

新規シリルプロピン類のメタセシス重合および生成ポリマーの特性

竹田 愛子* 阪口 壽一* 橋本 保*

Metathesis Polymerization of Novel Silylated Propynes and Properties of Polymers

Aiko TAKEDA*, Toshikazu SAKAGUCHI*, and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 21, 2010)

Novel silylated propyne derivatives were synthesized and polymerized with various transition metal catalysts. The polymerization of 1-dimethylphenylsilyl-propyne (**1a**) with TaCl₅/*n*-Bu₄Sn afforded a high-molecular weight polymer (**2a**). In contrast, propyne derivatives having phenoxysilyl groups (**1b-e**) were not polymerized, which may be due to the decomposition of phenoxysilyl groups during polymerization. The polymerization of **1f** with WCl₆/Ph₄Sn gave a polymer (**2f**) although the polymerization with TaCl₅/*n*-Bu₄Sn did not proceed. Polymers **2a** and **2f** showed good solubility and dissolved in carbon tetrachloride, toluene, chloroform, tetrahydrofuran, etc. The free-standing membrane of **2a** could be prepared by solution-casting. The oxygen permeability coefficient and oxygen/nitrogen separation factor of membrane of **2a** were 5.3 barrers and 4.1, respectively.

Key Words : Metathesis Polymerization, Polyacetylene, Membrane, Gas Permeability

1. 緒言

膜による気体分離は省エネルギー、低コストなどの利点があるため実用化が求められている技術である。効率の良い気体の分離を実現するためには、気体透過速度が大きく、気体透過選択性が高い高分子膜が必要である。多種多様なポリマーが気体分離膜材料として検討されているが、その中でポリ置換アセチレンは一般に高い気体透過性を示すため、気体分離膜への応用が期待されている。ポリ置換アセチレン膜が高い気体透過性を示す理由は、剛直な主鎖と置換基の立体障害のために分子鎖パッキングが妨げられ、疎な構造をとるためである。なかでもポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン] (PTMSP) は、酸素透過係数 10000 barrers と著しく高い気体透過性を

示す^[1]。

また、窒素などと異なり、二酸化炭素は四極子モーメントをもつため極性基と相互作用する性質があり、極性基含有のポリマー膜への二酸化炭素の溶解度が他のガスに比べて高いことが知られている。しかし、極性基含有の二置換アセチレンの重合では、極性基が触媒毒となるためポリマーを直接得ることができず、極性基含有ポリ置換アセチレンを合成するには、まず保護基を導入したモノマーを重合し、得られた前駆体ポリマーの高分子反応が必要である。例えば、ポリ[1-(*p*-ヒドロキシフェニル)-2-(フェニル)アセチレン]膜は、ポリ[1-(*p*-*t*-ブチルジメチルシロキシフェニル)-2-(フェニル)アセチレン]膜の高分子反応により得られる^[2]。

本研究では、高気体透過性を示すポリマー膜の開発を目的として、新規 PTMSP 類似ポリマーの合成を検討した。また、合成したポリマーの高分子反応による極性基への変換も検討した。本研究で合成したモノマーを Table 1 に示す。

* 工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

Table 1 Structures of Monomers

	structure
1a	
1b	
1c	
1d	
1e	
1f	

2. 実験

2.1 測定

生成ポリマーの分子量および分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作成した検量線から生成ポリマーの数平均分子量 M_n と多分散度 M_w/M_n (M_w : 重量平均分子量) をポリスチレン換算で求めた。GPC の本体には、SHIMADZU LC-10AD、示差屈折計には SHIMADZU RID-6A を使用した。カラムには Shodex KF-802.5 1本と Shodex A-80M 2本を使用し、カラム測定温度 40.0 °C で溶媒に THF を用い流速 1.0 mL/min で測定した。核磁気共鳴スペクトル (NMR) は、JEOL, LA-500, FT-NMR 分光計で溶媒に重水素化クロホルムを用いて室温で測定した。赤外吸収スペクトル (IR) は Nicolet MAGNA 560 spectrometer を用いて測定した。膜厚はマイクロメーターを用いて測定した。

気体透過性は気体透過測定装置 (理化精機工業株式会社, K-315-N) を用いて常温 (25 °C) で窒素、酸素、二酸化炭素について測定した。気体透過係数 (P) は定常状態での傾きより求めた。気体拡散係数 (D) は「タイムラグ」法により式(1)を用いて求めた。

$$D = l^2/6\theta \quad (1)$$

ここで、 l は膜厚、 θ はタイムラグとする。溶解度係数 (S) は以下の式(2)を用いてもとめた。

$$S = P/D \quad (2)$$

2.2 試薬

重合溶媒であるトルエン (和光, 1級) は、塩化カルシウム中で一晚乾燥後、水素化カルシウム上で 2 回蒸留した。テトラ *n*-ブチルスズ (和光, 1級) は、水素化カルシウム上で 1 回減圧蒸留し (115 °C, 5 mmHg), 褐色アンプルに小分けした。五塩化タンタル (Aldrich, 特級) は、グローブボックスを用い窒素下で褐色アンプルに小分けした。その他の試薬はそのまま使用した。1-プロピニルマグネシウムブロミド THF 溶液、クロロジメチルフェニルシラン、その他の有機溶媒は特に記述がない限りそのまま用いた。クロロジメチルフェノキシシラン^[3], クロロジメチル-(2,6-ジメチル)フェノキシシラン^[3], クロロジメチル-(2,6-ジ-*t*-ブチル)フェノキシシラン^[3], クロロジエチルフェノキシシラン^[3], ヨードメチルジメチルフェニルシラン^[4] は文献を参考に合成した。

2.3 モノマー合成

2.3.1 1-ジメチルフェニルシリル-1-プロピン (1a)

1-プロピニルマグネシウムブロミドの THF 溶液 (0.5 M, 100ml) を、滴下ロートを取り付け窒素置換した三口フラスコに入れた。0 °C に冷却し、クロロジメチルフェニルシラン (8.5 g) のジエチルエーテル (75ml) 溶液を滴下した。滴下終了後室温に戻し、10 時間攪拌した。水を加えて反応を停止し、塩酸 (0.1 M) で 2 回次いで水で 1 回洗浄した。硫酸ナトリウムで脱水した後、溶媒を減圧留去した。粗生成物はカラムクロマトグラフィー (固定相: シリカゲル, 移動相: ヘキサン) により精製し、1-ジメチルフェニルシリル-1-プロピンを得た (13 g, 収率 50%)。

2.3.2 1-ジメチルフェノキシシリル-1-プロピン (1b)

1a の合成と同じ方法で合成した。ただし、クロロジメチルフェニルシランの代わりにクロロジメチルフェノキシシランを用いた。また、粗生成物は減圧蒸留により精製し、目的物 1-ジメチルフェノキシシリル-1-プロピンを得た (収率 75%)。

2.3.3 1-ジメチル-(2,6-ジメチル)フェノキシシリル-1-プロピン (1c)

1a の合成と同じ方法で合成した。ただし、クロロジメチルフェニルシランの代わりにクロロジメチル-(2,6-ジメチル)フェノキシシランを用いた。また、粗生成物は減圧蒸留により精製し、目的物 1-ジメチル-(2,6-ジメチル)フェノキシシリル-1-プロピンを得た

(収率 56%).

2.3.4 1-ジメチル-(2,6-ジ-*t*-ブチル)フェノキシシリル-1-プロピン (1d)

1a の合成と同じ方法で合成した。ただし、クロロジメチルフェニルシランの代わりにクロロジメチル-(2,6-ジ-*t*-ブチル)フェノキシシランを用いた。また、粗生成物は再結晶により精製し、目的物 1-ジメチル-(2,6-ジ-*t*-ブチル)フェノキシシリル-1-プロピンを得た(収率 77%)。

2.3.5 1-ジエチルフェノキシシリル-1-プロピン (1e)

1a の合成と同じ方法で合成した。ただし、クロロジメチルフェニルシランの代わりにクロロジエチルフェノキシシランを用いた。また、粗生成物は減圧蒸留により精製し、目的物 1-ジエチルフェノキシシリル-1-プロピンを得た(収率 72%)。

2.3.6 1-ジメチルフェニルシリル-2-ブチン (1f)

1-プロピニルマグネシウムブロミドの THF 溶液 (0.5 M, 800ml) を、還流管を取り付け窒素置換した三口フラスコに入れた。次いで、臭化銅(I) (8.0 g) を加え 1 h 攪拌した後、ヨードメチルジメチルフェニルシラン (33.5 g) を加えた。60 °C で 4 日間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液を加え、ジエチルエーテルで 2 回抽出した。エーテル層を塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水した後、溶媒を減圧留去した。粗生成物はカラムクロマトグラフィー(固定相:シリカゲル, 移動相:ヘキサン)により精製し、1-ジメチルフェニルシリル-2-ブチンを得た(2.5 g, 収率 11%)。

2.4 重合

重合は、三方コックを取り付けたシュレンク管を用いて窒素雰囲気下で行った。遷移金属触媒を用いトルエン中 80 °C で 24 時間重合させた。手順は次のとおりである。シュレンク管にモノマーと重合溶媒を入れ、モノマー溶液を調製した。別のシュレ

ンク管に、遷移金属触媒、助触媒と重合溶媒を入れた。モノマー溶液と触媒溶液は 80 °C で 10 分間加熱した。それからモノマー溶液を触媒溶液に加え、80 °C で 72 時間重合した。少量のメタノールを加えて重合を停止した。得られたポリマーは大過剰のメタノールまたはアセトンに沈殿させ、ガラスフィルターでろ過、あるいはデカンテーションにより回収した。収率は重量法により求めた。

2.5 製膜

ポリマー膜はトルエン溶液によるキャスト法で調製した。まず、ポリマーのトルエン溶液(0.1 wt%)を調製し、ガラスフィルターでろ過してシャーレに流し込んだ。3-5 日室温で静置しトルエンを蒸発させた。得られた膜はメタノールに 24 時間浸した後、室温で 24 時間乾燥させた。

2.6 ポリマー膜の自由体積分率(FFV)

自由体積分率(FFV)は、ポリマー膜の密度の測定値から計算して求めた。ポリマー膜密度(ρ)は、密度既知の硝酸ナトリウム水溶液中での膜の重量と空気中での膜重量から、以下の式(3)を用いて求めた。

$$\rho = \rho_0 \times M_A / (M_A - M_L) \quad (3)$$

ρ_0 は硝酸ナトリウム水溶液の密度、 M_A は空気中での膜重量、 M_L は硝酸ナトリウム水溶液中での膜重量とする。

FFV は以下の式(4)を用いて計算した。

$$\text{FFV} = (v_{\text{sp}} - v_0) / v_{\text{sp}} \approx (v_{\text{sp}} - 1.3v_w) / v_{\text{sp}} \quad (4)$$

v_{sp} は膜の比容、 v_0 はポリマーの非占有体積、 v_w は van der Waals 体積である^[5]。

3. 結果と考察

3.1 重合

モノマー 1a-f の重合結果を Table 2 に示す。モノマー 1a を TaCl₅/*n*-Bu₄Sn を触媒系で重合した場合、重量平均分子量 4.66×10⁵ のポリマー 2a が 44% の収率で得

Table 2 Polymerization of Monomers^{a)}

Run	Monomer	Catalysts	[M] ₀	Yield ^{b)} [%]	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
1	1a	TaCl ₅ / <i>n</i> -Bu ₄ Sn	1.0	44	4.66	4.88
2	1b-e	TaCl ₅ / <i>n</i> -Bu ₄ Sn	1.0	0	—	—
3	1b-e	TaCl ₅ /Ph ₃ Bi	1.0	0	—	—
4	1f	TaCl ₅ / <i>n</i> -Bu ₄ Sn	1.0	0	—	—
5	1f	WCl ₆ /Ph ₄ Sn	1.0	24 ^{c)}	0.378	1.77
6	1f	WCl ₆ /Ph ₄ Sn	5.0	16 ^{c)}	0.504	1.67

^{a)} In toluene at 80 °C for 72 h; [catalyst] = 100 mM, [cocatalyst] = 200 mM. ^{b)} Methanol-insoluble product. ^{c)} Acetone-insoluble product.

られた。ポリマー**2a**は自立膜調製可能な高分子量体であった。1**b-e**の重合ではメタノール不溶部としてポリマーを得ることはできなかった。Fig. 1-4に、モノマー1**b-e**の ^{13}C NMR スペクトル(Fig. 1-4(a))および重合後の ^{13}C NMR スペクトル(Fig. 1-4(b), (c))を示す。モノマー1**b**の $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ を触媒系に用いた重合では、重合後のNMR スペクトル(Fig. 1(b))にモノマーのアセチレン炭素に相当するピークが見られた。このことから、この重合では多くのモノマーが消費されずに残っていることが分かる。重合系中でモノマーが分解し、その結果生成した極性の高い化合物、あるいはモノマー自体により触媒が失活したことが原因として考えられる。 $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$ を触媒系に用いた場合、重合後のNMR スペクトル(Fig. 1(c))にはアセチレンピークが観察されず、モノマーはほぼ消費されていると考えられる。しかしながら、生成物の分子量が低いためメタノール不溶部としてポリマーを回収することはできなかった。モノマー1**c**は1**b**に比べ酸素原子の周りの立体障害が大きく分解しにくいと考えられる。しかしながら1**c**の重合においても同様に、助触媒に $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ を用いた重合ではモノマーが多く残っており(Fig. 2(b)), Ph_3Bi を用いた場合ではモノマーはほぼ消費されている(Fig. 2(c))がポリマーは回収できなかった。モノマー1**d**および1**e**の重合では、触媒系に $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ を用いた場合も(Fig. 3(b)及びFig. 4(b)), $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$ を用いた場合も(Fig. 3(c)及びFig. 4(c)), 重合後のNMR スペクトルにモノマーのアセチレンピークが観察されたことから、モノマーがほとんど消費されていないことが分かる。これらのモノマーは比較的アセチレン部位に近い位置に大きな置換基を持っており、そのかさ高い置換基による立体障害が原因となり、 Ph_3Bi を助触媒に用いた重合においてもモノマーが消費されなかったと考えられる。モノマー1**f**の重合では、 $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ を触媒系に用いた場合ではポリマーは回収できなかった。しかし、 $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$ を触媒系に用いた重合でポリマー**2f**を得ることができた。一般に、 TaCl_5 はかさ高い置換基を持った二置換アセチレンモノマーの重合に適した触媒であり、 WCl_6 は立体障害の大きい一置換アセチレンあるいは立体障害の小さい二置換アセチレンの重合触媒として用いられる^[6]。例えば n -ジアルキルアセチレンは WCl_6 /助触媒系の重合では選択的にポリマーを生成するが、 TaCl_5 を触媒とした重合では副生成物として環状三量体を与える^[7]。モノマー1**f**は、アセチレン部位とシリル基の間にメチレンスペーサーが存在するため比較的立体障害が小さく、 TaCl_5 よりも WCl_6 のほうが重合触媒に適していたと考えられる。モノマー1**f**の重合においてモ

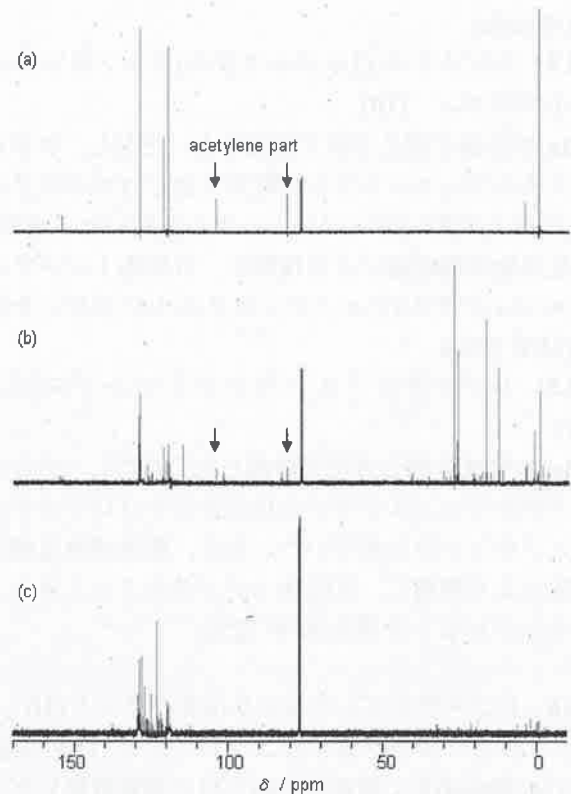


Fig. 1 ^{13}C NMR spectra of (a) monomer **1b**, (b) products generated by polymerization of **1b** with $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$, and (c) with $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$.

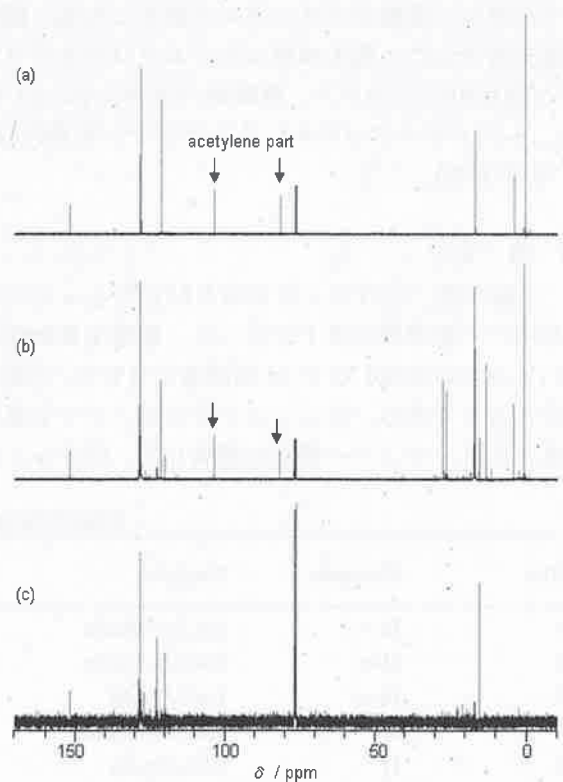


Fig. 2 ^{13}C NMR spectra of (a) monomer **1c**, (b) products generated by polymerization of **1c** with $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$, and (c) with $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$.

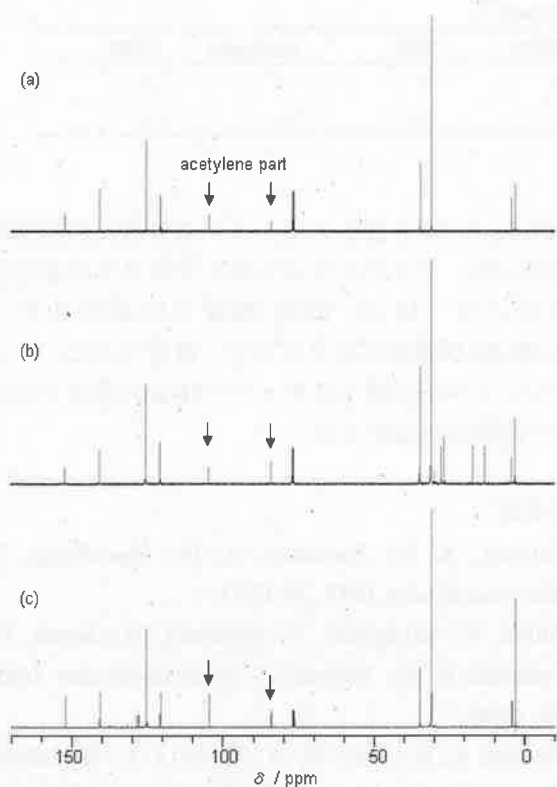


Fig. 3 ^{13}C NMR spectra of (a) monomer **1d**, (b) products generated by polymerization of **1d** with $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$, and (c) with $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$.

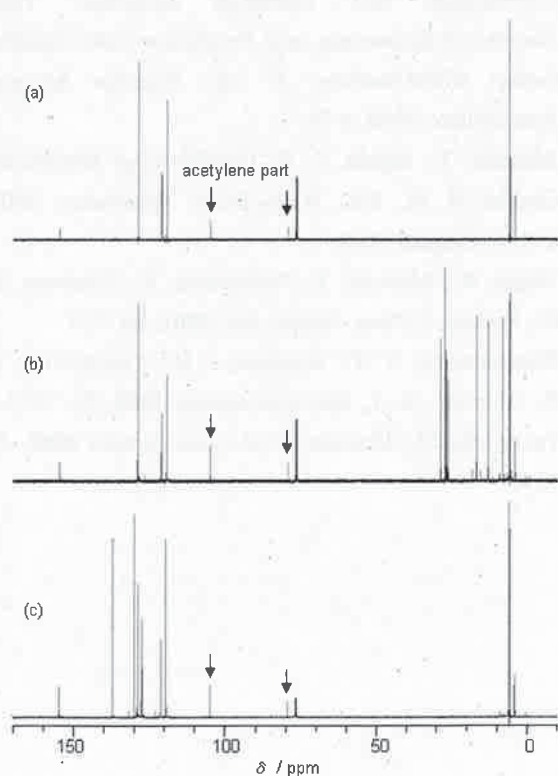


Fig. 4 ^{13}C NMR spectra of (a) monomer **1e**, (b) products generated by polymerization of **1e** with $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$, and (c) with $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$.

ノマー初期濃度 1.0 M の場合、得られたポリマーの重量平均分子量は 0.378×10^5 であった。モノマー初期濃度を 5.0 M にすると、得られたポリマーの重量平均分子量は 0.504×10^5 に増加した。しかしながら得られたポリマー **2f** の分子量は製膜するには十分でなく、自立膜を作ることはできなかった。

3.2 ポリマー **2a**, **2f** の特性

ポリマー **2a** および **2f** の溶解性を Table 3 に示す。ポリマー **2a** は CCl_4 , トルエン, CHCl_3 , THF など一般的な有機溶媒によく溶けた。ポリマー **2f** は CCl_4 , トルエン, Et_2O , CHCl_3 , THF により溶解性を示し、ヘキサンに部分可溶であった。ポリマー **2a** はトルエン溶液を用いたキャスト法により自立膜を調製することができた。ポリマー **2f** においてもキャスト法による膜調製を試みたが、分子量が低すぎるため自立膜は得られなかった。

ポリマー膜 **2a** の酸素、窒素、二酸化炭素についての気体透過係数 (それぞれ $P(\text{O}_2)$, $P(\text{N}_2)$, $P(\text{CO}_2)$) を測定した。その結果、 $P(\text{O}_2) = 5.3$ barrer, $P(\text{N}_2) = 1.3$ barrer, $P(\text{CO}_2) = 35$ barrer であった。‘タイムラグ’法を用いて求めた、二酸化炭素の拡散係数 ($D(\text{CO}_2)$) と溶解度係数 ($S(\text{CO}_2)$) は、 $D(\text{CO}_2) = 8.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $S(\text{CO}_2) = 40 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$ であった。自由体積分率 (FFV) はポリマー中の空隙の割合を表す値である。膜密度から算出したポリマー膜 **2a** の FFV は 0.123 であった。ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン] (PTMSP) の FFV は 0.34 と報告されており^[8], **2a** に比べて著しく高い。ジメチルフェノキシシリル基よりも、トリメチルシリル基のようにより球状に近い置換基のほうが、分子間隙を形成しやすいと考えられる。また、フェニル基のスタッキングも、ポリマー **2a** の低い FFV の原因であると考えられる。Savoca らの報告では、ポリマー **2a** は $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$ を用いて合成されており、その気体透過係数は $P(\text{O}_2) = 4.4$ barrer, $P(\text{N}_2) = 1.2$ barrer, $P(\text{CO}_2) = 37.6$ barrer である^[1]。これらの値は本研究で合成したポリマー ($\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 触媒系) の値とほぼ同じであった。これより、助触媒の違いは、得られるポリマー膜の気体透過性にほとんど影響を与えないことがわかった。

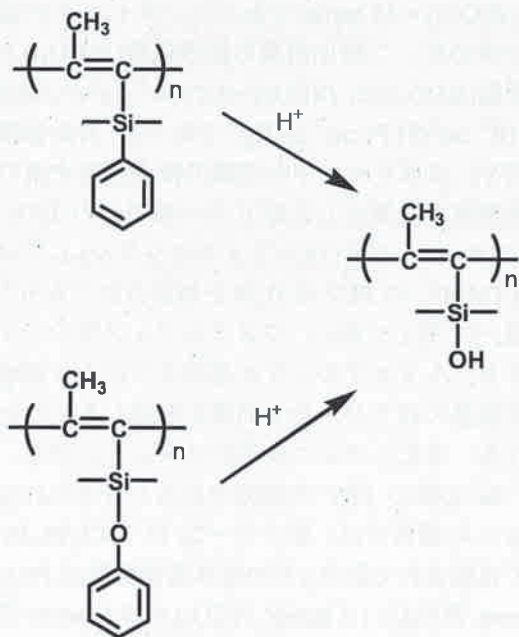
ポリマー膜 **2a** のシリル基分解反応を試みた。トリフルオロ酢酸、またはトリフルオロ酢酸/ヘキサン混合溶液、トリフルオロ酢酸/水混合溶液に、室温あるいは 60°C でポリマー膜 **2a** を 24 h 浸した後、メタノールに 6 h 浸して不純物を除去し、乾燥させて IR スペクトルを測定した。反応前後の IR スペクトルにあまり変化はなく、反応は進行しなかった。トリフルオロメタンスルホン酸あるいはトリフルオロメタン

Table 3 solubility of polymers^{a)}

polymer	hexane	CCl ₄	toluene	Et ₂ O	CHCl ₃	THF	methanol	DMF
2a	—	+	+	—	+	+	—	—
2f	±	+	+	+	+	+	—	—

^{a)} Symbols: +; soluble, ±; partly soluble, —; insoluble.

スルホン酸/水混合溶液を用いて同様の反応を試みた。トリフルオロメタンスルホン酸を用いた場合はポリマーが分解したと思われ、トリフルオロメタンスルホン酸/水混合溶液の場合は反応が進行しなかった。ポリ[1-(*p*-トリメチルシリルフェニル)-2-フェニルアセチレン]膜は、トリフルオロ酢酸/ヘキサン混合溶液に浸すことでシリル基が脱離しポリ[ジフェニルアセチレン]膜が得られることが報告されている^[9]。ポリ[1-(*p*-トリメチルシリルフェニル)-2-フェニルアセチレン]に比べ、ポリマー**2a**ではシリル基が主鎖に直結しており立体的に混み合っているため、あるいはシリル基がポリマー主鎖やフェニル置換基と共鳴し安定化しているために、シリル基分解反応が進行しなかったと考えられる。



Scheme 1 Reaction of Si-containing polymer membranes

4. 結論

1-(トリメチルシリル)-1-プロピン類似モノマー**1a-f**を合成し、遷移金属触媒を用いて重合した。ジメチルフェニルシリル基を持つモノマー**1a**は、TaCl₅/*n*-Bu₄Snを触媒系に用いた重合で、自立膜調製可能な高分子量ポリマー**2a**を与えた。ポリマー**2a**は酸に対して安定であり、トリフルオロ酢酸にポリ

マー膜**2a**を24 h浸してもシリル基分解反応は進行しなかった。ジメチルフェニルシリルメチル基を持ったモノマー**1f**はTaCl₅触媒では重合せず、WCl₆/Ph₄Sn触媒系によりポリマー**2f**を与えた。フェノキシシリル基を持ったモノマー**1b-e**の重合ではポリマーは得られなかった。

参考文献

- [1] Savoca, A. C.; Surnamer, A. D.; Chao-Fong, T. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6211.
- [2] Shida, Y.; Sakaguchi, T.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Freeman, B. D.; Masuda, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4096.
- [3] Penkett, C. S.; Paul, W. B.; Barry, J. T.; Benedicte, R.; Aurelie, O.; Peter, B. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2771.
- [4] Shimizu, M.; Iwakubo, M.; Nishihara, Y.; Oda, K.; Hiyama, T. *ARKIVOC* **2007**, 29.
- [5] Van Krevelen, K. W. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 3rd ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 1990; p 71.
- [6] Masuda, T.; Sanda, F. *In Handbook of Metathesis*; Grabbs, R. H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; Vol. 3, Chapter 3.11.
- [7] Nagai, K.; Masuda, T.; Nakagawa, T.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 721.
- [8] Shantarovich, V. P.; Kevdina, I. B.; Yampolskii, Y. P.; Alentiev, A. Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7453.
- [9] Teraguchi, M.; Masuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1149.