

フッ素化ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体の合成 および酸素透過性

佐藤 稔* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis and Oxygen Permeability of Fluorinated Poly(diphenylacetylene) Derivatives

Minoru SATO*, Toshikazu SAKAGUCHI* and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 22, 2013)

High-molecular-weight poly(diphenylacetylene)s were synthesized by metathesis polymerization, and their membranes were prepared by solution casting. F-containing membranes were synthesized by fluorination of poly(diphenylacetylene) membranes using fluorine gas. Gas transport properties of these membranes were measured. Fluorination of Si-containing polymer by fluorine gas did not proceed, while the other polymers were fluorinated in the same conditions. Fluorination increased gas permeability of membranes, and the oxygen permeability coefficients of fluorinated polymer membranes were approximately twice as large as those before fluorination.

Key Words : Fluorination, Fluorine Gas, Membrane, Gas Permeability, Poly(diphenylacetylene)

1. 緒 言

高分子膜は気体を透過させる性質を有し、気体の種類により透過係数が異なるため気体の分離に応用できる。様々な気体分離膜の中で酸素富化膜は、空気から酸素濃度が30~40%の空気を取り出すことを目的とする場合が多いため、酸素/窒素の分離比はそれほど高い必要はないが、効率良く酸素富化空気を得るために高い気体透過性が求められる。高気体透過性を有するポリマー膜の特徴として、広い分子鎖間隙を持つことが挙げられる。例えばポリ置換アセチレンは主鎖が剛直であり、側鎖に嵩高い置換基を持つ場合、置換基の立体反発により高い自由体積を有し高気体透過性を示す。^[1]またフッ素原子を多く含む化合物は相互の分子間力が弱く、揮発し易い、昇華し易い等の性質を示すため、フッ素原子を多く含む置換ポリアセチレンは分子鎖の凝集が妨げられ、疎な構造となり高気体透過性を示すと考えられる。^{[2],[3]}

そこで本研究では、より高い酸素透過性を示すポリマー膜の開発を目的としてポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体へのフッ素ガスによるポリマー膜の直接フッ素化を検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)の合成はナスフラスコにトリフェニルホスフィン(3.1 g, 0.012 mol), 塩化パラジウム(II)(1.1 g, 0.0060 mol), ジメチルホルムアミド(250 mL)を入れ攪拌しながら、オイルバスで60℃に加熱し、4時間攪拌後、氷水で冷やして結晶化させ、ろ過して結晶を回収した。結晶をメタノールで洗浄し、その後ジエチルエーテルで洗浄して、真空乾燥させた。

モノマー(**1a**)は日油株式会社から提供されたものを使用した。

その他のモノマー原料試薬、有機溶媒は市販品をそのまま使用した。

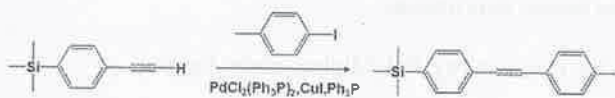
* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

2.2 モノマー合成

2.2.1 1-(*p*-メチルフェニル)-2-(*p*-トリメチルシリルフェニル)アセチレン(**1b**)の合成

三口フラスコに還流管を付け窒素置換し、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(2.0 g, 2.8 mmol), ヨウ化銅(I)(1.6 g, 8.4 mmol), トリフェニルホスフィン(1.4 g, 5.3 mmol)を入れ窒素置換した。そこに少量のトリエチルアミンに溶かした *p*-ヨードトルエン(25 g, 0.11 mol), *p*-トリメチルシリルアセチレン(20 g, 0.11 mol)の混合溶液を入れ、次いでトリエチルアミン(約 200 mL)を加え、室温で一晩攪拌した。トリエチルアミンを減圧留去した後、ジエチルエーテル(約 400 mL)を加え分液ロートに移して希塩酸で3回洗浄した。硫酸ナトリウムで脱水後ろ過し、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物を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)により精製した(収率 92%)。生成物の ^1H および ^{13}C -NMR スペクトルを図1と図2に示す。



Scheme 1 Synthesis of monomer(**1b**)

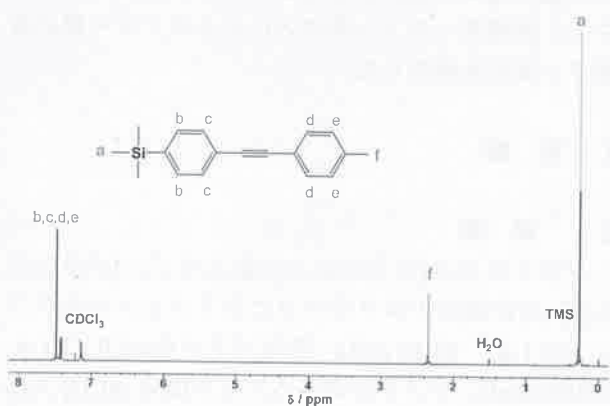


Figure 1. ^1H -NMR spectrum of **1b** in CDCl_3

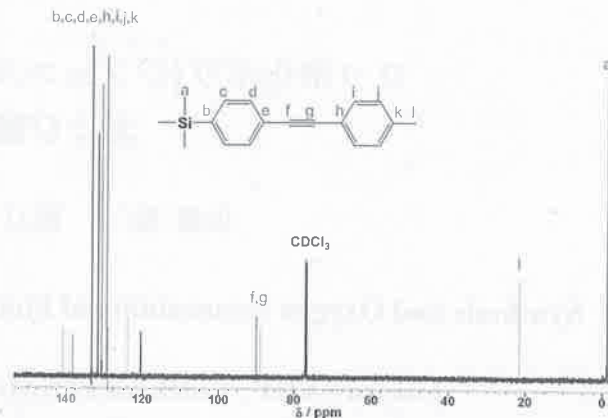


Figure 2. ^{13}C -NMR spectrum of **1b** in CDCl_3

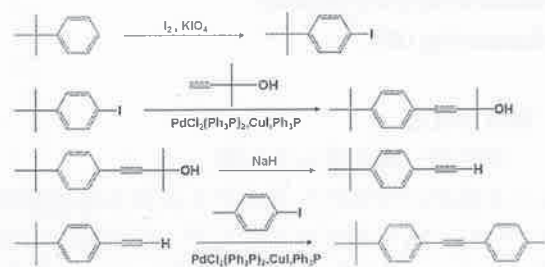
2.2.2 1-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-2-(*p*-メチルフェニル)アセチレン(**1c**)の合成

三口フラスコに還流管を付け窒素置換し、*t*-ブチルベンゼン(25 mL, 0.16 mol)を酢酸(250 mL)に溶解させたものを入れ、硫酸(50 mL)を少しずつ加えた後、水(25 mL)を加え攪拌した。そこへヨウ素(20 g, 0.080 mol), 過ヨウ素酸カリウム(9.2 g, 0.040 mol)を加え、5時間オイルバス 80 °Cで攪拌した。反応後、溶液を分液ロートに移してジエチルエーテルを加えチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄して硫酸ナトリウムで脱水した。得られた溶液を減圧蒸留(125 °C, 5 mmHg)した(収率, 71%)。

次に合成した *p*-ヨード-*t*-ブチルベンゼンから4-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールを合成した。三口フラスコに還流管を付け、ジクロロ(ビストリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.56 g, 0.77 mmol), ヨウ化銅(I)(0.49 g, 2.3 mmol), トリフェニルホスフィン(0.45 g, 1.5 mmol)を入れ、窒素置換した。そこへ *p*-ヨード-*t*-ブチルベンゼン(20 g, 0.076 mol), 2-メチル-3-ブチン-2-オール(7.7 g, 0.090 mol)をそれぞれトリエチルアミン(150 mL)に溶解させたものを入れ、5時間オイルバス 80 °Cで攪拌した。トリエチルアミンを減圧留去した後、溶液を分液ロートに移してジエチルエーテルを加え希塩酸で洗浄して硫酸ナトリウムで脱水した。得られた粗生成物を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)により精製した(収率, 86%)。

続いて水素化ナトリウムを用いて脱離を行い *p*-*t*-ブチルフェニルアセチレンを合成した。三口フラスコに還流管を付け、4-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オール(14 g, 0.070 mol)を入れ、窒素置換した。そこへトルエン(300 mL)を入れた後、水素化ナトリウム(1.6 g, 0.070 mol)を少しずつ加え、3時間オイルバス 100 °Cで攪拌した。溶液を分液ロートに移してジエチルエーテルを入れ、希塩酸で洗浄して硫酸ナトリウムで脱水した。得られた粗生成物

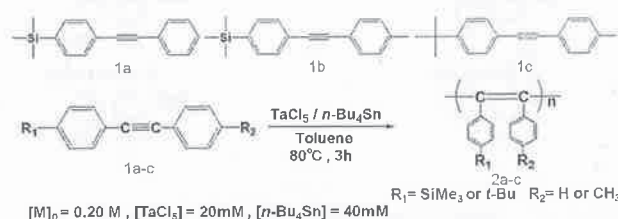
をカラムクロマトグラフィー(固定相: シリカゲル, 移動相: ヘキサン)により精製した(収率, 73%). 生成物に 1b と同様に *p*-ヨードトルエンとのカップリング反応を行い 1-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-2-(*p*-メチルフェニル)アセチレン(1c)を合成した. 得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(固定相: シリカゲル, 移動相: ヘキサン)により精製した(収率, 59%). 全収率 26%. 生成物の ^1H および ^{13}C -NMR スペクトルを図 3 と図 4 に示す.



Scheme 2 Synthesis of monomers

2.3 重合

モノマー1a-cの重合は乾燥窒素雰囲気下で三方コックを付けた2本のシュレンク管を用いて行った. モノマー濃度は0.20 Mで1本にはモノマー(1.0 g)とトルエン(4.0 mL). また一方には TaCl_5 (0.020 M)と $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ (0.040 M)とトルエン(3.0 mL)を入れ80 °Cに加熱した. 80°Cになったら, モノマー溶液へ加えよく攪拌した. 3時間で重合を停止してメタノールで再沈殿した. メタノール不溶部をガラスフィルターによりろ過してデシケーター内で真空乾燥した.



Scheme 3 Metathesis polymerization

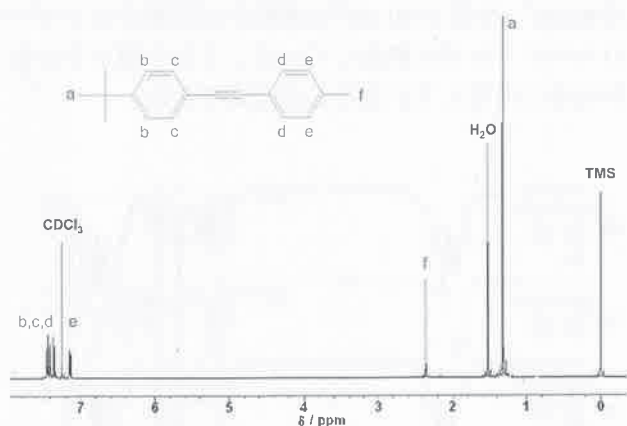


Figure 3. ^1H -NMR spectrum of 1c in CDCl_3

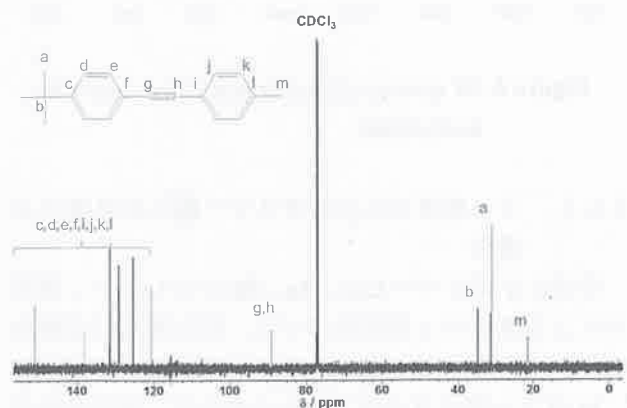


Figure 4. ^{13}C -NMR spectrum of 1c in CDCl_3

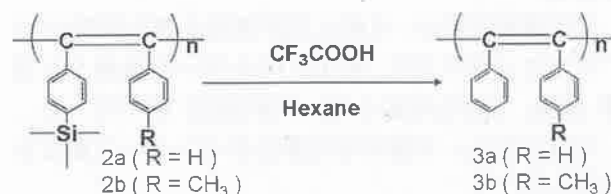
2.4 自立膜の調製

合成したポリマーをトルエンに溶解し, ガラスフィルターでろ過してガラスシャーレに移した. 2, 3日常温で放置し溶媒を蒸発させ, シャーレからはがしてメタノールに1日浸し, 乾燥させた.

2.5 高分子反応

2.5.1 ポリマー膜の脱シリル化

製膜したシリル基を有するポリマー2a, 2bをメタノールに1日浸し, 乾燥させた. ビーカーにトリフルオロ酢酸(20 mL), ヘキサン(20 mL)を入れ, 均一になるまで攪拌した. 溶媒が均一になったら乾燥させたポリマー膜を24時間浸した. 反応後メタノールに1日浸し, 乾燥させた.

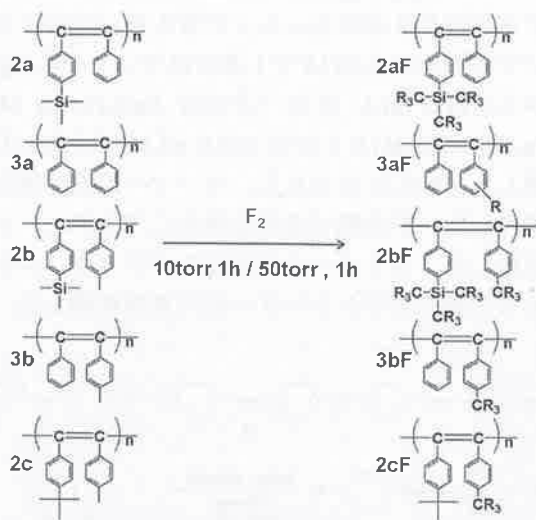


Scheme 4 Desilylation of membrane

2.5.2 フッ素ガスによるポリマー膜への直接フッ素化

ポリマー膜2a, 2bをフッ素ガス10 torrと50 torr, 1時間の条件でフッ素化させた. ポリマー膜2c, 3a, 3bは50 torr, 1時間の条件でフッ素化させた. その後フッ素化したポリマー膜はメタノールに1日浸し,

その後真空乾燥した。



Scheme 5 Fluorination by F_2 -Gas

2.6 測定

生成ポリマーの分子量分布は、本体に島津 LC-10AD, 3本のポリスチレンゲルカラム(Shodex A-80M, 2本, KF-802.5, 1本), 屈折率検出器に島津 RID-6A を取り付けけた装置を用い, 溶媒にテトラヒドロフランを用いて, ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により, 溶液濃度を 0.050 wt/vol% として測定を行った. 数平均分子量(M_n)や多分散度(M_w/M_n)は, 標準ポリスチレンの検量線によって, それらのクロマトグラムから求めた.

核磁気共鳴スペクトルは, JEOL, LA-500, FT-NMR 分光計で溶媒に重水素化クロ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. 測定用サンプルは, KBr プレートにポリマーの薄膜を作製したものを使用した.

気体透過測定は, 本体に気体透過率測定装置(ツクバリカセイ株式会社, K-315-N)を用いて乾燥した窒素, 酸素, 二酸化炭素について常温(25 °C)で行った.

元素分析は, 京都大学元素分析センターに測定を依頼した.

3. 結果と考察

3.1 重合

モノマー(1a-c)は $TaCl_5/n-Bu_4Sn$ 触媒によりトルエン中で重合すると, それぞれ収率 80, 69, 75% と高く, 数平均分子量(M_n)も 2810000, 1810000, 221000 の高分子量ポリマーが得られた(表 1).

Table 1. Polymerization of 1a-c by $TaCl_5/n-Bu_4Sn$ ^{a)}

	Yield (%) ^{b)}	M_n ^{c)}	M_w / M_n ^{c)}
1a	80	2,810,000	2.25
1b	69	1,810,000	2.85
1c	75	221,000	3.69

a) In toluene at 80 °C for 3h; $[M]_0 = 0.20$ M, $[TaCl_5]_0 = 20$ mM, $[n-Bu_4Sn]_0 = 40$ mM.

b) Methanol-insoluble product.

c) Measured by GPC.

3.2 高分子反応

3.2.1 ポリマー膜の脱シリル化

フェニル基のパラ位にトリメチルシリル基を有するポリマー 2a, 2b を脱シリル化した. 反応前のポリマー膜(2a, 2b), 反応後のポリマー膜(3a, 3b)の IR スペクトルを図 5 に示した. 反応前のポリマーのスペクトルに見られる, シリル基に由来する Si-C-H 1200 cm^{-1} , Ph-Si 1150 cm^{-1} の吸収が反応後のポリマーのスペクトルでは消失していることから脱シリル化が完全に進行していることが確認できた.

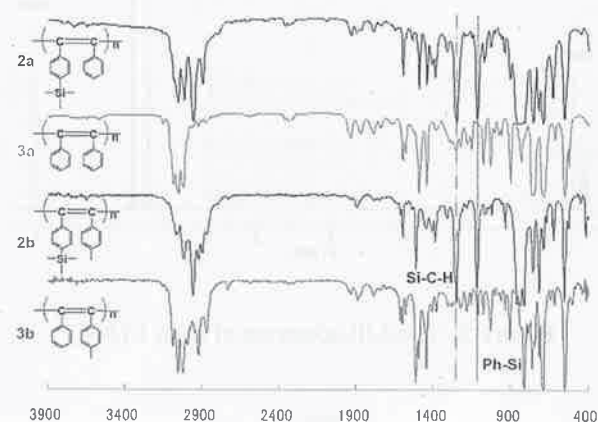


Figure 5. IR spectra of membranes before and after desilylation

3.2.2 フッ素ガスによるポリマー膜への直接フッ素化

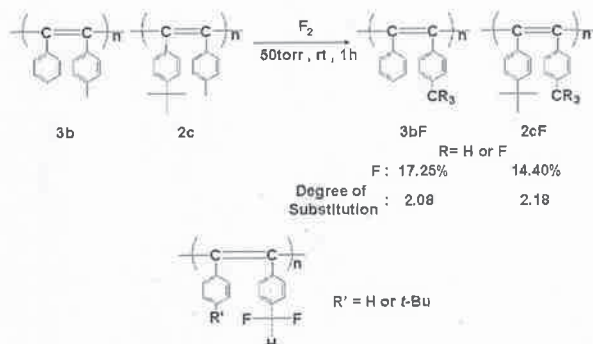
合成したポリマー 2a-c, 3a, 3b に対してフッ素ガスによる直接フッ素化を行った. 反応前, 反応後の IR スペクトル測定の結果を図 6 および図 7 に示す.

2a はフッ素ガスの圧力にかかわらず, 反応前後で吸収に変化は見られなかった. 2b は 10 torr ではあまり変化が見られないが, 50 torr ではシリル基由来の吸収が減少し, わずかではあるが C-F 結合の吸収が現れた. 脱シリル化とフッ素化が同時進行した, あ

るいはフッ素原子とシリル基の置換反応が考えられる (図 6).

3a では 1200 cm^{-1} 付近に C-F と考えられる吸収が現れたことからフッ素化の進行が確認できた. **3b**, **2c** も同様に 1200 cm^{-1} 付近に C-F と考えられる吸収が顕著に現れていることからフッ素化の進行が確認できた(図 7). **3b**, **2c** が最も強く C-F 結合の吸収を示したのは, フッ素化反応がラジカル的に進行するため, ラジカルが安定なベンジル位に水素を持つ構造であることが理由として考えられる.

また, フッ素化膜 **3bF**, **2cF** の元素分析では, ポリマー中のフッ素原子の含有率がそれぞれ 17.25%, 14.40%であった. この測定結果から置換度はそれぞれ 2.08, 2.18 であり, 繰り返し単位あたりに 2 個のフッ素原子を含む式 6 のような構造をとっていると考えられる.



Scheme 6 Fluorination by F_2 -Gas of **3b** and **2c**

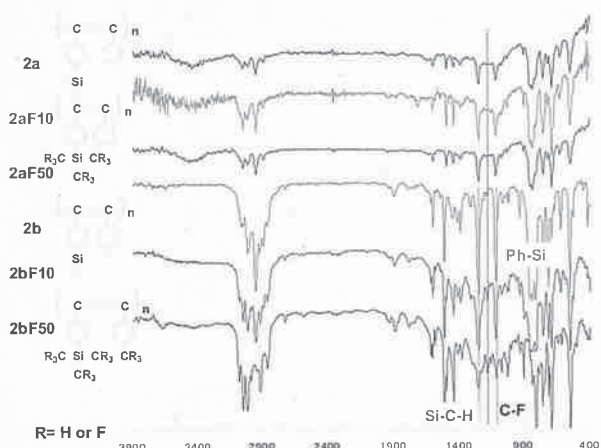


Figure 6. IR spectra of membranes before and after fluorination of **2a** and **2b** by F_2 -gas

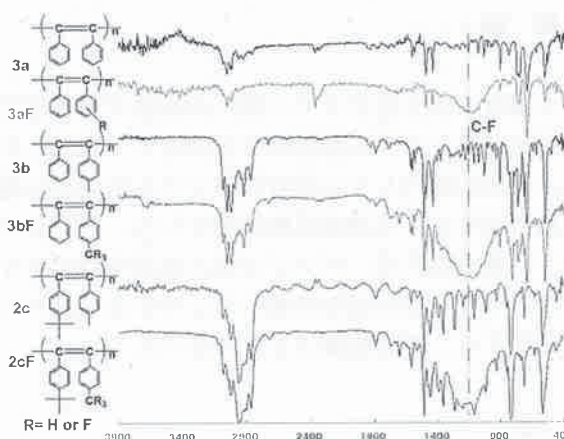


Figure 7. IR spectra of membranes before and after fluorination of **3a**, **3b** and **2c** by F_2 -gas

3.3 気体透過測定

透過測定の結果を表 2 に示した. 10 torr の条件のものは **2a**, **2b** 共に IR 測定に変化が見られなかったため, 透過測定は行わなかった.

50 torr の条件でフッ素化した場合, フッ素化前後で **2a** は IR 測定に変化がなかったことと同様に透過係数にも変化はなかった. **2b** は反応前後で透過係数が減少した. これはフッ素化でなく脱シリル化が起こり, 嵩高いトリメチルシリル基の脱離によって間隙が狭まったためであると考えられる.

3a, **3b**, **2c** はフッ素化後に透過係数が上昇した. これらはポリマー内にフッ素が導入されたため, 分子鎖の凝集が妨げられ, 間隙が広がったためだと考えられる. **3a** に比べ **3b**, **2c** のほうがより透過係数が上昇したことは, **3b**, **2c** がベンジル位に水素を持つためラジカル反応が起こりやすく, フッ素化がより進行したためと考えられる.

Table 2. Gas permeability coefficients of membranes

Polymer	$P_{\text{N}_2}^{\text{a}}$ (barrer)	$P_{\text{O}_2}^{\text{a}}$ (barrer)	$P_{\text{CO}_2}^{\text{a}}$ (barrer)	$P_{\text{N}_2} / P_{\text{O}_2}$
2a	916	1740	6470	1.9
2aF50	878	1690	6490	1.9
2b	682	1340	4560	2.0
2bF50	530	850	2450	1.5
3a^{b)}	413	910	-	2.2
3aF	736	1410	4610	1.9
3b	690	1220	4650	1.8
3bF	1120	2160	8130	1.9
2c	619	1200	4390	1.9
2cF	1340	2220	7850	1.7

a) In the units of $1 \times 10^{-10} \text{ cc(stp) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ (= 1 barrer).

b) Date from reference [3].

4. 結 論

フッ素ガスによるポリマー膜への直接フッ素化では、トリメチルシリル基を持つものはフッ素化しにくく、反応が進行しても同時に脱シリル化反応も起こるため結果として透過係数は減少した。トリメチルシリル基を持たず、ベンジル位に水素を持つポリマーはそのラジカル反応の進行のしやすさからフッ素化しやすく、透過係数は2倍になった。

参考文献

- [1] Nagai, K.; Masuda, T.; Nakagawa, T.; Freeman, B.; Pinnau, I. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, 721-798.
- [2] 伊藤 亮太, 卒業論文, 福井大学工学部材料開発工学科 **2010**.
- [3] Sakaguchi, T.; Sanda, F.; Shiotsuki, M.; Freeman, B. D.; Masuda, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8327-8332.

試料名	透過係数 (初期)	透過係数 (フッ素化後)	透過係数 (脱シリル化後)	透過係数 (再フッ素化後)
PMMA	1.0	0.5	1.0	2.0
PMMA-TMS	1.0	0.5	0.5	0.5
PMMA-Bz	1.0	2.0	2.0	2.0
PMMA-TMS-Bz	1.0	0.5	0.5	0.5
PMMA-TMS-Bz-F	1.0	0.5	0.5	0.5
PMMA-TMS-Bz-F-F	1.0	0.5	0.5	0.5
PMMA-TMS-Bz-F-F-F	1.0	0.5	0.5	0.5
PMMA-TMS-Bz-F-F-F-F	1.0	0.5	0.5	0.5
PMMA-TMS-Bz-F-F-F-F-F	1.0	0.5	0.5	0.5
PMMA-TMS-Bz-F-F-F-F-F-F	1.0	0.5	0.5	0.5