

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390002

研究課題名(和文)キラルナノ空孔をらせん状に配列した高分子分離膜の創製

研究課題名(英文) Synthesis of Polymer Membranes Having Optically Active Nanopores Arrayed in Helical Manner for Membrane Separation

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：キラルなモノマーのアキラル触媒による重合、アキラルなモノマーのキラル触媒によるらせん選択重合あるいはキラルな溶媒によるアキラルポリマーへのらせん構造誘起などの方法により規則的ならせん構造を持つ高分子を合成しそれらの自立膜を調製した。それらの膜を膜状態で反応により置換基を除去することでらせん状に配列したキラルナノ孔を有する高分子膜を合成した。それらの膜が分離膜として光学異性体選択透過性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of stereoregular one-handed helical polymers by polymerization of chiral monomers using a chiral catalyst and achiral monomers using a chiral catalyst in helix-sense-selective manner, or a chiral-helix induction to achiral polymers in chiral solvents was investigated, and their free-standing membranes were fabricated by solvent casting method. By removal of the chiral substituents in the polymer in membrane reaction, synthesis of polymer membranes having chiral nanopores arranged in helical manner was achieved. These membranes showed an enantioselective permeability.

研究分野：機能性高分子合成

キーワード：らせんポリマー 光学活性ポリマー らせん選択重合 脱置換基反応 分離膜 光学分割膜 ナノ空孔
誘起片巻らせん構造

1. 研究開始当初の背景

従来より活性炭、ゼオライト、シリカゲルなどといった多孔性材料は身の回りで利用されているが、その主な用途はその細孔への物理吸着を利用した脱水、脱臭などを目的とするものである。

近年、メソポーラスシリカ (MCM - 41 など)をはじめとする金属有機物構造体(MOF)および共有結合性有機構造体 (COF) など細孔サイズ、形状が制御された多孔性物質の合成および、気体吸蔵材料、触媒など新たな機能について報告されている。しかしながらキラルな多孔質材料の創出とその機能に関する研究は依然として未開拓な領域として残されており、その合成手法と新機能の開拓が待たれていた。

2. 研究の目的

そこで、申請者はキラルな高分子よりキラルな多孔性膜を合成し、その光学異性体選択透過能を評価することで多孔性膜のキラル識別能を見積もることができることに着目した。申請者のこれまで見出した高分子膜中での脱置換反応を応用し、キラル置換基の脱置換反応により不斉転写を検討し、さらに高分子の片巻きらせん構造を利用することで、不斉転写されたキラルナノ空孔をらせん状に配列した高分子膜の創製とその光学異性体選択透過能を検討することとした。

3. 研究の方法

申請者は光学活性基を持つポリジフェニルアセチレン膜を膜状態で脱置換反応することにより、分子レベルの細孔 (ナノ空孔) を持つ膜の調製に既に成功している。(図1) さらに、置換基の不斉情報、空間が維持された膜が調製できることを明らかにしている。また得られた膜により選択的な光学異性体の透過が見られること、および透過性の向上を達成できることを報告している。

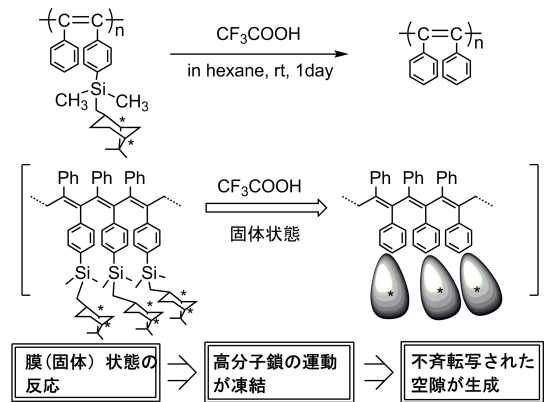


図1. 膜状態での脱置換基によるキラル分子孔の形成

本研究では以上の申請者の知見を活用し、以下の(1)~(3)の方法によりキラルナノ空孔をらせん状に配列した高分子分離膜の創製(図2)と分離機能について検討する。

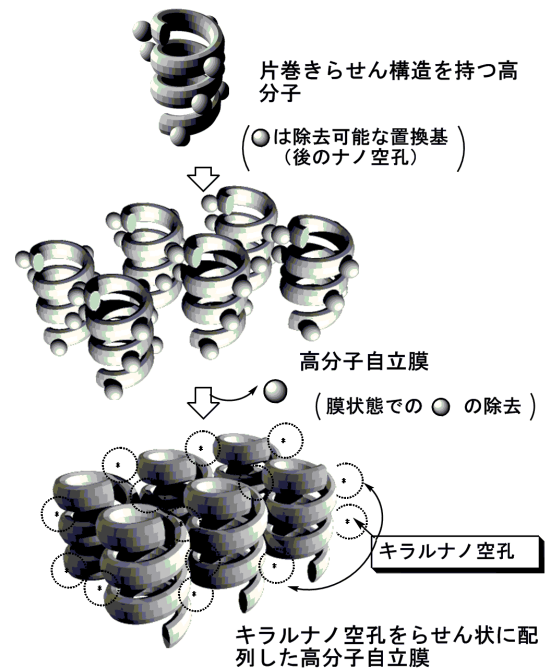


図2. 本研究でのらせん状にキラルナノ空孔を配列した高分子膜の調製方法

(1) 片巻きらせん高分子自立膜の合成

膜反応により除去可能な光学活性基をもつ片巻きらせん高分子あるいは膜反応により除去可能な置換基を持つらせん選択重合高分子を合成し、それらより自立膜を調製する。

(2) 膜状態での脱置換基反応 - 不斉転写・らせん状に配列したナノ空孔の生成 -

種々条件により脱置換基反応を検討し、最

適化しナノ空孔を膜中に生成させる。

(3) 分離機能の検討

不斉転写されたナノ空孔をらせん状を持つ高分子膜を用いた分離膜としての機能を検討する。

4. 研究成果

(1) アキラルなトリメチルシリル基を有するポリ(4-トリメチルシリルジフェニルアセチレン)を光学活性な D-あるいは L-リモネン中 80 °C で 8 時間以上加熱すると、CD スペクトルにコットン効果が現れ、主鎖に片巻きらせん構造が誘起されたことが確認できた。(図3) また、このポリマーのトルエン溶液をキャストすることで透過測定可能な丈夫な膜の調製に成功した。このポリマーの膜を用いた濃度勾配を駆動力とするラセミ体のアミノ酸水溶液の透過実験で選択透過性が見られることが明らかになった。

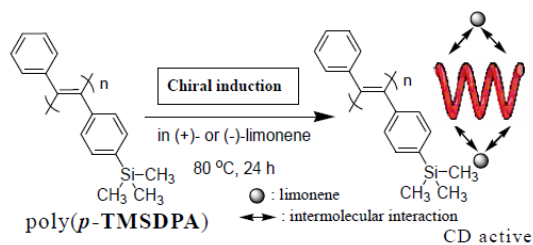


図3. 本研究で用いたアキラルなジフェニルアセチレンとキラル低分子による片巻きらせん構造の誘起

(2) ポリジフェニルアセチレン誘導体から調製した膜を用いて、脱置換反応によるナノ空孔の生成およびクリック反応によるナノ空孔内へ官能基の導入に成功した。(図4)

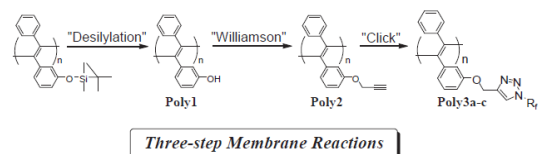


図4. 膜状態での脱置換反応によるナノ空孔の生成とナノ空孔内への反応性基の導入およびナノ空孔内でのクリック反応

(3) イミン結合を有するフェニルアセチレンモノマーのキラルなロジウム触媒系によるらせん選択重合により片巻きらせんポリマーを合成することに成功した。(図5) イミン結合は反応性が高く高分子膜状態でも容易に加水分解または交換反応により置換基の除去および交換が可能であることがわかった。従って膜状態での除去によりナノ孔の生成に利用可能であることがわかった。

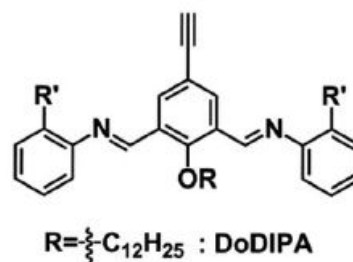


図5. 本研究で用いたイミン結合をもつらせん選択重合可能なモノマー構造

(4) イミダゾリル塩部位を介して光学活性なジメチルピナニルシリル基を有するポリフェニルアセチレンの合成に成功した。生成したポリマーは膜状態での酸処理により置換基の除去が可能であった。(図6)

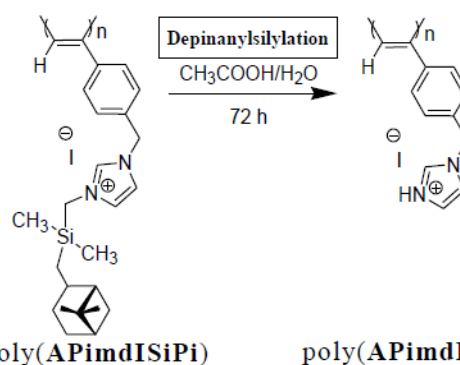


図6. イミダゾリウム塩構造を介してキラル置換基を持つポリフェニルアセチレンと膜状態での脱置換反応

(5) シリルエーテル基、エステル基およびカルバメート基を介して光学活性基を導入したフェニルアセチレンモノマーから誘起片巻きらせん構造を有するポリフェニルアセチレンを合成した。生成ポリマー膜の膜状

態での脱置換反応により、らせん状に空孔を有し、かつヒドロキシル基、アミノ基およびカルボキシル基をナノ空孔内に有するポリマー膜の合成に成功した。(図7)

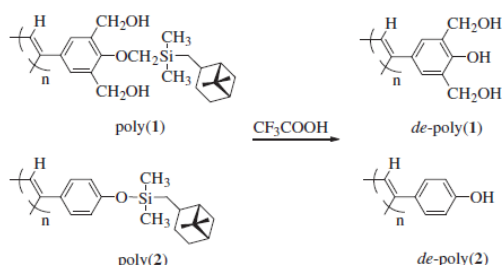


図7 . 膜状態での脱置換反応によるナノ空孔内へのヒドロキシル基の生成

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) Young-Jae Jin, Hyojin Kim, Mari Miyata, Guanwu Yin, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Giseop Kwak, “Influence of A Hydrodynamic Environment on Chain Rigidity, Liquid Crystallinity, Absorptivity, and Photoluminescence of Hydrogen-Bonding-Assisted Helical Poly(phenylacetylene)”, *RSC Adv.* **2016**, 6(43), 36661-36666, 査読有

DOI: 10.1039/c6ra01940d

(2) Hongge Jia, Yongqiang Shi, Liqun Ma, Xuan Gao, Yazhen Wang, Yu Zang, Jijun Peng, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshio Masuda, “Novel Isolated, L-Amino Acid-Ligated Rhodium Catalysts that Induce Highly Helix-Sense-Selective Polymerization of an Achiral 3,4,5-Trisubstituted Phenylacetylene”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, in press, 査読有

DOI: 10.1002/pola.28106

(3) Y. Zang,* X. Wang, W. Zhang, T. Aoki, M.

Teraguchi, T. Kaneko, L. Ma and H. Jia, “Catalytic Helix-Sense-Selective Polymerisation of Achiral Substituted Acetylenes Containing Bulky π -Conjugated Planar Substituents Yielding Soluble and Statically Stable One-Handed Helical Polymers”, *RSC Adv.* **2015**, 5(129), 106819-106823, 査読有

DOI: 10.1039/c5ra20211f

(4) Yanqing Qu, Yu Zang, Mingyu Zhang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Liqun Ma, Hongge Jia, “High-Efficient Helix-Sense-Selective Polymerization of An Achiral Phenylacetylene Having A Bulky Group”, *Chem. Lett.* **2015**, 44(12), 1777-1779, 査読有

DOI: 10.1246/cl.150863

(5) Takashi Sato, Masahiro Teraguchi, Motohiro Kiuchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki, “Quantitative Introduction of Perfluoroalkyl Groups to Poly(diphenylacetylenes) Membranes via Three-step Membrane Reaction Including Click Reaction and Their Gas Permeability”, *Chem. Lett.* **2015**, 44(12), 1679-1681, 査読有

DOI: 10.1246/cl.150841

(6) Zhichun Shi, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, “Helical Conformation Stability of Poly[3,5-bis(hydroxymethyl)phenylacetylene]s Depending on The Length of Their Rigid and Linear π -Conjugated Side Groups”, *Chem. Lett.* **2015**, 44(10), 1413-1415, 査読有

DOI: 10.1246/cl.150616

(7) Lijia Liu, Kazuomi Mottate, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, “Synthesis and Enantioselective Permeability of One-handed Helical Multihydroxy Poly(phenylacetylene) Membrane by In Situ Removal of

the Original Chiral Substituents”, *Chem. Lett.* **2014**, 43(2), 237-239, 査読有
DOI: 10.1246/cl.130896

(8) Lijia Liu, Kazuomi Mottate, Geng Zhang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, “ Chiral Amplification during Asymmetric-Induced Copolymerization of Phenylacetylenes Having Tight Cis-Cisoidal Main Chain”, *Macromol. Rapid. Comm.* **2013**, 34, 1140-1144, 査読有
DOI: 10.1002/marc.201300318

[学会発表](計15件)

(1) Shiori Sato, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko / Synthesis of self-standing 2D polymer membranes (7): By ADMET 2D polymerization of supramolecular polymers of cyclic trimers of phenylacetylenes prepared by highly selective photocyclic aromatization / 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societes (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015年12月17日、ポスター。

(2) Mari Miyata, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki / Helix-sense-selective photodegradation of racemic helical poly(substituted phenylacetylene)s by highly selective photocyclic aromatization (SCAT) using circularly polarized light (CPL) / 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societes (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015年12月17日、ポスター。

(3) Kaori Sono, Kana Matsui, Yu Zang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko / Synthesis of novel multistaranded copolymers by postpolymerization of template poly(substituted phenylacetylenes) / 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin

Societes (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015年12月17日、ポスター。

(4) Zhichun Shi, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko / Helix-sense-selective polymerization of 3,5-bis(hydroxymethyl)phenylacetylene bearing rigid and branched aryl groups and their chiroptical properties / 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societes (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015年12月16日、ポスター。

(5) 吉澤一平、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司 / ヒドロキシメチル基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)のらせん形成能と分子内架橋により固定化されたらせん構造の構築 / 第64回高分子学会北陸支部研究発表会、石川県能美市、2015年11月15日、口頭。

(6) 若田部悟史、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司 / ホルミル基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)の合成と動的共有結合性分子内架橋によるらせん構造の固定化 / 第64回高分子学会北陸支部研究発表会、石川県能美市、2015年11月15日、口頭。

(7) 宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / ラセミらせんポリ置換フェニルアセチレンの円偏光を用いる高選択光環化芳香族化分解(SCAT)によるキラルポリマー膜の合成 / 第64回高分子討論会、仙台(東北大学 川内キャンパス)、2015年9月17日、口頭。

(8) 王建軍、大高絵里、宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / シスシソイダルらせんポリ置換アセチレンの高選択光環化芳香族化分解による超分子ポリマー膜の合成

と選択透過性 / 第 64 回高分子討論会、仙台 (東北大学 川内キャンパス) 2015 年 9 月 17 日、口頭。

(9) 山下恭平、森谷まどか、勝然勇也、宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 自立型 2D ポリマー(2DP)膜の合成(7) ~ シス-シソイダルポリフェニルアセチレンのペンダント末端官能基の高分子間重縮合体膜の合成と高選択光環化芳香族化分解(SCAT)およびグラフト化による可溶化 ~ / 第 64 回高分子討論会、仙台(東北大学 川内キャンパス) 2015 年 9 月 15 日、口頭。

(10) 宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 円偏光を用いた高選択光環化芳香族化分解(SCAT)によるラセミらせんポリ置換フェニルアセチレンの速度論的光学分割 / 第 64 回高分子学会年次大会、札幌 (札幌コンベンションセンター) 2015 年 5 月 28 日、ポスター。

(11) 老田一生、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司 / 側鎖にフェニルニトロニルニトロキシド残基とニトロニルニトロキシド残基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型キラルポリラジカル合成とらせん折り畳み形成 / 第 64 回高分子学会年次大会、札幌 (札幌コンベンションセンター) 2015 年 5 月 28 日、ポスター。

(12) 深井拓也、齋藤龍輔、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / シス-トランソイダル型ポリフェニルアセチレン誘導体膜の脱水素環化反応によるグラフェンナノリボンの合成 / 第 64 回高分子学会年次大会、札幌 (札幌コンベンションセンター) 2015 年 5 月 27 日、ポスター。

(13) 宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青

木俊樹 / らせん選択重合(HSSP)で得られた堅い平板状イミノ置換基を有する片巻きらせんポリフェニルアセチレンの定量的高分子膜反応(RIM) / 第 63 回高分子討論会、長崎 (長崎大学 文教キャンパス) 2014 年 9 月 24 日、ポスター。

(14) 伊藤達也、金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏 / 主鎖のみに不斉を有する置換ポリジフェニルアセチレンおよびイオン液体含有アセチレンポリマーの合成と光学異性体選択透過 / 第 37 回日本膜学会年会、東京 (早稲田大学西早稲田キャンパス) 2015 年 5 月 14 日、ポスター。

(15) 筒場豊和、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 低分子量体を用いた超高分子量シス-シソイダルポリフェニルアセチレン片巻きらせん選択重合体の分子構造の解明 / 第 62 回高分子討論会、金沢 (金沢大学 角間キャンパス) 2013 年 9 月 12 日、ポスター。

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 : 3 0 3 3 4 6 5 0

(2)連携研究者

青木 俊樹 (AOKI TOSHIKI)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号 : 8 0 2 1 2 3 7 2

金子 隆司 (KANEKO TAKASHI)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号 : 9 0 2 7 2 8 5 6