

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5月15日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750121

 研究課題名（和文） 不斉転写されたナノ空孔を階層的に持つ高分子膜の創製と
超分離機能の開発

 研究課題名（英文） Synthesis of Polymer Membranes with Hierarchically Arrayed Chiral
Nanopores and Development of Supersmart Separation Ability

研究代表者

寺口 昌宏（TERAGUCHI MASAHIRO）

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：30334650

研究成果の概要（和文）： 酵素やDNAなど生体に含まれ生命に必須な働きをする高分子に類似の規則的な一方向巻きらせんの形態を持つ高分子を人工的に合成し、その高分子溶液をキャストすることで規則的な一方向巻きらせん高分子からなる膜を作った。らせん構造主鎖に沿って階層的に配列した不斉な置換基を膜状態で取り除くことで、不斉情報が転写された置換基サイズ（ナノサイズ）な空孔を階層的に持つ高分子膜を合成した。またそれらの膜が薬剤開発などに利用可能な光学異性体分離能を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）： Stereoregular one-handed helical artificial polymers similar to biopolymers such as DNA or enzymes were synthesized and could formed self-supporting membranes composed of the regular one-handed helical polymers by casting of the polymer solution. By removing of chiral substituents hierarchically arranged along the main chain, self-supporting membranes having nano-pores imprinting of chiral information originated from the chiral substituents could be synthesized. The obtained membrane having chiral imprinted nano-pores showed a optical resolution ability which is promising to application for drug development.

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	3,100,000	930,000	4,030,000

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：機能性高分子

1. 研究開始当初の背景

多孔性物質は活性炭、ゼオライト、シリカゲルなど古くから身の回りで活用されているが、その機能は脱水、脱臭などの吸着現象に基づくものであった。

近年、メソポーラスシリカ（MCM-41

など）および金属有機物構造体（MOF）などその細孔サイズ、形状の均一性が制御された多孔性物質の合成が報告され、その機能に関する研究報告が多くなされている。その結果、多孔性物質は古くからの吸着剤としての用途だけではなく、吸蔵、触

媒、磁性など新たな機能性材料としての利用展開が期待されている。

これらの、多孔性物質が注目を浴びるなかで、従来のこれらの材料では無機元素が主要な構成元素となっている。MCM-41 などのメソポーラスシリカでは、その規則性多孔構造の鋳型となる自己集合体には有機化合物が利用されているものの、それらは最終的には焼成により除去される。また、MOF、では多孔性構造の構成材料として多様な有機配位子が利用され、また設計の自由度があるもののその多孔性物質の構造は中心金属の影響が大きい。

以上のように、多孔性材料に注目が集まりながら、有機元素主体の多孔性材料は見られない。有機元素主体の多孔性材料では、有機材料特有の軽さ、しなやかさに加えて新しい機能も期待できる。

そこで、申請者は有機元素主体の多孔性物質に着目し、申請者のこれまで見出した高分子膜での不斉転写と高分子の片巻きらせん構造を活用した階層構造の構築を利用し、不斉転写されたナノ空孔を階層的に持つ高分子膜の創製を検討することとした。

2. 研究の目的

有機高分子膜の膜状態での反応により、「不斉情報を転写したナノ空孔を階層的に配置した高分子膜」を合成する。また、その機能の1つとして光学異性体の高速かつ完全分離（超分離）について検討する。本研究では、申請者が見出した膜状態での脱光学活性基法を活用した不斉転写を利用し、高分子の不斉コンフォメーションを維持しつつ、不斉源を除去し、不斉転写されたナノオーダーの空孔を生成する。反応前の高分子膜の階層構造が反応後に維持されることで、不斉転写

されたナノ空孔を階層的に持つ高分子膜の創製を実現する。従来の多孔性物質（無機元素主体）とは異なる有機元素主体のソフトな多孔性物質の合成とその機能を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 階層的な片巻きらせん構造をとる高分子を合成する（光学活性基の導入により、一方向巻きらせん構造に偏らせるため、また不斉転写に活用するため光学活性基を導入する）。

(2) 階層的に配列制御した高分子自立膜の合成を検討する。

(3) 膜状態光学活性基の除去を検討する。膜状態で行うことにより、高分子主鎖の緩和運動が抑制され、光学活性基除去後にできる空隙は保持され、その結果階層的な分子サイズのナノ空孔が生成する。

(4) 得られた不斉階層的ナノ空孔を有する高分子膜について、超分離機能（分子識別、分離について検討する）。

4. 研究成果

(1) 階層的な片巻きらせん構造をとる高分子を合成する方法として、(1) 光学活性基を導入したモノマーの重合、(2) キラル触媒系を用いるアキラルモノマーの重合、(3) アキラル高分子のキラル溶媒中での加熱による片巻きらせん構造の誘起、の方法を、ポリ置換アセチレンまたはポリ(1,3-フェニレンエチニレン)について検討し、それぞれの方法により片巻きらせん構造を持つ高分子の合成に成功した。特に、置換

ポリアセチレンに関しては立体障害あるいは水素結合により安定維持された片巻きらせん構造を持つ高分子の合成に成功した(図1~3)。

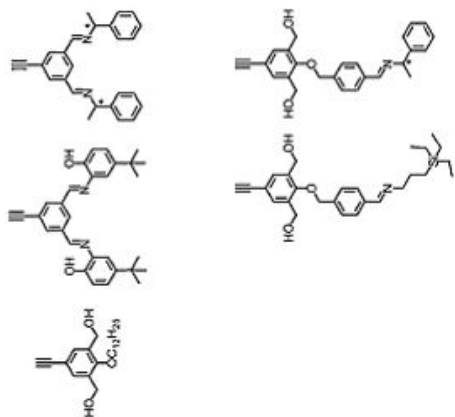


図1. 本課題で検討した代表的なアセチレンモノマーその1

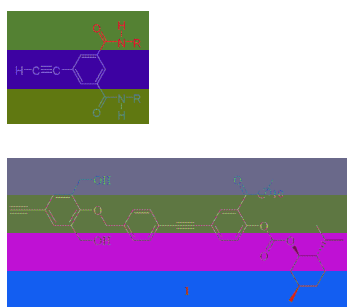


図2. 本課題で検討した代表的なアセチレンモノマーその2

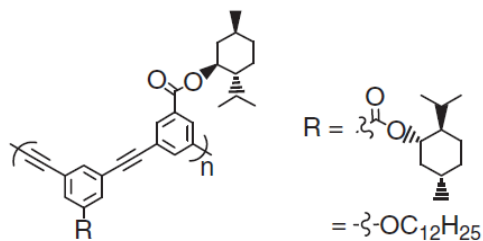
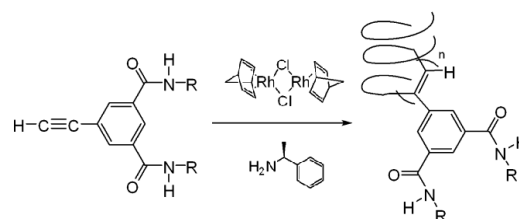


図3. 本課題で合成した代表的な片巻きらせんポリ(1,3-フェニレンエチニレン)

(2) 水素結合によりらせん構造を安定化できるポリ置換アセチレン類としては側鎖

に二つのアミド基を有するものを見出した(スキーム1)。また、立体障害によりらせん構造を安定化できるポリ置換アセチレン類としてイミン結合により平面性の置換基を導入したものを新たに見出した。イミン結合は動的共有結合であるため合成が容易で種々のグループの導入が可能である。また、製膜後の除去も容易であるため不斉ナノ空孔の生成に有用である。



スキーム1. らせん選択重合による水素結合で安定化された片巻きらせんポリアセチレンの合成

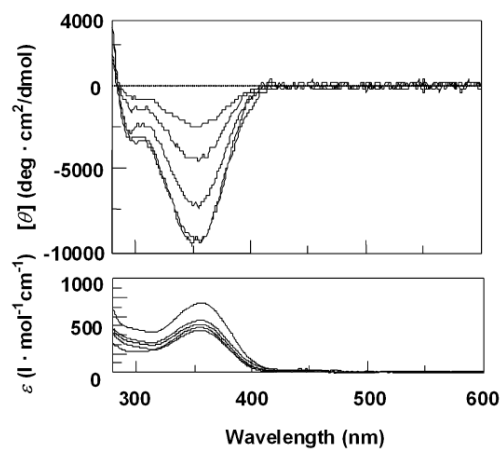


図4. 片巻きらせんポリアセチレンの円偏光二色性スペクトル(スキーム1のポリマー)

(3) 溶液状態、膜状態での円偏光二色性スペクトルの測定により、得られた高分子が溶液状態、固体の膜状態ともに片巻き優先らせん構造を持つことが明らかとなった。また、高分子溶液をキャストすることで自己支持性の膜が容易に得られた。

(4) 光学活性基を持つポリ(1,3-フェニレンエチニレン)では製膜時の溶媒に応じて片巻きらせん構造の状態の高分子膜またはランダム構造の状態の高分子膜を作り分けることが可能であることが明らかとなった(チャート1、図5)。製膜後、膜状態での反応により置換基を除去することに成功した。また、光学活性基の除去により、主鎖の片巻きらせん構造のみに不斉を有する高分子膜の合成に成功した。生成した膜は2-ブタノールのパーベーパーレーションにより光学分割能を示すことが明らかとなった(図6)。

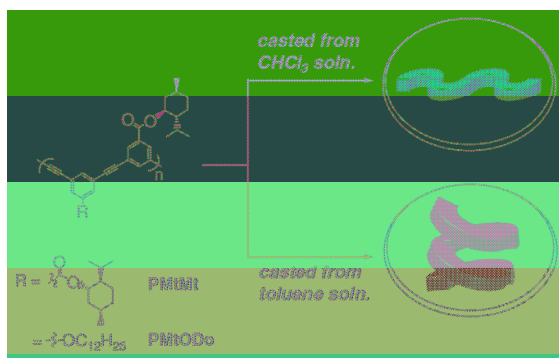


チャート1.

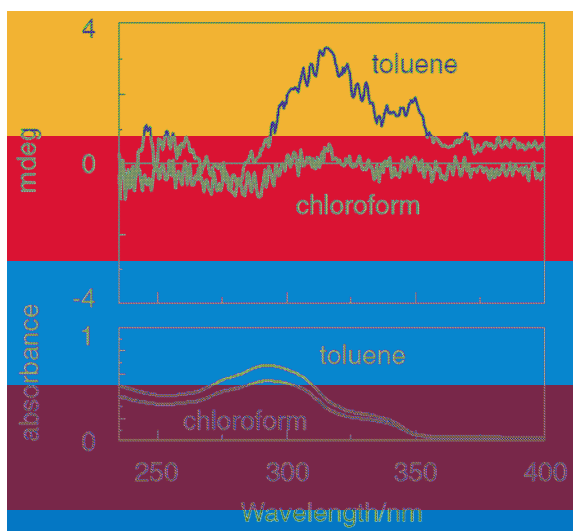


図5. 異なる製膜溶媒により調製したポリ(1,3-フェニレンエチニレン)(チャート1)の円偏光二色性スペクトル

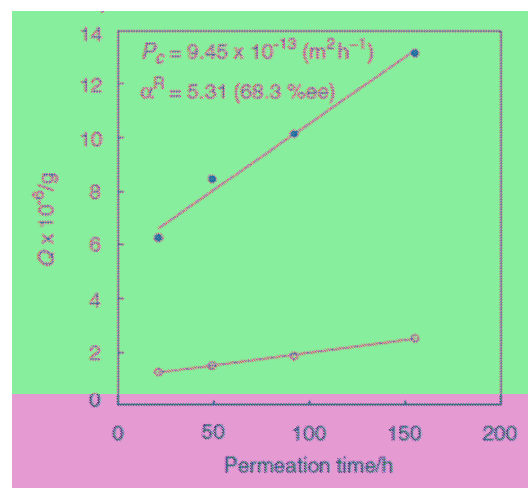


図6. 片巻きらせんポリ(1,3-フェニレンエチニレン)膜によるラセミ2-ブタノールのパーベーパーレーション法による光学分割(●:R-体、○:S-体)。

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8件)

(1) Teraguchi, Masahiro; Tanioka, Daisuke ; Kaneko, Takashi ; Aoki, Toshiki, “Helix-Sense-Selective Polymerization of Achiral Phenylacetylenes with Two N-Alkylamide Groups to Generate the One-Handed Helical Polymers Stabilized by Intramolecular Hydrogen Bonds”, *ACS MacroLetters* **2012**, *1*, 1258-1261, 査読有 DOI: 10.1021/mz300309c

(2) Li, Jun; Wang, Jianjun; Zang, Yu; Aoki, Toshiki; Kaneko, Takashi; Teraguchi, Masahiro, “Enhanced Gas Permselectivity of Copoly(Hyperbranched Macromonomer) Synthesized by One-pot Simultaneous Copolymerization of Dimethylsilyl-containing Phenylacetylenes”, *Chemistry Letters* **2012**, *41*(11), 1462-1464, 査読有

DOI: 10.1246/cl.2012.1462

(3) Jia, Hongge; Zang, Yu; Li, Jun; Aoki, Toshiki; Teraguchi, Masahiro; Kaneko, Takashi, “Two Modes of Asymmetric Polymerization of Phenylacetylenes Having an L-Amino Alcohol Residue and Two Hydroxy Groups”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50(24), 5134-5143, 査読有

DOI: 10.1002/pola.26346

(4) Yu Zang, Toshiki Aoki, Lijia Liu, Yunosuke Abe, Yuriko Kakihana, Masahiro Teraguchi, and Takashi Kaneko, “Pseudo helix-sense-selective polymerization of achiral substituted acetylenes”, *Chemical Communications* **2012**, 48(39), 4761-4763, 査読有

DOI: 10.1039/C2CC00030J

(5) Yunosuke 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 (Communications)* **2012**, 53, 2129-2133, 査読有

DOI: 10.1016/j.polymer.2012.03.022

(6) Takashi Kaneko, Xiaoyun Liang, Atsuko Kawami, Masayuki Sato, Takeshi Namikoshi, Masahiro Teraguchi, and Toshiki Aoki, “Transformation from preformed racemic helical poly(phenylacetylene)s to the enantioenriched helical polymers by chiral solvation, followed by removal of the chiral solvents”, *Polymer Journal* **2012**, 44, 327-333, 査読有

DOI: 10.1038/pj.2011.144

(7) 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* 2012, 41(3), 244-246, 査読有

DOI: 10.1246/cl.2012.244

(8) Yunosuke 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 Homo-poly(substituted acetylene)s without the Coexistence of any Other Chiral Moieties via Two-step Polymer Reactions in Membrane State: Molecular Design for the Starting Monomer”, *Molecules* **2012**, 17(1), 433-451, 査読有

DOI: 10.3390/molecules17010433

[学会発表] (計 9 件)

(1) 藏雨、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / Helix-sense-selective polymerization of achiral phenylacetylenes having two bulky imino substituents / 第 61 回高分子討論会、名古屋、2012 年 9 月 19 日、口頭。

(2) 藏雨、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / Optimization of the polymerization conditions of pseudo helix-sense-selective polymerization and helix-sense-selective polymerization for achiral substituted phenylacetylenes / 第 61 回高分子討論会、名古屋、2012 年 9 月 20 日、ポ

スター。

(3) 寺口昌宏、佐藤敬、金子隆司、青木俊樹／膜状態での高分子反応によるパーフルオロアルキル化ポリ（ジフェニルアセチレン）膜の合成と酸素選択透過性／第 61 回高分子討論会、名古屋、2012 年 9 月 20 日、口頭。

(4) 菊地一智、田口紗和、和須津郁弥、大石智之、劉立佳、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹／置換アセチレンのらせん選択重合(HSSP)の種々の特異な挙動と機構—アキラル制御 HSSP、絶対 HSSP、自己 HSSP、不斉増幅 HSSP と機構解明／第 61 回高分子学会 年次大会、横浜（パシフィコ横浜）、2012 年 5 月 29 日、ポスター。

(5) 藏雨、劉立佳、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹／Pseudo helix-sense-selective polymerization of achiral substituted acetylenes - A new concept and its realization -／第 61 回高分子学会年次大会、横浜（パシフィコ横浜）、2012 年 5 月 31 日、口頭。

(6) 藏雨、大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹／Pseudo helix-sense-selective polymerization of substituted phenylacetylenes having two hydroxyl groups and a dynamic covalent bond of imino group／第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月 28 日、口頭。

(7) 大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹／L-アミノ酸を配位子に有する構造明確な単離 Rh 錯体によるフェニルアセチレンのらせん選択重合の精密化／

第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月 28 日、ポスター。

(8) 菊地一智、大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹／2 つの水酸基を持つアキラルなフェニルアセチレンモノマーのキラル触媒系を用いたらせん選択重合の高度化／第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月 28 日、ポスター。

(9) 棚木宏幸、江良康貴、大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹／2 つのビニル基を有するフェニルアセチレンのらせん選択重合（HSSP）体の ADMET 後重合による片巻きらせんヘテロラダールポリマーの合成と HSSP 体主鎖の選択分解／第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月 28 日、口頭。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺口 昌宏 (TERAGUCHI MASAHIRO)
新潟大学・自然科学系・助教
研究者番号：30334650