

# 環状分子 Pillar[n]arene を用いた多孔質性ネットワークポリマーの合成とフッ素化合物への吸着特性評価

大谷 俊介\*

## Synthesis of Porous Network Polymers Containing Pillar[n]arenes and Their Adsorption Properties toward Fluorinated Organic Compounds

Shunsuke OHTANI\*

Organofluorine compounds and organic dyes are now widely used for many applications in our daily life. However, leakages of them into natural environment has become severe and worldwide problems due to their high toxicity and non-biodegradability. Therefore, the development of effective removal technologies is desired. In this study, we report the synthesis and adsorption properties of highly fluorinated conjugated microporous polymers based on pillar[n]arenes namely **P5-FP**, **P5-FBP**, **P6-FP** and **P6-FBP**. These polymers exhibited large Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas up to  $1063 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and showed adsorption behaviors toward organofluorine pollutants from water. Moreover, they displayed selective adsorptive removal toward cationic organic dyes from aqueous solutions. From a comparison with nonfluorinated polymers, it was elucidated that the adsorptive mechanism mainly relied on fluorine-cation electrostatic interaction. The maximum adsorption capacity of **P6-FP** reached to  $313 \text{ mg g}^{-1}$  for crystal violet, which is higher than that of conventional common adsorbents.

### 1. 研究背景

現在、化学物質の水環境への流入は深刻な問題となっている。特に、有機フッ素化合物は、非常に強固な C-F 結合を形成するため化学的に極めて安定であり、生体蓄積性も高いことから、環境中に長く残留するという問題が指摘されている。昨今では、PFOA、PFOS などのフッ素系界面活性剤による汚染が社会問題化している。また、有機色素は繊維や印刷、塗料産業など、工業的に広く用いられる一方で、その一部は廃水として環境中に放出されるため、水質汚染の原因物質としてなり得る。一般に毒性が高く、また難分解性であることから生態系への影響や景観上の問題が懸念されており、これらの除去技術の開発が望まれている<sup>1)</sup>。

ピラー[n]アレーン(図1)はn個のベンゼン環ユニットがメチレン基により架橋された柱型環状分子である<sup>2)</sup>。分子内に変換可能な官能基を多数有しており、3次元的な骨格を持つことから、ピラー[n]アレーンを重合によりネットワーク化することで、容易に多孔質材料を得ることができる。これら多孔質材料は高い表面積と特異的な吸着特性を有することが知られており、効率的な物質貯蔵や分離技術への応用が期待される<sup>3)</sup>。

本研究では、ピラー[n]アレーンネットワークポリマーの優れた吸着性能に着目し、内部にフッ素原子を導入することによる更なる機能化を目指して、パーフルオロフェニルリンカーを用いた含フッ素多孔質ネットワークポリマーを合成した。得られたポリマーは、PFOA やカチオン性の有機色素に対して高い親和性を示すことが明らかになり、これらを水中で効率的に除去可能であることを見出した。

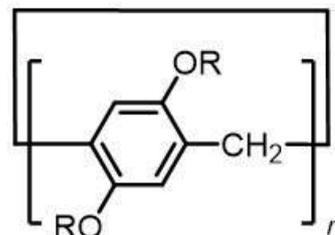


図1 ピラー[n]アレーンの化学構造。

### 2. フッ素化ネットワークポリマーの合成と細孔構造の評価

10個のトリフラート(TfO)基を有するピラー[5]アレーンモノマー**1**とパーフルオロフェニルリンカー**3**を用いて菌頭・萩原クロスカップリングを行った。得られた沈殿を各種溶媒で洗浄することで不溶性の黒色固体(**P5-FP**)を得た(図2)。また、ポリマーを構成するピラー[n]アレーンの環の大きさやリンカーの長さによる吸着性能の変化を検討するために、ピラー[6]アレーンモノマー**2**及びパーフルオロビフェニルリンカー**5**を用いて、計4種類のフッ素化ポリマー(**P5-FP**, **P5-FBP**, **P6-FP**, **P6-FBP**)を合成した(図2)。さらに、フッ素を導入した効果を検証するために、フッ素を持たないリンカー

2024年2月28日 受理

\* 豊田理研スカラー

京都大学大学院工研究科合成・生物化学専攻

4 及び 6 を用いて、それぞれに対応する計 4 種のコントロールポリマー (P5-P, P5-BP, P6-P, P6-BP) を合成した (図 2)。

得られたポリマーについてフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定を行ったところ, TfO 基及び末端アルキンに由来するピークは消失し, C-F 結合及び C≡C 結合に由来するピークが見られたことから, TfO 基が末端アルキンを有するリンカーとのカップリングによって消費され, ネットワークポリマーが形成されたことを確認した。窒素ガス吸着測定によってポリマーの多孔性を評価した結果, P5-FBP, P6-FP, P6-FBP は低圧領域で吸着量の急激な増加を示し, マイクロ孔 (~2 nm) を有していることが確認された。Brunauer-Emmett-Teller (BET) モデルを用いて P5-FP, P5-FBP, P6-FP, P6-FBP の比表面積を計算したところ, それぞれ  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $766 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $1063 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $629 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  となり, 比較的大きな比表面積を持つことが明らかになった。

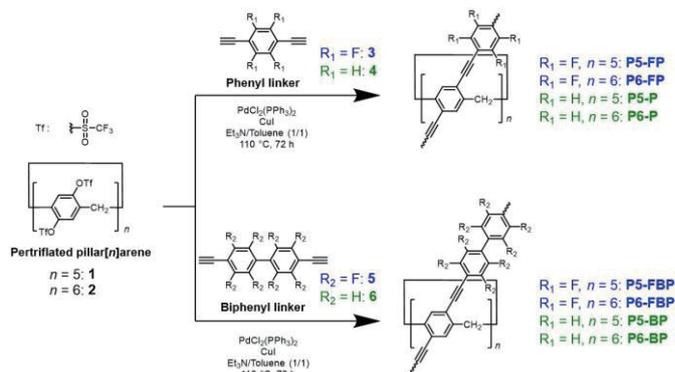


図 2 フッ素化ピラー [n]アレーンネットワークポリマーの合成。

### 3. 水中でのフッ素化合物吸着実験

次に, フッ素化ネットワークポリマーの PFOA に対する吸着性能を評価した。  $10 \text{ mg L}^{-1}$  の PFOA 溶液 10 mL に各ポリマー 1 mg を添加し, 24 時間攪拌することでポリマー中に吸着させ, 液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS/MS) で残留濃度を測定した。その結果, フッ素化ポリマーは非フッ素化ポリマーに比べて高い除去効率を有することが明らかになった (図 3)。この結果から, ポリマーと PFOA との間に働くフッ素-フッ素相互作用が吸着特性に寄与することが明らかになった。

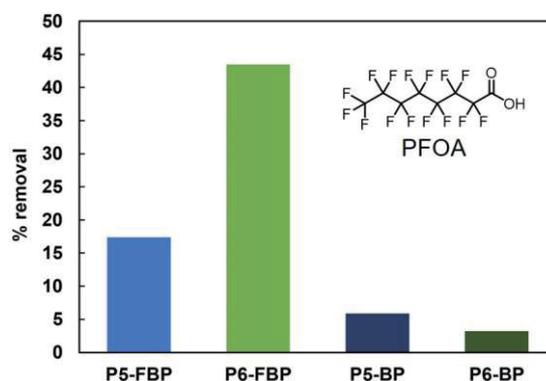


図 3 PFOA 吸着実験における除去効率。

### 4. 水中での有機色素吸着実験

次に, 有機色素としてクリスタルバイオレットとメチルオレンジを用いた吸着実験を行った (図 4)。1 mg のポリマーを有機色素水溶液 (10 mg/L, 10 mL) に加え, 24 時間攪拌後, 濾液の紫外可視吸収測定によって溶質の除去効率を計算した。その結果, カチオン性のクリスタルバイオレットを用いた場合はフッ素化ポリマー (P5-FBP, P6-FBP) が高い除去効率を示した一方で, コントロールポリマー (P5-BP, P6-BP) にはほとんど吸着しないことが明らかになった (図 4)。アニオン性のメチルオレンジを用いた場合はフッ素の有無に関わらず低い除去効率を示した。このことから, 電気陰性度が高いフッ素原子と有機色素のカチオン部位における静電相互作用によって, カチオン性有機色素に対する吸着能が向上したものと考えられる。

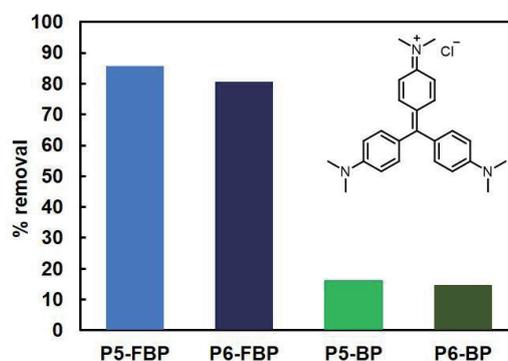


図 4 クリスタルバイオレット吸着実験における除去効率。

### 5. まとめ

ピラー[n]アレーンとパーフルオロフェニルリンカーを用いて重合することにより, マイクロ孔を有する含フッ素多孔質ネットワークポリマーを合成した。これらポリマーは, 有機フッ素化合物や有機色素に対して吸着性を示した。特に有機色素に対しては, 高い電荷選択性を示し, 水中のカチオン性有機色素を効率的に除去可能であることが明らかになった。コントロールポリマーとの比較から, この選択性はポリマー内のフッ素原子と有機色素におけるカチオン部位との相互作用に由来するものであることが示唆される。

### REFERENCES

- 1) T. Wu, *et al.*, *Chemosphere*, **293** (2022) 133464.
- 2) T. Ogoshi, *et al.*, *Chem. Rev.*, **116** (2016) 7937.
- 3) H. Zhang, *et al.*, *Polym. Chem.*, **12** (2021) 2808.