

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月11日現在

機関番号：10106
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750118
 研究課題名（和文） キラルらせん高分子膜のトポケミカル光環化反応によるキラル超分子自立膜の創製
 研究課題名（英文） Preparation of Chiral Supramolecular Self-Supporting Membranes by Topochemical Cycloaromatization of Chiral Helix Polyphenylacetylene Membranes
 研究代表者
 浪越 毅 (NAMIKOSHI TAKESHI)
 北見工業大学・工学部・助教
 研究者番号：30452072

研究成果の概要（和文）：

トポケミカル光環化反応により調製した独創的な超分子自立膜の高強度化および光反応の高効率化を検討し、前駆体ポリマーの側鎖置換基Rの構造を選択することで光反応後の超分子膜の強度が変化することを見出した。また、これまでキセノンランプを用いた光照射を行っていたが、LEDによる可視光照射を行い、光環化反応の光源に対する高効率化に成功した。

研究成果の概要（英文）：

The unique supramolecular self-supporting membranes were prepared by highly selective cycloaromatization (SCAT) of one-handed helical polyphenylacetylene membrane. The hardness of supramolecular self-supporting membrane was influenced to the original structure of one-handed helical polyphenylacetylene membrane. And also, the SCAT of polyphenylacetylene by LED lamp was investigated. The rate of SCAT by LED was a little faster than that of the xenon lamp. Because the lifetime of LED lamp is longer than xenon, the SCAT of polyphenylacetylene by LED lamp was more effective.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：自己組織化高分子、キラル超分子自立膜

1. 研究開始当初の背景

超分子の研究は古くから行われており、Kunitake, Araki, Yamada らは低分子のボトムアップによる自立性のあるシート状超分子の調製に成功している。しかし、これらの超分子自立膜の強度は高くなく材料としての利用は難しい。この解決策として架橋による自立膜の強化が行われたが厳密な超分子ではないといった課題がある。

これらの解決策として申請者はこれまで

に高度にらせん構造が制御された高分子のトポケミカル光環化反応を見出し、この反応を利用して、トップダウン的に超分子自立膜を調製することに成功した。しかし、この新規調製方法で調製された超分子膜は自立性を示したが膜の強度はかなり弱く実用性に乏しいものであった。また、光照射装置の光源寿命に対し環化反応は著しく遅く、実用的なサイズの膜を調製するには1カ月程度かかった。

2. 研究の目的

これまでの研究で片巻きらせんポリフェニルアセチレンのらせんピッチの調整により poly (DoDHPA) が選択的な主鎖の芳香環生成反応 (SCAT) を起こすことを見出し、poly (DoDHPA) 膜への照射による超分子自立膜の新たな調製法であるトップダウン法を開発した。しかし、以下の問題点を有していた。

- ①自立膜であったが膜の強度が弱い。
- ②SCAT 反応が遅く調製に数週間かかる。

そこで本研究課題では、高強度キラル超分子自立膜の調製を実現するため、光の波長の最適化による反応の高速化と構造の最適化による超分子自立膜の高強度化を目指し以下について詳細に検討する。

(1) 波長の最適化による反応の高速化

反応の高速化を目指し照射する光の最適波長を探索する。

(2) 自立膜の高強度化。

超分子自立膜の前駆体ポリマー膜の構造を詳細に検討することで、より安定で高強度な超分子自立膜を調製する。

3. 研究の方法

これまでより早い反応でより高強度でキラルな超分子自立膜の調製方法を確立するため以下の実験を検討した。

(1) 前駆体ポリマーの側鎖構造を検討し、反応後の超分子自立膜の強度を向上させる。

これまで側鎖置換基Rに長鎖アルキル基を用いていたが、側鎖置換基のインタラクションによる超分子膜の安定化を考え、様々な置換基を導入する。具体的には水素結合性官能基の側鎖置換基としてヒドロキシドデシルオキシ基 (水酸基)、N-ドデシルアミドペンチルオキシ基 (アミド基) によって超分子の強度を向上させる。

(2) 照射波長の最適化による SCAT 反応の高速化。

これまででは水銀ランプや蛍光灯、キセノンランプを用い UV カット、Vis カットフィルターを組み合わせる SCAT 反応を行ってきた。本研究では LED を用いて波長を制御しながら照射を行い poly (DoDHPA) 膜の SCAT 反応に対し LED 照射装置が有効かを検討する

4. 研究成果

トポケミカル光環化反応による超分子自立膜のさらなる高強度化および光反応の高効率化を検討した。具体的には、①これまで前駆体ポリマーの側鎖置換基Rに長鎖アルキル基 (ドデシル基) を用いていたが、新たな側鎖置換基の構造を設計し、それに対応するモノマーの合成を行い、得られた前駆体ポリマー膜の強度と光反応後の超分子膜との関係について検討した。

また、②これまでキセノンランプを用いた光照射を行っていたが、LEDライトによる可視光照射を行い光環化反応の高効率化を検討した。

(1) 置換基に水素結合性官能基の側鎖置換基としてヒドロキシドデシルオキシ基 (水酸基)、N-ドデシルアミドペンチルオキシ基 (アミド基) を有するモノマーを合成した。

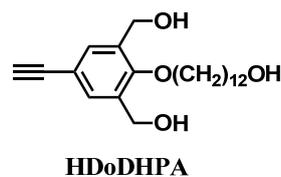
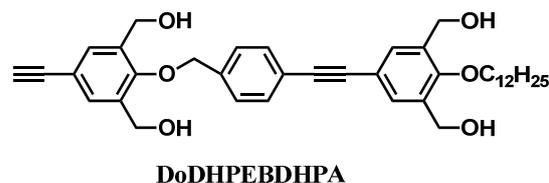
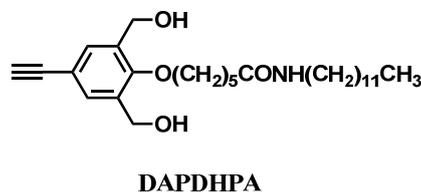


図1. 様々な側鎖置換基を有するDHPA型モノマー

合成したこれらのモノマーをRh触媒を用いて単独重合あるいはDoDHPAと共重合を行い、いずれのモノマーも40~90%程度の収率でポリマーが得られた。

得られたいずれのポリマーもドデシル基を有するポリマー同様に可視光照射を行うとSCATを起こすことが分かった。(図2に poly (HD0DHPA-co-DoDHPA) 膜の例を示す。)

DIO: 10.1021/ja3113214

② Yunosuke Abe, Toshiki Aoki, Hongge Jia, Shingo Hadano, Takeshi Namikoshi, Yuriko Kakihana, Lijia Liu, Yu Zang, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Chiral Teleinduction in Asymmetric Polymerization of 3,5-Bis(hydroxymethyl) phenylacetylene Having a Chiral Group via a Very Long and Rigid Spacer at 4-Position, *Chemistry Letters*, 41(3), 2012, 244-246.
DIO:10.1246/cl.2012.244

③Yunosuke Abe, Toshiki Aoki, Hongge Jia, Shingo Hadano, Takeshi Namikoshi, Yuriko Kakihana, Lijia Liu, Yu Zang, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Synthesis of stable and soluble one-handed helical poly(substituted acetylene)s without chiral pendant groups via polymer reaction in membrane state, *Polymer*, 53, 2012, 2129-2133.
DIO:10.1016/j.polymer.2012.03.022

[学会発表] (計1件)

①佐々木亮輔、浪越 毅、村田美樹、渡邊眞次、フェニルアセチレン末端を持つポリビニルエーテルマクロモノマーの合成と重合、第47回高分子学会北海道支部研究発表会、2013年1月31日、北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浪越 毅 (NAMIKOSHI TAKESHI)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：30452072