

令和元年6月17日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05785

研究課題名(和文)らせんポリフェニルアセチレン膜の超高速光環化による超分子自立膜の創製と膜の機能化

研究課題名(英文) Development of supramolecular Self-Supporting membrane by fast photocyclization Reaction of helical polyphenylacetylene and their membrane functionalization

研究代表者

浪越 毅 (Namikoshi, Takeshi)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30452072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：光環化反応(SCAT)により得られる超分子自立膜の機能化のため、ポリフェニルアセチレンにビニルエーテル(VE)基を置換したAT体やVEを後重合したAC体、これらの膜のSCATによる超分子(SC体、S体)を調製し、膜の気体透過能を調査した。AT体からカチオン後重合したAC体では分子間隙の減少により酸素透過量が減少した。AC体から得られたSC体は超分子化による分子間隙の変化により酸素透過量と選択透過係数が上昇した。一方、AT体のSCATは超分子化とVEの重合を起こす事が明らかとなり、得られたS体はSC体とは異なる透過性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超分子自立膜は過去に例のない独創的な自立膜であり、本課題で使用される超分子自立膜の調製法は画期的なトップダウンによる調整法である。超分子のボトムアップ法では分子間のスタッキングが不十分で超分子膜はできなかったが、本方法のSCATによるトップダウン法でのみ超分子自立膜の調製が可能であった。この方法は、容易にスケールアップ(膜の巨大化)が可能であり“超分子自立膜の実用スケールでの調製と機能化”が行え、超分子分野に大きな進展をもたらすだけでなく、材料として実用面での応用範囲が大きく広がり、医療分野や農業分野等の産業界への高い波及効果が期待され、普遍性が高い。

研究成果の概要(英文)：In order to functionalize the supramolecular self-standing membrane obtained by photocyclization reaction (SCAT), polyphenylacetylene substituted with vinyl ether (VE) group, AT and AC (post-polymerized VE), supramolecular membranes (SC, S) by SCAT were prepared, and the gas permeability of the membrane was investigated. In the AC post-polymerized from the AT, the oxygen permeability decreased due to the reduction of the molecular interstice. In the SC obtained from the AC, the oxygen permeability and the permselectivity coefficient increased due to the change in the molecular interstice due to the supermolecularization. On the other hand, we discovered that SCAT of the AT causes supermolecularization and polymerization of VE, and the obtained S showed permeability different from that of the SC.

研究分野：機能性高分子合成

キーワード：らせん高分子 超分子自立膜 ビニルエーテル 光環化反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

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、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が達成されている¹⁾⁻³⁾。しかし、これらの超分子自立膜の強度はあまり高くない。

また、サイズも小さく工業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、超分子の巨大化や実用的な強度には課題が多く、超分子自立膜の応用は過去に例がない。

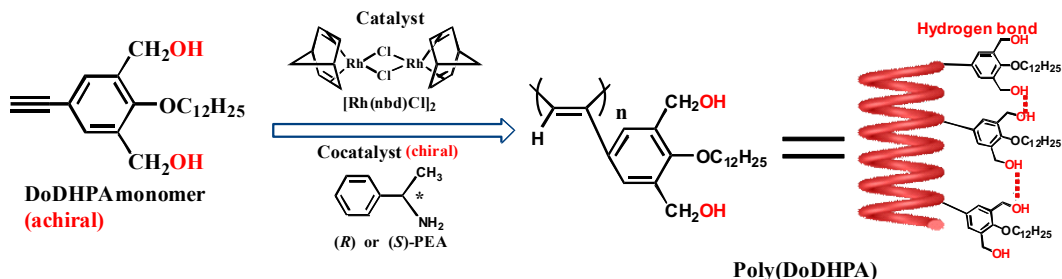


図 1. らせん選択重合による DHPA 型片巻きらせんポリマーの合成

一方、青木らは、らせん選択重合により図1に示すような水素結合によりらせん構造が安定化された片巻きらせんポリマー(Poly(DoDHPA))の合成が達成されている。

我々のグループでは、この Poly(DoDHPA) は照射により選択的芳香環生成反応(SCAT)を起こすことを見出した。(図2参照)。

この Poly(DoDHPA) は膜状態で照射すると膜状態を維持したまま SCAT が起こり、ほぼ定量的に低分子量化が進行し、超分子自立膜の調製に成功した。

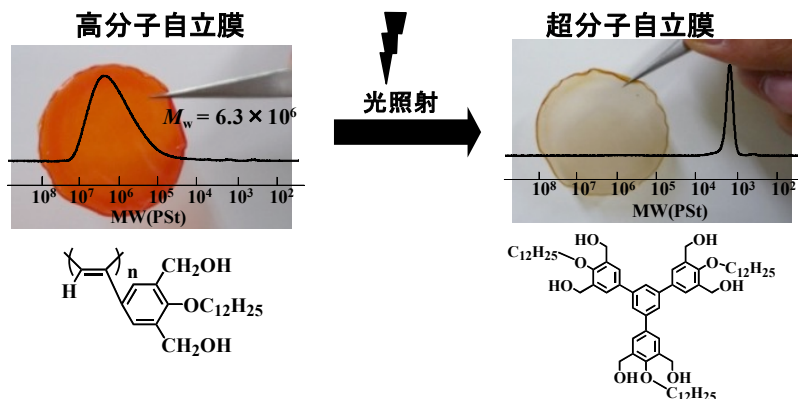


図 2. DHPA 型片巻きらせんポリマーの SCAT 反応による超分子自立膜の調製

このように SCAT を利用し、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、SCAT 反応が遅く、自立膜であったが膜の強度がやや弱かった。また、らせんポリマー由来のキラリティが超分子膜に転写されない、機能面では実用化される特徴を有していないなど課題もあった。

2. 研究の目的

上記の解決策として、我々はSCAT反応の効率化と超分子自立膜の機能化を目的とし、波長と反応速度に関して検討するため、SCATに必要とされる照射光の波長の特定を行い、さらに前駆体ポリマーへの官能基導入または超分子への官能基導入を検討した。導入した官能基による超分子の機能についてガス選択透過や、強度変化を検討した。

以上の検討で、これまで SCAT に時間がかかり超分子自立膜の機能化や機能評価に結び付きにくかったが、SCAT の高速化を実現させることで超分子自立膜の機能化の検討が効率的に行え、飛躍的に超分子自立膜の開発が進展する。

3. 研究の方法

超分子自立膜の調製反応であるSCAT反応の高速化を実現するため、Poly(DoDHPA)膜に紫外光 (UV) から可視光 (Vis) まで照射を行い、UV (235.7-579.1nm) とVis (385-740nm)それぞれで反応にかかる時間と最終的な環状化合物の生成率を求め、さらにVis光を400-500nmと600-700nmに分けて照射して比較した。

超分子自立膜の機能化は、前駆体ポリマーの置換基にビニルエーテル(VE)基を導入した官能基化を行い前駆体の後重合に基づく方法と、超分子自立膜の後重合反応による官能基化の2つの合成ルートについて検討し、合成後の膜の気体透過性を評価した。

4. 研究成果

環化反応に有効な波長の探索を行うため、Poly(DoDHPA)膜にUV (235.7-385nm) とVis (579.1-740nm)の光をそれぞれ照射し、反応にかかる時間と最終的な環状化合物の生成率を求めた。UV光の場合は72時間で反応が終了したのに対し、Vis光の場合は3週間と反応が遅かったが、環化物の生成率98%と高かった。一方、UV光では不溶化が起こったため74%と低かった。さらに、Vis光を400-500nmと600-700nmに分けて比較した結果、400-500nmの反応が早く、ポリマーの主鎖の吸収波長に対応していることが明らかとなった。

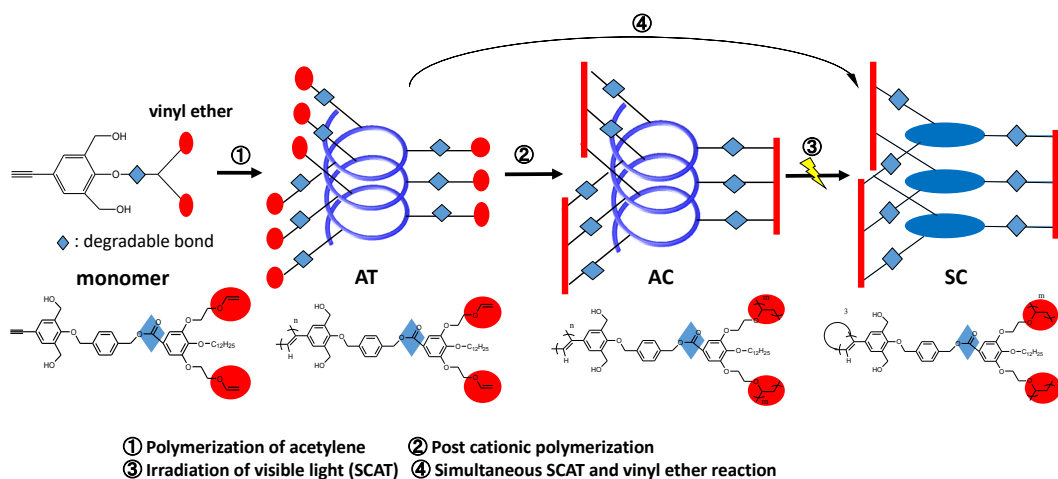


図 3. 機能性超分子自立膜の合成ルートと各段階の構造式および模式図

超分子自立膜の官能基化を目的とし、前駆体ポリマーの側鎖置換基に2つのビニルエーテル(VE)基を持った前駆体モノマーの合成を行った。得られたモノマーをロジウム触媒とキラルアミンによるらせん選択重合を行い、GPCとCDスペクトルにより前駆体ポリマーである片巻らせんポリフェニルアセチレン(AT体)の合成を確認した。さらに、AT体を合成後に後重合としてVEのカチオン重合を行い、図3に示すAC体を得た。得られた膜の後重合度はNMRとIRスペクトルより $m = 4$ と低かったもののカチオン重合の進行が確認され、前駆体ポリマーの後重合膜AC体が調製できた。

さらに前駆体ポリマーであるAC体やAT体のSCATによる超分子自立膜の調製を行った。図3に示す③のルートで得られるAC体のSCATによりSC体を得られた事がGPCおよびIRスペクトルから確認された。一方で、AT体のSCAT反応ではVE基を有する超分子自立膜(ST体)が得られるはずであったが、SCAT反応による主鎖の環化反応とともにVEの重合が起こり、AT体のSCAT反応によりSC体と同様の構造のS体が調製された事がNMRおよびIRスペクトルから確認された。

これらの前駆体ポリマー膜および超分子自立膜の気体透過測定を行った。前駆体ポリマー膜AT体の酸素透過係数(P_{O_2}) = 25.2 barrer、分離性(P_{O_2}/P_{N_2}) = 3.96であったが、カチオン後重合したAC体では

分子間隙の減少により酸素透過量が減少し $P_{O_2}=4.25$ barrer、 $P_{O_2}/P_{N_2}=3.31$ となった。また、AC体から得られた超分子自立膜のSC体は、超分子化による分子間隙の変化により酸素透過量と選択分離係数が $P_{O_2}=5.36$ barrer、 $P_{O_2}/P_{N_2}=4.09$ とそれぞれ上昇した。一方、AT体のSCATは、超分子化とVEの重合によりS体が生成し、SCATとともに膜強度が向上しており、気体透過測定の結果、SCAT 2日目(S2)に P_{O_2} が25.2 から241barrerに上昇したが、反応3日目以降(S3~)は透過係数が減少し、分離係数が上昇して、反応5日目(S5)には $P_{O_2}=12.3$ barrer、 $P_{O_2}/P_{N_2}=3.44$ とSC体と同様の構造であると考えられるもののSC体とは異なる透過性を示した。これは、SCATの進行とともにVE基が反応し緻密な膜構造を形成したためであると考察している。

Table 1. Oxygen permeation behavior of AT, AC, and SC.

no.	polymer	Mw ^{a)} ($\times 10^7$)	m ^{b)} (-)	P_{O_2} ^{c)} (barrer)	P_{O_2}/P_{N_2} (-)
1	AT ^{d)}	51.7	0	25.2	3.96
2	AC ^{e)}	4.08	4	4.25	3.31
3	SC ^{f)}	-g)	-g)	5.36	4.09

a) Determined by GPC in THF (PSt standard). b) Degree of post cationic polymerization. c) $1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$. d) $[\text{monomer}] / [[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2] = 100$, $[\text{Cocatalyst}] / [[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2] = 200$, $[\text{monomer}] = 0.1 \text{ M}$. Cocatalyst: triethylamine, polymerization solvent: toluene. e) $[\text{AT}] = 3.75 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2] = 3.75 \times 10^{-2} \text{ mM}$. f) SCAT reaction: 3 days, intensity of illumination = 160,000 lx. g) Insoluble in common organic solvents.

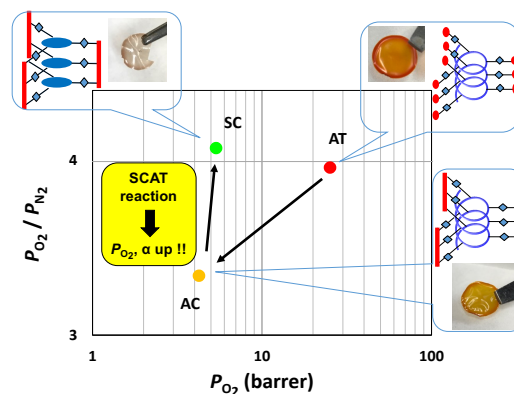


図 4. 構造における膜の透過と分離係数の変化

Table 2. Conversion of SCAT and vinyl ether reaction and oxygen permeation behavior.

SCAT reaction (day)	conversion of SCAT reaction ^{a)} (%)	decrease ratio of VE ^{a)} (%)	P_{O_2} ^{b)} (barrer)	P_{O_2}/P_{N_2} ^{c)} (-)
AT	0	0	25.2	3.96
S1	1	81.5	45.6	2.64
S2	2	100	241	1.05
S3	3	100	17.0	2.84
S4	4	100	16.2	2.90
S5	5	100	12.3	3.44

a) Determined by IR. b) $1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$.

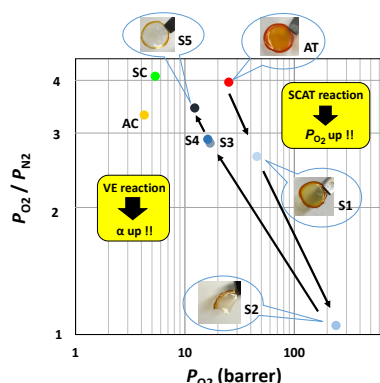


図 5. SCAT 時間による S 体膜の透過係数および分離係数

前駆体ポリマーであるAT体の光環化反応において主鎖の環化分解とVE基の減少がみられ膜強度が向上して気体分離係数が上昇したことから、超分子膜の機能化を目的としてフェニルアセチレンポリマーへのVEやPVEの導入方法について検討した。

SCAT反応中にVEが消費されることからPoLy(DoDHPA)膜のSCAT反応系にVEモノマーを添加してVEが消費されるか検討したところ、PoLy(DoDHPA)のSCAT反応は進行して超分子化が起こるもののVEの重合は起こらず、SCAT反応でVEが消費される反応は、SCAT反応中に高分子内でVEが消費される分子内反応である事が分かった。

また、ポリフェニルアセチレンの気体透過へのPVEの効果を検証するため、ポリフェニルアセチレンへPVEを導入したグラフトコポリマーの合成を検討した。水酸基を有するポリフェニルアセチレンにPVEをウィリアムソン合成によりグラフト化反応を行ったところ、グラフト化率はかなり低いもののグラフト化が達成され、ポリフェニルアセチレンにポリビニルエーテルが導入され気体透過性の向上が期待される。

<引用文献>

- 1) T. Kunitake et al., *Nature Mater.*, **5**, 494-501, 2007.
- 2) K. Araki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 100-103, 2004.
- 3) N. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12192-12199, 1998.
- 4) T. Aoki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6346, 2003.
- 5) L. Liu, T. Namikoshi, T. Aoki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135(2)**, 602-605, 2013.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計3件)

- ① 坂田 俊, 浪越 毅, 寺口昌宏, 金子隆司, 青木俊樹, ペンダントに多数のビニルエーテル基を有するタイトなポリフェニルアセチレンの高分子反応と小分子選択透過性 –ビニルエーテル基のオリゴメリゼーションとポリアセチレンの高選択光環化芳香族化分解による改質と選択透過性の変化–, 日本膜学会第41年会, 2019年5月
- ② 信夫祐亮, 秋本隼甫, 浪越 毅, 渡邊眞次, Grafting-onto法を用いたポリビニルエーテルをグラフト鎖に有するポリフェニルアセチレンの合成, 第53回北海道支部研究発表会, 2019年1月
- ③ 坂田 俊, 浪越 毅, 寺口昌宏, 金子隆司, 青木俊樹, タイトならせんポリフェニルアセチレンのペンダントビニルエーテル基の分子内カチオン重合および主鎖の高選択光環化芳香族化分解による気体透過性の最適化, 第66回高分子討論会, 2017年9月

[その他]

ホームページ等

<http://www.mtrl.kitami-it.ac.jp/watanabe/namikoshi/>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。