

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 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：2021～2023

課題番号：21K05192

研究課題名(和文) SCAT重合による高強度超分子自立膜の創製とガス選択分離膜としての応用

研究課題名(英文) Development of High-Strength Self-supporting Supramolecular Membranes by SCAT Polymerization and Their Application as Gas-Selective Separation Membranes

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は実用的なスケールで超分子膜を合成できるポリフェニルアセチレン膜の光環化反応(SCAT)による超分子自立膜の調製法の発展である。本研究で新たに見つけたSCAT反応とともに起こるポリフェニルアセチレン骨格に有するビニルエーテル(VE)の重合反応を利用し超分子自立膜の高強度化を目的とする。

SCAT反応が起こるDHPA型モノマーにVE数、位置を変えて合成し前駆体ポリマーの合成を行った。VE数1、2でも位置も影響なく合成でき、これらの前駆体ポリマーのSCAT反応により超分子自立膜のVE基は消費され、有機溶媒に不溶な超分子膜が調整され、従来の超分子よりも高強度の超分子膜の調整に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリマーは分解性が乏しく環境汚染の原因となる。一方、超分子は低分子の自己組織化(ボトムアップ)で調製され容易に分解可能、分子デザインにより機能化でき、新たな機能性膜材料として期待される。しかし、超分子膜の強度は低く、低分子のボトムアップでは巨大な膜の調製は難しく実用化の例はない。

申請者は高分子膜のSCAT反応を用い、高分子の環化分解による低分子化(トップダウン)で超分子膜を調製する方法を見出し、高分子膜サイズのまま超分子膜化でき巨大な膜が容易に調製できる。また、SCAT反応と同時に起こるVE基の重合反応を見出し、学術的意義は非常に高く、工業的な利用に向け膜の巨大化ができ社会的意義も非常に高い。

研究成果の概要(英文)：This study is the development of a method for the preparation of supramolecular self-supporting membranes by photocyclization of polyphenylacetylene membranes (SCAT), which can be used for the synthesis of supramolecular membranes on a practical scale. The aim of this study is to increase the strength of self-supporting supramolecular membranes by utilizing the polymerization reaction of vinyl ethers (VE) in the poly(phenylacetylene) backbone that occurs together with the SCAT reaction.

The precursor polymers were synthesized by changing the number and position of VEs in the DHPA-type monomer that can undergo the SCAT reaction. The SCAT reaction of these precursor polymers consumed the VE groups of the self-supporting supramolecular membrane, resulting in a supramolecular membrane that is insoluble in organic solvents and successfully produced a supramolecular membrane with higher strength than conventional supramolecules.

研究分野：機能性高分子合成

キーワード：超分子 光環化反応 ポリフェニルアセチレン ビニルエーテル

様式 C-19、F-19-1 (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。

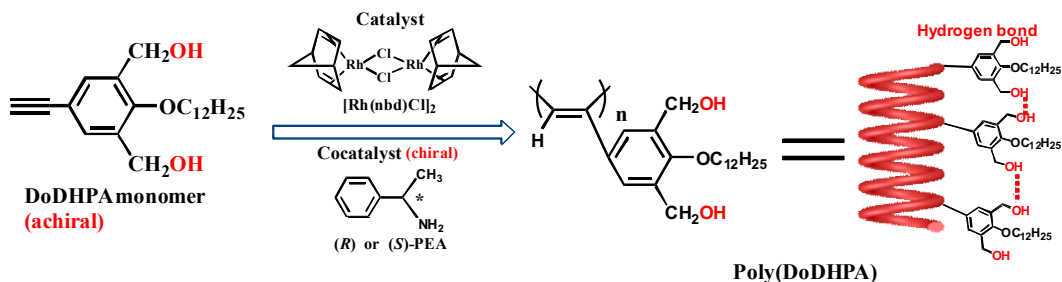


図 1. らせん選択重合による DHPA 型片巻らせんポリマーの合成

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らせんポリマー (Poly(DoDHPA)) の合成が達成されている⁴⁾。

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⁵⁾。

(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、高分子の環化分解による

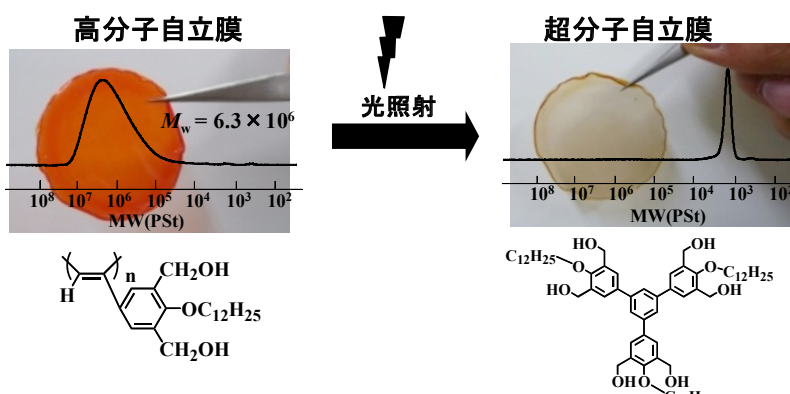


図 2. DHPA 型片巻らせんポリマーの SCAT 反応による超分子自立膜の調製

低分子化(トップダウン)で超分子膜を

出した。また、超分子自立膜の高強度化に取り組む中で図 3 に示すようなビニルエーテル基 (VE 基) を持つ DHPA モノマーは SCAT 反応と同時に起こる VE 基の重合反応 (SCAT 重合) を発見し、後重合により超分子膜の強度が大幅に向上した。

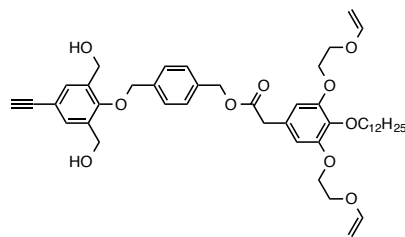


図 3. VE を有する DHPA 型フェニルアセチレンモノマー

2. 研究の目的

DHPA に VE を導入した種々のモノマーの重合による前調剤ポリマーの合成と、それらの SCAT 反応と SCAT 重合を利用して VE の架橋で超分子膜の高強度化を起こし工業的な利用が可能となる高強度超分子自立膜の調製を目的とした。

3. 研究の方法

超分子自立膜の調製反応である SCAT 反応と SCAT 重合には、Poly(DoDHPA) 膜に LED ランプで可視光 (Vis ; 385-740nm) 照射を行い、光環化反応による超分子化と VE の重合による高強度化を行った。

4. 研究成果

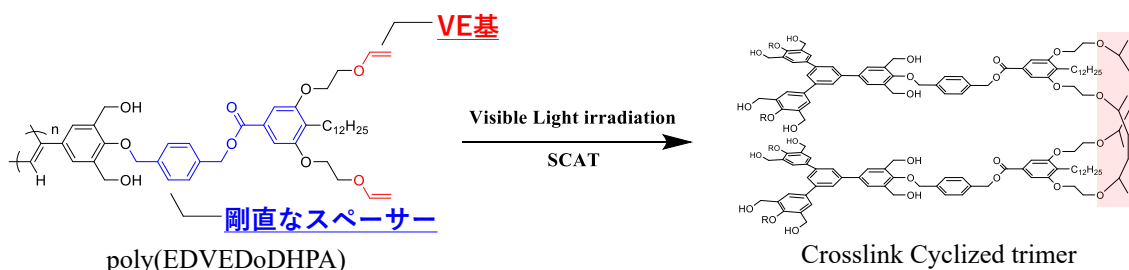
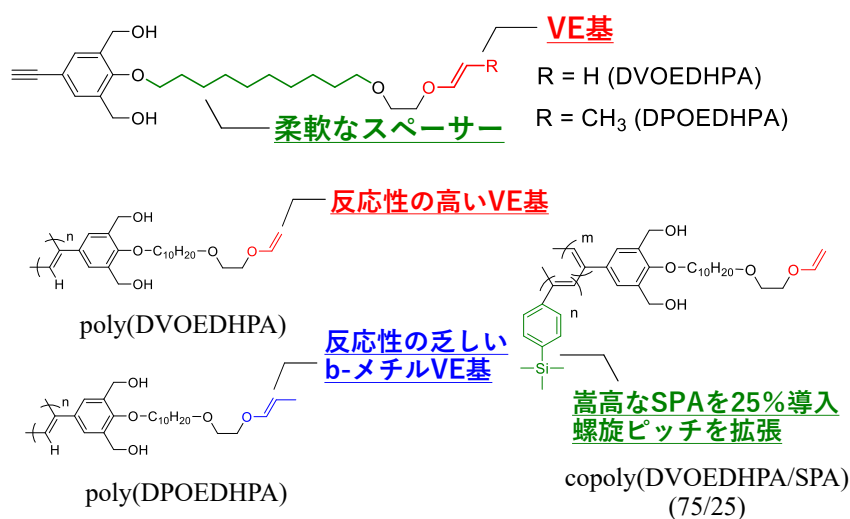


図 3. 2つの VE を有する DHPA 型フェニルアセチレンモノマーの SCAT 反応

これまでに、図 3 に示す VE を 2 つ持つ DHPA 型モノマーの合成を行い、アセチレンの重合により得られた前駆体ポリマーを SCAT 反応による超分子化を行うと SCAT 反応と同時に 2 つの VE 基が重合する SCAT 重合を起こし、これまでよりも超分子膜の強度が上昇することを見出している。本研究では、超分子自立膜を高強度でより柔軟性を高める事を目的に図 4 に示すフェニルアセチレンに長いメチレン鎖を介し、VE 基を導入した DVOEDHPA、DPOEDHPA の合成について検討した。これらのモノマーの単独重合あるいはトリメチルシリルフェニルアセチレン (SPA) との共重合による前駆体ポリマー poly(DVOEDHPA)、poly(DPOEDHPA)、SPA と DVOEDHPA の共重合体 copoly(DVOEDHPA/SPA) (75/25) を合成し、SCAT 活性と架橋形成の有無について検討した。



可視光照射を行い、超分子自立膜の合成と SCAT 重合による架橋形成について検討

図 4. 柔軟なアルキル鎖と VE を有する DHPA 型フェニルアセチレンモノマーとそれらの前駆体ポリマー

前駆体ポリマーの合成は Rh(nbd)Cl₂ と Et₃N を用い、シス-シソイド構造のポリマーを合成した結果、いずれも 1.8 万~29.8 万の高分子量体が得られた (図 5.)。

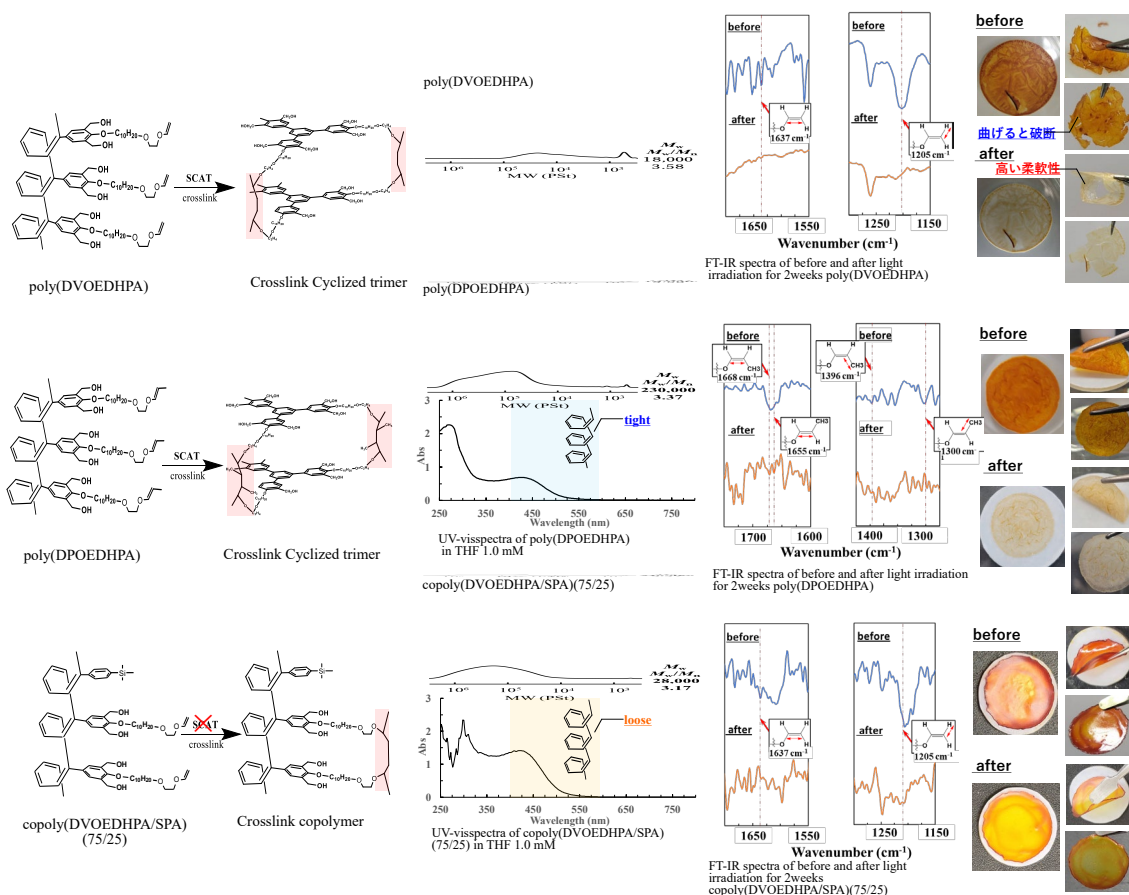


図 5. 柔軟なアルキル鎖と VE を有する前駆体ポリマーの SCAT 反応と SCAT 重合の結果

図 5 に示すように、それぞれの前駆体ポリマーの製膜性は良好であり、これは側鎖の長いメチレン鎖が柔軟性を向上させたためと考えられる。前駆体ポリマー膜の SCAT 反応を検討したところ、poly(DVOEDHPA)、poly(DPOEDHPA) は膜が主鎖の共役鎖長が環化分化して白色化する SCAT 反応を起こした。一方、copoly(DVOEDHPA/SPA)(75/25) は SCAT 反応を起こさなかった。加えて、図 5、表 1 に示すように SCAT 反応前のそれぞれのポリマーは THF に可溶であったが、反応後はいずれもあらゆる有機溶媒に不溶であった。また、IR スペクトル測定からそれぞれのポリマーの重合性基のピークが消失していたことから、すべてのポリマーが光照射によって VE 基による架橋が形成したと考えられる。

No	polymer	film making ^a		cross-link formation	SCAT ^b	$M_w(\times 10^5)$	M_w/M_n	solvent (THF) ^c	
		before	after					before	after
1	poly(DVOEDHPA)	+	+	+	+	0.18	3.58	+	-
2	poly(DPOEDHPA)	+	++	+	+	2.30	3.37	+	-
3	copoly(DVOEDHPA/SPA)(75/25)	++	++	+	--	2.98	3.17	++	-

Table 1. Characterization of membranes of novel polyphenylacetylenes ^a++:very flexible ; +:flexible ; -:brittle ^b+:SCAT active ; --+:SCAT almost inactive ^c++:high Soluble ; +:Soluble ; -:partly soluble ; -:insoluble

<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

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 若林和治、浪越毅、渡邊眞次
2. 発表標題 ビニルエーテルを有する様々なポリフェニルアセチレンの SCAT反応と架橋形成を利用した高強度自立膜の創成
3. 学会等名 第57回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ http://www.mtrl.kitami-it.ac.jp/namikoshi/
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関