様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２８ 年　 ６ 月 ２１ 日現在

機関番号：１０１０６
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2013～2015
課題番号：２５８１００６８

研究課題名（和文）ポリフェニルアセチレン膜の光環化反応によるスマート超分子自立膜の創製

研究課題名（英文）Preparation of the Smart Supramolecular Self-Supporting Membranes by Light Cycloaromatization Reaction of 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

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,300,000円

研究成果の概要（和文）：2つのビニルエーテルと水酸基を有するフェニルアセチレンを合成し、Rh触媒とキラルアミンによるらせん選択重合（HSSP）により片巻きらせんポリマーを合成した。らせんポリフェニルアセチレンの光環化反応（SCAT）により環化三量化を行い、超分子自立膜が調製した。また、ポリビニルエーテルを有するフェニルアセチレンマクロモノマーの合成が、ビニルエーテルのリビングカチオン重合系をアセチレンを有するアルコールにより停止することで合成できた。さらに超分子の前駆体ポリマーの気体透過性は、分離性(PO2/PN2)が3.17であり、これまでで報告している超分子の前駆体ポリマーより高い値を示した。

研究成果の概要（英文）：Phenylacetylene having two vinyl ethers and two hydroxyl groups were synthesized. In addition, a one-handed helical polymer was synthesized by the helix-sense-selective polymerization (HSSP) using the Rh catalyst and chiral amine. Furthermore, preparation of supramolecular self-supporting membrane by the highly selective cycloaromatization (SCAT) of the resulting helical polyphenylacetylene was carried out. On the other hand, synthesis of phenylacetylene macromonomer having a poly(vinyl ether)s were synthesized by addition of a large excess amount of the alcohol having an acetylene to the living poly(vinyl ether)s. Gas permeable of precursor polymer is PO2/ PN2 = 3.17, higher than previously.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：超分子自立膜　らせんポリマー

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,① Araki,② Yamada③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、申請者がこれまでに見出した、二つの水酸基により高度にらせん構造が制御され固定化されたポリフェニルアセチレン主鎖の高選択的な光芳香環化反応(SCAT)④を利用して、ポリマー膜の分解反応（らせんポリフェニルアセチレン膜の分解反応）から低分子化合物を定量的に生成して超分子自立膜を調製するトップダウン的な調製に成功した。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、調製される膜は、特に機能を有さず超分子膜の機能化は超分子自立膜の発展のためには重要な課題である。

［引用文献］

① T. Kunitake et al., ***Nature Mater.***, 5, 2007, 494-501.

② K. Araki et al.,***Angew. Chem. Int. Ed.***, 43, 2004, 100-103.

③ N.Yamada,***J. Am. Chem. Soc.***, 120, 1998, 12192-12199.

④ L. Liu. T. Namikoshi, T. Aoki et al., ***J. Am. Chem. Soc.***, 135, 2013, 602-605.

2．研究の目的

本申請課題では光環化反応(SCAT)による超分子自立膜の調製法を利用し、刺激応答性基を有する超分子自立膜の調製方法を確立する。

申請者のこれまでの研究でポリフェニルアセチレンのらせんピッチの調整によりSCATを達成し、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、得られた膜は低分子のみから構成された自立膜であったが、特段の機能を発現しなかった。

そこで本研究課題では、側鎖に刺激応答性基を有するらせんポリマー膜の光環化反応(SCAT)により刺激応答性基を有した超分子自立膜を調製する。 これにより、刺激に応答する超分子自立膜(ス マート超分子自立膜)を実現する。スマート超分子自立膜の調製法の確立及びその応用のため、以下の3つを詳細に検討し明らかにする。

(1) 前駆体らせんポリマーへの刺激応答性基の導入。

スマート超分子自立膜の調製に用いる前駆体ポリマー膜への刺激応答性基の導入を検討する。

(2) 刺激応答性基を有する超分子自立膜の調製。

前駆体ポリマー膜のSCAT反応を行い、超分子自立膜を調製する。

(3) 刺激応答性超分子自立膜の機能評価

刺激応答性基に反応する刺激を加えて膜の気体透過性などの応答挙動を調査し、刺激に対しする応答について検討する。

以上の3つを検討する事で、超分子自立膜の機能化を実現させる。これにより、これまでに実現した超分子自立膜が機能化され、これまでに例のないスマート超分子膜が実用化される。

3．研究の方法

刺激応答性超分子自立膜の調製方法を確立し、膜の機能について検討を行うため、以下のステップで実験を進める。

(1) 前駆体ポリマーの側鎖構造に刺激応答性基を導入する事を検討する

(2) 刺激応答性基を導入した前駆体ポリマーのSCAT反応を検討し『スマート超分子自立膜』の調製法を確立する。

(3) スマート超分子自立膜の刺激応答性の検討を行い、膜の気体透過性の変化を検討する。

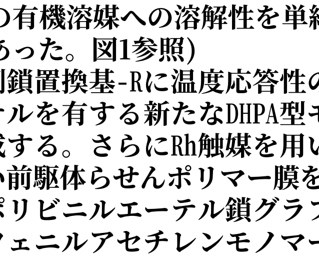
STEP (1)

前駆体ポリマーの側鎖構造に刺激応答性基の導入を検討する。

前駆体ポリマーへの刺激応答性基の導入は以下の2つの方法で行う。(これまで側鎖置換基Rに長鎖アルキル基を用いていた。これはポリマーの有機溶媒への溶解性を単純に上げるためであった。図1参照)

① 側鎖置換基-Rに温度応答性のビニルエーテルを有する新たなDHPA型モノマーを合成する。さらにRh触媒を用いた重合を行い前駆体らせんポリマー膜を得る。また、ポリビニルエーテル鎖グラフト化されたフェニルアセチレンモノマーの合成について検討する。

② DoDHPAと刺激応答性基を有するフェニルアセチレンを共重合することでらせんポリマーを合成する



Poly(RDHPA)

図1．SCAT活性のあるDHPA型モノマー

STEP (2)

刺激応答性基を導入した前駆体ポリマーの光環化反応(SCAT)を検討する。

STEP (1) の①，②で合成した前駆体ポリマーは鎖鎖構造を変えただけ、もしくは SCAT 反応可能なポリマーへのグラフト化であるため SCAT反応可能なコンフォメーションを維持していると考えられる。そこで、従来通りの反応を行い環化反応が進行している事をGPCおよびMALDI-TOF-MSを用いて検討する。

STEP (3)

超分子自立膜の機能化についての検討を気体透過測定により検討する。

４．研究成果

STEP (1)

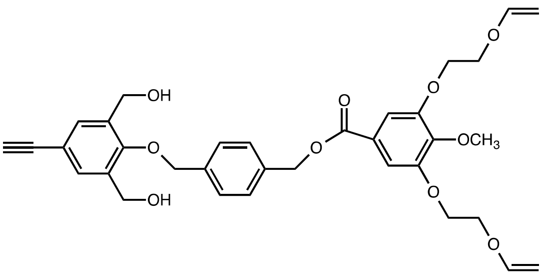


図2．ビニルエーテルを有する新規DHPA型モノマー（**APDHEDVEMe**）

① 側鎖にビニルエーテルを有する DHPA 型モノマーの重合

上記の図2に示すモノマー**APDHEDVEMe**の単独重合を Rh 触媒([Rh(nbd)Cl]$_2$)、共触媒にキラルアミン((R)-PEA)あるいはトリエチルアミン(TEA)を用いて行い、さらに DoDHPA(側鎖末端基がドデシル基)との共重合についても検討した。

単独重合をキラルアミンで行った結果、収率 11.4 %でポリマーが得られ、分子量は M_w = 2.56x10^5、M_w/M_n = 1.72 であった。一方、共触媒に TEA を用いた場合、収率 88.2 %と高収率で得られ、分子量 M_w = 2.30x10^4、M_w/M_n = 2.36 のポリマーが得られた。

また、下記に示す図 3 の **APDHEDVEMe/DoDHPA** (1/1)の共重合を行った結果、単独重合の結果と同様に PEA では収率 7.78%、M_w = 9.51x10^4、M_w/M_n = 4.12、TEA では収率 88.1 %、M_w = 3.69x10^5、M_w/M_n = 8.27 と TEA を用いた時に高収率でポリマーを得ることが可能であった

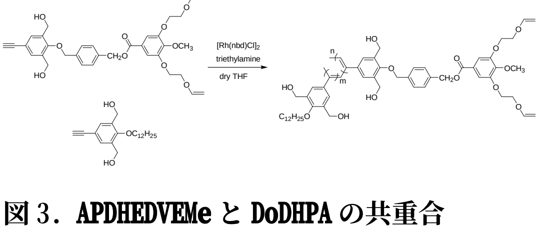
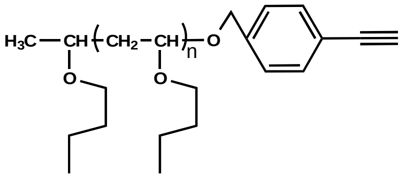


図3．**APDHEDVEMe** と **DoDHPA** の共重合

② ポリビニルエーテルのグラフト化

ポリビニルエーテル型のフェニルアセチレンマクロモノマーの合成のためアルキルビニルエーテルのリビングカチオン重合を系に停止剤としてフェニルアセチレンを有するアルコールを活性種に対して 10 倍過剰に加えることで重合を停止した。その結果、ポリビニルエーテルをグラフト化したフェニルアセチレンマクロモノマーの合成に成



功した。

図4．ポリビニルエーテルグラフト化したフェニルアセチレンマクロモノマー

4-(トリメチルシリル)フェニルアセチレンとマクロモノマーをモル比率1：1で Rh 触媒を用い共重合した。図5の上の重合後のGPCカーブはマクロモノマーの重合前には見られなかった、高分子領域にピークが重合後では見られ、高分子量体が得られたことがわかった。また、高分子量体のみを分取により単離し、H NMR 測定を行った結果、マクロモノマーの重合が確認された。

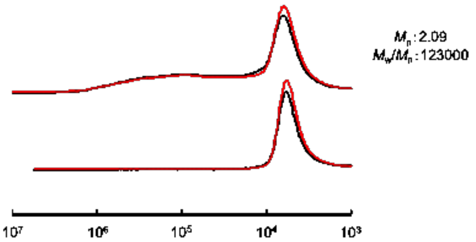


図5．共重合体およびマクロモノマーの GPC

STEP (2)

コポリ(**APDHEDVEMe/ DoDHPA**)の SCAT 反応による超分子の合成

コポリマーはポリ(**DoDHPA**)と同様に SCAT 反応の活性を示し間か三量体を生成し超分子膜が得られる事がわかった。

STEP (3)

コポリマーの気体透過性について

コポリ(**APDHEDVEMe/DoDHPA**)の気体透過結果は、コポリマーの分離性(PO_2 / PN_2)が 3.17 であり、これはこれまでで報告している poly(**DoDHPA**)の自立膜の酸素透過係数(PO_2) ＝141 barrer、分離性(PO_2 / PN_2)＝2.61 より

高い値を示したことから、より酸素分離性が高いということが考えられる。これらの共重合体はポリビニルエーテルユニットの含量が低く温度応答性は示さなかったが、**APDHEDVEMe** ユニットにエーテルやエステル基が含まれていることにより、酸素透過がより行われ易いためであると考えられる。

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　６件）

1. Liu Lijia, Yu Zang, Hongge Jia, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Shingo Hadano, Masahiro Teraguchi, Mari Miyata, Geng Zhang, Takeshi Namikoshi, Helix-sense-selective Polymerization of Achiral Phenylcetylenes and Unique Properties of the Resulting Cis-cisoidal Polymers, ***Polymer Reviews***, 査読有, (in press) DOI:10.1080/15583724.2016.1160930

2. Guanwu Yin, Lijia Liu, Toshiki Aoki, Takeshi Namikoshi, Masahiro Teraguchi, and Takashi Kaneko, Highly Selective Photocyclic Aromatization (SCAT) – GPC Method for Quantitative Determination of Microstructures of Copoly(Substituted Acetylenes) Backbone, ***Chemistry Letters***, 査読有, (in press) DOI:10.1246/cl.160357

3. Lijia Liu, Qing Long, Toshiki Aoki, Takeshi Namikoshi, Yunosuke Abe, Mari Miyata, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Yudan Wang, Chunhong Zhang, A Chiral Supramolecular Polymer Membrane with no Chiral Substituents by Highly Selective Photocyclic Aromatization of a One-Handed Helical Cis-cisoidal Polyphenylacetylene, ***Macromolecular Chemistry and Physics***, 査読有, 216(5), 2015, 530–537 DOI:10.1002/macp.201400526

4. Jianjun Wang, Yu Zang, Guanwu Yin, Toshiki Aoki, Hiroyuki Urita, Ken Taguwa, Lijia Liu, Takeshi Namikoshi, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Liqun Ma, Hongge Jia, Facile synthesis of five 2D surface modifiers by highly selective photocyclic aromatization and efficient enhancement of oxygen permselectivities of three polymer membranes by surface modification using a small amount of the 2D surface modifiers, ***Polymer***, 査読有, 55(6), 2014,1384-1396 DOI:10.1016/j.polymer.2013.11.046

5. Mari Miyata, Takeshi Namikoshi, Lijia Liu, Yu Zang, Toshiki Aoki, Yunosuke Abe, Yoshiyuki Oniyama, Toyokazu Tsutsuba, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Flexible self-supporting supramolecular polymeric membranes consisting of 1,3,5-trisubstituted benzene derivatives synthesized by highly selective photocyclic aromatization of helical poly(phenylacetylene)s in the membrane state, ***Polymer***, 査読有, 54(17), 2013, 4431-4435 DOI:10.1016/j.polymer.2013.05.063

6. Jianjun Wang, Toshiki Aoki, Lijia Liu, Takeshi Namikoshi, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Facile Synthesis of an Amphiphilic 1,3,5-Trisubstituted Benzene as a Novel Surface Modifier by Selective Photocyclic Aromatization and Efficient Improvement of Oxygen Permselectivity by the Addition of the Surface Modifier, ***Chemistry Letters***, 査読有, 42(9), 2013, 1090-1092 DOI:10.1246/cl.130372

〔学会発表〕（計　２件）

1. 浪越　毅、佐々木亮輔、村田美樹、渡邉眞次、フェニルアセチレンを末端に有するポリビニルエーテルマクロモノマーの合成およびマクロモノマーの重合によるグラフトコポリマーの合成、第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 11 日-13 日、金沢大学（石川県・金沢市）

2. 浪越　毅、リビングカチオン重合による新規ポリビニルエーテルの合成とその工業的利用、2013 年度北海道高分子若手研究会、2013 年 8 月 30 日-31 日、札幌市アイヌ文化交流センター（北海道・札幌市）

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