $_6$ FEP $_{10}$ -BMA $_{90}$, (c) C $_{12}$ FEP $_{10}$ -BMA $_{90}$ and (d) C $_{18}$ FEP $_{10}$ -BMA $_{90}$.

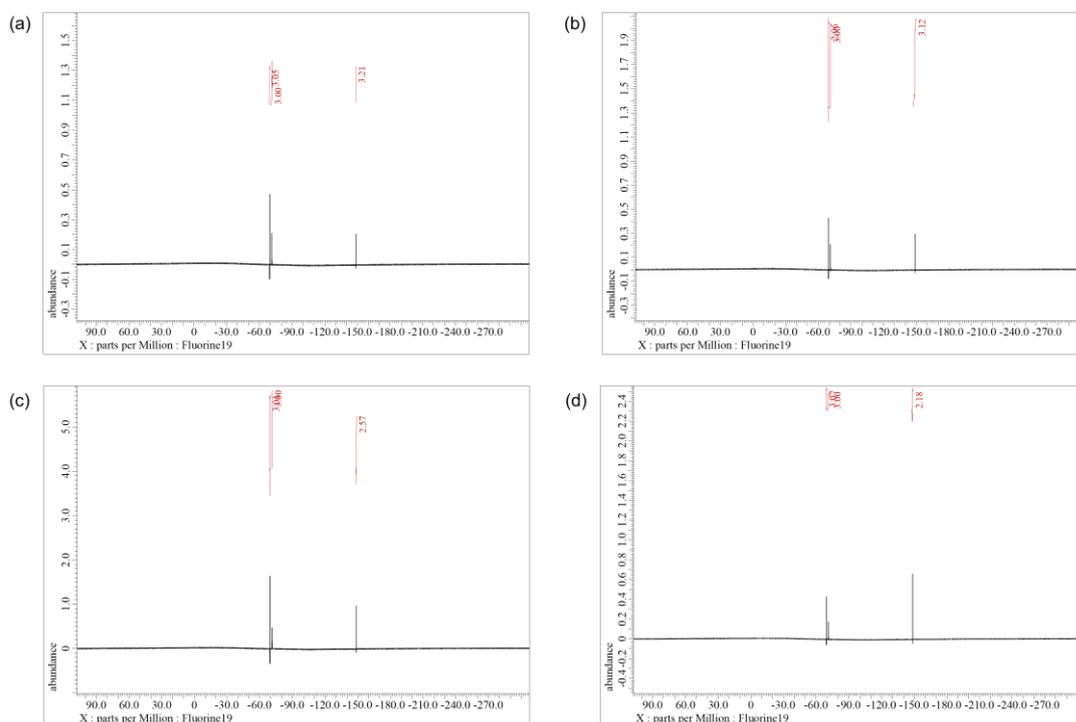


Figure 4-8. ^{19}F NMR spectra (376 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, $60\text{ }^\circ\text{C}$) of the (a) $\text{C}_0\text{FEP}_{10}\text{-BMA}_{90}$, (b) $\text{C}_6\text{FEP}_{10}\text{-BMA}_{90}$, (c) $\text{C}_{12}\text{FEP}_{10}\text{-BMA}_{90}$ and (d) $\text{C}_{18}\text{FEP}_{10}\text{-BMA}_{90}$ containing 3.1 mM ammonium hexafluorophosphate.

Table 4-2. Yields, FEP content and theoretical IEC of $\text{C}_x\text{FEP}_{10}\text{-BMA}_{90}$

$\text{C}_x\text{FEP}_{10}\text{-BMA}_{90}$	Yield /%	FEP content ^[a] /mol%	IEC _t ^[a] / mmol g ⁻¹
$\text{C}_0\text{FEP}_{10}\text{-BMA}_{90}$	65	9.8	0.49
$\text{C}_6\text{FEP}_{10}\text{-BMA}_{90}$	30	10.1	0.48
$\text{C}_{12}\text{FEP}_{10}\text{-BMA}_{90}$	41	8.3	0.40
$\text{C}_{12}\text{FEP}_{18}\text{-BMA}_{90}$	45	7.0	0.34

[a] Determined by ^{19}F NMR

得られたポリマーの熱的耐久性を評価するために TGA 測定を行った (Figure 4-9)。ベースポリマーの $\text{azide}_{10}\text{-BMA}_{90}$ (Figure 4-9a) と同様の $260\text{ }^\circ\text{C}$ で主鎖骨格由来の分解および $500\text{ }^\circ\text{C}$ 付近に 2 段階目の FEP の分解に帰属される質量減少が観測され (Figure 4-9b)、FEP の導入が示唆された。

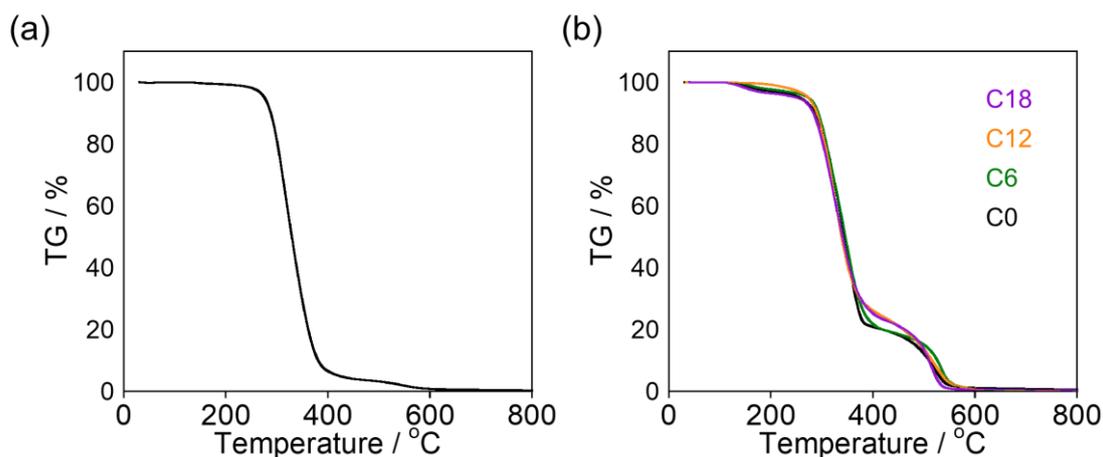


Figure 4-9. TGA curves of (a) azide₁₀-BMA₉₀ and (b) C₀FEP₁₀-BMA₉₀ (black), C₆FEP₁₀-BMA₉₀ (green), C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ (orange) and C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ (purple) measured at a heating rate of 20 °C min⁻¹.

4-3-6. アルキル基を有する縮環形拡張ピリジニウムポリマーの集積性

C_xFEP₁₀-BMA₉₀ は NMP に溶解し、溶媒キャスト法により褐色で柔軟な自立膜が得られた (**Figure 4-10**)。しかしながら基板との相互作用が著しく強く、ガラス基板やステンレス基板では剥離することは困難であり、キャスト基板はテフロンに限られる。

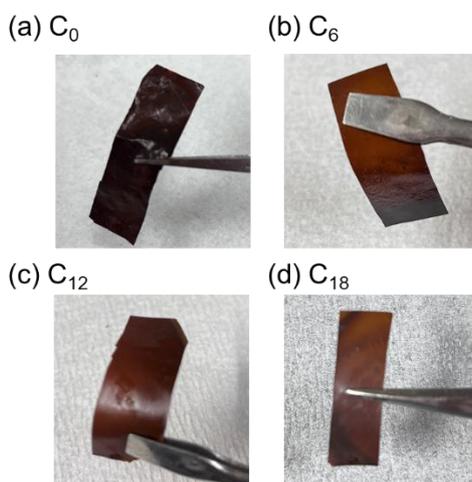


Figure 4-10. Images of the (a) C₀FEP₁₀-BMA₉₀, (b) C₆FEP₁₀-BMA₉₀, (c) C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ and (d) C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀.

Figure 4-11 に得られた膜の FT-IR スペクトルを示す。ベースポリマーの C=O (1728 cm⁻¹)、FEP ユニットの π 平面に相当する C=C および C=N (1630 cm⁻¹)、カウンターアニオンの BF₄⁻ (1054 cm⁻¹) がすべての膜で観測された。さらに未反応の N≡N 基の 2096 cm⁻¹ のピークもわずかに観測さ

れた。さらにアルキル鎖長の違いにより、CH₂ の伸縮振動のピーク位置は異なり、C₀、C₆、C₁₂ および C₁₈ の対称伸縮振動のピークはそれぞれ 2934、2934、2931 および 2928 cm⁻¹ に観測された。これは膜中でアルキル鎖は溶融しているが、鎖長の長いアルキル鎖はパッキングしていることを示している。

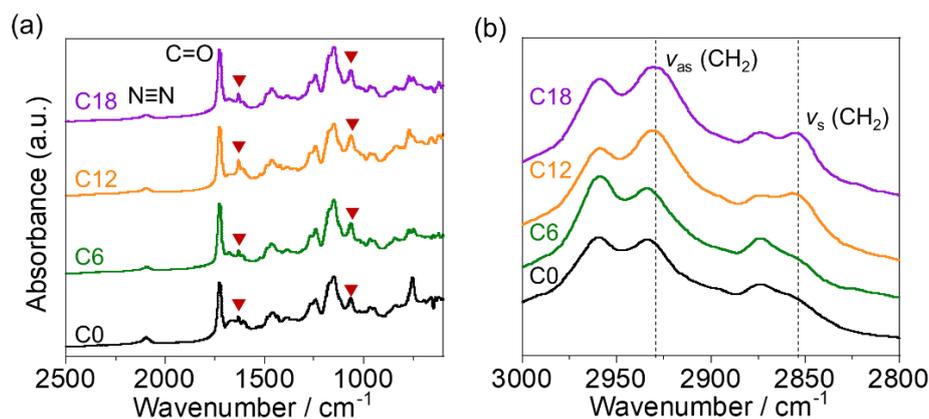


Figure 4-11. FT-IR spectra of C₀FEP₁₀-BMA₉₀ (black), C₆FEP₁₀-BMA₉₀ (green), C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ (orange), C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ (purple) in the range of (a) 600 – 2500 cm⁻¹ and (b) 2800 – 3000 cm⁻¹. Red triangles indicate the peak from FEP.

しかしながら、DSC においてはポリマーの分解温度である 250 °C 以下でのアルキル鎖の凝固に相当するピークは観測されなかった (**Figure 4-12**)。C₀、C₆、C₁₂ および C₁₈ においては高分子主鎖のガラス転移に相当するベースラインのシフトがそれぞれ 44、46、43 および 45 °C に観測された。

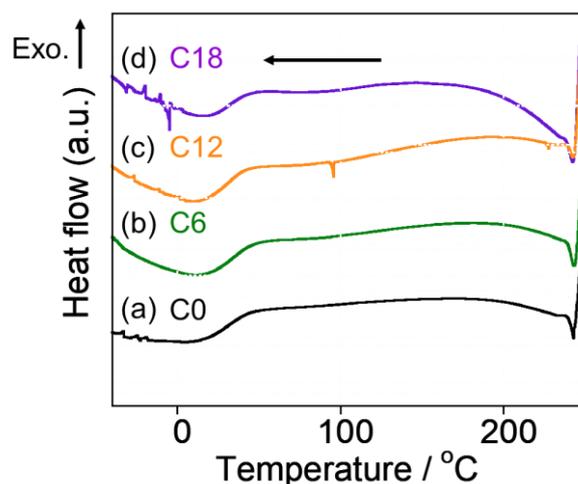


Figure 4-12. 1st cooling DSC curves (10 °C min⁻¹) of C₀FEP₁₀-BMA₉₀ (black), C₆FEP₁₀-BMA₉₀ (green), C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ (orange), C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ (purple).

XRD パターンより (Figure 4-13)、すべての膜において 18.5° 付近にアモルファス由来のハローピークが観測された。¹⁶ 特に C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ 膜でのみ 26 ° に面間隔 $d = 3.4 \text{ \AA}$ に相当するピークが観測され、膜中で FEP が π スタッキングしていることが示唆された。

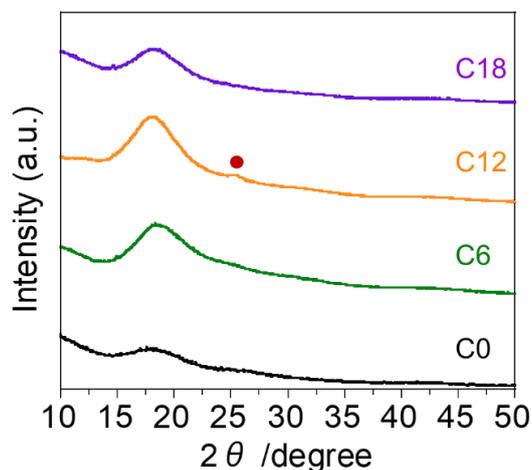


Figure 4-13. XRD patterns of C₀FEP₁₀-BMA₉₀ (black), C₆FEP₁₀-BMA₉₀ (green), C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ (orange) and C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ (purple).

Figure 4-14 および Figure 4-15 に透過法による SAXS 像および散乱パターンを示す。C₀ および C₆FEP₁₀-BMA₉₀ 膜では散乱ピークは観測されなかった。一方、C₁₂ および C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ 膜において、それぞれ $q = 1.5$ および 1.4 nm^{-1} に $d = 3.9 \text{ nm}$ および 4.2 nm に相当する散乱ピークが観測された。これは FEP の集積体からなるクラスター¹⁷⁻²¹ による散乱と帰属される。

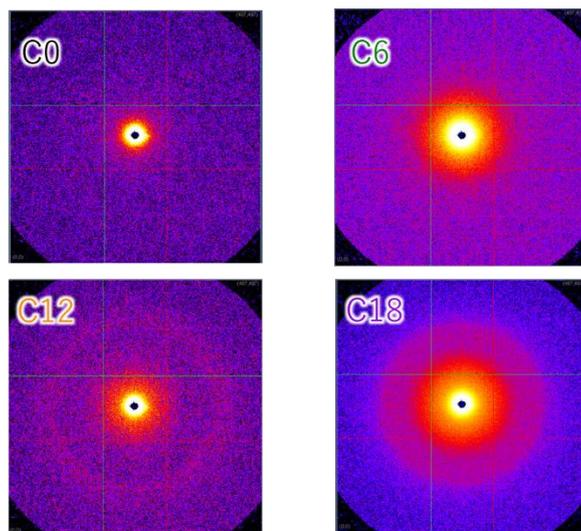


Figure 4-14. SAXS images of C₀FEP₁₀-BMA₉₀ (black), C₆FEP₁₀-BMA₉₀ (green), C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ (orange) and C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ (purple).

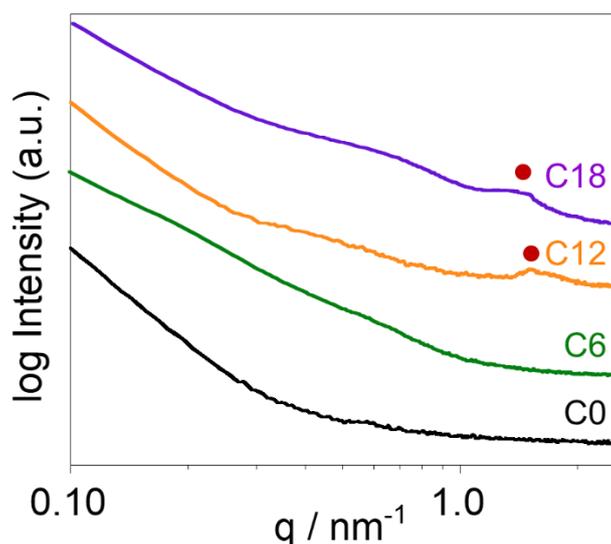


Figure 4-15. SAXS patterns of C₀FEP₁₀-BMA₉₀ (black), C₆FEP₁₀-BMA₉₀ (green), C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ (orange) and C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ (purple).

4-3-7. アルキル基を有する縮環形拡張ピリジニウムポリマーのイオン伝導性とアルカリ安定性

作製した C_xFEP₁₀-BMA₉₀ 膜の含水率 (WU)、膨潤率 (SR)、Mohr 法から求めた IEC (IEC_e) および水和数 (λ) を **Table 4-3** に示す。いずれも 3 章のように低い IEC および FEP の疎水性から WU は 20%以下であり、SR は 4%以下となった。WU および IEC_e から求めた C₀FEP₁₀-BMA₉₀、C₆FEP₁₀-BMA₉₀、C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ および C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ の λ はそれぞれ 13、8、26 および 16 であった。

Table 4-3. C_xFEP₁₀-BMA₉₀ values of WU (in water at 25 °C), λ, SR and experimental IEC

C _x FEP _n -BMA _m	WU / %	SR / %	IEC _e ^[a] / mmol g ⁻¹	λ
C ₀ FEP ₁₀ -BMA ₉₀	11.6 ± 1.8	4.0 ± 3.4	0.48 ± 0.02	13
C ₆ FEP ₁₀ -BMA ₉₀	6.0 ± 1.3	3.4 ± 2.1	0.40 ± 0.04	8
C ₁₂ FEP ₁₀ -BMA ₉₀	19.6 ± 2.3	2.6 ± 2.5	0.41 ± 0.01	26
C ₁₂ FEP ₁₈ -BMA ₉₀	11.0 ± 3.3	2.7 ± 1.4	0.38 ± 0.02	16

[a] Measured by Mohr titration

温度および湿度制御可能な窒素フローしたチャンバー内で 4 端子電極法によって、1–10 MHz の周波数でインピーダンス測定を行い、水酸化物イオン伝導度を求めた。市販の AEM および C_xFEP₉₀-BMA₁₀ の膜厚方向のイオン伝導度の温度依存性を **Figure 4-16 (a)** に示す。80 °Cにおいて、C₀FEP₁₀-BMA₉₀、C₆FEP₁₀-BMA₉₀、C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀、C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ および市販の AEM の伝導度はそれぞれ 61.2 (±18.0) mS cm⁻¹、33.3 (±3.3) mS cm⁻¹、143.3 (±27.3) mS cm⁻¹、86.5 (±0.3) mS cm⁻¹ および 20.0 (±2.2) mS cm⁻¹ を示した。C_xFEP₁₀-BMA₉₀ 膜の低い IEC にもかかわらず

ず、すべての膜のイオン伝導度は市販の AEM よりも高く、FEP の正電荷の非局在化による OH と FEP の低い相互作用からイオン移動度が高くなったことが示された。さらにイオン伝導度はアルキル鎖長の影響を大きく受け、集積性を示さなかった $C_0FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ および $C_6FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ に比べて集積性を示した $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ および $C_{18}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ は非常に高いイオン伝導度を示し、特に π スタッキングが観測された $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ は 100 mS cm^{-1} を超え、分子間相互作用に伴う集積によってイオン伝導パスを形成し、イオン移動度の向上によって伝導性が向上したことが示された。

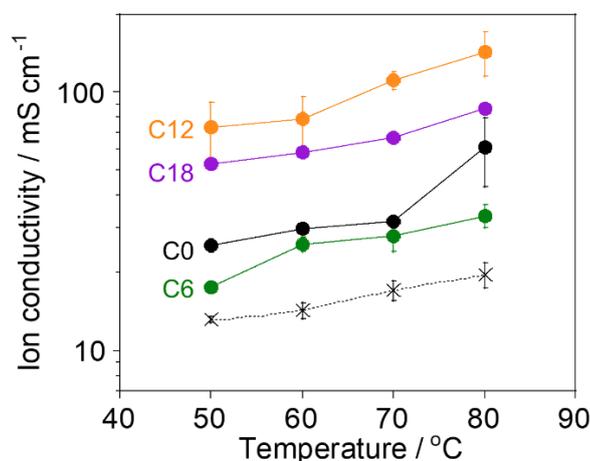


Figure 4-16. Temperature dependences of the ion conductivities of $C_0FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (black), $C_6FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (green), $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (orange) and $C_{18}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (purple) and the commercial AEM (dotted black line).

以上の結果より、 $C_xFEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ 膜のナノ構造は **Figure 4-17** のようになっていると考えられる。SAXS 測定より、 $C_0FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (**Figure 4-17a**) および $C_6FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (**Figure 4-17b**) では FEP が分散している一方で、 $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (**Figure 4-17c**) および $C_{18}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (**Figure 4-17d**) ではそれぞれ FEP が 3.9 および 4.2 nm のクラスター形成している。特に $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ では、XRD より高度に π スタッキングによる集積をしており、 $\lambda = 26$ であることからその集積体が多くの水分子を包含していると言える。

クラスター化したイオン基はより多くの水を吸収することが報告されており、²² カチオン基同士が近づくことでその水和殻が重なり、水同士の接触が大きくなることが示唆されている。²³ それゆえ、高度に π スタッキングした $C_{12}FEP$ のクラスターが含水を促進し、水和したイオン伝導パスが形成されることで、高イオン伝導性を示したと考えられる。実際、 $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ の π スタッキングは溶媒キャスト法での加熱温度を $80 \text{ }^\circ\text{C}$ から $120 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、減圧下で溶媒を急速に除去することで、XRD のピークを鈍化させることができ (**Figure 4-18**)、この膜の WU は 8.6%、 λ は 11 となった。従って π スタッキングによる集積状態が λ の向上、すなわち水クラスター形成に重要であることがわかった。

$C_{18}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ 膜において、 $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ 膜よりも低いイオン伝導度となったことは、XRD

パターンで観察されるように FEP のスタッキングが劣ることで説明でき、これは FEP よりもアルキル鎖の集合が支配的であるためと考えられる。C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ 膜は、キャスト時における強いアルキル鎖のパッキングが FEP 間の π スタッキングを阻害してしまっており、C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ 膜のようにアルキル鎖のパッキングと FEP 間の π - π 相互作用の相乗効果が重要であると結論付けられる。

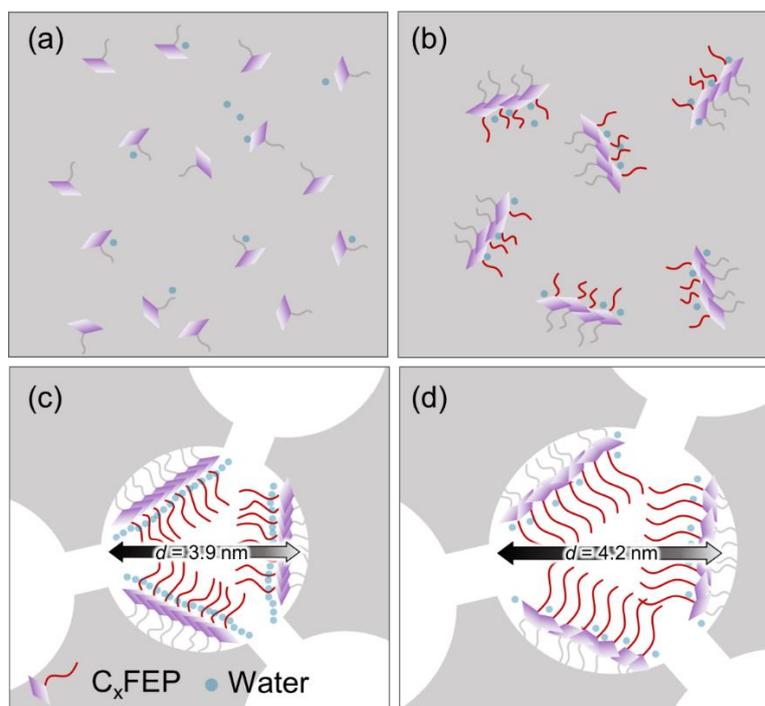


Figure 4-17. Schematic illustration of distributing dispersively or assembling structures by intermolecular forces of (a) C₀FEP₁₀-BMA₉₀, (b) C₆FEP₁₀-BMA₉₀, (c) C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ and (d) C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀.

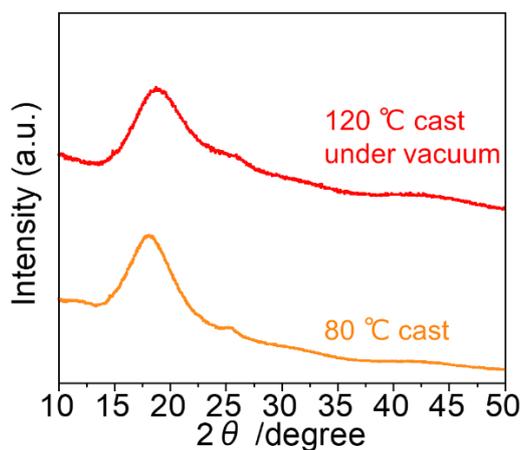


Figure 4-18. XRD patterns of C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ membranes prepared at 80 °C (orange) and 120 °C under vacuum (red).

Nafion®などの PEM などにおいて、このようなイオンクラスターによる水和によってクラスターが膨潤し、クラスター間隔が増大すると報告されている。²⁴ そこでこれらの膜を Cl⁻にイオン交換し、含水させてから再度 SAXS 測定した (Figure 4-19)。いずれのピークもシフトは観測されず、PEM において観測されるイオンクラスターの膨潤を FEP のクラスターの剛直性が阻害していることがわかった。^{17,18}

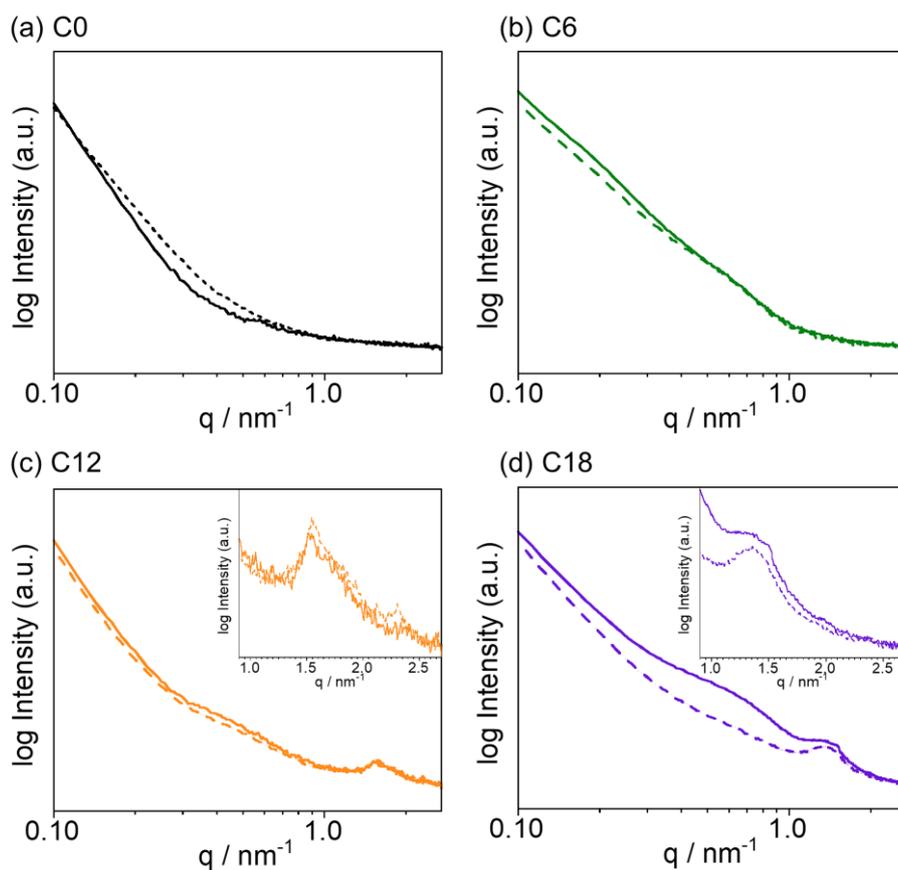


Figure 4-19. SAXS patterns of dry (solid lines) and swelled Cl⁻ form (dotted lines) (a) C₀FEP₁₀-BMA₉₀, (b) C₆FEP₁₀-BMA₉₀, (c) C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ and (d) C₁₈FEP₁₀-BMA₉₀ membranes.

アルカリ安定性は FEP がクラスター形成した C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ 膜および分散状態の C₀FEP₁₀-BMA₉₀ 膜を 80 °C の 1 M 水酸化カリウム水溶液に 500 時間含浸することで評価した。アルカリ安定性評価後、いずれも膜の形状は維持された (Figure 4-20)。これらのイオン伝導度は C₀FEP₁₀-BMA₉₀ において 32.0 mS cm⁻¹、C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ では 47.2 mS cm⁻¹ (80 °C) となり、それぞれ 48% および 67%伝導度が低下した (Figure 4-21)。

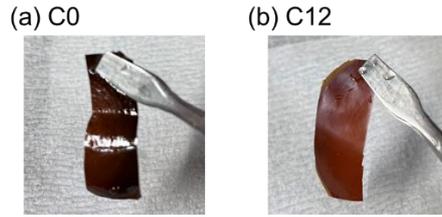


Figure 4-20. Images of the (a) $C_0FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ and (b) $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ after alkaline stability test.

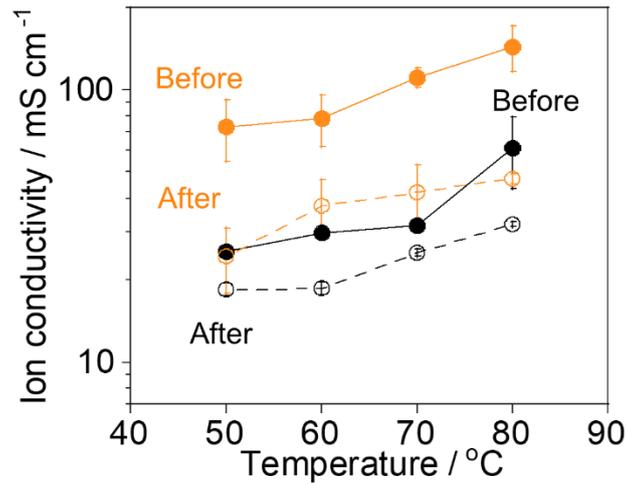


Figure 4-21. Temperature dependence of the ion conductivity of $C_0FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (black) and $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ (orange) before (solid) and after (dotted line) alkaline stability testing.

XRD 測定より、アルカリ安定性評価前では $C_{12}FEP_{10}\text{-BMA}_{90}$ の FEP 間のスタッキング由来の 26° のピークが観測されていたが、アルカリ安定性評価後ではこのピークは観測されず、FEP の集積構造が崩れていることがわかった (**Figure 4-22**)。FT-IR スペクトルより、 C_0 と C_{12} のいずれとも 1650 cm^{-1} の FEP (C=C および C=N) に帰属されるピークが減少し、3 章と同様に分解していることが示唆された (**Figure 4-23**)。従って、FEP の分解とともにスタッキング構造の崩壊によって伝導性が減少したことがわかった。

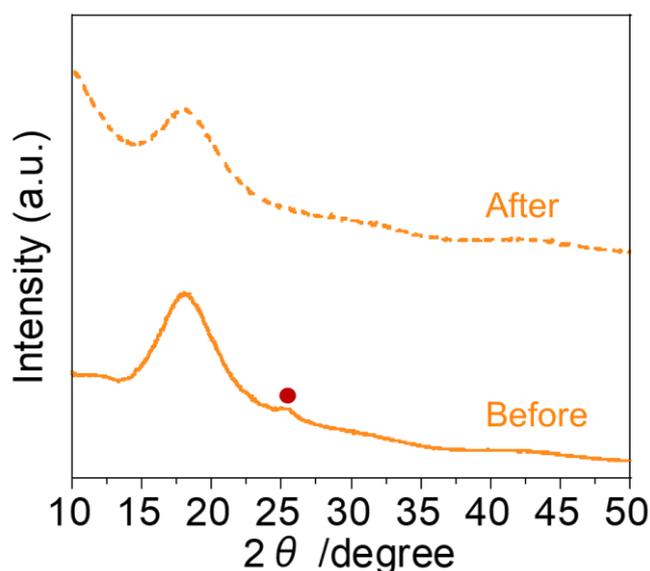


Figure 4-22. XRD patterns of $C_{12}FEP_{10}$ - BMA_{90} before (solid) and after (dotted line) stability testing.

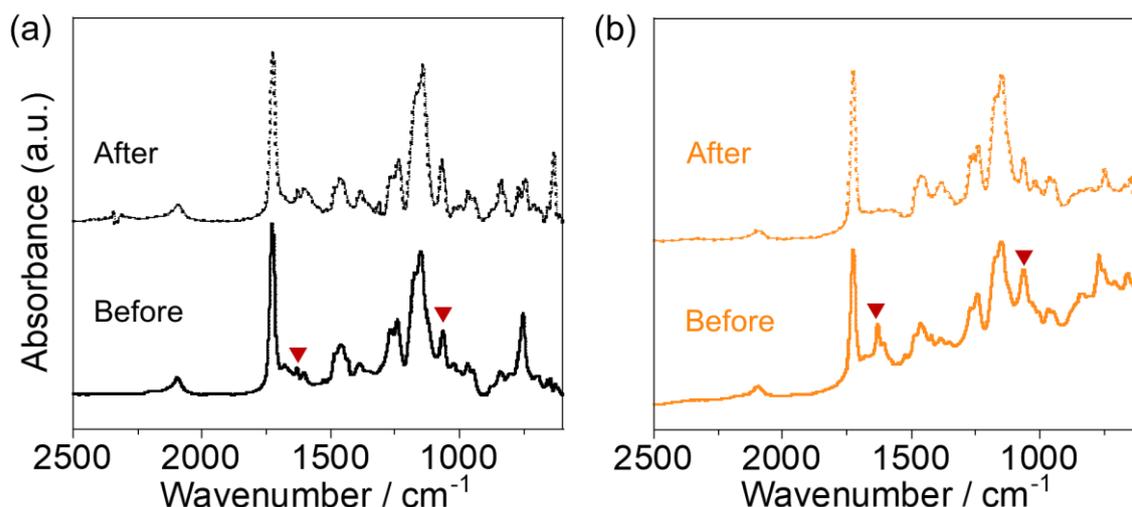


Figure 4-23. FT-IR (ATR) spectra of (a) C_0FEP_{10} - BMA_{90} and (b) $C_{12}FEP_{10}$ - BMA_{90} before (solid) and after (dotted line) stability testing.

FEP の分解メカニズムの探索のため、置換基を有していない non-FEP を 18-crown-6-ether 共存下、1.0 M NaOD $DMSO-d_6/D_2O$ 溶液中で $80^\circ C$ で 3 時間加熱した。Figure 4-24a のように 9.3 ppm の C-1 位のプロトンが消失し、高磁場側にピークが新たに観測された。これは FEP ユニットが OH^- の求核攻撃によって分解することを示唆しており、反応メカニズムとしては求核付加することでカチオン性が失われ、続いて keto-enol 互変異性していると考えられる (Figure 4-24b)。²⁵ 芳香族カチオンは正電荷の非局在化によって OH^- との相互作用の低下が安定性を向上させる一方、平面性が高いことから立体遮蔽が乏しく安定性を欠くため、適切な置換基導入がなされていない芳香族カチオン種は一般的に ammonium 系のカチオン種よりも安定性が乏しいとされている。²⁶ 本研究の

FEP では集積体形成に伴い、FEP 同士が隣接することで立体遮蔽が獲得できることを期待していたが、AEM 中においても十分な安定性を示すことはなかった。その原因として、ガラス転移温度以上のアルカリ水溶液中での安定性評価であったため、集積状態が維持できなかった、もしくは集積だけでは遮蔽効果が十分ではなく、付加反応が起こってしまっていると考えられる。したがって、安定性向上のためにはベースポリマーの熱的安定性向上、または付加反応を抑制するような FEP の構造自体の立体障害を増加させる必要がある。具体的な解決案については次章に記す。

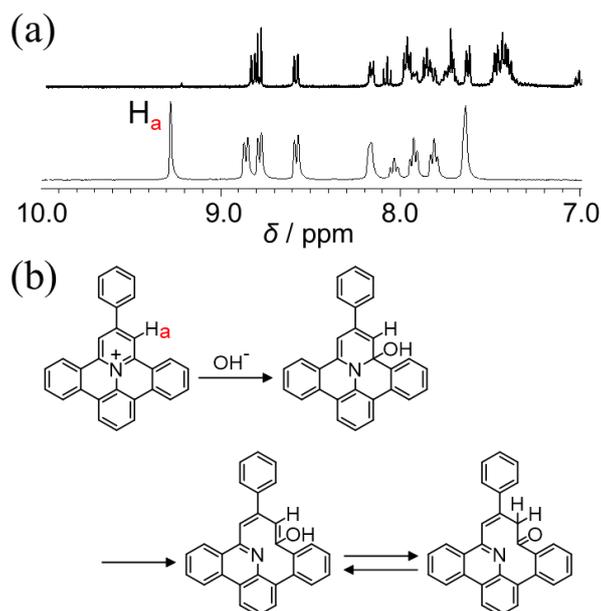


Figure 4-24. (a) ¹H NMR spectra of FEP before (bottom) and after (above) the stability test and (b) predicted FEP degradation mechanisms.

4-3-8. C₁₂FEP 導入量を変えた縮環形拡張ピリジニウムポリマー (C₁₂FEP_n-BMA_m) の合成および物性

CuAAC によって C₁₂FEP を azide₅-BMA₉₅ および azide₂₀-BMA₈₀ に導入し、C₁₂FEP を 5 mol% および 20 mol% 含むポリマーを調製した。Table 4-4 に C₁₂FEP_n-BMA_m の収率、¹⁹F NMR から概算した FEP の導入率、理論上の IEC、WU、SR、Mohr 法から求めた IEC および λ を示す。C₁₂FEP₅-BMA₉₅、C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ および C₁₂FEP₂₀-BMA₈₀ の導入率はそれぞれ 5.7%、8.3% および 22.3% であり、概ね定量的に FEP ユニットを導入できたことが示された。さらに C₁₂FEP₂₀-BMA₈₀ おいても比較的低い IEC であることから、3.1% と著しく低い SR を示し、膨潤が抑制されているといえる。TGA 測定より、260 °C で主鎖骨格由来の分解および 500 °C 付近に 2 段階目の FEP の分解に帰属される質量減少が観測された (Figure 4-25)。この TGA 曲線からも FEP の導入率が高いほど 500 °C での質量減少率が増加し、FEP が定量的に導入できていることを示唆している。

Table 4-4. Yields, FEP content, theoretical IEC, WU (in water at 25 °C), λ, SR and experimental IEC of C₁₂FEP_n-BMA_m

C ₁₂ FEP _n -BMA _m	Yield /%	FEP content /mol% ^[a]	IEC _{th} ^[a] / mmol g ⁻¹	WU /%	SR /%	IEC _e ^[b] / mmol g ⁻¹	λ
C ₁₂ FEP ₅ -BMA ₉₅	57	5.7	0.32	3.9 ± 0.7	1.7 ± 1.1	0.29 ± 0.01	7
C ₁₂ FEP ₁₀ -BMA ₉₀	41	8.3	0.40	19.6 ± 2.3	2.6 ± 2.5	0.41 ± 0.01	26
C ₁₂ FEP ₂₀ -BMA ₈₀	75	22.3	0.72	16.8 ± 4.3	3.1 ± 0.5	0.61 ± 0.03	15

[a] Determined by ¹⁹F NMR [b] Measured by Mohr titration

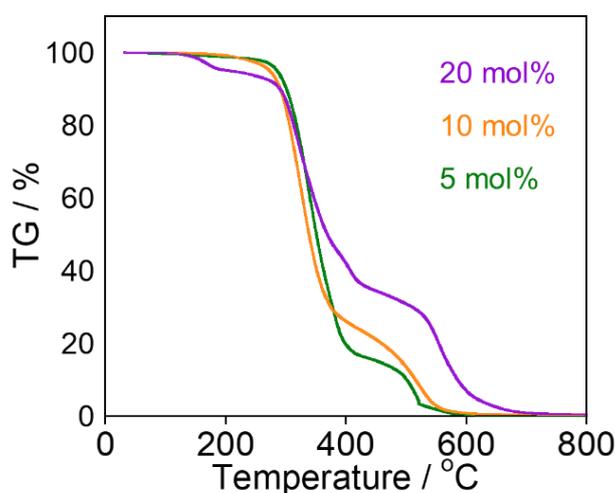


Figure 4-25. TGA curves of C₁₂FEP₅-BMA₉₅ (green), C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ (orange) and C₁₂FEP₂₀-BMA₈₀ (purple) measured at a heating rate of 20 °C min⁻¹.

いずれの C₁₂FEP 導入率においても、NMP 溶液から溶媒キャスト法により、柔軟な褐色自立膜が得られた (Figure 4-26)。

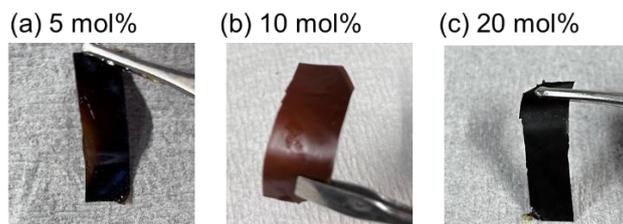


Figure 4-26. Images of the (a) C₁₂FEP₅-BMA₉₅, (b) C₁₂FEP₁₀-BMA_{90a} and (c) C₁₂FEP₂₀-BMA₈₀.

C₁₂FEP 導入量が増加するにつれ、FT-IR スペクトルにおける 1728 cm⁻¹ (C=O) のピークに対する 1650 cm⁻¹ (C=C および C=N) のピークが増大した。また C₁₂FEP の導入量が増加することで、2959 cm⁻¹ のベースポリマーの CH₂ の非対称伸縮振動に比べ、より低波数側の C₁₂FEP のピークが相対的に強くなり、2931 cm⁻¹ の CH₂ の非対称伸縮振動のピーク位置は red-shift した (Figure 4-27)。

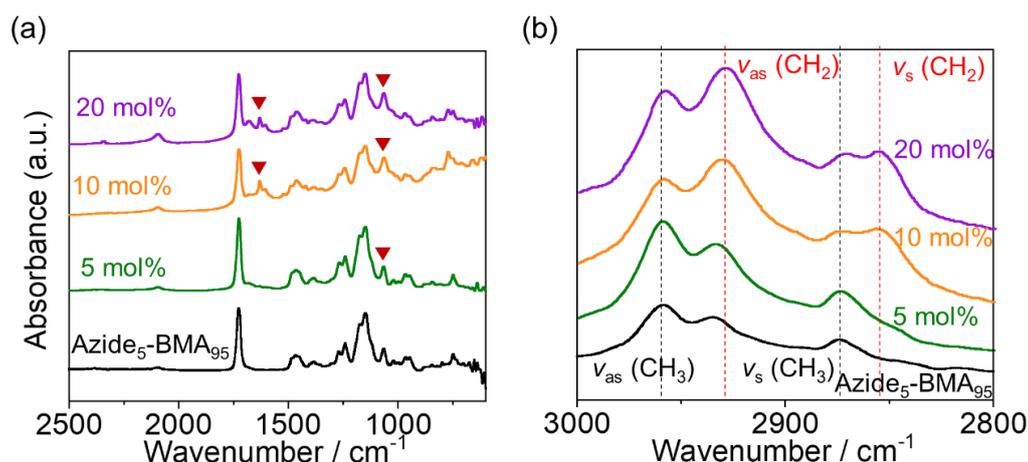


Figure 4-27. (a) Wide range of FT-IR spectra, (b) narrow range of FT-IR with ATR apparatus of Azide₅-BMA₉₅ (black), C₁₂FEP₅-BMA₉₅ (green), C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ (orange) and C₁₂FEP₂₀-BMA₈₀ (purple).

XRD 測定より、FEP の導入率の増加に伴い 26 °の FEP のスタッキングに帰属されるピークが増大した (Figure 4-28)。同様に SAXS 測定においても、5 mol%や 10 mol%に比べて 20 mol%の 1.5 nm⁻¹ のピークはより明瞭となった (Figure 4-29)。

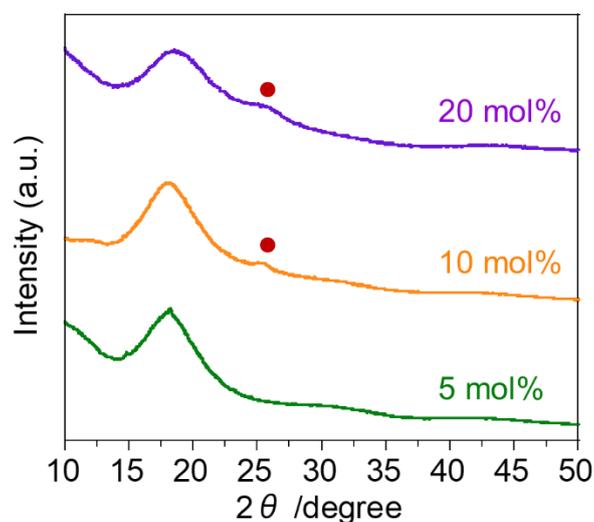


Figure 4-28. XRD patterns of $C_{12}FEP_5-BMA_{95}$ (green), $C_{12}FEP_{10}-BMA_{90}$ (orange) and $C_{12}FEP_{20}-BMA_{80}$ (purple).

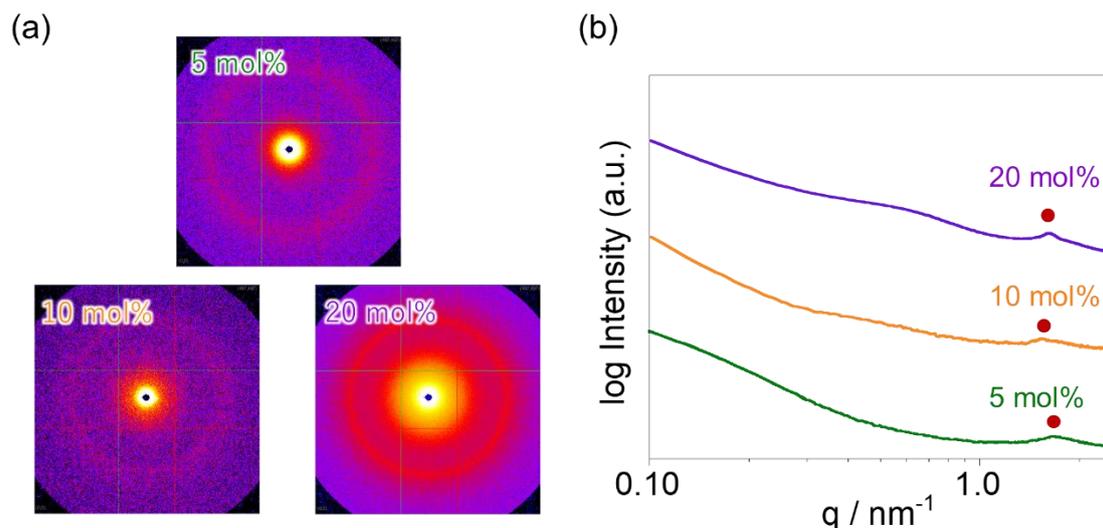


Figure 4-29. (a) SAXS images, (b) SAXS patterns of $C_{12}FEP_5-BMA_{95}$ (green), $C_{12}FEP_{10}-BMA_{90}$ (orange) and $C_{12}FEP_{20}-BMA_{80}$ (purple).

Figure 4-30 に $C_{12}FEP$ の導入率が異なる $C_{12}FEP_n-BMA_m$ 膜のイオン伝導度の温度依存性を示す。FEP の含有量が増加するにつれてイオン伝導度は上昇し、80 °C において 5、10、20 mol% でそれぞれ $48.6 (\pm 0.04)$ 、 $143.3 (\pm 27.3)$ および $175.4 (\pm 24.5)$ $mS\ cm^{-1}$ の値が得られた。 π スタッキングが観測されなかった 5% から π スタッキングが観測された 10% への伝導度の大きな増加は、FEP のスタッキングが重要であることを明確に示している。一方、10% から 20% への伝導度の増加は、 λ よりも集積性が重要であることを示した。 $C_{12}FEP_{20}-BMA_{80}$ の IEC が $0.61\ mmol\ g^{-1}$ であり、 $1\ mol\ g^{-1}$ 以下で $150\ mS\ cm^{-1}$ 以上を示す AEM の報告例は限られており、最もイオン伝導度が高い部類で

あるといえる。^{27,28}

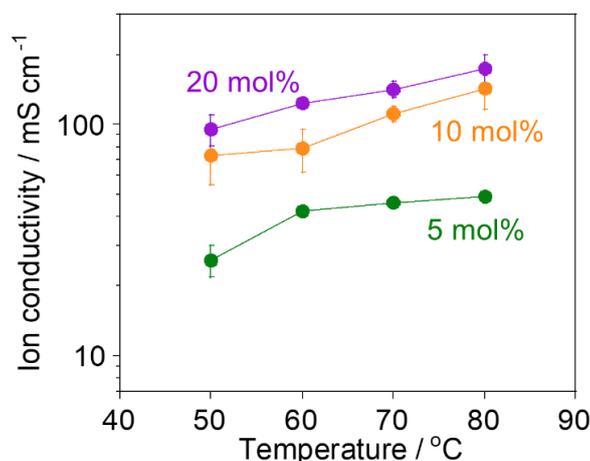


Figure 4-30. Temperature dependences of the ion conductivities of C₁₂FEP₅-BMA₉₅ (green), C₁₂FEP₁₀-BMA₉₀ (orange) and C₁₂FEP₂₀-BMA₈₀ (purple).

4-4. 4章のまとめ

本章では、アルキル基を導入した FEP を合成し、その分子間力に基づく集積能について評価した。アルキル鎖が短い FEP (C₀ および C₆) では、FEP のスタッキングが支配的であり、一方アルキル鎖が長い FEP (C₁₂ および C₁₈) では、アルキル鎖の van der Waals 力との相乗効果による集積挙動を示すことがわかった。

続いて、このアルキル基を有する FEP に ethynyl 基を導入し、アルキルスペーサーを持つ高分子の側鎖に CuAAC によって後修飾した。アルキル鎖長が C₀ および C₆ の場合、アルキル鎖間および FEP 間に相互作用は観測されず、クラスターに由来する散乱は観測されなかった。これらの膜では λ が小さく、正電荷の非局在化によるイオン伝導性の高さが改めて示された。一方、最もアルキル鎖の長い C₁₈ では、FEP 間のスタッキングは観測されなかったものの、アルキル鎖の間のパッキングによりクラスターを形成し、 λ およびイオン伝導度が向上した。さらに C₁₂ では、FEP 間のスタッキングとアルキル鎖のパッキングの相乗効果によってクラスター形成し、水の連結性が増加することでイオンの通り道が形成され、143.3 (\pm 27.3) mS cm⁻¹ と著しく高いイオン伝導性を示した。

しかしながら、C₀ および C₁₂ のアルカリ安定性評価により、伝導度はそれぞれ 48% および 67% 減少し、FEP ユニットの分解および集積状態の崩壊が示唆され、FEP 単体の安定性評価によって分解部位が特定された。

さらに C₁₂FEP の導入率を増やすことでイオン伝導性は増加し、5% から 10% への伝導度の大きな増加は、FEP のスタッキングが重要であることを明確に示している。一方、10% から 20% への伝導度の増加は、 λ よりも集積性が重要であることを示した。C₁₂FEP₂₀-BMA₈₀ は 0.72 mmol g⁻¹ と低い IEC であることから SR が 3.1% と膨潤が抑制され、1 mmol g⁻¹ 以下の低い IEC のなかでは著しく高いイオン伝導性 175.4 (\pm 24.5) mS cm⁻¹ を示した。

4-5. 参考文献

- 1 D. Wu, L. Zhi, G. J. Bodwell, G. Cui, N. Tsao, K. Müllen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5417-5420.
- 2 D. Wu, R. Liu, W. Pisula, X. Feng, K. Müllen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 2791-2794.
- 3 D. García-Cuadrado, A. M. Cuadro, B. M. Barchín, A. Nunez, T. Caneque, J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero. *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 7989-7995.
- 4 M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita. *Chem. Lett.*, **1977**, *6*, 301-302.
- 5 D. Rayeroux, C. Travelet, V. Lapinte, R. Borsali, J.-J. Robin, C. Bouilhac. *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, 4246-4263.
- 6 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004-2021.
- 7 E. Haldón, M. C. Nicasio, P. J. Pérez. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 9528-9550.
- 8 X. Chu, L. Liu, Y. Huang, M. D. Guiver, N. Li. *J. Membr. Sci.*, **2019**, *578*, 239-250.
- 9 G. Das, B. J. Park, H. H. Yoon. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 15554-15564.
- 10 K. F. L. Hagesteijn, S. Jiang, B. P. Ladewig. *J. Mater. Sci.*, **2018**, *53*, 11131-11150.
- 11 E. Abouzari-Lotf, M. V. Jacob, H. Ghassemi, M. Zakeri, M. M. Nasef, Y. Abdolahi, A. Abbasi, A. Ahmad. *Sci. Rep.*, **2021**, *11*, 3764.
- 12 T. Nakanishi, H. Takahashi, T. Michinobu, J. P. Hill, T. Teranishi, K. Ariga. *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 2401-2406.
- 13 R. S. Clegg, J. E. Hutchison. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5319-5327.
- 14 C. Peltier, C. Adamo, P. P. Lainé, S. Campagna, F. Puntoriero, I. Ciofini. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2010**, *114*, 8434-8443.
- 15 N. Tyutyulkov, N. Ivanov, K. Müllen, A. Staykov, F. Dietz. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 4275-4282.
- 16 M. Purushothaman, P.-S.-G. Krishnan, S.-K. Nayak. *J. Renewable Mater.*, **2017**, *5*, 363-370.
- 17 M. K. Mistry, N. R. Choudhury, N. K. Dutta, R. Knott. *Langmuir*, **2010**, *26*, 19073-19083.
- 18 J. A. Elliott, S. Hanna, A. M. S. Elliott, G. E. Cooley. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4161-4171.
- 19 X. Du, Z. Wang, H. Zhang, W. Liu, J. Xu. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 17916-17926.
- 20 K. H. Lee, D. H. Cho, Y. M. Kim, S. J. Moon, J. G. Seong, D. W. Shin, J.-Y. Sohn, J. F. Kim, Y. M. Lee. *Energy Environ. Sci.*, **2017**, *10*, 275-285.
- 21 X. Dong, D. Lv, J. Zheng, B. Xue, W. Bi, S. Li, S. Zhang. *J. Membr. Sci.*, **2017**, *535*, 301-311.
- 22 S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. Kaliaguine. *J. Membr. Sci.*, **2000**, *173*, 17-34.
- 23 J. Luque Di Salvo, G. De Luca, A. Cipollina, G. Micale. *J. Membr. Sci.*, **2020**, *599*, 117837.
- 24 A. Kusoglu, A. Z. Weber. *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 987-1104.
- 25 A. Granzhan, H. Ihmels, M. Tian. *ARKIVOC*, **2015**, *2015*, 494-523.
- 26 M. G. Marino, K. D. Kreuer. *ChemSusChem*, **2015**, *8*, 513-523.

- 27 L. Ma, M. Hussain, L. Li, N. A. Qaisrani, L. Bai, Y. Jia, X. Yan, F. Zhang, G. He. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 636, 119529.
- 28 Z. Yang, Y. Liu, R. Guo, J. Hou, L. Wu, T. Xu. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 2788-2791.

第5章 結語

5-1. 本研究の背景

地球環境問題の解決のためには水素社会を実現する必要がある。水素社会の実現に向け、個々の技術の発展がなされており、電解質の一種である AEM もより高いイオン伝導度や安定性の向上が不可欠とされている。伝導イオンである OH^- の移動度が乏しく、空気中の二酸化炭素の吸収によって低伝導性の炭酸イオン（重炭酸イオン）を形成し、さらに伝導性が低下するため、実用されている PEM 以上に高いイオン伝導度が求められている。このイオン伝導度はイオン濃度とイオン移動度の積に比例し、これらのパラメータを向上させることで伝導度が向上されてきた。イオン伝導性を向上させる一般的な戦略として、イオン基の導入量、すなわち IEC を増加させることに焦点が当てられていたが、過剰な吸水による膜の膨潤といった問題を解決する必要があった。

AEM のイオン濃度の問題として、一般的にカチオン種として用いられる ammonium イオンと OH^- の解離度の低さがあり、カチオン種の正電荷の非局在性によってこれを回避することができる。さらにイオン移動度はイオン種の集積度によって向上することができ、高分子の相分離やカチオン基同士の共有結合、分子間相互作用によってイオン基を集積することでイオンの移動度が増大する。

そこで本研究では、IEC を増加させず、イオン濃度と移動度を同時に向上させる新たなアプローチとして、正電荷が非局在化し、かつ分子間相互作用によって集積するカチオン種である FEP を初めて高分子に導入した AEM を設計した。

5-2. 本研究の成果

2 章では、実際の光縮環反応と TD-DFT 計算の結果から、光縮環反応が可能な FEP 前駆体を TD-DFT 計算から予測可能であることを明らかにした。さらに DFT 計算より、HSAB 則におけるカチオン種のやわらかさを算出し、正電荷の非局在化による FEP と OH^- の相互作用の弱さを示唆した。^{1,2}

3 章では、Stille カップリングにより、vinyl 基および ethynyl 基を有する FEP を合成した。さらにラジカル重合による直接重合法および CuAAC による後修飾法によって、高分子側鎖に FEP を有する AEM を初めて作製し、FEP のような剛直なカチオン種の導入には後修飾が望ましいことがわかった。後修飾法によって合成した poly-FEP₁₀ は IEC = 0.77 mmol g⁻¹ と低い IEC にもかかわらず、123.4 (±13.3) mS cm⁻¹ と著しく高い伝導度を示し、1.0 mmol g⁻¹ 以下の AEM のなかでは最も高い部類に入り、一般的なカチオン種である ammonium イオンに比べて FEP と OH^- の弱い相互作用によって OH^- の解離度が著しく高く、その高いイオン濃度とイオン移動度が高いイオン伝導性をもたらしたと結論付けられた。^{1,2}

4 章では、モノマー状態のアルキル鎖をもつ FEP の集積性を評価し、アルキル鎖が短い FEP では FEP の π - π 相互作用とアルキル鎖の van der Waals 力の相乗効果が働き、一方でアルキル鎖が長い FEP ではアルキル鎖の van der Waals 力が支配的であることがわかった。続いて CuAAC によって高分子側鎖にアルキル鎖長の異なる FEP を導入し、アルキル鎖長が 12 の場合、FEP の π ス

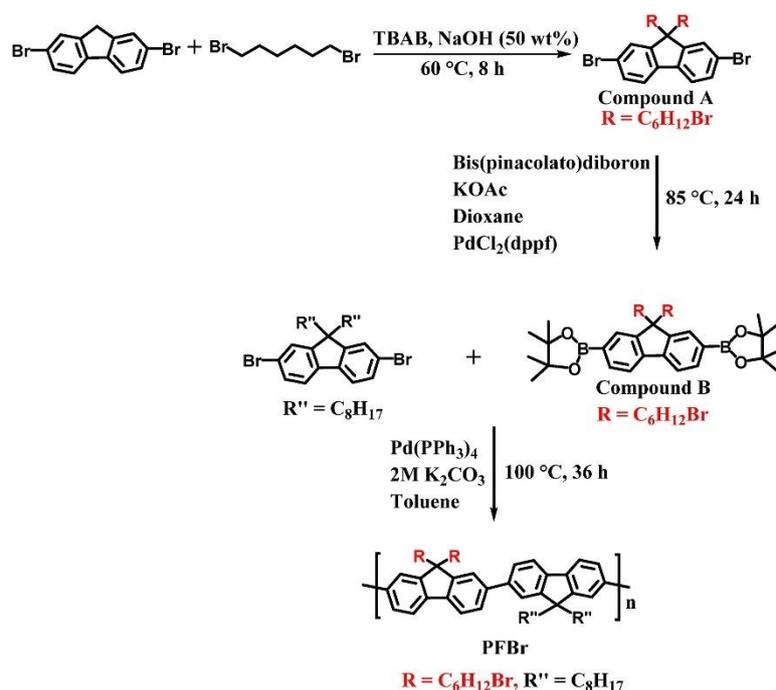
タッキングとアルキル鎖の van der Waals 力の相乗効果によってクラスターを形成し、イオン基の連結性が増加することでイオン移動度、正電荷の非局在化によってイオン濃度および移動度が増加し、イオン伝導性が向上することを明らかにした。³

5-3. 展望

本研究では、正電荷が非局在化し、かつ分子間相互作用によって集積する FEP を AEM として初めて導入することで $175.4 (\pm 24.5) \text{ mS cm}^{-1}$ と高いイオン伝導性を獲得した。しかしながら、FEP のアルカリ安定性が芳しくなく、実用に向けて 50,000 時間以上の安定性が求められる。⁴ 低いアルカリ安定性の原因は、安定性評価環境のガラス転移温度以上のアルカリ水溶液中で集積状態が維持できなかった、もしくは集積だけでは遮蔽効果が十分ではなく、付加反応が起こってしまっているためと考えられる。したがって、安定性向上のためにはベースポリマーの熱的安定性向上によって集積状態の安定性向上、または付加反応を抑制するような FEP の構造自体の立体障害を増加させ、求核攻撃を抑制する必要がある。

・ 高分子主鎖の熱的安定性向上

FEP の π スタッキングによる集積を明らかにするため、高分子骨格に熱的・化学的に安定性に乏しい n-butylmethacrylate を用いており、燃料電池評価における単セル測定などを行うことができなかった。そこで熱的安定性を向上させるため、高分子主鎖を変更する必要がある、より熱的・化学的に安定性に富んだエンジニアプラスチックの一種である polyfluorene 系⁵ の高分子側鎖に FEP を導入するのが望ましいと考える。AEM の主鎖骨格として poly(sulfone ether) や poly(ether ether ketone) などのヘテロ結合を有するエンジニアリングプラスチックも研究対象として使用されることがあるが、このヘテロ結合を起点として分解することが報告されており、⁶ ヘテロ結合のない polyfluorene が望ましいと考える。Polyfluorene 系の AEM のガラス転移温度は 200 °C 以上と報告されており、⁷ 高い熱的安定性が獲得でき、高温アルカリ環境下での FEP 集積構造が不安定化しないことが予想される。Polyfluorene 系高分子への FEP の導入は、本研究と同様に CuAAC によって行うことができる。Bromo 基末端のアルキル鎖が導入される例は多く、Scheme 5-1 に従い合成できる。この bromo 基末端に対して sodium azide を反応させ、azide 基に置換し、CuAAC によってアルキル基をもつ FEP を導入する。これによって熱的・化学的に安定かつ高いイオン伝導性を示す AEM を作製できると考える。



Scheme 5-1. Synthesis of the polyfluorene-based polymer with bromo terminated alkyl chain. Taken from ref⁸

・ FEP への立体障害導入

アルカリ安定性を向上させるアプローチとして、求核攻撃を受ける芳香環に疎水性の置換基を導入することで立体障害を増加させ、求核攻撃を抑制する手法が用いられている。低分子のカチオン種 of アルカリ安定性評価より (**Figure 5-1**)、imidazolium 環の炭素上に置換基が導入されていない imidazolium 種 of アルカリ耐性は著しく低く直ちに分解する。⁹ その一方、C2 位や C4 位および C5 位に置換基を導入した imidazolium 種はその立体障害によって安定性が向上し、ammonium 系のカチオン種に比べ高い安定性を示す。⁹

4 章で述べた通り、FEP 中心の窒素に隣接した炭素が OH⁻に求核攻撃され分解する。したがって、その周辺に置換基を導入することによって、立体障害の増加に伴い求核攻撃が抑制されアルカリ安定性が向上すると予想される。新たな FEP のデザインとして **Figure 5-2** に 2 つの FEP を提案する。**Figure 5-2 (a)** の FEP モノマーはすでに合成経路が確立されており、適切な置換基導入によって高分子への後修飾が可能である。¹⁰ この FEP の前駆体である開環体は pyridinium 環まわりに 6 つ芳香環があるが、縮環反応は片側のみで進行し、図中の橙色で示した芳香環は縮環せず **Figure 5-2 (a)** で反応は停止する。さらにこの橙色で示した芳香環が骨格全体に強いひずみを生むため、 π - π スタッキングによる一次元のカラムナー構造を形成せず、二量体が形成される。そのため従来の長鎖アルキル FEP のような集積構造を形成しない恐れがある。また **Figure 5-2 (b)** の FEP モノマー合成経路が確立されていないものの、従来の FEP モノマーの π 平面が拡大しているだけであるため、その高い平面性によって十分に π - π スタッキングによって集積構造を形成できる。

このような新たな FEP 骨格による FEP そのものの安定性向上、および熱的安定性の高い高分子主鎖への導入によって集積状態の安定性向上によって、50,000 時間以上のアルカリ安定性を獲得し、実用化に近づけていく必要がある。

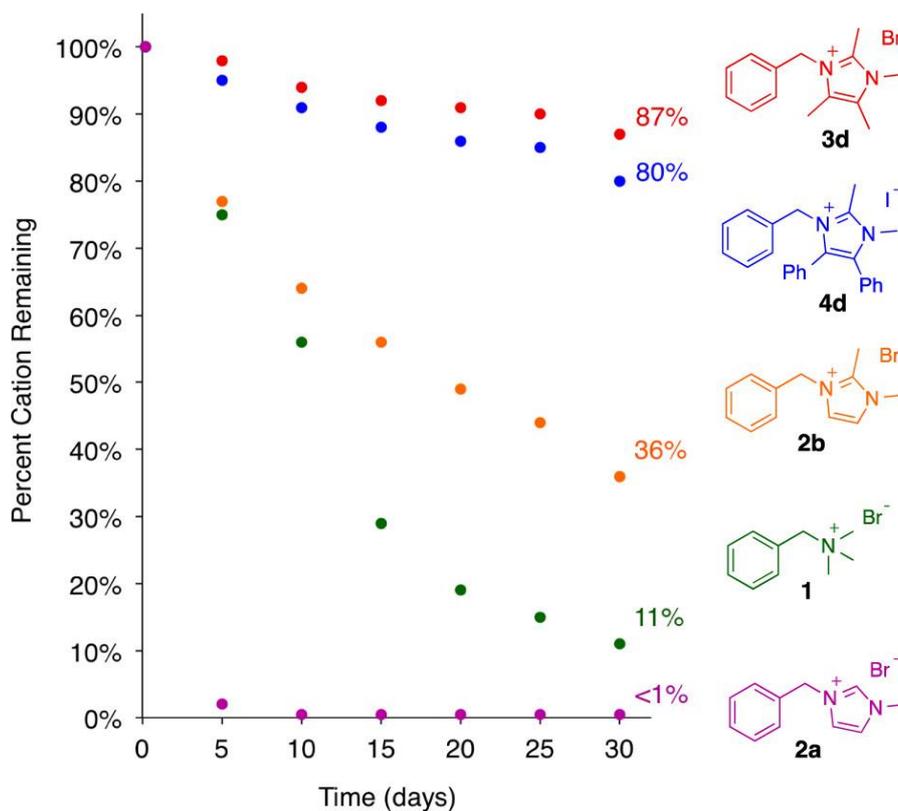


Figure 5-1. Stability of C4,5-substituted imidazolium cations (0.05 M) in 1 M KOH/CD₃OH at 80 °C. Taken from ref⁹

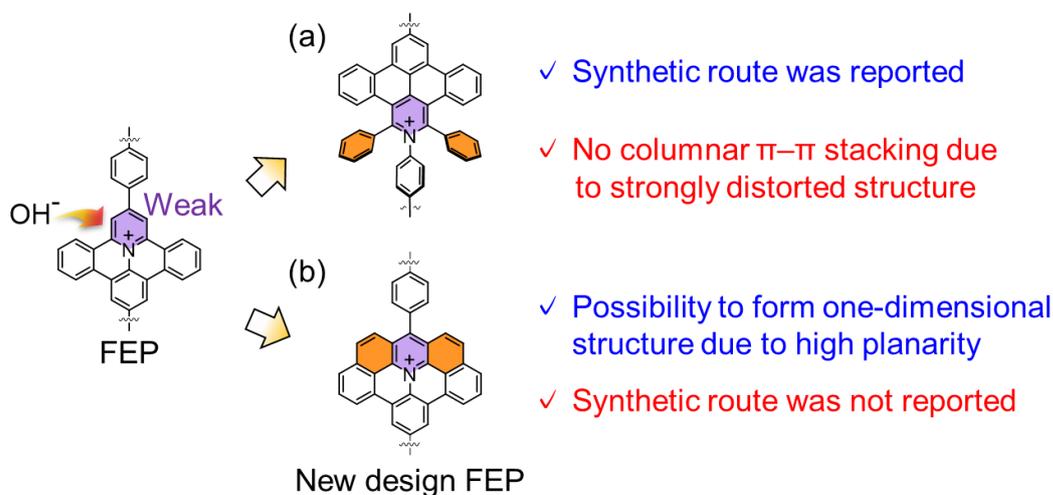


Figure 5-2. New design FEPs to increase alkaline stability by additional steric shielding.

5-4. 参考文献

- 1 Y. Motoishi, N. Tanaka, T. Fujigaya. *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 1504-1507.
- 2 Y. Motoishi, N. Tanaka, T. Fujigaya. *Polym. J.*, **2022**, *10.1038/s41428-022-00730-z*.
- 3 Y. Motoishi, N. Tanaka, T. Fujigaya, submitted.
- 4 Y. Yang, P. Li, X. Zheng, W. Sun, S. X. Dou, T. Ma, H. Pan. *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, *51*, 9620-9693.
- 5 F. Xu, Y. Chen, B. Lin, J. Li, K. Qiu, J. Ding. *ACS Macro Lett.*, **2021**, *10*, 1180-1185.
- 6 C. Fujimoto, D.-S. Kim, M. Hibbs, D. Wroblewski, Y. S. Kim. *J. Membr. Sci.*, **2012**, *423-424*, 438-449.
- 7 A. Allushi, T. H. Pham, J. S. Olsson, P. Jannasch. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 27164-27174.
- 8 U. Salma, Y. Nagao. *Polym. Degrad. Stab.*, **2020**, *179*, 109299.
- 9 K. M. Hugar, H. A. I. V. Kostalik, G. W. Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 8730-8737.
- 10 J. Fortage, F. Tuyeras, P. Ochsenbein, F. Puntoriero, F. Nastasi, S. Campagna, S. Griveau, F. Bedioui, I. Ciofini, P. P. Laine. *Chemistry*, **2010**, *16*, 11047-11063.

謝辞

本研究を行うにあたりまして、数々のご支援、研究活動の楽しさ、厳しさやその心構えなど直接ご指導頂いた藤ヶ谷剛彦教授には大変お世話になり、心から感謝致します。また本博士論文執筆にあたり、有益なご教示、ご助言を頂きました九州大学大学院工学研究院 三浦佳子教授、九州大学大学院高等研究院 安田琢麿教授に厚く御礼申し上げます。日頃からのご助言、研究室生活を支援していただきました白木智丈准教授、加藤幸一郎准教授、田中直樹助教、中山麗学術研究員に心より感謝の意を表します。研究室生活を支えていただきました鬼山久美氏、草薙友紀氏、本城恵美氏に感謝いたします。

研究生活におきまして、多大な御指導、御助言を頂きました当研究室の Wenxin Huang 氏、白石智也氏、Weerathunga Dun Terrence Dhammika 氏、Kim Gayoung 氏、Han Hoon 氏、Samindi Madhubha Jayawickrama 氏、永井薫子氏、志賀為仁氏、松本昌修氏、吉原峻氏、Angana Bora 氏、中川泰人氏、藤原達矢氏、守田和樹氏、山口凌平氏、石井大貴氏、嘉陽奈々氏、青木榛花氏、中村賢拓氏、林啓太氏、Wu Dan 氏、Phua Yin Kan 氏、濱野凌氏、Islam A B M Nazmul 氏、赤峰麻衣氏、三浦拓人氏、仲禎仁氏、浜砂碧氏、萬屋俊司氏、古賀大地氏、Widjaja Isabella Adelyn 氏、安部千尋氏、佐伯颯斗氏、山口樹希氏、齊藤里桜江氏、東悠貴人氏、松本大夢氏、喜多亮介氏、島一輝氏、山本芽衣氏、西中間洋紀氏、Choi Beomgyu 氏に心より感謝します。ありがとうございました。

5 年間苦楽を共にし、励ましあい、欠けることなく最後まで共に歩んだ余博達氏、新留嘉彬氏に深く感謝します。

最後になりましたが、今まで私を育て、支え、温かく見守ってくださった家族、友人に深く感謝します。

2023 年 1 月 本石 祐輝