

らせん選択重合体膜の光トポケミカル超分子膜化

浪越 毅^{*1}・波多野 慎悟^{*2}・寺口 昌宏^{*3}
金子 隆司^{*4}・青木 俊樹^{*5}

1. はじめに—光学分割膜素材としてのキラルポリ置換フェニルアセチレンの合成—

五塩化モリブデンや六塩化タングステンなどのメタセシス触媒を用いた置換アセチレンの重合は、1974年以來増田らにより長年精力的に研究されてきた¹⁾。自己支持膜性²⁾の膜素材高分子を得るという観点からこの重合を見ても適している。ただし、水酸基やエステル基などの官能基を有するモノマーより自己支持膜性を持つ高分子を得ることは困難であるという問題点があった。1991年頃、田畑らによりロジウム錯体触媒を用いた置換

アセチレンの重合が高分子学会などで紹介された³⁾。この触媒は多くの官能基に寛容性を持ち、この結果多様な官能基をスペーサーとして多様な置換基を持つ置換アセチレンの重合が可能になった。しかもこの触媒(正確には開始剤)により得られる高分子は、非常な高分子量体(多くは $10^6 \sim 10^7$)かつ溶媒に可溶なため、溶媒製膜法による自己支持膜の調製が容易となった。

一方、著者らは上述のメタセシス触媒やロジウム錯体を用いて、種々の一置換および二置換アセチレンの重合を行い、生成高分子を酸素分離膜に用いてきた⁴⁾。両触媒を使い分けることで、飛躍的に自己支持性の分離膜素材用ポリマーの種類を増やすことができた。さらに、1992年に開始した光学分割膜素材高分子の合成研究過程において、キラル置換基を持つフェニルアセチレンモノマー(MtCPA)をロジウム触媒で重合すると主鎖に片巻らせんコンホメーション構造が生成すること(ここでは以下不斉誘起重合(AIP)と称する)(図1)を偶然見出した⁵⁾。これにより、キラル置換

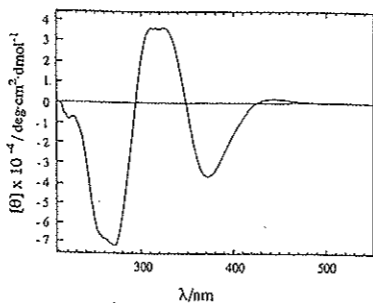
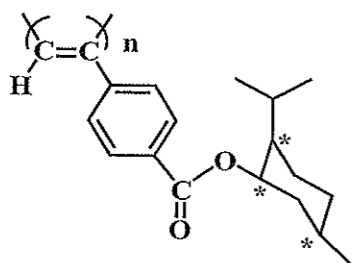


図1 MtCPAの不斉誘起重合(AIP)の発見

^{*1} Takeshi Namikoshi 北見工業大学 助教 博士(工学)
^{*2} Shingo Hadano 東京工業大学資源化学研究所 特任助教 博士(工学)
^{*3} Masahiro Teraguchi 新潟大学自然科学系 助教 博士(工学)
^{*4} Takashi Kaneko 新潟大学超域研究機構 教授 博士(工学)
^{*5} Toshiki Aoki 新潟大学自然科学系および超域研究機構 教授 工学博士

Preparation of Self-Supporting Supramolecular Membranes by Photo-topochemical Reaction of Membranes of One-Handed Helical Polymers Prepared by Helix-Sense-Selective Polymerization

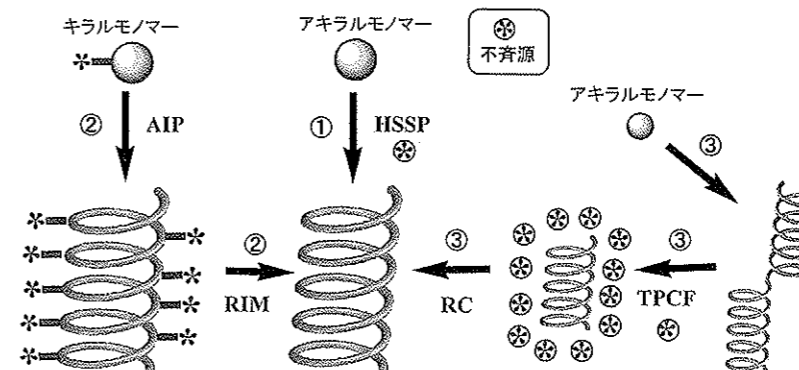


図2 主鎖の片巻らせんコンホメーションのみに不斉構造を有しかつ溶液中で単独で安定なキラルポリアセチレンの合成法(①, ②, ③および記号は本文参照)

基と官能基を含有する置換アセチレンのロジウム触媒による重合は、光学分割膜素材高分子としてさらに価値を増した。これを再度まとめると、

1) モノマーが幅広い種類の官能基(エステル, アミド, アルコール, エーテル, シロキサンなど)やかさ高い置換基(デンドロン構造など)^{4a, b)}を有していても容易に可溶性の高分子量体を得ることができる。つまり、自己支持膜を与える素材高分子を幅広いモノマーから得ることができる。

2) 生成高分子は共役主鎖のらせんコンホメーションの片巻き優先性に基づいて光学活性となる。高分子膜全体に広がるキラル構造を得ることができる。つまり、理想的な光学分割膜を構築できる^{6a)}。

その後われわれは多くの光学活性置換アセチレンを合成、重合し、自己支持膜性高分子素材を得、その光学異性体選択透過性を報告してきた⁶⁾。その中で、主鎖の片巻らせん不斉構造が、光学異性体選択透過に有効であると思われる実験結果を間接的に得てきた。しかし、AIPによる生成高分子は、モノマー由来のペンダントのキラリティーと重合により誘起された片巻らせんコンホメーション主鎖に基づくキラリティーの両方を有する。そのため、このようなポリマーを光学分割膜に用いる場合、主鎖とペンダントのどちらのキラリティーの寄与が大きいか不明であり、また直接主鎖の片巻らせん不斉構造が、光学異性体選択透過に有効であることを証明できなかった。その観点から、主鎖の片巻らせんコンホメーションのみに不斉構造を有するキラルポリ置換アセチレン

の合成がひとつの課題であった。

2. 主鎖の片巻らせんコンホメーションのみに不斉構造を有しかつ溶液中で単独で安定なキラルポリアセチレンの合成法

表題のキラル高分子の合成法としてわれわれは以下の3つの方法-①らせん選択重合(HSSP), ②膜保護反応法(AIP-RIM), ③不斉場法(TPCF-RC)-を開発してきた(図2参照)。

(1) らせん選択重合(HSSP)(図3, 図4, 図5参照)

2003年にアキラルフェニルアセチレン(DoDHPA)のキラルロジウム触媒系による重合により、主鎖の片巻らせんコンホメーションのみに不斉構造を有するキラルポリアセチレンの合成(らせん選択重合(HSSP))(図3)を初めて報告した^{7a)}。このキラル触媒系は、単にキラルアミンなどの共触媒をロジウム錯体触媒に共存させるだけで容易に機能する。キラル共触媒としては、キラルアミンの他、キラルアミノアルコールやキラルアルコールさらにはこれらをペンダントに含む高分子、さらには水酸基を持つモノマーのHSSPで得られた置換アセチレンポリマーがキラル共触媒として機能することを見出している。その後、多くのHSSPに適用可能なモノマー(図4, 図5)を見出してきた⁷⁾。結果として適用できるモノマーの構造には以下の2つのポイントが存在することが分かっている。

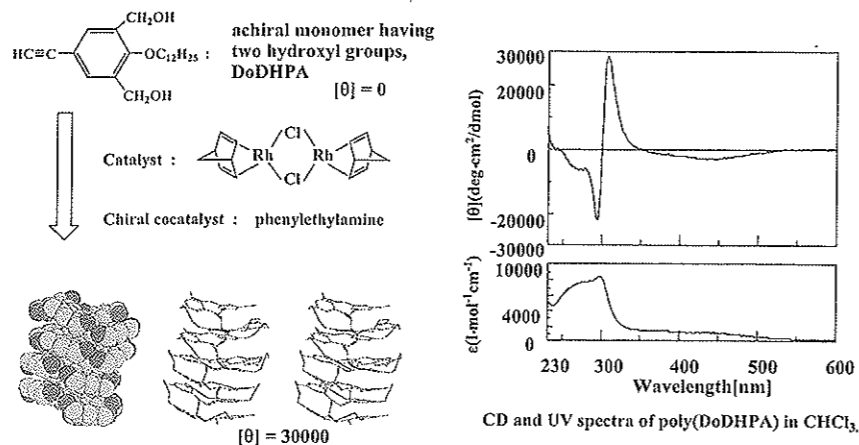


図3 DoDHPAのキラル触媒系によるらせん選択重合(HSSP)の発見

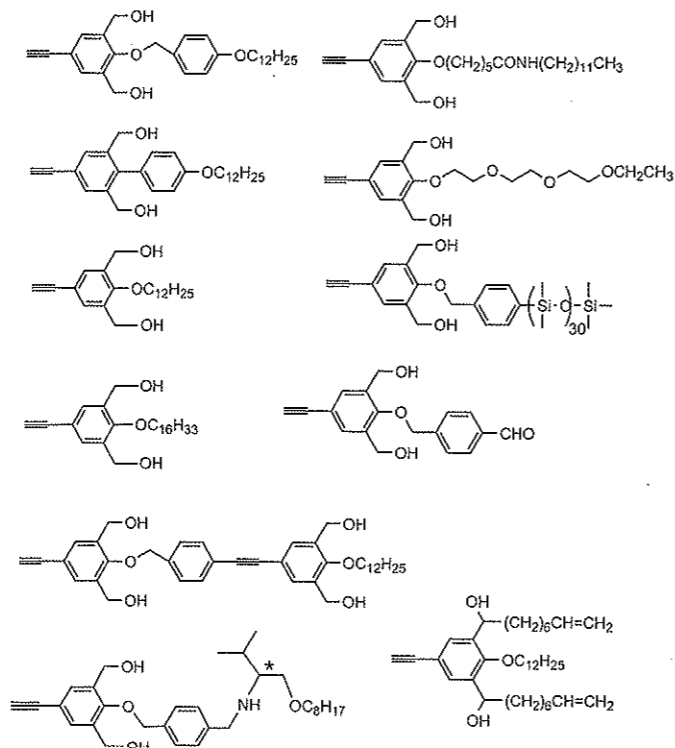


図4 HSSPに適するモノマーの構造の例(1)RDHPA

1) 生成ポリマーの片巻らせん構造を維持できるような高分子内の相互作用を向上させるような構造(水酸基, アミド基など水素結合形成能を持つ官能基やかさ高い置換基など)をもつこと。

たとえば, RDHPA(図3, 4: 三重結合のメタ位にヒドロキシメチル基を2つおよびパラ位に各種置換基(R)を持つフェニルアセチレン誘導体)

の水酸基をメトキシ基とした場合, HSSPは起こらない。また, 図5のアミドモノマーを対応するエステルにした場合もHSSPは起こらない。

2) 生成ポリマーの疎水性溶媒への溶解性を維持するような疎水性置換基(ドデシル基など)をもつこと。たとえば, RDHPAのドデシル基をヘキシル基とした場合, 生成高分子は不溶化する。イ

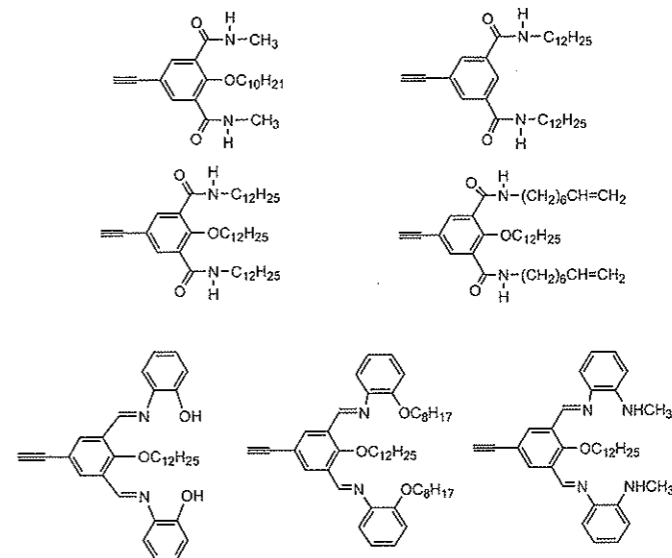


図5 HSSPに適するモノマーの構造の例(2)RDHPA以外

ソプロピルとした場合, 生成高分子は極性溶媒にしか溶解せず, HSSPは確認できない。

(2) 膜保護反応法(AIP-RIM)

1章で述べたAIPで得られたキラルポリマー, つまりモノマー由来のペンダントのキラリティーと重合により誘起された片巻らせんコンホメーション主鎖に基づくキラリティーの両方を有するポリマー(図1)から, 高分子反応(キラル置換基の脱置換反応)による主鎖の片巻らせんコンホメーションのみに不斉構造を有するキラルポリアセチレンの合成を溶液中で試みた。しかしながら結果は, 不溶化するか, CD信号が消失するかのいずれかで, 目的は達成できなかった⁹⁾。その後, この反応を膜状態で行う(膜状態での高分子反応(以下RIMと称する))ことで, 主鎖の片巻らせんコンホメーションのみに不斉構造を有するキラルポリアセチレンを合成した⁹⁾。しかし, 生成ポリマーは不溶であり, その分子構造のキャラクタリゼーション(CD, NMR, GPC)は不可能であった。

最近われわれは, モノマーに水素結合可能基と疎水性置換基を導入することで, RIM後も可溶かつキラリティーを維持できるポリマーの合成に成功した。これによりHSSPで得られる構造と同じポリマーをしかも高い効率で得ることができた。

この方法の成功は, 溶液中ではなく, 膜状態で高分子反応を行うことで, 分子内水素結合の切断を保護できたためである。いわば膜状態が保護基のような役割をしている(膜保護反応法(AIP-RIM))^{9d)}。

(3) 不斉場法(TPCF-RC)

置換フェニルアセチレン重合体の多くは, らせんコンホメーションを取ることができる。しかし, 何らかの不斉源がない限り, その巻き方向は制御されず, つまりラセミ体を得られ, CD不活性となる。そこでこのラセミ体ポリマーをキラル媒体中(不斉場中)に溶かすことで, 片巻らせん性を生じさせることを試みた。その結果, 多くのフェニルアセチレン類で, 片巻らせんが誘起された(TPCF)。さらに, このキラルポリマー系からキラル媒体を除去後, アキラル溶媒に溶解してもCDが残存する場合を見出した(不斉場法(TPCF-RC))。このような現象は水素結合形成能を持つポリマーに見られた¹¹⁾。本方法は上記2つ(HSSP, AIP-RIM)の重合時に片巻らせんを形成する方法と異なり, まずラセミらせん高分子を合成後, 次に不斉場により片巻らせんに変換後, 不斉場を取り除く方法である。なお, 八島らによるキラルアミンとアキラルアミンの交換を用いる方法¹²⁾もこの方法と似ているが, 彼らの方法では最終的

にキラルポリマー以外に低分子化合物が共存しているので“溶液中で単独で安定”という観点からここでは範疇から除いた。なお、HSSP、AIPの両方に適するモノマーを最近見出して報告している^{7c)}。

3. シス-シソイド片巻き二重らせんヘテロラダーポリ置換フェニルアセチレン膜の光トポケミカル高選択的環化芳香族化分解(SCAT)による超分子ポリマー化とその自己支持膜性

(1) HSSPで得られたキラルポリマー (poly RDHPA)の特異な立体規則性構造

2章の方法で得られたキラルポリマーのひとつである polyRDHPA (図2, 図3)は、他の置換ポリアセチレンとは異なる以下のようなユニークな立体規則性分子構造-超分子ラダーキラル二重らせん構造-を有する(図6)。

①共役主鎖が高度にシス-シソイド構造である(図6a)。

②共役主鎖が高度に片巻きらせんコンホメーション構造である(図6b)。

③片巻きらせん構造はペンダント間の分子内水素結合で維持されている(図6a)。

④共役主鎖によるらせんと分子内水素結合による超分子らせんの二重のらせんを持つ(図6a,b)。

⑤共役主鎖と分子内水素結合連鎖のラダー構造を有している(図6a)。

しかも、得られたポリマーは高分子量かつ可溶で、容易に自己支持性膜を調製できる。

(2) HSSPで得られたキラルポリマー (poly RDHPA)の機能

このようなユニークな構造を持つポリマーの不斉認識機能として、光学異性体選択透過性(図7)や不斉触媒能を見出してきた。この結果から、こ

らせん選択重合(HSSP)で得られたpoly(RDHPA)の規則構造

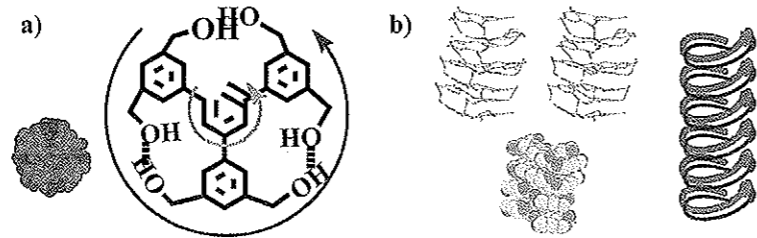


図6 『超分子ラダーキラル二重らせん高分子』の立体規則的構造
a)らせんの上から見た図(3モノマー単位), b)らせんの横から見た図(13モノマー単位)
(グレーが共役連鎖, 黒が超分子連鎖. いずれも置換基Rを省略した)

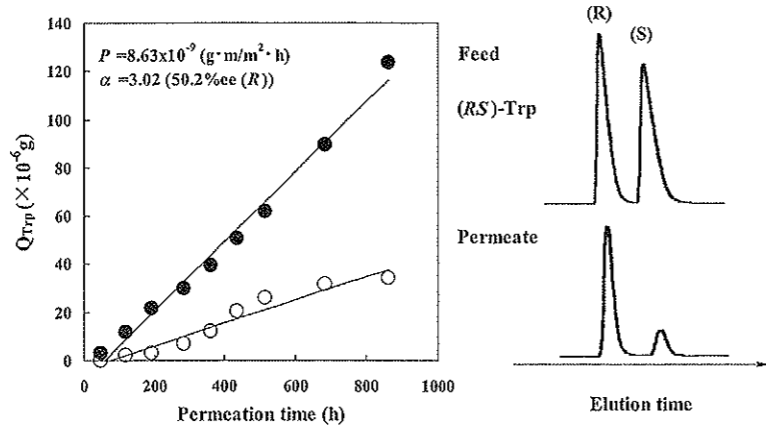


図7 Poly(DoDHPA)膜を用いた光学分割^{7d)}

の主鎖の片巻きコンホメーション不斉が、不斉認識機能を有することを直接証明できた。

最後に、これらのユニークな構造的特徴を利用した例として、最近見出したこのポリマーの光トポケミカル高選択的環化芳香族化分解(SCAT)による超分子ポリマー化について述べる。

(3) polyRDHPAの光トポケミカル高選択的環化芳香族化分解(SCAT)による超分子ポリマー化とその自己支持膜性

われわれは polyDoDHPA 膜の長時間の透過実験の際、このポリマーの分解性が他の置換ポリア

セチレンに比べて著しく早いことを見出した^{12a)}。当初、水などの極性溶媒との接触が主因と考えていたが、最近その主因が光によることを見出した(図8)^{12b)}。そして、高選択的に超高分子量のシスシソイド共役高分子から、環状三量体を生成することを、GPC, TOFMS, NMR から確認した。この反応は以下の特徴を有していた。

①高選択性: 高選択的な環化芳香族化分解反応(1,3,5-三置換三量環状体つまりベンゼン環生成反応)であった。選択性は98%程度であった(図8a)。

非常に高い選択性でほぼ定量的に反応が進行し

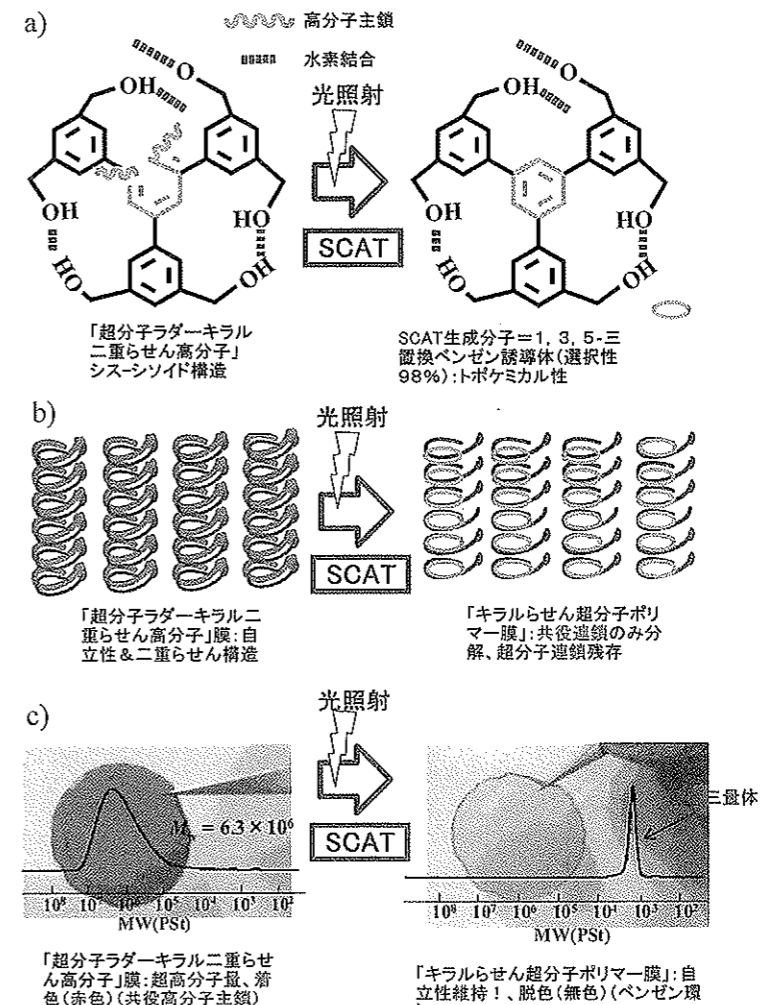


図8 「超分子ラダーキラル二重らせん高分子」の「高選択的環状三量体分解反応(SCAT)」
①高い選択性, ②トポケミカル性, ③光制御, ④膜反応, ⑤生成超分子の自立膜性が5大特長-左側のカラムが出發ポリマー、右側のカラムが SCAT 生成物。a)らせんの上から見た図, b)らせんの横から見た図, c)実際に SCAT に用いた膜の反応前後の概観と GPC

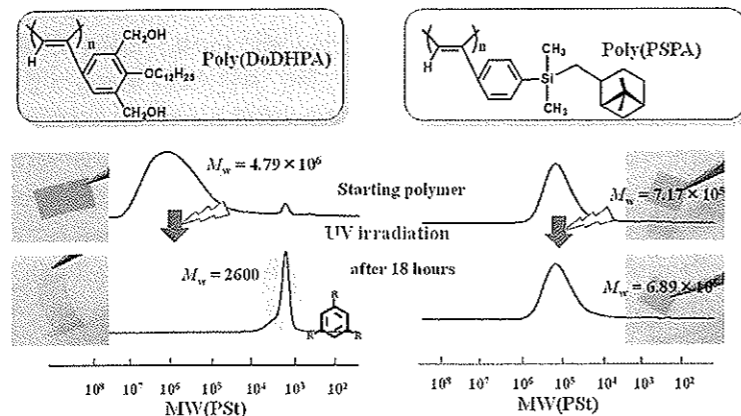


図9 SCATの出発ポリマーの構造依存性

た。残りの数パーセントは線状のオリゴマーであった。この部分は、らせんの反転部分か、頭尾結合部分と思われる。

②トポケミカル反応性：反応が進行するか否かは、出発ポリマーの立体規則性、つまりらせんのピッチに強く依存していた。つまり、トポケミカル反応であった(図9)。

たとえば、AIPで得られたポリマー(polyPSPA)ではこの反応は全く進まなかった。また、同じHSSPで得られたポリマーでも図4のモノマーから得られたものではこの反応は全く進まなかった。polyDoDHPAでも極性溶媒から製膜されたものでは選択性が低かった。UVからこれらのポリマーの共役長は片巻きらせんpolyDoDHPAよりも長く、らせんのピッチが長いと考えられる。

③光反応：この反応は光により起こり、光の強度、波長などで制御可能であった(図8b))。

したがって、光を遮断すると反応は進行しない。フォトマスクによりパターン形成が可能である。膜の厚み方向、面方向の反応の制御が可能である。

④膜反応：反応は膜状態のみで選択的に起こり、溶液中では選択的に反応しなかった。

おそらく、膜状態において、分子運動性が抑えられたためと考えられる。

⑤超分子自立膜：反応後も膜が自己支持膜性を維持していた(図8c))。

生成物を溶解し、溶媒製膜したところ、膜は形成できなかった(図10)ことから、高分子膜の高次構造、つまり水素結合あるいはスタッキング等が

超分子膜でも維持されていると考えられた。この方法は従来のボトムアップ的な超分子形成と異なる、いわば立体規則性高分子を鋳型としたプチトップダウン超分子化と見なすことができる新しいアプローチである(図11)。

(4) polyRDHPAの光トポケミカル高選択的環化芳香族化分解(SCAT)を利用したポリマーのマイクロ構造解析

このSCATを利用したポリマーのマイクロ構造解析へと展開した。上述のようにSCAT生成物は出発ポリマーから定量的に得られるので、出発ポリマーの全体の構造(共重合組成など)を検出できる。高分子量のため、NMRではかなりブロードなピークしか得られないが、SCAT生成物ではシャープな吸収が観測される。しかも、このSCAT生成物は出発ポリマーのマイクロ構造(トライアド)を反映していると考えられるので、連鎖分布の知見も得られる。

SCAT生成物のNMR、GPC、CD測定により以下のマイクロ構造の解析が可能となった¹³⁾。

①単独重合における頭尾結合の割合(NMR & GPC)。

②単独重合体のらせん構造の割合(GPC)。

③共重合体の組成(NMR)。

④共重合体の連鎖分布(トライアド)(GPC)。

この方法により従来法では不可能であった超高分子量のポリアセチレン誘導体のマイクロ構造の定量的解析が、直接可能になった。

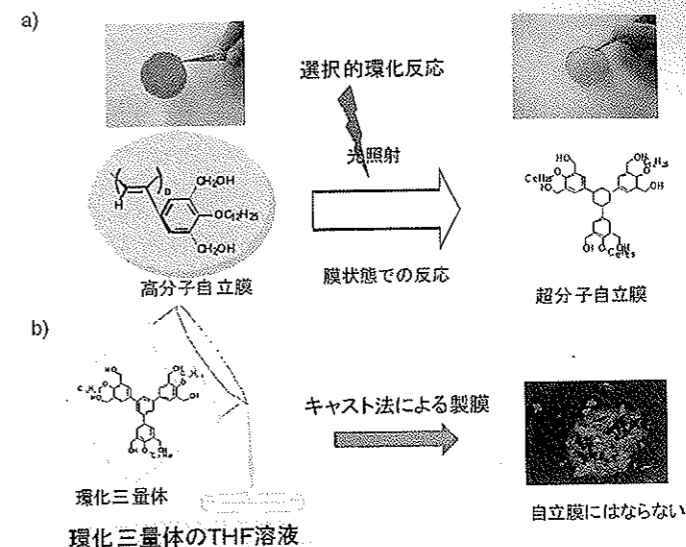


図10 SCAT反応とSCAT生成物

a) SCATによる高分子膜よりの超分子自立膜の調製が可能である、b) SCAT生成物溶液からの超分子自立膜の調製は不可能であった

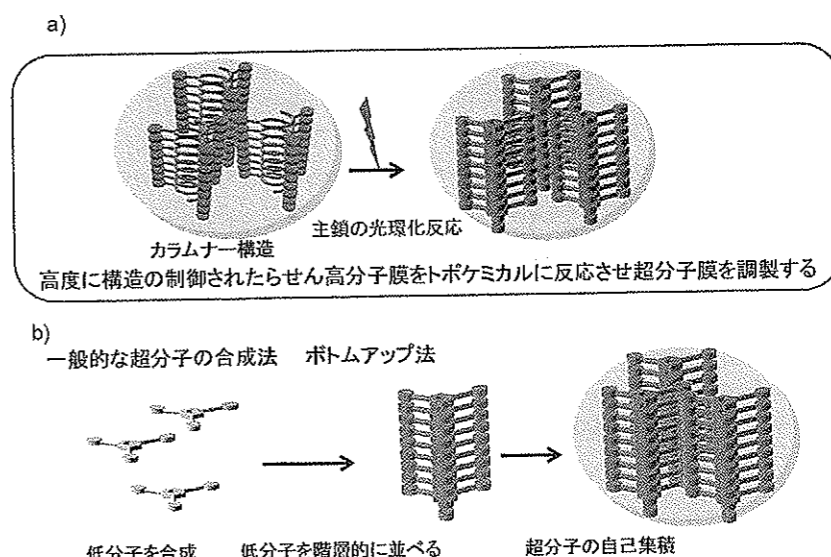


図11 SCAT反応における膜中の化学構造の変化(丸は膜を示す)

a) SCATを用いた立体規則性高分子膜を鋳型とした新規超分子自立膜の調製法(プチトップダウン法)、b) 従来の超分子調製法(ボトムアップ法)

4. おわりに

さらに、SCATで生成する超分子膜にキラリティーを残すことおよび強度増加¹⁴⁾、そしてそれらを用いた光学分割などを検討中である。この極めてユニークな反応がどこまで汎用化、一般化できるかが、今後の課題である。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金の基盤研究(B)、特定領域研究「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」などの援助を受けて行われたものです。ここに感謝申し上げます。

文献および注釈

- 1) メタセシス重合触媒 (a) T. Masuda, K. Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **7**, 728(1974). (b) [Review] T. Masuda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **45**, 165 (2007)
- 2) 支持体膜無しで強度のある膜を与える性質で、分離膜素材にとって重要な要件である
- 3) ロジウム触媒 (a) M. Tabata *et al.*, *Polym. J.*, **23**, 1165(1991)
- 4) 酸素分離膜 (a) [Review] T. Aoki and T. Kaneko, *Polym. J.*, **37**, 717 (2005). (b) [Review] T. Aoki, *Progr. Polym. Sci.*, **24**, 951(1999). (c) T. Aoki *et al.*, *J. Polym. Sci., A*, **32**, 849(1994). (d) T. Aoki *et al.*, *Polym. Bull.*, **34**, 133 (1995). (e) T. Kaneko, T. Aoki *et al.*, *Macromolecules*, **30**, 3118 (1997). (f) T. Aoki *et al.*, *Polym. Commun.*, **43**, 1705(2002). (g) T. Kaneko, T. Aoki *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **278**, 365 (2006)
- 5) 不斉誘起重合(AIP) (a) T. Aoki *et al.*, *Chem. Lett.*, **22**, 2009(1993): この著者らの偶然の発見はフェニルアセチレンのAIPの論文発表としては2番目(4b)が最初であることが後にわかった. (b) M. Yamaguchi, K. Omata, and M. Hirama, *Chem. Lett.*, **21**, 2009 (1992). (c) T. Aoki *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4502 (2004)
- 6) 光学分割膜 (a) [総説] 青木, 寺口, *高分子*, **57**, 898 (2008). (b) [Review] T. Aoki, T. Kaneko and M. Teraguchi, *Polymer*, **47**, 4867 (2006). (c) T. Aoki *et al.*, *Macromolecules*, **29**, 4192 (1996). (d) M. Teraguchi and T. Aoki *et al.*, *Macromolecules*, **36**, 9694(2003). (e) S. Hadano, T. Aoki *et al.*, *Chem. Lett.*, **36**, 220 (2007)
- 7) らせん選択重合(HSSP) (a) T. Aoki, T. Kaneko *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6346 (2003): このような例は著者らの知る限り他に例がない. (b) T. Kaneko, T. Aoki *et al.*, *Macromolecules*, **38**, 9420 (2005). (c) T. Kaneko, T. Aoki *et al.*, *Macromolecules*, **40**, 7098 (2007). (d) S. Hadano and T. Aoki *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 717(2009). (e) J. Hongge, T. Aoki *et al.*, *Macromolecules*, **42**, 17 (2009). (f) L. Liu, T. Aoki *et al.*, *Polymer (communications)*, **51**, 2460 (2010). (g) J. Hongge, T. Aoki *et al.*, *Macromolecules*, **43**, in press (2010)
- 8) 論文未発表データ (1992)
- 9) 膜保護法(RIM) (a) M. Teraguchi *et al.*, *Macromolecules*, **35**, 1149 (2002). (b) M. Teraguchi, T. Aoki, *et al.*, *Macromolecules*, **36**, 9694 (2003). (c) M. Teraguchi, T. Aoki *et al.*, *Macromolecules*, **38**, 6367 (2005). (d) 安部, 青木ら, 第58回高分子討論会, 熊本, 2009年, 1B1-12, p.2588
- 10) 梁, 青木, 金子ら, 日本化学会第88回春季年会, 2008年, 3F1-49
- 11) (a) E. Yashima, Y. Okamoto *et al.*, *Nature*, **399**, 449 (1999). (b) E. Yashima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5018 (2005). (c) [Review] E. Yashima *et al.*, *Chem. Rev.*, **109**, 6102 (2009)
- 12) (a) 波多野, 青木ら, 第55回高分子討論会, 2006年, 1P030, p.2811. (b) 浪越, 青木ら, 第58回高分子討論会, 2009年, 3B1-03, p.2645
- 13) 劉, 青木ら, 第59回高分子討論会, 2010年, 1F18, p.27050
- 14) 安部, 青木ら, 第59回高分子討論会, 2010年, 3D03, p.2497

■ 好評発売中 ■

増補 プラスチックおよびゴム用 添加剤実用便覧

監修 神原 周・井本 稔, 総編集 後藤邦夫

B5判 クロース装丁 本文1,482頁 定価40,782円

新素材の華々しい脚光の影で高分子工業はプラスチック、ゴムをベースにより一層の進歩をみせている。それは、多くの実績に裏打ちされた貴重なデータが何よりも物語っている。

多くの素材はそれを単独ないし複数の形で利用されているが、プラスチック、ゴムに関してはとくに適切な添加剤を選び適量を加えることが全てであるといっても過言ではない。

本書は、可塑剤、安定剤をはじめ多くの添加剤をとりあげ、それらの各々について基礎概念を詳しく述べると同時に、使用の原料ポリマーに対してどの添加剤を選ぶべきか、どのような注意を払って使用すべきかなどについて正確な理解を得ることを目的に企画、立案されたものであるが、さらに「高分子およびゴム用添加剤の進歩」を増補し旧版の特徴を生かすとともに、より一層の内容強化を図ったものである。

■ 目次

1. 可塑剤 2. 安定剤 3. 紫外線吸収剤 4. 帯電防止剤 5. 難燃剤 6. 充填剤 7. 補強剤
8. 着色剤 9. 発泡剤 10. 架橋剤(加硫剤および加硫促進剤) 11. 滑剤 12. 香料 13. ゴム用石油系軟化材 14. 老化防止剤 15. プラスチック・ゴム添加剤の分析 16. 可塑の合成 17. 可塑の応用 18. 架橋剤(有機過酸化物) 19. 難燃剤 20. 着色剤 21. 香料 22. プラスチックおよびゴム添加剤の分析 23. 安定化の化学的機構 24. 安定化への物理的機構 25. 安定剤 26. 流滴剤 27. 滑剤 28. カーボンブラック 29. ホワイトカーボン(微粒子ケイ酸) 30. ガラス繊維 31. 発泡剤 32. 防黴、防蟻、防鼠剤

発行/化学工業社 <http://www.kako-sha.co.jp>