

嵩高いトリアリールスルホニウム塩含有ポリマーの合成とアニオン交換膜への応用

(東工大物質理工¹⁾) ○今井智大¹・一二三遼祐¹・稲木信介¹・富田育義¹

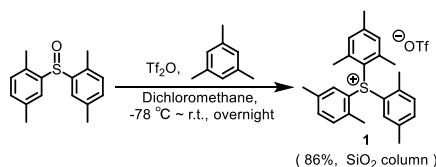
Synthesis of Polymers Containing Triarylsulfonium Salts and Their Application to Anion Exchange Membranes (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*), ○Tomohiro Imai,¹ Ryoyu Hifumi,¹ Shinsuke Inagi,¹ Ikuyoshi Tomita¹

We have been working on the synthesis of triarylsulfonium (TAS) salts by addition reaction of sulfur-containing compounds to arynes so as to obtain alkaline-resistant cationic functional groups for robust anion-exchange membrane applications, from which the alkaline-stability of the sulfonium salts proved to be strengthened by introduction of sterically demanding substituents. We describe herein the design and synthesis of triarylsulfonium (TAS) salts by the Friedel-Craft reaction to produce the salts with more sterically demanding substituents. The salts thus obtained were found to exhibit excellent alkaline-resistance properties. The synthesis of polymers containing the corresponding triarylsulfonium units will also be described.

Keywords: Polycondensation, Polymer Reaction, Triarylsulfonium Salts, Anion-exchange Membranes,

近年、水素エネルギーに関連する要素技術としてアニオン交換膜を用いる固体高分子型の水の電解装置や燃料電池が注目されているが、その実現には高分子電解質膜のロバスト性の向上が克服すべき課題である。当研究室では、高いアルカリ耐性をもつアニオン交換膜材料の構築を目的として、耐アルカリ特性に優れたカチオン性官能基の開発を中心に検討してきた。例えば、トリアリールスルホニウムを基本骨格に用い、その設計・合成を硫黄化合物のアライン類への付加反応により行った結果、カチオン中心付近の嵩高さが増加するに伴い、耐アルカリ性が向上することが示されている¹⁾。

本研究では、Friedel-Crafts 型の反応によるスルホニウム塩の合成を検討したところ、さらに嵩高い置換基をもつ塩類が設計・合成でき、優れた耐アルカリ特性を示すことが明らかとなった。例えば、ビス(2,5-ジメチルフェニル)スルホキシドとメシチレンの反応を Scheme 1 に示す条件で行ったところ、高収率 (86%) でオニウム塩(**1**)が得られた。**1** の耐アルカリ性評価を 1 M KOH/CD₃OD 中、80 °C で 7 日間検討したところ、同条件では分解はほとんど認められず、イオン交換基として一般的に用いられるベンジルトリメチルアンモニウム(BTMA)と比較して、30 倍以上の高い安定性を示すことが明らかとなった。本発表では、対応するスルホニウム塩骨格を繰返し単位に含む高分子の合成を行った結果についても併せて報告する。



Scheme 1

1) T. Imai, R. Hifumi, S. Inagi, I. Tomita, *71st SPSJ Symp. Macromol.*, **2022**, 3E07