

ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体のニトロ化とアミノ化 および生成ポリマーの特性

篠田 祐作* 阪口 壽一* 橋本 保*

Nitration and Amination of Poly(diphenylacetylene)s and Their Properties

Yusaku SHINODA*, Toshikazu SAKAGUCHI* and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 22, 2013)

Poly[1-phenyl-2-[*p*-(trimethylsilyl)phenyl]acetylene] [PTMSDPA] was synthesized by metathesis polymerization. PTMSDPA was nitrated using the mixture of sulfuric acid and nitric acid to give a nitrated polymer. Amination of the nitrated polymer was achieved by the reduction of nitro groups with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ using polymer membrane. Nitration and Amination were confirmed by comparison of IR spectra before and after reaction, although the molecular weights of polymers were decreased during nitration reaction. Nitrated poly(diphenylacetylene) exhibited high gas permeability. Aminated polymers was much higher the CO_2 permselectivity of than that of the other poly(diphenylacetylene)s. Aminated polymers exhibited high CO_2 permselective and relatively high gas permeability, and hence they are promising candidates for CO_2 separation membranes.

Key words : Poly(diphenylacetylene), Gas Separation, Gas Permeability, Nitration, Amination Membrane

1. 緒言

気体の分離・回収技術は排出される CO_2 を抑制し地球温暖化防止に応用することが可能なことから研究が進められている。特に高分子材料を用いた膜分離法は吸収法、吸着法といったアミン系溶液や固体の吸着剤を用いる方法に比べ分離装置がシンプルかつコンパクトで保守が容易という利点があり、さらにプロセスが省エネルギー・低コストで済むため実用化が期待されている。^[1]そのため分離技術を発展させていくためには高い気体透過性と共に目的の気体に対する高い分離性能を有する新素材を開発することが不可欠である。

多様な高分子の気体透過性が研究されている中でもポリ[1-フェニル-2-[*p*-(トリメチルシリル)フェニル]アセチレン][PTMSDPA]を始めとするポリ(ジフェニルアセチレン)[PDPA]類は主鎖が二重結合で構成され剛直であることや側鎖に高い置換基を持つことから立体障害が生まれ、多くの間隙を有している。それにより高い気体透過性を示すことが知られている。^{[2]-[5]}また当研究室では以前からPDPA類に対しスルホン酸基など極性基を導入することで二酸化炭素分離能を示すことを報告している。^{[6]-[9]}そこで極性基として二酸化炭素と相互作用を持ち、高い親和性を示すアミノ基を導入することで高い二酸化炭素選択性・気体透過性を示す気体分離膜材料となることが期待される。^{[10]-[13]}しかしPDPA類のような二置換アセチレンの重合に用いられる触媒はタンタル、ニオブなどの前周期遷移金属塩化物に限られ、これらの触媒は極性基の存在下で失活す

*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

るため極性基を有するモノマーの直接重合によりポリマーを得ることは容易ではない。そのため前駆体となるポリマーを合成し、その後高分子反応を用いることで様々な極性基の導入を行ってきた。

本研究では高分子反応を用いた PTMSDPA のニトロ化およびアミノ化を検討し、得られた生成ポリマーの特性や気体透過性・CO₂/N₂ 選択性などを調べることを目的とした。

2. 実験

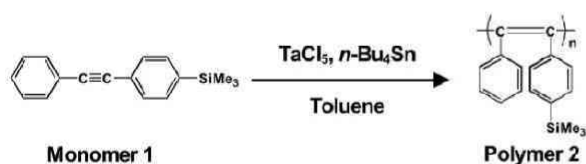
2.1 試薬

トルエン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回蒸留を行った。テトラ *n*-ブチルスズは水素化カルシウム上で1回減圧蒸留し、褐色アンブルに分けて使用した。五塩化タンタルは窒素雰囲気下で褐色アンブルに分けて使用した。ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)は以下のように合成した。ナスフラスコにジメチルホルムアミド(250 mL)、トリフェニルホスフィン(3.1 g)、塩化パラジウム(II)(1.1 g)を加え60 °Cに加熱しながら4時間撹拌した。その後室温で冷ましてから氷水上で冷却し結晶化させた。黄色結晶はろ過によって回収しメタノールとジエチルエーテルで洗浄後、真空乾燥したものを使用した。*p*-トリメチルシリルジフェニルアセチレン(モノマー1)は日油株式会社より提供されたものを使用した。

その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 重合

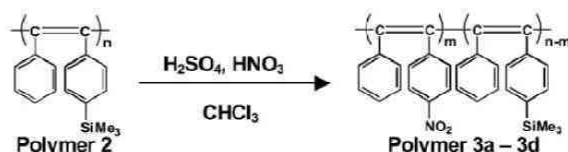
重合条件は窒素雰囲気下[M]₀ = 0.50 M, [TaCl₅] = 40 mM, [*n*-Bu₄Sn] = 80 mM, トルエン中80 °Cで24時間行った。手順は以下の通りである。シュレンク管にTaCl₅(0.11 g), *n*-Bu₄Sn(0.8 mL), トルエン(4.0 mL)を入れ、触媒溶液を調製した。フラスコにモノマー1(1.0 g)とトルエン(4.0 mL)を入れ、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液と触媒溶液は80 °Cで10分間加熱した。次いでモノマー溶液に触媒溶液を加えて、80 °Cで24時間重合した。その後少量のメタノールを加えて重合を停止させた。得られたポリマー2は大過剰のメタノールで再沈殿し、ガラスフィルターによって回収してからデシケーターを用いて真空乾燥した。収率は重量法により求めた。



Scheme 1. Polymerization of monomer 1

2.3 ニトロ化

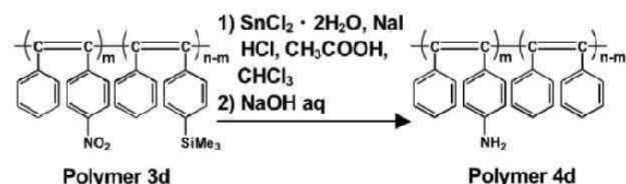
ニトロ化は文献を参考に以下の通りに行った。^{[12]-[13]} 三方コックと還流管を付けた三口フラスコに乾燥窒素雰囲気下でポリマー2(0.5 g)[モノマーユニット換算 2.0 × 10⁻³ mol]とクロロホルム(230 mL)を入れ0 °Cで撹拌した。2つの100 mL サンプル管それぞれにポリマーのユニットモル数に対して100当量の硫酸(11 mL)と、クロロホルム(10 mL)硝酸(9.1 mL)とクロロホルム(10 mL)を入れ、0 °Cに冷却した。冷却後、硝酸クロロホルム溶液に硫酸クロロホルム溶液を発熱しないようにゆっくり撹拌しながら加え、再度冷却した。その後窒素流入下でポリマー溶液にゆっくりと流し込んだ。反応時間を30分、1時間、2時間、3時間と変化させて反応を行い、それぞれ3a, 3b, 3c, 3dとした。反応終了後、反応溶液にメタノールを加え反応を停止させた。続いて多量のメタノールにポリマー溶液を注ぎ生成ポリマーを析出、沈殿させた。メタノール不溶物はガラスフィルターにより濾過した。回収したポリマーは再度THFに溶かし、多量の水で再沈殿を行い精製した。得られたポリマーはデシケーターを用いて真空乾燥した。



Scheme 2. Nitration of polymer 2

2.3 アミノ化

アミノ化は文献を参考に以下の通りに行った。^{[12]-[13]} 三方コックと還流管を付けた三口フラスコに乾燥窒素雰囲気下でニトロ化ポリマー3d(0.3 g)とクロロホルム(15 mL)を加え60 °Cで撹拌した。SnCl₂ · 2H₂O(30 g)とNaI(1.0 g)を溶かした塩酸(48 mL)と酢酸(24 mL)の混合溶液を窒素流入下でポリマー溶液にゆっくりと流し込んだ。15分後少量のメタノールを加え、それから3時間撹拌し続けた。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却してから2N NaOH溶液に注いでポリマーを沈殿させた。析出したポリマーはガラスフィルターで回収し、中性になるまで水で数回洗浄した。生成ポリマーは再度クロロホルムに溶かしメタノールに再沈殿させることによって精製した。その後デシケーターを用いて真空乾燥し、得られたポリマーは4dとした。



Scheme 3. Amination of nitrated polymer 3d

2. 4 膜調製

ポリマー2はトルエン溶液(0.25 wt%), 3a-3dはクロロホルム溶液(0.6 wt%)による溶媒キャスト法で製膜を行った。ポリマー溶液を調製し、セライトを敷き詰めたガラスフィルターでろ過してシャーレに流し込んだ。数日間室温で静置し、溶媒を蒸発させて膜を得た。

2. 5 膜反応によるアミノ化

三方コックと還流管を付けたセパラブルフラスコにニトロ化ポリマー膜3d(0.085 g)を入れN₂置換後、60 °CでSnCl₂・2H₂O(8.5 g)とNaI(0.29 g)を溶かした塩酸(14 mL)と酢酸(6.8 mL)の混合溶液をN₂流入下で注ぎ膜を浸した。3時間反応後、ポリマー膜を2N NaOH溶液に浸し数回洗浄した。続いて水で数回洗浄し、ポリマー膜をメタノールに一晩浸した。室温下で一日乾燥させアミノ化ポリマー膜4dを得た。ポリマー3a, 3bでも同様の反応を行い、得られたポリマーを4a, 4bとした。

2. 7 測定

生成したポリマーの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ポリマーの重量平均分子量 M_w , 数平均分子量 M_n , 多分散度 M_w/M_n 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 A-80M 2本とShodex KF-8025 1本を使用し、カラム温度室温でTHF溶媒を用いて流速1.0 mL/minで測定した。

赤外線吸収スペクトル(IR)は Nicolet MAGNA 560 spectrometer を用いて測定した。

気体透過率は気体透過率測定装置(理化精機工業株式会社, K-315-N)を用いて常温(25 °C)でN₂, O₂, CO₂について測定した。膜密度は硝酸ナトリウム水溶液中で膜の浮力を測定、膜の体積を計算して測定した。

3. 結果と考察

3. 1 重合

モノマー1の重合結果を表1に示す。1からは高収率でポリマー2を得ることが出来た。ポリマー2は高分子量体で、自立膜の形成が可能であった。

Table 1. Result of polymerization^{a)}

Monomer	Yield(%) ^{b)}	M_w	M_n	M_w/M_n
1	93	2,060,000	429,000	4.81

a) At 80 °C for 24 h,

[M]₀ = 0.5 M, [TaCl₅] = 40 mM, [n-Bu₄Sn] = 80 mM.

b) Methanol-insoluble product.

3. 2 ニトロ化

ポリマー2およびポリマー3a-3dのGPCによる分子量の測定結果を表2に、またニトロ化反応前後の各ポリマーのIRスペクトルを図1に示す。IRから1350 cm⁻¹のNO₂基由来の吸収がニトロ化反応後のIRスペクトルで現れていることからポリマー3a-3dにおいてNO₂基が導入されたことが確認できた。また反応時間が伸びるにつれてNO₂基由来の吸収が徐々に強くなった。各ニトロ化ポリマーの元素分析結果からニトロ化はそれぞれ、13%, 32%, 33%, 41%の進行していることが分かった。また1100 cm⁻¹付近に見られるSiMe₃基とベンゼン環の結合に由来する吸収が反応後に減少していた。IRのC=C結合の吸収を基準に吸収強度を比較して脱シリル化度を求めた結果、最大54%のSiMe₃基が脱離していることが分かった。

GPCの結果からニトロ化反応後、生成ポリマーの分子量が大きく減少していた。これはニトロ化反応に用いた硫酸などの強酸によってポリマー主鎖の分解が生じているためであると考えられる。ニトロ化の反応時間が長くなるにつれて、分子量低下や多分散度の増加が見られ、主鎖分解がより進行していると考えられる。

Table 2. Molecular weight of polymers

Polymer	Time (hour)	M_w	M_n	M_w/M_n
2	-	2,060,000	429,000	4.81
3a	0.5	355,000	105,000	3.36
3b	1	248,000	25,600	9.67
3c	2	689,000	49,400	13.94
3d	3	601,000	53,300	11.27

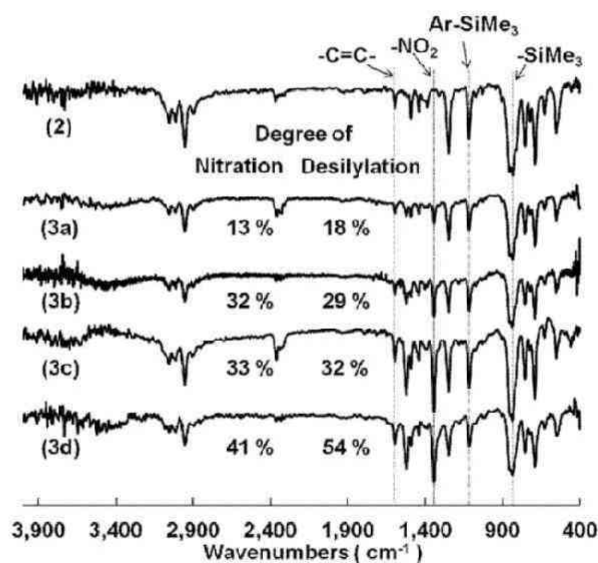


Figure 1. IR spectra of polymers

3. 3 アミノ化

ポリマー3dおよびポリマー4dのGPCによる分子量の測定結果を表3に、アミノ化反応前後のIRスペクトル測定結果を図2に示す。

ポリマー3dのIRスペクトルで見られた 1350 cm^{-1} の NO_2 基由来の吸収が反応後の4dのIRスペクトルでは完全に消失していた。さらに4dにおいて 1600 cm^{-1} や 3400 cm^{-1} 付近に NH_2 基由来と見られる吸収が現れていることから還元反応により NO_2 基が還元され NH_2 基に変換されたことが確認できた。また 1100 cm^{-1} 付近の SiMe_3 基とベンゼン環の結合に由来する吸収が反応後消失したことからほぼ脱シリル化したことが分かった。

得られたアミノ化ポリマー4dはあらゆる溶媒に不溶となってしまうためGPCによる分子量の測定を行うことが出来なかった。

Table 3. Molecular weight of polymers

Polymer	M_w	M_n	M_w/M_n
2	2,060,000	429,000	4.81
3d	601,000	53,300	11.27
4d	Insoluble		

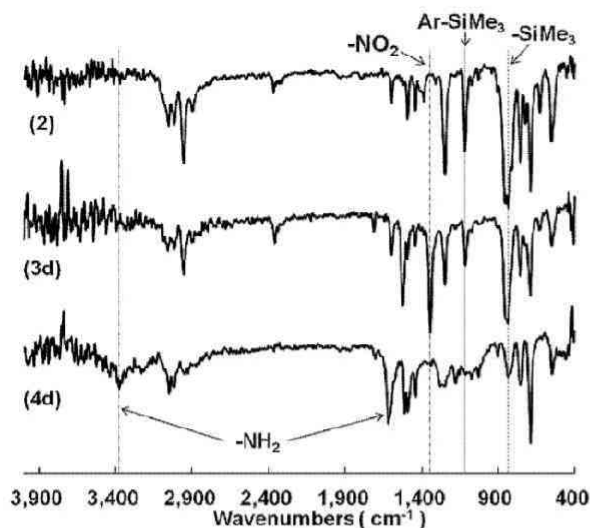


Figure 2. IR spectra of polymers

3. 4 膜状態でのアミノ化

製膜したニトロ化ポリマー3dに対して還元反応を行い膜状態のポリマー4dを得た。反応前後のIRスペクトルを図3に示す。

反応後、4dのIRスペクトルにおいて 1350 cm^{-1} の NO_2 基由来の吸収が消失し、 1600 cm^{-1} や 3400 cm^{-1} 付近に NH_2 基由来の吸収が現れた。この結果から膜反応においても NO_2 基が還元され NH_2 基へと変換されていることが確認できた。これより NO_2 基の置換度がそのまま NH_2 基の置換度になると考えられる。また膜状態においても 1100 cm^{-1} 付近に見られる SiMe_3 基とベンゼン環の結合に由来する吸収が消失しているため脱シリル化

がほぼ完了していることも分かった。4a, 4bのIRについても同様の変化が見られたためこれらもアミノ化および脱シリル化が完全進行していることが確認できた。

膜状態での反応前後では膜がかなり縮小したものの損傷などは見られなかった。そのため還元反応による主鎖分解は生じていないと考えられるが、GPCによる分子量の測定が行えないため確認することは出来なかった。反応後に膜が縮小したのは、 NO_2 基から NH_2 基に変換されたことで分子間力が強まり、また脱シリル化によって高い SiMe_3 基が失われたことで間隙が小さくなったためと考えられる。しかしながら4dについては前駆体ポリマーである3dの製膜自体が困難であったため、気体透過測定が可能な自立膜を得ることが出来なかった。

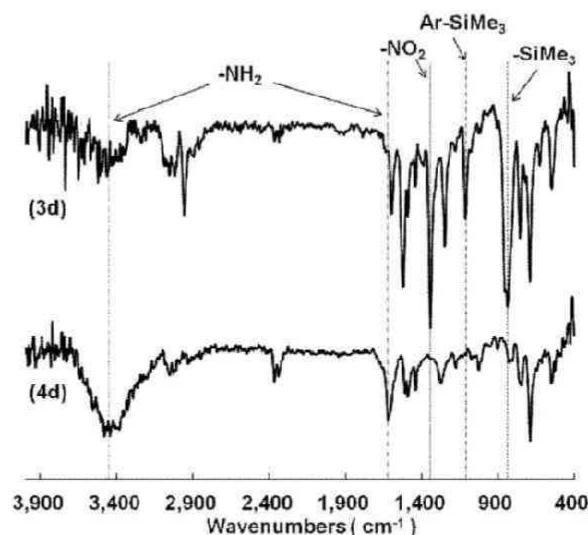


Figure 3. IR spectra of polymers

3. 5 溶解性

各ポリマーの溶解性を表4に示す。ポリマー2はクロロホルムなど極性の低い溶媒に可溶で、メタノールのような極性の高い溶媒には不溶だった。ニトロ化ポリマーはニトロ化の反応時間が伸びるのに伴い溶解性が悪くなり、クロロホルムやTHFにある程度溶解するだけであった。これは反応時間が長くなったことで、溶解性を向上させていた SiMe_3 基の脱離がより進行したためであると考えられる。アミノ化ポリマーは脱シリル化が完全に進行しており、あらゆる溶媒に不溶であった。

Table 4. Solubility of the resultant polymers

Polymer	Hexane	Toluene	Et_2O	CHCl_3	EtAc	THF	Acetone	DMF	DMSO	MeOH	H_2O
2	△	○	○	○	×	○	×	×	×	×	×
3a	×	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
3b	×	△	×	△	△	△	×	△	×	×	×
3c	×	×	×	△	△	△	×	○	×	×	×
3d	×	△	×	△	○	○	×	○	×	×	×
4d	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

○:soluble △:partly soluble ×:insoluble

3. 6 気体透過性

各ポリマーの N_2 , O_2 , CO_2 に対する気体透過性を表 5 に示す. ニトロ化ポリマー3a-3d は反応前に比べて気体透過性が増加した. また反応時間が長くなるにつれて気体透過性は徐々に減少し, 気体選択性は増加していく傾向を示した. NO_2 基が導入されたことやニトロ化反応の際に一部, 脱シリル化が進行したことで間隙が増えたためと考えられる. しかし, 脱シリル化の程度が大きくなると逆に間隙は減少してしまった.

一方, アミノ化ポリマー4a, 4b はポリマー2 やニトロ化ポリマー3a, 3b に比べて気体透過性は減少したが, 気体選択性は大きく増加した. 4d は十分に気体透過測定を行える膜が得られなかったため測定できなかった. 膜状態で脱シリル化して得られたポリ(ジフェニルアセチレン)[PDPA]膜の気体透過性と比較しても今回得られたアミノ化ポリマーは明らかに高い二酸化炭素選択性を示していることから導入した NH_2 基と二酸化炭素の相互作用が選択性を向上させていると考えられる. 気体透過性の減少についてはアミノ化の際に脱シリル化が生じ透過性を向上させていた間隙が減少したためであると考えられる.

今回得られたアミノ化ポリマー膜 4a, 4b は反応前のポリマー2 やニトロ化ポリマー3a, 3b に比べて比較的高い気体透過性を維持したまま CO_2/N_2 選択性が向上したことが分かった.

Table 5. Gas permeation of the resultant polymers

Polymer	DS ^{a)} (%)	$PN_2^b)$	$PO_2^b)$	$PCO_2^b)$	PO_2/PN_2	PCO_2/PN_2	ρ (g/cm^3)
2	-	960	1800	6700	1.9	7.0	0.906
3a	13	1000	1800	7400	1.8	7.4	0.938
3b	32	1800	3100	12000	1.7	6.7	0.908
3c	33	1400	2600	11000	1.9	7.9	0.927
3d	41	1100	2100	9800	1.9	8.9	0.955
4a	13	110	350	1800	3.2	16	1.075
4b	32	76	260	1500	3.4	20	1.064
PDPA ^{c)}	-	800	1300	5300	1.6	6.6	-

a) Degree of substitution.

b) In the units of 1×10^{10} cc(stp) cm cm^{-2} s $^{-1}$ cmHg $^{-1}$
(= 1 barrer).

c) Date from reference [14].

4. 結論

モノマー1 をメタセシス重合させ, ポリマー2 を高分子量, 高収率で得た. ポリマー2 に対して反応時間を変えてニトロ化反応を行うことで NO_2 基の置換度の異なるニトロ化ポリマー3a-3d を合成することが出来た. ニトロ化の際に主鎖分解が生じ, 生成ポリマーの分子量は大きく減少したが, 今回得られたニトロ化ポリマー3a-3d は自立膜を調製することが可能だった.

ニトロ化ポリマー3a, 3b, 3d に対して還元反応を行い, アミノ化ポリマー4a, 4b, 4d を合成した. 生成ポリマーはあらゆる溶媒に不溶であり GPC による分子量測定や製膜は出来なかった. 膜状態で同様の還元反応を行いアミノ化ポリマー膜 4a, 4b, 4d を得た.

ニトロ化後, 各気体に対する透過性が若干向上した. またニトロ化度が増加するのに伴い CO_2/N_2 選択性が徐々に増加する傾向を示した. 一方, アミノ化ポリマー膜 4a, 4b は他のポリマー2 やニトロ化ポリマー3a-3d に比べて二酸化炭素選択性が大きく増加し, 気体透過性は減少した. 膜反応により脱シリル化して得られた PDPA 膜に比べても高い CO_2/N_2 選択性を示していることから, 導入した NH_2 基が CO_2 とのみ相互作用することでポリマー膜への CO_2 の溶解性が向上したためであると考えられる. 透過性の減少は脱シリル化により間隙が減ったためと考えられる.

今回得られたアミノ化ポリマー膜 4a, 4b は他のポリマー膜に比べて高い CO_2/N_2 選択性や比較的高い気体透過性を示すことが分かった.

参考文献

- [1] 高木 正人 : 生産と技術, **64**, 25, (2012).
- [2] T. Masuda, and T. Sakaguchi : *Mirai Zairyo*, **6**, 26, (2006).
- [3] T. Masuda, and T. Higashimura : *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 122, (1987).
- [4] H. Kouzai, T. Masuda, and T. Higashimura : *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **32**, 2523, (1994).
- [5] K. Nagai : *Koubunshi Ronbunshu*, **61**, 420, (2004).
- [6] H. Lin, T. Kai, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, and D. S. Kalika : *Macromolecules*, **38**, 8381, (2005).
- [7] T. Sakaguchi, K. Kameoka, and T. Hashimoto : *Polym. Bull.*, **441**, 60, (2008).
- [8] T. Sakaguchi, K. Kameoka, and T. Hashimoto : *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3504, (2009).
- [9] T. Sakaguchi, K. Kameoka, and T. Hashimoto : *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **47**, 6463, (2009).
- [10] K. Ghosal, R. T. Chern, and B. D. Freeman : *Macromolecules*, **29**, 4360, (1996).
- [11] S. Shishatskiy, J. R. Pauls, S. P. Nunes, and K. Peinemann : *J. Membr. Sci.*, **359**, 44, (2010).
- [12] Y. S. Bhole, P. B. Karadkar, and U. K. Kharaul : *Eur. Polym. J.*, **43**, 1450, (2007).
- [13] Y. Pan, Y. Huang, B. Liao, and G. Cong : *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1111, (1996).
- [14] T. Sakaguchi, K. Yumoto, M. Shiotsuki, F. Sanda, M. Yoshikawa, and T. Masuda : *Macromolecules*, **38**, 2704, (2005).