

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 14日現在

機関番号：12611

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750201

研究課題名(和文) 光反応を利用した新規フルオラス高分子の創製

研究課題名(英文) Construction of novel fluoruous polymer based on photoinduced reaction

研究代表者 矢島 知子 (YAJIMA TOMOKO)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・准教授

研究者番号：10302994

## 研究成果の概要(和文)：

我々がこれまでに開発した低分子化合物における光ペルフルオロアルキル化反応を高分子化合物の合成に応用し、新しいタイプの含フッ素高分子化合物の合成に取り組んだ。その結果、電子不足ジェンとジヨードペルフルオロアルキルとの反応が速やかに進行し、これまでにない、含フッ素ポリマーを得ることに成功した。また、この反応で得られるポリマーはフッ素含量が少ないにもかかわらず、高い撥水性を示すことを明らかにした。

## 研究成果の概要(英文)：

New fluorine-containing polymers were successfully prepared with high yield based on our photoinduced radical reaction. We also demonstrated that the films of the polymers showed high water repellency, yet the polymers were low fluorine content. This synthetic method provides a highly efficient and practical route to a variety of new fluoruous polymers.

## 交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2011年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 総計     | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：含フッ素ポリマー、撥水性、光ラジカル反応

## 1. 研究開始当初の背景

テフロン、サイトップをはじめとする含フッ素ポリマーは、耐光性、耐薬品性、撥水・撥油性に優れ、我々の生活に欠かすことのできない材料である。また、ナノインプリント技

術等にも、高い化学的安定性を示す撥水表面の構築は不可欠であり、その開発は重要な課題となっている。さらに2003年には長鎖のペルフルオロアルキル化合物の体内蓄積性が示され、炭素鎖が8以上のペルフルオロア

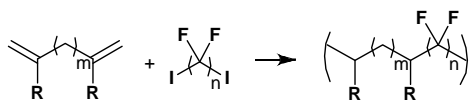
ルキル化合物の使用は制限される方向に向かっており、特に長鎖のペルフルオロアルキル化合物を用いないフッ素ポリマーの開発は急務となっている。

## 2. 研究の目的

申請者は既に、一般に不利とされるヨウ化ペルフルオロアルキル ( $R_fI$ ) と電子不足オレフィンのラジカルヨードペルフルオロアルキル化反応が照射下で速やかに進行する手法を開発している (*Org. Lett.* 2007)。この光反応では、様々な電子吸引性置換基を有する、様々な置換パターンのオレフィンに対しヨウ素移動型の付加反応が進行し、置換パターンによっては脱離が進行した生成物を与える場合もあるが、概ね良好な収率で生成物が得られる。長鎖ペルフルオロアルキルを持たない新しい含フッ素ポリマーの必要性が叫ばれる中、この反応を高分子化合物の合成に応用すれば、新しいタイプの含フッ素高分子化合物が得られると考えた。そこで本研究では、光ラジカルペルフルオロアルキル化を用いた新規フルオラスポリマーの創成を目的とした。

## 3. 研究の方法

我々の先行技術では、電子不足オレフィンとヨウ化ペルフルオロアルキルの反応において、速やかに良好な収率で生成物を得ていた。そこで、本研究ではまず、電子不足ジエンとジヨードペルフルオロアルキルの反応を試みた。さらに、電子豊富なジエンでの反応も行った。



### (1) 電子不足ジエンでの反応

メチレン鎖、ジフルオロメチレン鎖長の異なるジエン、ジヨード体の組み合わせにより、その重合能の検討を行った。また、低分子化合物とのスペクトルの比較によりその構造決定を行った。さらに、NMR実験によりその反応機構の解明を試みた。

### (2) 電子豊富なジエンでの反応

電子豊富なジエンを用いての、メチレン鎖、ジフルオロメチレン鎖長の異なるジエン、ジヨード体の組み合わせにより、その重合能の検討を行った。また、低分子化合物とのスペクトルの比較によりその構造決定を行った。

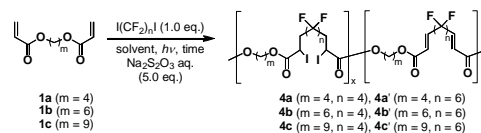
### (3) 物性評価

得られた生成物の物性評価を行った。特に、フィルムに形成した後に、その撥水性の評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 電子不足ジエンでの反応

種々の電子不足ジエン **1a - c** に対し、チオ硫酸ナトリウム存在下、 $I(CF_2)_nI$  または  $I(CF_2)_6I$  を用い、高圧水銀灯により照射を行った。反応終了後、ヘキサンを用いた再沈を行い、沈殿物の分子量測定を行った。

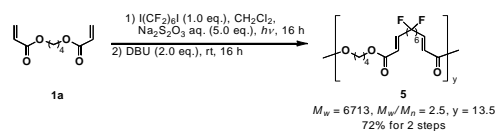


| entry | m, n | solvent                         | time | $M_w^{a)}$ | $M_w/M_n^{a)}$ | x : y <sup>b)</sup> | x+y  | yield <sup>c)</sup> |
|-------|------|---------------------------------|------|------------|----------------|---------------------|------|---------------------|
| 1     | 4, 4 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 8    | 4634       | 1.5            | 1 : 0.2             | 6.5  | 60%                 |
| 2     | 4, 4 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 12   | 4697       | 1.5            | 1 : 0.3             | 7.9  | 86%                 |
| 3     | 4, 4 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 16   | 4768       | 1.5            | 1 : 0.6             | 8.6  | 99%                 |
| 4     | 4, 6 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 8    | 7444       | 1.7            | 1 : 0.3             | 10.6 | 44%                 |
| 5     | 4, 6 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 12   | 8363       | 1.6            | 1 : 0.7             | 12.8 | 27%                 |
| 6     | 4, 6 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 16   | 11031      | 1.3            | 1 : 0.3             | 16.0 | 44%                 |
| 7     | 4, 6 | AK-225G                         | 16   | 8436       | 1.8            | 1 : 0.3             | 12.1 | 42%                 |
| 8     | 4, 6 | AK-225G                         | 24   | 13875      | 1.7            | 1 : 0.3             | 20.1 | 41%                 |
| 9     | 4, 6 | AK-225G                         | 64   | 13997      | 2.0            | 1 : 4.2             | 22.4 | 60%                 |
| 10    | 4, 6 | AK-225G                         | 72   | 14580      | 1.8            | 1 : 0.9             | 23.2 | 60%                 |
| 11    | 4, 6 | AK-225G                         | 96   | 19557      | 1.7            | 1 : 4.2             | 35.9 | 81%                 |
| 12    | 4, 6 | AK-225G                         | 120  | 29788      | 2.4            | 1 : 6.1             | 56.0 | 81%                 |
| 13    | 6, 4 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 16   | 11170      | 1.5            | 1 : 0.3             | 15.6 | 27%                 |
| 14    | 6, 6 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 16   | 14961      | 1.4            | 1 : 0.8             | 22.4 | 23%                 |
| 15    | 9, 4 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 16   | 25789      | 1.7            | 1 : 0.5             | 40.5 | 13%                 |
| 16    | 9, 6 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 16   | 25807      | 1.6            | 1 : 1.0             | 37.1 | 24%                 |

a) Determined by GPC. b) Determined by <sup>1</sup>H NMR. c) Hexane-insoluble part.

反応は速やかに進行し、対応するポリマーを得た。生成物は、ヨウ素移動型ラジカル付加反応により得られたが、部分的にヨウ化水素の脱離したオレフィンが観測された。メチレン鎖、ジフルオロメチレン鎖長によって、重合度が異なった。また、反応時間を長くすることによって、より大きな重合度で生成物を得たが、塩化メチレンを溶媒として用いた時には、16時間以降は鎖の伸長は見られなかった。これは、ポリマーの溶解度の問題であろうと考え、溶媒をフッ素系のAK225としたところ、重合度、収率の増加が見られた。

また、得られたポリマーに塩基処理を行った。



光反応によるポリマー合成の後、引き続き系中にDBUを添加することにより、ヨウ素部を全てオレフィンへと変換したポリマーを得た。

生成物の構造決定は、低分子化合物とのプロトンNMRの比較により行った。

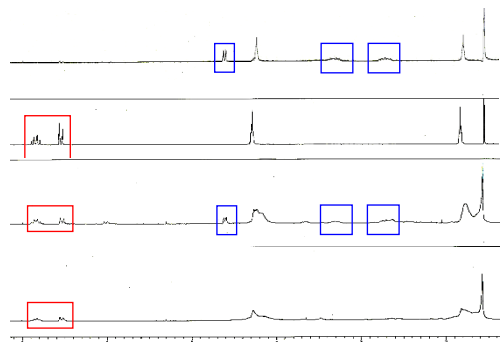
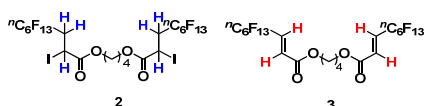
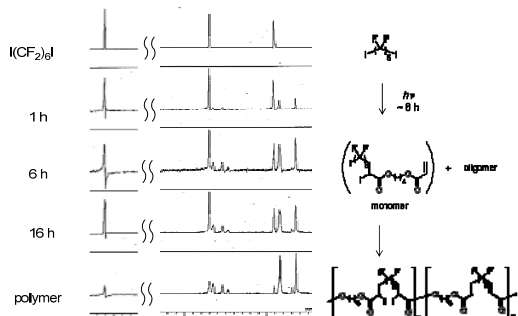


Fig 1.  $^1\text{H}$  NMR spectra of compounds **2**, **3** and polymers.



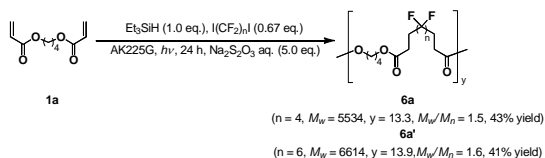
別途合成した、ヨウ化ペルフルオロアルキルとジエンの2 : 1付加体である低分子化合物**2**とその塩基処理によるオレフィン**3**と光反応で得られたポリマーとの比較を行った。Fig. 1.上から化合物**2**、化合物**3**、塩基処理前のポリマー、塩基処理後のポリマーとのスペクトルを示す。青で示されるヨウ素付加体由来のピークと、赤で示されるオレフィン由来のピークより、その生成および生成比を明らかにした。

反応の経過を $^{19}\text{F}$ -NMRにより追跡し、その反応機構について考察を行った。



その結果、反応は6時間までに、ジヨードペルフルオロアルカンとジエンとの1 : 1付加が優先しておこり、その後、重合反応が進行することが示唆された。

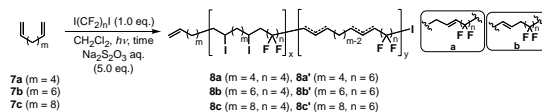
更に、反応系中にトリエチルシランを添加することにより、水素トラップ型の反応が進行し、対応するポリマーが得られることも明らかにした。



## (2) 電子豊富なジエンでの反応

次に、電子豊富なジエンを用いての反応を試みた。

直鎖の末端ジエンとジヨードペルフルオロアルキルとの光反応を行った。



| entry | m, n | time (h) | $M_w^a$ | $M_w/M_n^a$ | x + y <sup>b)</sup> | x : y            | (a : b) <sup>b)</sup> | yield <sup>c)</sup> |
|-------|------|----------|---------|-------------|---------------------|------------------|-----------------------|---------------------|
| 1     | 4, 4 | 24       | 30442   | 1.4         | 68.0                | 1 : 0.8(1 : 2.3) |                       | 31%                 |
| 2     | 4, 6 | 8        | 24436   | 1.4         | 42.4                | 1 : 0.2(1 : 2.4) |                       | 36%                 |
| 3     | 4, 6 | 16       | 34823   | 1.6         | 69.3                | 1 : 1.8(1 : 2.7) |                       | 59%                 |
| 4     | 4, 6 | 24       | 38695   | 1.6         | 69.4                | 1 : 0.7(1 : 2.0) |                       | 47%                 |
| 5     | 6, 4 | 24       | 28429   | 1.5         | 64.1                | 1 : 1.4(1 : 2.9) |                       | 54%                 |
| 6     | 6, 6 | 8        | 32017   | 1.4         | 53.0                | 1 : 0.5(1 : 2.4) |                       | 46%                 |
| 7     | 6, 6 | 16       | 33152   | 1.6         | 64.7                | 1 : 2.4(1 : 2.9) |                       | 59%                 |
| 8     | 6, 6 | 24       | 32932   | 1.8         | 55.6                | 1 : 0.7(1 : 2.7) |                       | 55%                 |
| 9     | 8, 4 | 24       | 30715   | 1.8         | 69.8                | 1 : 1.0(1 : 4.3) |                       | 56%                 |
| 10    | 8, 6 | 8        | 21186   | 1.7         | 42.2                | 1 : 0.3(1 : 2.7) |                       | 68%                 |

a) Determined by GPC. b) Determined by  $^1\text{H}$  NMR. c) Methanol-insoluble part. d) CA = contact angle

反応は速やかに進行し、対応するポリマーを電子不足オレフィンのときよりも高い重合度で得ることができた。本反応は、オレフィンの重合禁止剤を除くことなく用いることにより、縮合重合的に反応が進行し、反応時間とともに、重合度が上がっていることが特徴である。

このポリマーの構造決定も、電子不足ジエンの際と同様に、低分子量の化合物を合成し、その比較により行った。

## (3) 物性評価

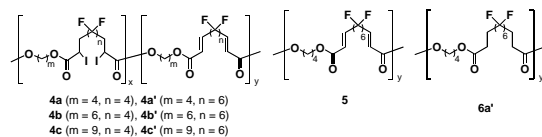
得られたポリマーの物性評価を行った。今回は特に、撥水・撥油性の調査を行った。

得られたポリマーを製膜し、水、ヘキサデカンを落とした時のそれぞれの接触角の測定を行った。



Fig.2 Photo of water droplets on the sample.

まず、電子不足オレフィンから調製したポリマーの接触角測定を行った。

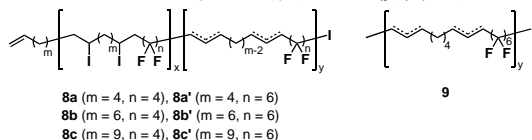


| sample     | m | n | n/m | x + y | $M_w^a$ | $\text{CA}_{\text{H}_2\text{O}}(^{\circ})^b$ | $\text{CA}_{\text{C}_{16}}$ ( $^{\circ}$ ) <sup>b)</sup> |
|------------|---|---|-----|-------|---------|--|--|
| <b>4a'</b> | 4 | 6 | 1.5 | 13.4  | 8550    | 93.8   | 11.0   |
| <b>4a'</b> | 4 | 6 | 1.5 | 35.9  | 19557   | 94.7   | -  |
| <b>4b'</b> | 6 | 6 | 1.0 | 22.4  | 14961   | 91.8   | -  |
| <b>4a</b>  | 4 | 4 | 1.0 | 8.6   | 4768    | 84.3   | 22.4   |
| <b>4b</b>  | 6 | 4 | 0.7 | 15.6  | 11170   | 74.8   | 22.4   |
| <b>4c'</b> | 9 | 6 | 0.7 | 37.1  | 25807   | 79.2   | 10.0   |
| <b>4c</b>  | 9 | 4 | 0.4 | 40.5  | 25789   | 85.0   | 19.3   |
| <b>5</b>   | 4 | 6 | 1.5 | 13.5  | 6713    | 100.4  | 31.8   |
| <b>6a'</b> | 4 | 6 | 1.5 | 13.9  | 6614    | 94.5   | 12.8   |

a) Determined by GPC. b) CA = contact angle

その結果、撥水性に関してはいずれのポリマーとも 75~100 度の接触角を得た。接触角は、メチレン鎖、ペルフルオロメチレン鎖の長さに依存した。ヨウ素付加体、オレフィン体、水素付加体での顕著な差はみられなかった。また、高い撥油性はみられなかった。

次に、電子豊富なオレフィンを用いたポリマーについての撥水・撥油性の検討を行った。



| sample | m | n | n/m | x + y | $M_w^a$ | CA <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (°) <sup>b)</sup> | CA <sub>oil</sub> (°) <sup>b)</sup> |
|--------|---|---|-----|-------|---------|--|-------------------------------------|
| 8a'    | 4 | 6 | 1.5 | 69.6  | 38695   | 100.7  | 11.2                                |
| 8b'    | 6 | 6 | 1.0 | 55.8  | 32932   | 111.3  | 21.5                                |
| 8a     | 4 | 4 | 1.0 | 68.2  | 30442   | 105.5  | 11.7                                |
| 8c'    | 8 | 6 | 0.8 | 42.5  | 21186   | 101.0  | 13.7                                |
| 8b     | 6 | 4 | 0.7 | 64.4  | 28429   | 108.4  | 12.2                                |
| 8c     | 8 | 4 | 0.5 | 69.9  | 30715   | 103.2  | 18.9                                |
| 9      | 6 | 6 | 1.0 | 112.3 | 48927   | 101.8  | -                                   |

a) Determined by GPC. b) CA = contact angle

いずれのポリマーにおいても、電子不足オレフィンを用いたときよりも、高い撥水性を示した。これは、テフロンに匹敵する撥水性であり、短鎖のペルフルオロアルキル鎖を用いても、高い撥水性を示すことが明らかとなった。

以上、本研究は、新しいタイプの光重合反応による含フッ素ポリマーの合成を行った。このポリマーは短いフッ素鎖にもかかわらず、高い撥水性を示した。今後、更なる新規ポリマーの合成及びその応用について検討を行う。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ①Promotion effects of optical antipodes on the formation of helical fibrils:chiral perfluorinated gelators; Kazuhiro Kohno, Kazuya Morimoto, Naoko Manabe, Tomoko Yajima, Akihiko Yamagishi and Hisako Sato; *Chem. Comm.*, **2012**, 48, 3860-3862 査読有
- ②Molecular Origin for Helical Winding of Fibrils Formed by Perfluorinated Gelators; Hisako Sato, Tomoko Yajima and Akihiko Yamagishi; *Chem. Comm.*, **2011**, 47, 3736-3730 査読有
- ③Stereoselective synthesis of  $\beta$ -perfluoroalkyl amino acids and peptides; Rie Hirokane,

Kanako Yamaguchi, Tomoko Yajima; *Peptide Science*, **2010**, 47, 186 査読有

[学会発表] (計 19 件)

- ①Promotion effects of optical antipodes on the formation of helical fibrils:chiral perfluorinated gelators; Kazuhiro Kohno, Kazuya Morimoto, Naoko Manabe, Tomoko Yajima, Akihiko Yamagishi and Hisako Sato; *Chem. Comm.*, **2012**, 48, 3860-3862 査読有
- ②新免愛実・矢島知子、光ラジカル反応を用いた新規含フッ素オリゴマーの合成、第 35 回フッ素化学討論会、2011 年 9 月 26-27 日、岡山・岡山大学
- ③ Tomoko Yajima, Photoinduced radical perfluoroalkylation and synthesis of fluorinated amino acids, 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry, September 25-28, 2011, Shirahama, Wakayama
- ④矢島知子、光ラジカル反応による含フッ素化合物の合成と応用、科学技術振興調整費「女性研究者支援モデル育成」事業「理工系女性研究者プロモーションプログラム」男性研究者・女性研究者 合同研究発表会、2011 年 2 月 1 日、東京・東京工業大学大岡山キャンパス
- ⑤Tomoko Yajima, RADICAL PERFLUOROALKYLATION AND SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING AMINO ACIDS, 3<sup>rd</sup> Korea-Japan-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry, September 9-10, 2010, Daejeon, Korea

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

矢島 知子 (YAJIMA TOMOKO)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・准教授

研究者番号：10302994

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し