

アセトン置換高分子の合成及び可逆な水素化・水素発生

(早大理工) ○飛田 優花・片岡 美穂・小林 和貴・岡 弘樹・小柳津 研一

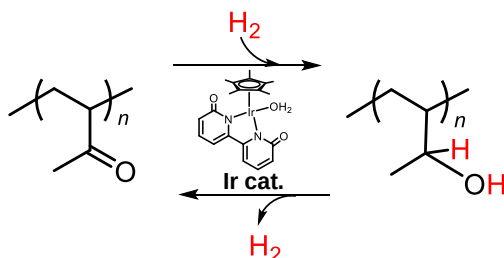
Synthesis of Acetone-substituted Polymer and Its Hydrogenation and Dehydrogenation (Dept. Applied Chem., Waseda Univ.) ○Yuka Tobita, Miho Kataoka, Kazuki Kobayashi, Kouki Oka, Kenichi Oyaizu

Poly(methyl vinyl ketone) was synthesized via bulk polymerization of methyl vinyl ketone. Its reversible and facile hydrogenation/dehydrogenation cycle was established under mild conditions (80–180 °C), at temperatures higher than the boiling points of isopropanol and acetone, in the presence of an iridium complex catalyst.

Keywords : Redox Polymer; Hydrogen Storage; Alcohol

第二級アルコールは、Ir 錯体触媒 (Ir cat.) 存在下での加温による水素発生でケトンを生成し、水素化により再びアルコールに転化するため、水素貯蔵が可能である¹⁾。当研究室では、フルオレノン/フルオレノールを置換した高分子を、固体でも温和な条件で可逆に水素化・水素発生可能な水素貯蔵材料として報告している²⁾。2-プロパノール/アセトンは第二級アルコール/ケトンの中で最も単純な構造であり、高い質量水素密度 (~3.3 wt%) が期待できる。しかし、低沸点 (アセトン: 56°C)、揮発性、引火性など課題がある。

本報では、その高い質量水素密度を保ったまま、2-プロパノール/アセトンの沸点を超えた温度での動作を目的とし、アセトンを高い密度で置換したポリ (メチルビニルケトン) を塊状重合により得た ($M_w = 10^4 - 10^5$)。同ポリマーは、Ir cat. 存在下、常温・3 気圧水素で等量の水素と反応し、24 時間後に水素付加体であるポリ (3-ブテン-2-オール) を生成した。この水素付加体は、同触媒下、100–180°C の加温により水素を放出し、1.5 時間程度で再びポリ (メチルビニルケトン) を生成した。以上から、アセトン置換高分子における 2-プロパノール/アセトンの沸点を超えた温度における可逆な水素化・水素発生を実証した (Scheme 1)。親水性アセトン置換高分子についても合わせて報告する。



Scheme 1 Hydrogenation- dehydrogenation cycle of poly(methyl vinyl ketone).

1) R. Yamaguchi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 12790.

2) K. Oyaizu, *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 36, 5876.