Ionic Liquid 中の重合

—新しい反応溶媒, そして今世紀に花開くであろう多目的液体 ILs—

野田 明宏

“Green Chemistry,” “Environmentally Friendly,” “Environmentally Benign,” “Green Solvents,” “Designer Solvents,” “Green Processes,” etc.

Ionic Liquids (略して ILs. 室温で液体の ILs は, ILs の前に “Room Temperature” や, “Ambient Temperature” と書かれることが多い。Molten Salts と呼ばれる。) に関する論文のタイトルやイントロで, ほとんど必ずお目にかかる言葉である。

1992 年, John S. Wilkes らにより空気と水に対して安定な ILs の報告¹⁾ がなされてから現在に至るまでの研究は, 多方面に, そして急激に広がってきている。とくに, 合成と触媒化学における研究報告例はきわめて多い。すでに総説として数報まとめられ²⁾, 特集も組まれるなど³⁾, ここ約 10 年で新たに見いだされ, “Green!” と注目を集ようになったのは, 2, 3 年前からである⁴⁾。

この液体, 名前から理解できるように “イオンの液体” である。もっとも特異的な性質であり, 水や有機溶媒と比較されているところは, その熱安定性である。調査した限り, ILs の蒸気圧に関する厳密な報告はないものの, 熱重量測定の結果は多数報告されており⁵⁾, 300℃ 以上の温度域まで揮発せず重量減少を示さない ILs が存在する。これは IL 中での支配的な相互作用が, イオン間相互作用であるためである。つまり, 一般的な反応の温度域で ILs を溶媒として用いた場合, ILs は蒸発しない。減圧加熱乾燥により, ILs から揮発性物質だけを取り除くことも可能となる。

構成成分は, イオンなのでカチオンとアニオンの組合せからなる。その組合せや, 有機カチオンのアルキル鎖長の調整によって物性は著しく変化する。イミダゾリウム系 ILs においてメチル-エチル, メチル-ブチルの組合せに関する報告例が主流なのは, これらが室温において液体であること, さらに適度な粘性率を有するからである。また, たとえば水との溶解性を見てみると, 多くの ILs は親水性なのに対し, PF_6^- や $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ を対アニオンとする ILs は疎水性として知られ, その精製過程で水を用いて純度の高い IL が得られる。これらの研究報告例が多い一因である。さらにアルキル鎖長を長くしても疎水性効果は増加する。有機溶媒との溶解性も異なってくる。水と ILs, 有機溶媒と ILs の液-液平衡⁶⁾, ILs 中の相互作用に関する論文も報告されてきており⁷⁾, ILs を既存の溶媒と比較し, 極

性溶媒でありながら配位能の弱い(ない)溶媒として報告している⁸⁾。イオンの組合せやアルキル鎖長を選択することによって, 他の物質との溶解性を調整できることとなる。IL を反応場として, 反応出発物質と触媒を溶解させ反応。反応終了後, 別の溶媒を用いて触媒は IL 中に残したまま生成物だけを抽出。新たな反応出発物質を, 触媒が存在する IL に溶解させ, 再び反応。ILs のリサイクル利用に関しては, 反応速度, 選択性, 収率の向上とともに注目されている特性である。以上のように, ILs は合成の反応場として非常に興味深い結果を示しており, この爆発的な研究動向は継続されるであろう。

ILs を溶媒に用いた高分子合成に関する報告は, ラジカル重合^{9), 10)}, リビングラジカル重合¹¹⁾, 原子移動ラジカル重合¹²⁾, 重縮合¹³⁾など¹⁴⁾, 2000 年度から速報を中心に発表されてきている。溶液重合の溶媒としても, 既存の溶媒と比較して反応速度が速く, 高分子量, 狭い分子量分布を示すなど, その特異性を示唆する結果が報告されつつある。

本研究分野はまさに芽吹き始めたところである。今後は既存の溶媒との比較ばかりでなく, 実用化に向けて解決しなければならない問題に対する研究, さらに既存の溶媒を用いた場合に不可能であった反応やプロセスなど, 多くの魅力ある報告がなされると期待できる。目的に合わせた新規 ILs もまだまだ報告されるであろう。廃液のドラム缶を極端に減らすことができる日も, そう遠くはないのかもしれない。

文 献

- 1) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992)
- 2) (a) T. Welton: *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999); (b) J. D. Holbrey, K. R. Seddon: *Clean Prod. Process*, **1**, 223 (1999); (c) P. Wasserscheid, W. Keim: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772 (2000); (d) R. Hagiwara, Y. Ito: *J. Fluorine Chem.*, **105**, 221 (2000); (e) C. M. Gordon: *Appl. Catal.*, **222**, 101 (2001); (f) R. Sheldon: *Chem. Commun.*, 2399 (2001); (g) H. Oliver, L. Magna: *J. Mol. Catal. A*, **182-183**, 419 (2002); (h) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Suarez: *Z. Chem. Rev.*, **102**, 3667 (2002)
- 3) J. S. Wilkes, et al.: *Green Chem.*, **2** (2002)
- 4) (a) M. Freemantle: *Chem. & Eng. News*, May 15 (2000), p. 37; (b) D. Adam: *Nature*, **407**, 938 (2000)
- 5) (a) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel: *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996); (b)

(267 頁へ続く)

NODA, Akihiro Max-Planck-Institut für Festkörperforschung・PD, 博士(工学). 専門はイオン伝導体, プロトン伝導体. *Polymerization in Ionic Liquids*

く制御された構造をもつ機能性高分子材料を合成するものである。これらジェンモノマーの重合反応をさらに進化させ、環境に配慮した化学原料から、環境に負荷をかけない高効率な手法によって、付加価値の高いポリマーを合成できる実例が次々と現れ出てくることを願ってやまない。

文 献

- 1) たとえば, V. Percec, Guest Ed.: *Chem. Rev.*, **101**, No. 12 (2001)
- 2) 松本章一: 高分子, **46**, 703 (1997)
- 3) 松本章一: 化学, **55**(12), 22 (2000)
- 4) 最近のレビュー, A. Matsumoto: *Polym. J.*, **35**, 93 (2003)
- 5) A. Matsumoto, H. Higashi: *Macromolecules*, **33**, 1651 (2000)
- 6) A. Matsumoto, T. Matsumura, S. Aoki: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1389 (1994)
- 7) A. Matsumoto, T. Odani: *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1195 (2001)
- 8) S. Nagahama, A. Matsumoto: *Chem. Lett.*, 1026 (2002)
- 9) A. Matsumoto, T. Tanaka, T. Tsubouchi, K. Tashiro, S. Saragai, S. Nakamoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8891 (2002)
- 10) S. Nakamoto, K. Tashiro, A. Matsumoto: *Macromolecules*, **36**, 109 (2003)
- 11) A. Matsumoto, K. Sada, K. Tashiro, M. Miyata, T. Tsubouchi, T. Tanaka, T. Odani, S. Nagahama, T. Tanaka, K. Inoue, S. Saragai, S. Nakamoto: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2502 (2002)
- 12) 松本章一: 日本結晶学会誌, **44**, 65 (2002)
- 13) S. Nagahama, K. Inoue, K. Sada, M. Miyata, A. Matsumoto: *Cryst. Growth Design*, in press (Web Release Date: February 8, 2003)
- 14) T. Tanaka, A. Matsumoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9676 (2002)
- 15) A. Matsumoto, K. Yokoi, S. Aoki: *Polym. J.*, **30**, 361 (1998)
- 16) S. Okada, H. Nakanishi: *Int. J. Nonlinear Opt. Phys.*, **3**, 501 (1994)
- 17) S. Nagahama, A. Matsumoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12176 (2001)
- 18) A. Matsumoto, T. Odani, K. Sada, M. Miyata, K. Tashiro: *Nature*, **405**, 328 (2000)
- 19) A. Matsumoto, S. Oshita, D. Fujioka: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13749 (2002)
- 20) T. Odani, A. Matsumoto: *Polym. J.*, **34**, 846 (2002)
- 21) 松本章一: 化学装置, **44**(4), 74 (2002)
- 22) 水野澄子: 繊維学会誌, **48**, 280 (1992)
- 23) R. T. Anastas, J. C. Warner: "Green Chemistry: Theory and Practice," Oxford University Press, New York, N.Y., 1998
- 24) K. M. Draths, J. W. Frost: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9630 (1990)
- 25) H. Hatakenaka, Y. Takahashi, A. Matsumoto, to be submitted
- 26) T. Hoang, J. W. Lauher, F. W. Fowler: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10656 (2002)
- 27) T. Itoh, S. Nomura, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, M. Miyata: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4306 (2002)
- 28) A. Kameyama, K. Kimura, T. Nishikubo: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **39**, 951 (2001)
- 29) R. Nagahata, J. Sugiyama, M. Goyai, M. Ueda, K. Takeuchi: *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 727 (2000)
- 30) M. Suzuki, Y. Yatsugi: *Chem. Commun.*, 162 (2002)
- 31) T. Sasaki, K. Hayashibara, M. Suzuki: *Macromolecules*, **36**, 279 (2003)
- (271 頁の続き)
- H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen: *Thermochim. Acta*, **357-358**, 97 (2000)
- 6) J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10942 (2001)
- 7) (a) S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, A. Samanta: *Chem. Commun.*, 413 (2001); (b) P. Wasserscheid, C. M. Gordon, C. Hilgers, M. J. Muldoon, I. R. Dunkin: *Chem. Commun.*, 1186 (2001)
- 8) M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 433 (2001)
- 9) (a) A. Noda, M. Watanabe: *Electrochim. Acta*, **45**, 1265 (2000); (b) T. Tsuda, T. Nohira, Y. Nakamori, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito: *Solid State Ionics*, **149**, 295 (2002); (c) C. Tiyaipiboonchaiya, D. R. MacFarlane, J. Sun, M. Forsyth: *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1906 (2002)
- 10) (a) H. Zhang, K. Hong, J. W. Mays: *Macromolecules*, **35**, 5738 (2002); (b) K. Hong, H. Zhang, J. W. Mays, A. N. Visser, C. S. Brazel, J. D. Holbrey, M. Reichert, R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, 1368 (2002); (c) M. P. Scott, C. S. Brazel, M. G. Benton, J. W. Mays, J. D. Holbrey, R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, 1370 (2002); (d) S. Harrison, S. R. Mackenzie, D. M. Haddleton: *Chem. Commun.*, 2850 (2002)
- 11) A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, S. A. F. Bon, K. R. Seddon: *Chem. Commun.*, 1237 (2000)
- 12) (a) T. Biedroń, P. Kubisa: *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1237 (2001); (b) T. Sarbu, K. Matyjaszewski: *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3379 (2001); (c) Y.-L. Zhao, J.-M. Zhang, J. Jiang, C.-F. Chen, F. Xi: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **40**, 3360 (2002)
- 13) Y. S. Vygodskii, E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov: *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 676 (2002)
- 14) (a) P. Mastrolli, C. F. Nobile, V. Gallo, G. P. Suranna, G. Farinola: *J. Mol. Catal. A*, **184**, 73 (2002); (b) C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. P. Katdare, K. R. Seddon: *Green Chem.*, **4**, 143 (2002); (c) M. A. Klingshirm, G. A. Broker, J. D. Holbrey, K. H. Shaughnessy, R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, 1394 (2002)