

らせんポリ(1,3-フェニレンエチニレン)膜の合成と性質および
光学異性体選択透過および気体透過への応用

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程

材料生産システム専攻

井上 真

目次

Abstract	1
要旨	4
第一章	序論7
	引用文献14
第二章	片巻きらせん構造を有するポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜 の合成と膜状態での脱キラル置換基反応15
2. 1	要旨16
2. 2	緒言16
2. 3	実験17
2. 3. 1	試薬17
2. 3. 2	(+)-メンチル-3,5-ジヨードベンゾエイトの合成(モノマー 2a)17
2. 3. 3	ポリマー合成18
2. 3. 4	膜の調製18
2. 3. 5	膜状態での脱キラル置換反応18
2. 3. 6	装置19
2. 4	結果と考察19
2. 4. 1	高分子量体のポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の合成19
2. 4. 2	ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) の主鎖への片巻きらせん構造 の誘起19
2. 4. 3	PMtMt膜の膜状態での脱キラル置換基による主鎖のみに片巻き

	らせん構造を有する膜の合成.....	20
2. 5	結論.....	20
	引用文献.....	34
第三章	らせん構造を有するポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の有機 蒸気による刺激応答性.....	36
3. 1	要旨.....	37
3. 2	緒言.....	37
3. 3	実験.....	38
3. 3. 1	試薬.....	38
3. 3. 2	ドデシルオキシ-3,5-ビス(3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチニル)ベ ンゼンの合成.....	38
3. 3. 3	モノマー(1b)の合成.....	39
3. 3. 4	ポリマー合成.....	39
3. 3. 5	膜の調製.....	40
3. 3. 6	膜の有機蒸気への曝露.....	40
3. 3. 7	装置.....	40
3. 4	結果と考察.....	41
3. 4. 1	PMtMt と PMtODo の合成と溶液での CD スペクトル.....	41
3. 4. 2	PMtMt 膜の有機蒸気による刺激応答性.....	41
3. 4. 3	PMtODo 膜の有機蒸気による刺激応答性.....	42
3. 4. 4	PMtMt 膜と PMtODo 膜の熱分析.....	42
3. 4. 5	PMtODo 膜の X 線回折測定.....	43
3. 5	結論.....	43
	引用文献.....	59

第四章	片巻きらせんフォルダマーまたはアンフォルダマー構造のポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の光学異性体選択透過性.....	60
4. 1	要旨.....	61
4. 2	緒言.....	61
4. 3	実験.....	62
4. 3. 1	試薬.....	62
4. 3. 2	膜の調製.....	62
4. 3. 3	装置.....	62
4. 3. 4	パーベーパーレーション法による 2-ブタノールの光学分割.....	62
4. 3. 4. 1	透過.....	62
4. 3. 4. 2	2-ブタノールのカルバモイル化.....	62
4. 3. 4. 3	HPLC 分析.....	63
4. 4	結果と考察.....	63
4. 4. 1	PMtODo 膜を用いた光学分割.....	63
4. 4. 2	PMtMt 膜を用いた光学分割.....	63
4. 5	結論.....	64
	引用文献.....	71

第五章	ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の気体透過性.....	72
5. 1	要旨.....	73
5. 2	緒言.....	73
5. 3	実験.....	73
5. 3. 1	試薬.....	73
5. 3. 2	膜の調製.....	74
5. 3. 3	ガス透過.....	74
5. 3. 4	装置.....	74

5. 4	結果と考察.....	75
5. 5	結論.....	75
	引用文献.....	80
第六章	オリゴ（エチレングリコール）鎖を有するポリ（1,3-フェニレン エチニレン）膜の合成と二酸化炭素選択透過性.....	81
6. 1	要旨.....	82
6. 2	緒言.....	82
6. 3	実験.....	82
6. 3. 1	試薬.....	82
6. 3. 2	オリゴ（エチレングリコール）鎖を有するモノマーの合成.....	83
6. 3. 3	ポリマー合成.....	84
6. 3. 4	膜の調製.....	84
6. 3. 5	ガス透過.....	84
6. 3. 6	装置.....	85
6. 4	結果と考察.....	85
6. 4. 1	オリゴ（エチレングリコール）鎖を有するポリ（1,3-フェニレン エチニレン）膜の合成.....	85
6. 4. 2	オリゴ（エチレングリコール）鎖を有するポリ（1,3-フェニレン エチニレン）膜を用いた二酸化炭素透過分離膜.....	85
6. 5	結論.....	86
	引用文献.....	91
学位請求参考論文		92
国際学会発表		94

国内学会発表96

謝辞99

付録101

Synthesis and Properties of Helical Poly(1,3-phenyleneethynylene) Membranes and Applications to Enantioselective Permeation and Gas Permeation

Abstract

In this thesis, synthesis of high molecular weight poly(1,3-phenyleneethynylene) membranes were investigated. Forming ability helical foldamer of this polymer in solution was clarified. Poly(1,3-phenyleneethynylene) helical foldamer of self-supporting membranes was synthesized. Property of poly(1,3-phenyleneethynylene) membranes was investigated. This thesis consists of 6 chapters.

In Chapter 1, background of synthesis and functions of poly(1,3-phenyleneethynylene) research were described.

In Chapter 2, four chiral helical poly(phenyleneethynylene)s having optical active menthoxycarbonyl groups were synthesized. poly(phenyleneethynylene)s were desubstituted the chiral groups in membrane state. Polycondensations of (+)-menthyl 3,5-diethynylbenzoate with (+)-menthyl 3,5-diiodobenzoate, 1,2-diiodobenzene, 1,3-diiodobenzene, and 1,4-diiodobenzene using $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-CuI}$ were afforded helical polymers in good yields (named as **PMtMt**, *o*-**PMtH**, *m*-**PMtH**, and *p*-**PMtH**, respectively). Among them, **PMtMt** in a mixture of chloroform/benzene showed the largest Cotton effect in absorption region and gave self-supporting membrane by solvent-casting method. **PMtMt** membrane also showed a Cotton signal similar to that observed in solution. Desubstitution of **PMtMt** proceeded quantitatively by immersing the membrane into alkaline solution at room temperature for 3 days. The desubstituted **PMtMt** membrane showed circular dichroism (CD) signals similar shape to that of the original membrane in the UV region in despite of the polymer having no chiral moieties except for helical conformation. This is the first example of synthesis of chiral helical poly(1,3-phenyleneethynylene) without the coexistence of any other chiral moieties.

In Chapter 3, poly(1,3-phenyleneethynylene) membranes having chiral menthoxy carbonyl groups were synthesized (**PMtMt**). Poly(1,3-phenyleneethynylene) membranes having alternately chiral menthoxy carbonyl groups and dodecyloxy groups were synthesized (**PMtODo**). Stimulus response of **PMtMt** and **PMtODo** membrane by organic vapor were investigated. Aggregation spectrum was shown when **PMtMt** membrane was exposed by chloroform vapor. Cotton effect of this membranes didn't change by exposing toluene vapor. Cotton effect was disappeared when **PMtODo** membrane prepared from carbon tetrachloride

solution was exposed by dichlorometane vapor. Cotton effect was returned when this membrane was exposed by carbon tetrachloride vapor.

In Chapter 4, enantioselective permeations of one handed helical foldamer and unfoldamer of **PMtMt** and **PMtODo** membrane were investigated. **PMtODo** membrane prepared from toluene solution show a (*R*)-2-butanol permselectivity. In contrast, **PMtODo** membrane prepared from chloroform solution didn't show enantioselective separation. Thus, it is considered that permselectivity of **PMtODo** membrane prepared from toluene solution is derived from one-handed helical foldamer. **PMtMt** membrane prepared from toluene solution didn't show enantioselective separation. In contrast, **PMtMt** membrane prepared from chloroform solution showed a (*S*)-2-butanol permselectivity. Thus, it is considered that permselectivity of **PMtMt** membrane prepared from chloroform solution is derived from pendant D-menthoxy carbonyl groups.

In Chapter 5, gas permeability of the poly(1,3-phenyleneethynylene) membranes were investigated. Oxygen and carbon dioxide permeability coefficients of *p*-**PMtH** were 14.2 and 67.1 barrer, respectively. **PMtMt** membrane showed high carbon dioxide permeability (78.6 barrer). It was thought that menthoxy carbonyl groups have high affinity with carbon dioxide.

In Chapter 6, it was aimed that synthesis of poly(1,3-phenyleneethynylene) membranes having high permselectivity of carbon dioxide. Oligo(ethyleneglycol) chain has high affinity with carbon dioxide. Thus, poly(1,3-phenyleneethynylene) membranes having oligo(ethyleneglycol) side chain were synthesized. And then, carbon dioxide permeation of this poly(1,3-phenyleneethynylene) membranes is investigated.

要旨

本論文では、自己支持膜の調製が可能な各種ポリ（1,3-フェニレンエチニレン）の高重合体の合成を検討した。また溶液中でのらせんフォルダマーの形成能を明らかにし、条件を選ぶことでらせんフォルダマーポリ（1,3-フェニレンエチニレン）およびアンフォルダマーポリ（1,3-フェニレンエチニレン）の自己支持膜を調整することに成功した。膜としての性質や膜の透過性能を検討する。本論文は六章からなる。以下に各章の概要を記述する。

第一章ではポリ（1,3-フェニレンエチニレン）の研究背景としてフォルダマーの形成やその応用例を示した。

第二章ではキラルなメンチル基を有するジエチニル体およびジヨード体のモノマーを合成し、菌頭カップリングにより重合を行い、高分子量体のポリ（1,3-フェニレンエチニレン）を合成した。光学活性な D-メントキシカルボニル基を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）（**PMtMt**）のクロロホルム/ベンゼン混合溶媒での CD 測定では溶媒を変化させることで、コットン効果が確認された。また、トルエン溶液から製膜した膜ではコットン効果が確認された。

トルエン溶液から製膜した膜をアルカリ条件で処理し、膜状態でキラル置換基の除去を検討した。IR 測定および重量変化より、反応が定量的に進行したことが確認できた。CD 測定によりキラルな置換基を除去したあとも膜のコットン効果が残っていることが確認され、主鎖のみに片巻きらせん構造を有するポリ（フェニレンエチニレン）膜を合成に初めて成功した。

第三章では溶媒蒸気による、膜状態でのポリ（1,3-フェニレンエチニレン）のコンフォメーション変化について検討した。コットン効果を示さなかったクロロホルム溶液から製膜した膜をトルエン蒸気にさらすとコットン効果が増大した。さらにクロロホルム蒸気にさらすと、**PMtMt** 膜の場合元のスペクトルには戻らず凝集したときのスペクトルを示した。D-メントキシカルボニル基とドデシルオキシ基が交互に置換したポリ（1,3-フェニレンエチニレン）（**PMtODo**）膜ではトルエン蒸気にさらすとコットン効果が増大し、クロロホルム蒸気にさらすとコットン効果が減少し、クロロホルム溶液から製膜した膜と同じスペクトルを示し、元のスペクトルに戻った。

第四章では片巻き優先らせんフォルダマーおよびアンフォルダマーからなるポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜を用いたラセミ体の 2-ブタノールの光学異性体選択

透過性について検討した。アンフォルダマーからなるクロロホルム溶液から製膜した **PMtODo** 膜ではラセミ体の分離はほとんどできなかった。一方、片巻きらせん優先フォルダマーを有するトルエン溶液から製膜した **PMtODo** 膜の透過では *R* 体を優先的に透過した。トルエン溶液から製膜した **PMtODo** 膜を用いた透過では片巻きらせん構造の寄与が大きいと考えられる。一方、クロロホルム溶液から製膜した **PMtMt** 膜では *S* 体を優先的に透過した。クロロホルム溶液から製膜した **PMtMt** 膜は片巻きらせん構造を持たず、キラル源は側鎖のメンチル基のみであることから、本研究では D-メンチル基は *S* 体の 2-ブタノールの優先的な透過に寄与していると考えられる。

第五章では **PMtMt** や **PMtODo**、メンチル基を有するジエチニル体と *m*-ジヨードベンゼンとの重縮合体(*m*-**PMtH**)、*p*-ジヨードベンゼンとの重縮合体(*p*-**PMtH**)膜の酸素や窒素、二酸化炭素の透過性について検討した。酸素/窒素の選択係数はいずれの膜も同じぐらいであったのに対して、透過係数は *p*-**PMtH** 膜(14.4 barrer)が最も高かった。二酸化炭素/窒素の選択係数、透過係数は **PMtMt** (78.6 barrer)と *p*-**PMtH** (67.1 barrer)が高い値を示した。**PMtMt** 膜が二酸化炭素透過において他の膜より高い透過係数を示したのはカルボニル基の二酸化炭素との親和性があるためであると考えられる。

第六章では二酸化炭素の透過性の優れたポリ（フェニレンエチニレン）膜の合成を目的として側鎖へのオリゴ（エチレングリコール）鎖の導入を検討した。側鎖にトリエチレングリコール側鎖を有するモノマーとドデシルオキシ基を有するモノマーの重縮合により重量平均分子量約 4 万のポリマーがえられた。得られた膜の二酸化炭素/窒素の混合ガスの CO₂ の分離性能を検討した。側鎖にオリゴ（エチレングリコール）基を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜は他のポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜より高い CO₂ 分離性能を示した。

第一章

ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) の研究背景

ポリ(1,3-フェニレンエチニレン)の研究は Trumbo と Marvel らによって 1986 年に最初の報告がされている¹⁾。その後、Moore らによってポリ(1,3-フェニレンエチニレン)がフォルダマーを形成するということが報告されると、ポリ(1,3-フェニレンエチニレン)の研究が盛んになってきた(Figure 1-1)。ポリ(1,3-フェニレンエチニレン)は主鎖の骨格が芳香環と三重結合がメタの位置で交互に連なった構造である。そして、主鎖がねじれることにより広がった構造の

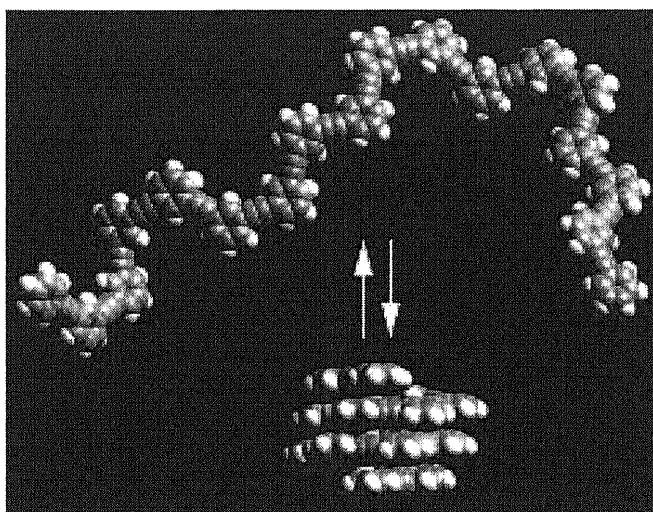


Figure 1-1. A space-filling model showing the proposed conformational equilibrium for a phenylene ethynylene oligomer of length $n = 18$. For clarity, side chains have been removed.

トランソイドや丸まった構造であるシソイド構造を形成する(Chart 1-1)^{2), 3)}。それにより、容易に主鎖の構造を変化させることができると考えられる。本章ではポリ(1,3-フェニレンエチニレン)のフォルダマーの形成とその応用例について述べる。

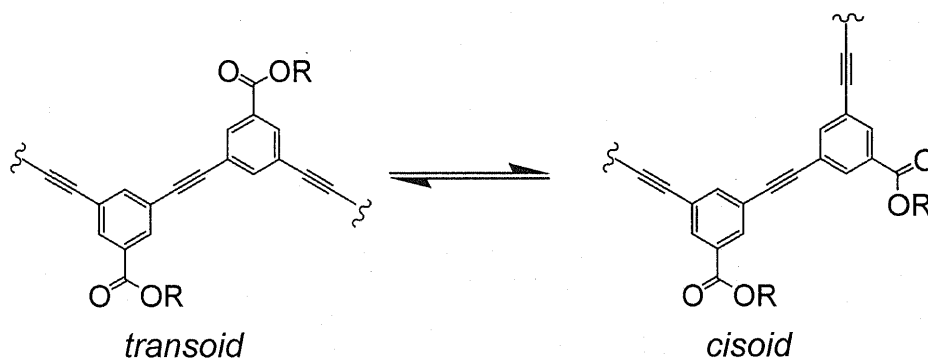


Chart 1-1. Structure of *transoid* and *cisoid*.

1. 1 ポリ(1,3-フェニレンエチニレン)のフォルダマーの形成

Moore らは *m*-フェニレンエチニレンオリゴマーの溶媒の効果や温度変化によるフォルダマーの形成について調べた²⁾。様々な長さの *m*-フェニレンエチニレンオリゴマーを合成した(Figure 1-2)。クロロホルム溶液中とアセトニトリル溶液中で、長さの異なるオリゴマーの 303 nm のモル吸光係数 ϵ をプロットした(Figure 1-3)。低極性溶媒であるクロロホルム

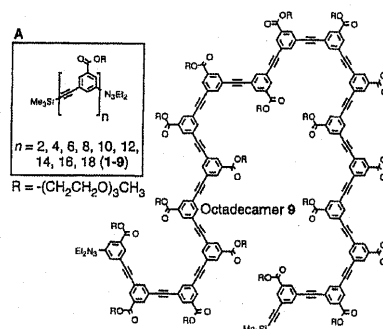


Figure 1-2. Phenylacetylene oligomers 1 to 9 (inset, upper left). Also shown is octadecamer 9 in a representative random coil conformation.

ム溶液中では
オリゴマーの
鎖の長さに比
例して ϵ が増
大していった。
それに対して、

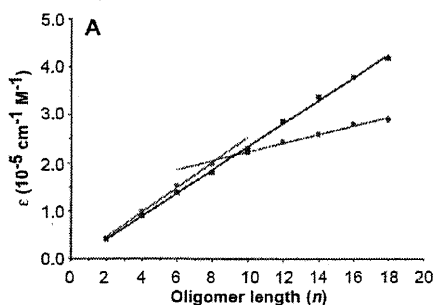


Figure 1-3. The molar extinction coefficient ϵ (303 nm) versus oligomer length n for oligomers 1 to 9 in chloroform (black) and acetonitrile (red and blue). The lines are linear fits to the data; for acetonitrile, the fits are for 2 to 8 (red) and $n = 10$ to 18 (blue).

極性溶媒であ
るアセトニト
リル溶液中で

は 8 量体まで ϵ は
鎖の長さに比例し、
8 量体より長いオリ
ゴマーでは直線
の傾きが変化して
いた。これは、アセ
トニトリル中では、
8 量体より長いオリ

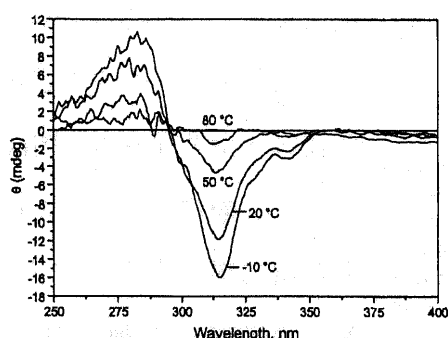
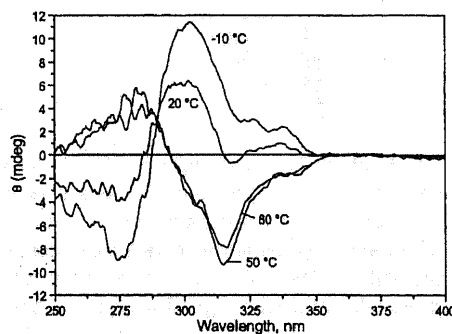


Figure 1-5. CD spectra recorded during the temperature run for the dodecamer 2 ($n=12$) (left) and octadecamer 2 ($n=18$) (right) as it was cooled from 80 to -10 °C. The measurements were recorded in 20 vol % water in acetonitrile with an oligomer concentration of 5.5 mM and 3.8 mM respectively.



ゴマーは分子内相互作用によりらせんフォルダマー
構造を形成するためであると考えられる。また、クロ
ロホルム/アセトニトリル混合溶液中での 18 量体の UV
吸収の強度の比(I_{303}/I_{290})をプロットした(Figure 1-4)。こ
の比はクロロホルムの割合が増えていくと非線形的に
増加し、ランダムコイル構造を示した。

また、Moore は高極性のキラルな側鎖を有するオリゴ (*m*-フェニレンエチニレン)
の温度変化による熱安定性について検討した(Figure 1-5)⁴⁾。水を 20% 含むアセトニ
トリル中での温度を変えて CD の変化を測定した。12 量体は温度を 80 °C から下げてい
くとコットン効果が増加していったが、18 量体では温度を下げるとコットン効果が反
転した。これは、キラル凝集によるものだと筆者らは考察している。これらの論文の
ようにポリ (1,3-フェニレンエチニレン) のフォルダマーが溶媒や温度変化 2)~12) など

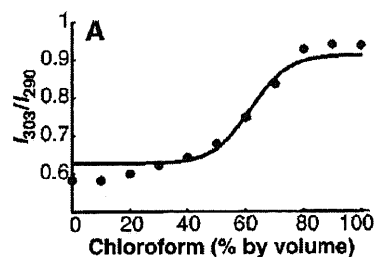


Figure 1-4. The ratio of the intensities of the UV absorption maxima at 290 and 303 nm (I_{303}/I_{290}) versus percent of chloroform in acetonitrile (by volume) at 25 °C for octadecamer 9.

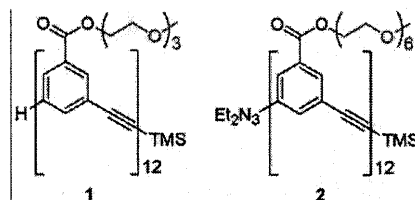


Figure 1-6. Previously studied mPE dodecamer 1 and water-soluble mPE dodecamer 2 with longer hexathylene glycol side chains.

の外部刺激でフォルダマー構造を示すことが数多く報告されている。

1. 2 ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) のフォルダマーの応用

Moore らはキラルなモノテルペンを空洞に取り込むアキラルなメタフェニレンエチニレンオリゴマーを合成した(Figure 1-6)^{13), 14)}。アキラルなメタフェニレンエチニレンにキラルな α ピネンを加え、フォルダマーを形成させるとコットン効果が確認された(Figure 1-7)。これによりフォルダマーの内部の空孔には分子を取り込むことが可能であることが示された。

また、Moore らは *m*PE フォルダマーの詳細な立体構造を知るために、スピン指標したオリゴマーを合成し、解明を行った¹⁵⁾。特に溶液中での局在化しているらせん構造の解明のために、Figure 1-8 のように安定有機ラジカルを側鎖に導入し、ESR 測定でラジカル間の距離を見積もった。その結果最も大きな分子内相互作用フォルダマーを持つ構造が 6 つの繰り返しユニットで構成されていることが分かった。また、これによりポリ (1,3-フェニレンエチニレン) フォルダマーのポリラジカルへの応用の可能性が示された。

しかし、これらの研究では溶液状態や薄膜での研究であった。そこで本博士論文では高分子量体のポリ (1,3-フェニレンエチニレン) を合成して、膜の性質、光学分割膜や気体分離膜などの透過膜としての性能について検討した。

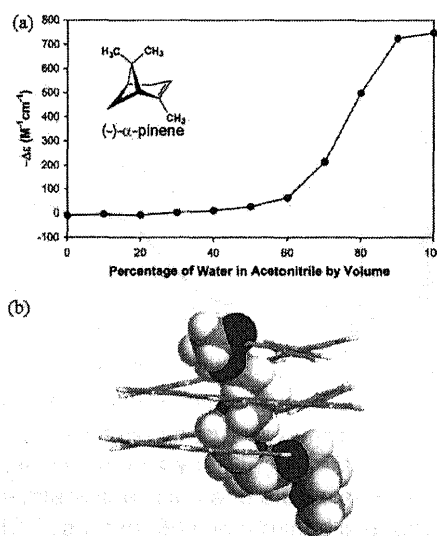


Figure 1-7. (a) Molar ellipticity at 315 nm for 4 μ M dodecamer **2** and 100 equiv of (-)- α -pinene in varying compositions of water in acetonitrile. (b) Computer model of dodeca **2** as determined by Monte Carlo search for minimum energy conformations. Side chain is displayed as a space-filling model within the cavity.

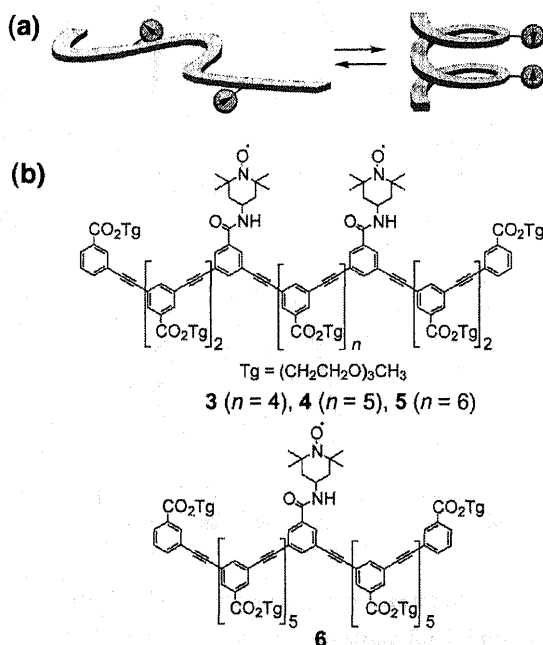


Figure 1-8. (a) Schematic diagram illustrating a doubly spin labeled phenylene ethynylene oligomer in the unfolded and helical conformers. (b) Chemical structure of oligomers studied.

1. 3 膜状態での刺激応答性

Tsuchihara らはキラルなアルキル側鎖を有するポリ(フェニルアセチレン)膜状態での有機蒸気による刺激応答性を検討した¹⁶⁾。ポリ(1)のジエチルアミン溶液からスピンキャスト法で製膜した。薄膜をクロロホルムの蒸気にさらすと鎖の短いポリ(1)は黄色から赤に変化し、CD 強度が減少していた(Figure 1-9)。さらに、この膜をジエチルアミン蒸気に1分間さらすと元の黄色に戻り、CD 強度も元に戻った。この色の変化を伴う構造の変化について調べるために WAXRD を測定した。クロロホルム蒸気にさらした後の

XRD 測定によりピークが確認されたことから、ポリマーの主鎖はランダム構造をとっているというよりはリニ

アな構造をとっていることが明らかになった。また、ポリ(2)では鎖が長いので色の変化は起こらなかった。

ポリ(S-4)のジエチルアミン溶液からスピンキャスト法で製膜した膜の CD スペクトルは、アセトン蒸気に1分間さらすとスペクトルが反転した。貧溶媒であるアセ

トン蒸気でも短い時間で変化が見られた。この反転について調べるために偏光吸収スペクトルを測定したところ420 nmの吸収から主鎖の軸の π 共役によることがわかった(Figure 1-10)。主鎖のらせんが反転して

Scheme 1. Chemical structures of poly(phenylacetylene)s with a chiral hydroxyl group

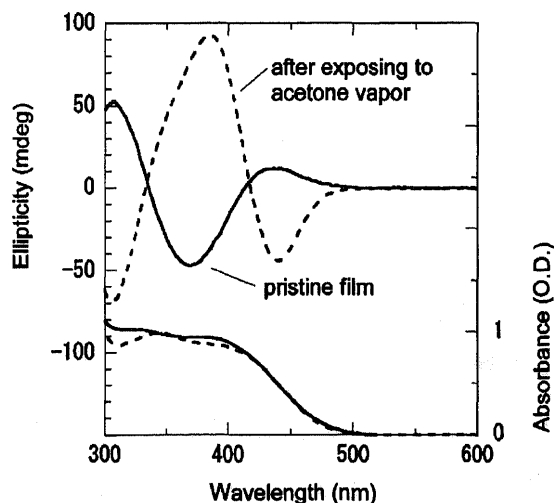
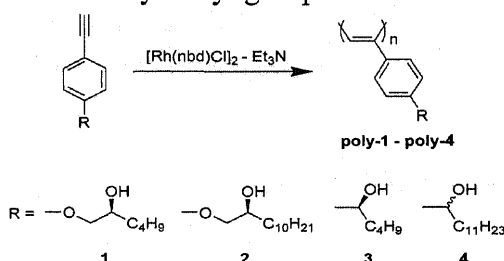


Figure 1-9. CD (top, left axis) and absorption (bottom, right axis) spectra of poly(1) spin-cast film from 4 wt % Et_2NH solution before (black solid line) and after exposure to CHCl_3 vapor for 30 min (dashed line) and then further exposure to Et_2NH vapor for 1 min (gray solid line) at room temperature.

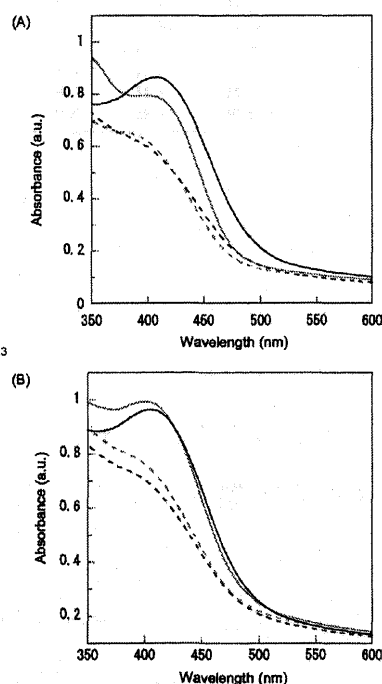


Figure 1-10. (A) Polarized absorption spectra of poly((S)-4) draw films on elastic substrate for 1.5 times before (black line) and after (gray line) exposure to acetone vapor for 1 min. (B) Polarized absorption spectra of poly((S)-4) draw films on elastic substrate before (black line) and after (gray line) heating at 65 °C for 1 min. Angles between polarized and drawing direction are 0° (solid line) and 90° (dashed line).

いるが主鎖の軸の位置は変化していないことから、この CD スペクトルの反転はヘリックス-ヘリックス転移によるものだと考察している。

1. 4 二酸化炭素分離膜

Wang らは酢酸セルロースに長さの異なるポリ（エチレングリコール）を混ぜて二酸化炭素の透過を行った(Table 1-1)¹⁷⁾。長いポリ（エチレングリコール）鎖を導入した膜では二酸化炭素透過係数が向上し、選択性も向上した。二酸化炭素はオリゴ（エチレングリコール）のような極性基と高い親和性を示し、二酸化炭素を選択的に透過させる^{17)~22)}。

Table 1-1. permeabilities and permselectivities of CA and its blend membranes containing PEG at 35°C and 20 cmHg.

	P_{CO_2} ^a	P_{N_2}	P_{CH_4}	P_{O_2}	P_{H_2}	D_{CO_2} ^b	S_{CO_2} ^c	α_{CO_2/N_2} ^d	α_{CO_2/CH_4}
CA	5.96	0.231	0.205	1.05	14.9	0.560	106	25.8	29.2
CA + 10% PEG200	4.92	0.918	1.14	1.46	22.2	0.475	104	5.36	4.31
CA + 10% PEG600	5.72	0.418	0.831	1.22	14.8	0.639	89.5	13.7	6.88
CA + 10% PEG2000	6.30	0.452	0.549	1.10	13.8	0.723	80.4	13.9	11.5
CA + 10% PEG6000	6.16	0.194	0.247	—	10.9	0.929	66.3	31.7	25.0
CA + 10% PEG20000	7.49	0.207	0.248	0.993	11.4	1.00	74.6	36.2	30.3

^a Permeability coefficient: $[cm^3(STP) cm/cm^2 s cmHg]$.

^b Apparent diffusivity coefficient for CO_2 : $\times 10^8 [cm^2/s]$.

^c Apparent solubility coefficient for CO_2 : $\times 10^3 [cm^3(STP)/cm^3 cmHg]$.

^d Ideal separation factor.

第二章では、菌頭カップリングにより高分子量体のポリ（1,3-フェニレンエチニレン）の合成を行った。その後、溶液中や膜状態で主鎖へ片巻きらせん構造の誘起を検討した。さらに、製膜して、膜状態で側鎖のキラル置換基を除去することにより、主鎖のみに片巻きらせん構造を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜の合成を行った。

第三章では、らせん構造を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜を有機蒸気にさらすことにより、主鎖の構造を制御することを目的とする。**PMtMt** 膜はクロロホルムの蒸気にさらすと凝集してしまうため、それ以上コットン効果に変化しなかった。**PMtODO** 膜では可逆的にコットン効果に変化することが確認された。

第四章では、フォルダマー構造の有無による光学異性体選択透過性への影響について検討した。トルエン溶液から製膜した膜は片巻きらせんフォルダマーを形成した。クロロホルム溶液から製膜した膜はコットン効果を示さなかった。**PMtODO** 膜では、

片巻きらせん構造の効果により *R* 体の 2-ブタノールを分離した。**PMtMt** 膜では、側鎖のキラル置換基の効果により *S* 体の 2-ブタノールを分離したと考えられる。

第五章では、ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の気体透過性について検討した。*p*-ジヨードベンゼンとメンチル基を有するジエチニル体との重縮合体(*p*-**PMtH**)や **PMtMt** が比較的高い透過性を示した。

第六章では、側鎖にオリゴ (エチレングリコール) 鎖を有するポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜を合成した。二酸化炭素/窒素の混合気体を透過したところ他のポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜よりも高い二酸化炭素分離性能を示した。

引用文献

- 1) D. L. Trumbo and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2231 (1986).
- 2) J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, Peter G. Wolynes, *Science*, **277**, 1793 (1997).
- 3) R. B. Prince, J. G. Saven, P. G. Wolynes, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3114 (1999).
- 4) R. B. Prince, L. Brunsveld, E. W. Meijer, and J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 228 (2000).
- 5) L. Brunsveld, R. B. Prince, E. W. Meijer, and J. S. Moore, *Org. Lett.*, **2**, 1525, (2000).
- 6) S. Lahiri, J. L. Thompson and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11315 (2000).
- 7) L. Brunsveld, E. W. Meijer, R. B. Prince, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7978 (2001).
- 8) J. M. Cary and J. S. Moore, *Org. Lett.*, **4**, 4663 (2002).
- 9) D. Zhao and J. S. Moore, *Macromolecules*, **36**, 2712 (2003).
- 10) R. A. Smaldone, E. Lin, J. S. Moore, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 927 (2010).
- 11) J. M. Notestein, C. Canlas, J. Siegfried, and J. S. Moore, *Chem. Mater.*, **22**, 5319 (2010).
- 12) R. Liu, H. Sogawa, M. Shiotsuki, T. Masuda, F. Sanda, *Polymer*, **51**, 2255 (2010).
- 13) R. B. Prince, S. A. Barennes, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2758 (2000).
- 14) M. T. Stone, J. G. Saven, J. S. Moore, *Org. Lett.*, **6**, 469 (2004).
- 15) K. Matsuda, M. T. Stone, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11836 (2002).
- 16) T. Fukushima, H. Kimura, and K. Tsuchihara, *Macromolecules*, **42**, 8619, (2009).
- 17) J. Li, S. Wang, K. Nagai, T. Nakagawa, A. W-H Mau, *J. Membrane Sci.* **138**, 143 (1998).
- 18) C. Yi, Z. Wang, M. Li, J. Wang, S. Wang, *Desalination*, **193**, 90 (2006).
- 19) J.E. Bara, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, T. K. Carlisle, S. Lessmann, R. D.Noble, D. L. Gin, *J. Membr. Sci.*, **321**, 3 (2008).
- 20) T. Sakaguchi, K. Kameoka, T. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3504 (2009).
- 21) S. H. Ahn, J. A. Seo, J. H. Kim, Y. Ko, S. U. Hong, *J. Membr. Sci.*, **345**, 128 (2009).
- 22) S. R. Reijerkerk, M. H. Koef, K. Nijmeijer, M. Wessling, *J. Membr. Sci.*, **352**, 126 (2010).

第二章

片巻きらせんを有するポリ (1,3-フェニレンエチニレン)

膜の合成と膜状態での脱キラル置換基反応

2. 1 要旨

ジヨード体とジエチニル体のモノマーを合成した。Pd 触媒を用いた菌頭カップリングによる重縮合を行い、高い分子量のポリ (1,3-フェニレンエチニレン) の合成に成功した。得られたポリ (1,3-フェニレンエチニレン) のベンゼン/クロロホルム混合溶媒中、 -10°C で CD の測定を行った。ベンゼンの割合が 50 % 以上でコットン効果が確認できた。しかし、この溶液からの製膜では自立膜が得られなかったため、単一溶媒でのコットン効果の検討を行った。トルエン溶液から製膜した膜ではコットン効果が確認でき、クロロホルム溶液から製膜した膜ではコットン効果を示さなかった。そこで、トルエン溶液から製膜した膜で脱キラル置換基を検討した。THF/メタノールの混合溶媒に膜を浸し、水酸化カリウムで処理を行った。脱キラル置換基の進行は IR と膜の重量損失の計算値と実験値の比較により確認し、反応はほぼ完全に進行していた。また、脱光学活性基後もコットン効果が確認された。これにより、膜状態での側鎖の脱キラル置換基による主鎖のみに片巻きらせん構造を有するポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の合成に初めて成功した研究例となった。

2. 2 緒言

近年、ポリ (フェニレンエチニレン) が片巻き優先らせん構造を含むらせんフォルダマーを形成することを報告されている¹⁾⁻⁵⁾。らせんは 2 次構造で最も基本的なポリマーのコンフォメーションであり、DNA や RNA、酵素などの生体高分子でしばしば機能性が見られる。これらの生体高分子のらせんの巻き方向は片巻きである。従って、片巻き優先らせん構造の合成はとても興味深い⁶⁾⁻²³⁾。

本研究室では、以前に、側鎖にキラル置換基を有するポリ (1,3-フェニレンエチニレン) の合成を行った²⁴⁾。得られたポリ (1,3-フェニレンエチニレン) の CD を測定したところ主鎖の吸収領域にコットン効果が見られ、主鎖に片巻きらせん構造を有していることが確認できた。しかし、このポリ (1,3-フェニレンエチニレン) は分子量が低いため、自立膜の調整ができず膜としての機能を検討できなかった。また、本研究室では、以前に、側鎖にキラル置換基を有するポリ (フェニルアセチレン) の合成を行い、得られたポリ (フェニルアセチレン) 膜の CD を測定したところ主鎖の吸収領

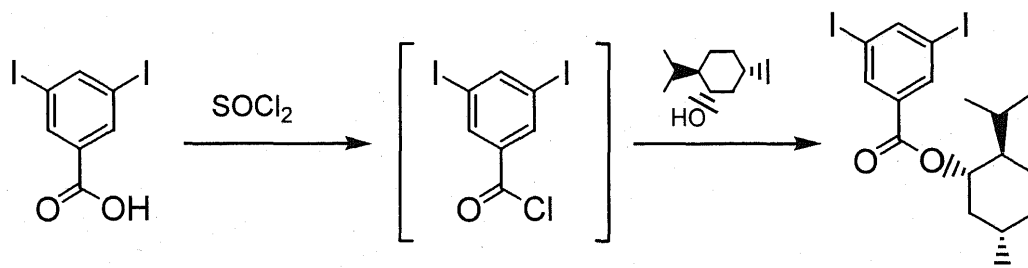
域にコットン効果が確認された¹⁷⁾。膜状態で側鎖の脱キラル置換基反応を行い、反応後の膜の CD を測定したところコットン効果が確認できた。そこで、本章では、①高分子量体のポリ (1,3-フェニレンエチニレン) の合成を行い、製膜する、②溶液や膜状態で主鎖に片巻きらせん構造を誘起する、③膜状態で側鎖のキラル置換基を除去することで主鎖のみに片巻きらせん構造を有するポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の合成することを検討した。

2. 3 実験

2. 3. 1 試薬

モノマー**1**(Scheme 2-1)²⁵⁾とジクロロ (トリフェニルホスフィン) パラジウム(II) ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)²⁶⁾は文献に従って合成した。1,2-ジヨードベンゼン(**2b**)、1,3-ジヨードベンゼン(**2c**)、1,4-ジヨードベンゼン(**2d**)、トリフェニルホスフィンは東京化成(株)製をそのまま用いた。よう化銅は純正化学(株)製をそのまま用いた。トルエン、トリエチルアミンは乾燥窒素雰囲気下で水素化カルシウムを用いて蒸留した。

2. 3. 2 (+)-メントール-3,5-ジヨードベンゾエイトの合成(モノマー**2a**)



モノマー**2a** は Scheme 2-2 に従って合成した。三口フラスコに 3,5-ジヨード安息香酸²⁷⁾ 2.0 g (5.4 mmol) を加えて窒素置換後、 SOCl_2 3.9 mL (54 mmol) を加えた。80°C で3時間攪拌した。室温まで冷却後、アスピレーターで SOCl_2 を除去した。その反応容器に(+)-メントール 1.2 g (7.7 mmol)とトルエン 7.5 mL を加えて溶かし、さらにトリエチルアミン 2 mL を加えて一晩室温で攪拌した。生成した塩をセライトろ過により除き、ろ液を濃縮した。エーテルを加えた後、有機層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルカラム

クロマトグラフィー(溶離液：ヘキサン)で精製し、無色透明な粘性液体を得た。

収量：1.83 g

収率：66.8 %

形状：無色透明な粘性液体

$[\alpha]_D^{20} = +39.6^\circ$ (c 1.004, chloroform)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.29(*s*, 2H, Ph-H), 8.21(*s*, 1H, Ph-H), 4.95(*ddd*, 1H, COO-CH), 2.08~1.04(*m*, 9H, in menthoxy group), 0.90(2*d*, 6H, (CH₃)₂CH-), 0.79(*d*, 3H, CH₃CH-)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.5MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 163(1C, COO-), 148, 137, 133, 94.3(4C, aromatic carbons), 75.0, 47.8, 42.8, 34.2, 31.8, 26.4, 23.2, 22.0, 15.7(9C, in menthoxy group)

IR(neat, cm⁻¹) 3069, 2954, 2924, 2867, 1718, 1544, 1261, 1122, 762, 707

2. 3. 3 ポリマー合成

典型的な重合例を下記に示す。モノマー**1** (154.2 mg, 0.50 mmol)とモノマー**2a** (256.1 mg, 0.50 mmol)を蒸留トルエン 1.0 mL と蒸留トリエチルアミン 1.0 mL 加えて溶かし、Pd(PPh₃)₂Cl₂ (17.7 mg, 25 μmol), CuI (28.6 mg, 150 μmol), PPh₃ (26.2 mg, 100 μmol)を加えて、室温で 24 時間攪拌した。クロロホルムに溶かして、エーテルに沈殿させた。沈殿物をクロロホルムに溶かし、メタノールに沈殿させ、ガラスフィルターで沈殿物を回収し、デシケーター中で真空ポンプにより真空乾燥した。

2. 3. 4 膜の調製

ポリマーをクロロホルムまたはトルエンに溶かした(約 1.0×10^{-2} M)。石英板の上にスピンキャスト法で薄膜を製膜した。CD 測定は約 10 分間乾燥させて、膜を回転させて 3 方向から測定した。自立膜はポリマーをクロロホルムまたはトルエンに溶かし(約 5.0×10^{-2} M)、ガラス板にキャストして製膜した。得られた自立膜を 24 時間デシケーター内で減圧して乾燥した。

2. 3. 5 膜状態での脱キラル置換反応

THF : メタノール = 1 : 1 (v/v)の混合溶媒に水酸化カリウムを溶かし 2.6 M とした。

その混合溶媒に膜を3日間浸した(Figure 2-1)。膜をメタノールで洗浄し、2M 塩酸に数分間浸して、メタノールで洗った。デシケーター内で、室温で乾燥した。

2. 3. 6 装置

JEOR GSX-270 分光計を用いて、 ^1H NMR スペクトルは 270 MHz、 ^{13}C NMR は 67.7 MHz で測定した。IR スペクトルは JASCO FTIR-4200 により得た。平均分子量(M_w , M_n)とその分布(M_w/M_n)は KF-807L カラム 2 本を備えた JASCO 液体クロマトグラフィー (PU-2080, DG-2080-53, CO-2060, UV-2070, CD-2095)を用いて、THF を溶離液とし、標準ポリスチレン換算で評価した。CD と UV-vis スペクトルは JASCO J-720WI 分光偏光計を用いて測定した。アイデンの SC-2005 を用いて石英板にスピンキャストした。

2. 4 結果と考察

2. 4. 1 高分子量体のポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の合成

ジエチニル体とジヨード体の Pd 触媒を用いた菌頭カップリングにより重縮合を行った(Scheme 2-3)。ジヨードベンゼンとの重縮合体はジヨードベンゼンの結合角が広くなるにつれて分子量が増加した(Table 2-1)。そして、**PMtMt** が一番高い分子量となった。クロロホルムに溶かして製膜すると自立膜が得られた。

2. 4. 2 ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) の主鎖への片巻きらせん構造の誘起

PMtMt のベンゼン/クロロホルム混合溶液中、 -10°C で CD を測定した(Figure 2-2)。クロロホルム溶液中ではコットン効果を示さず、ベンゼンを加えていくとコットン効果が出現した。それに伴い UV スペクトルも大きく変化した。ベンゼンの割合を変えた時の UV の 290 nm と 307 nm のピークの比 $[A_{307}/A_{290}]$ をプロットし、321 nm のモル橢円率 $[\theta_{321}]$ もプロットした(Figure 2-3)。Moore らによって、この UV のピークの比はトランソイドとシソイド構造に由来していると報告されている^{1), 28)}。そして、この比が小さいときシソイドの割合が多くなり、フォルダマーを形成していると考えられる。ベンゼンの割合が 50 %を超えたあたりから θ_{321} は増加し始め、それに対応して

A₃₀₇/A₂₉₀は減少していった。そして、ベンゼンの割合が70%を超えるとほとんど変化しなくなった。また、この **PMtMt** はクロロホルムが良溶媒で、ベンゼンが貧溶媒である。そのため、ベンゼンの割合が多いとき、疎溶媒効果により片巻きらせんフォルダマーを形成していると考えられる。

2. 4. 3 **PMtMt** 膜の膜状態での脱キラル置換基による主鎖のみに片巻きらせん構造を有する膜の合成

PMtMt のベンゼン/クロロホルム混合溶媒から製膜を試みたが脆い膜となり、自立膜は得られなかった。そこで他の溶媒を検討したところ、トルエン溶液から製膜した膜では自立膜が得られ、膜状態でコットン効果が観測された(Figure 2-4)。クロロホルム溶液から製膜した膜ではコットン効果が確認できなかった(Figure 2-5)。ベンゼン/クロロホルム混合溶媒中ではフォルダマーを形成しやすいが、高分子鎖の絡み合いが減少してしまうため製膜性が得られなかったと考えられる。

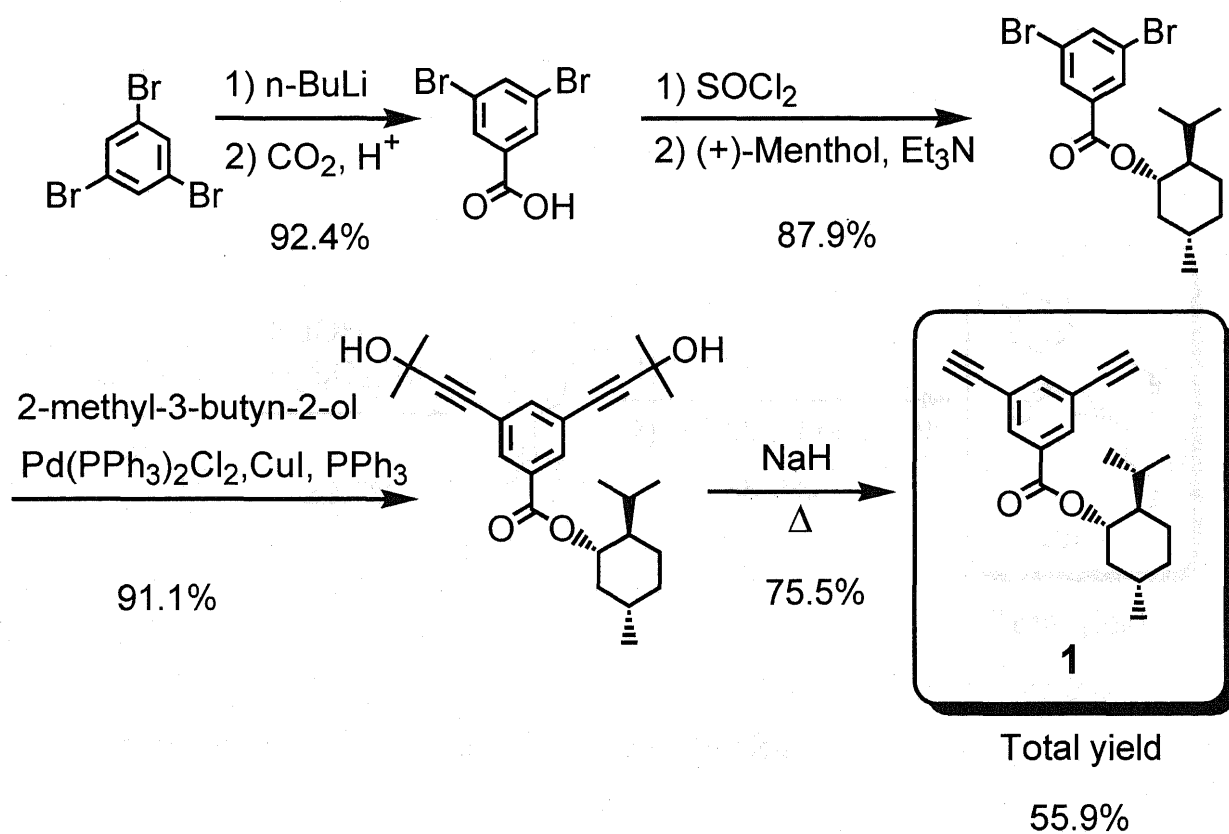
PMtMt のトルエン溶液から製膜した膜を用いて、膜状態で脱キラル置換基反応を行った(Scheme 2-1)。反応後の膜は如何なる溶媒にも不溶であった。そこで反応の進行をIRで確認した(Figure 2-6)。2955 cm⁻¹の脂肪族のピークが消失し、水酸基のブロードなピークが確認された。また、反応前後での膜の重量変化は、計算値が-49.0%であるのに対して、実験値は-49.7%であったため、ほぼ完全に側鎖のキラル置換基が除去されたと判断した。反応後のCDスペクトルを測定したところコットン効果が確認された(Figure 2-7)。脱キラル置換基後の膜は、側鎖にキラル置換基を持っていないにも関わらず、コットン効果が確認された。このため、このコットン効果は主鎖のみに由来するコットン効果だと考えられる。そして、これにより、膜状態で側鎖の脱キラル置換することにより、主鎖のみに片巻きらせん構造を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)膜の合成に初めて成功した。

2. 5 結論

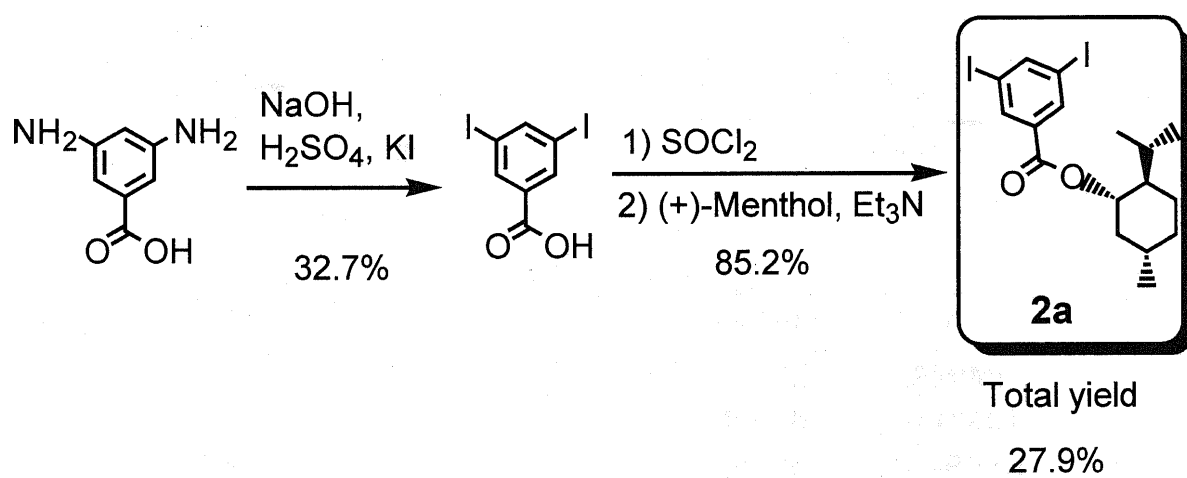
・パラジウム触媒を用いたジヨード体とジエチニル体のモノマーの菌頭カップリングにより、自立膜が得られるほどの高分子量体のポリ(1,3-フェニレンエチニレン)

が得られた。

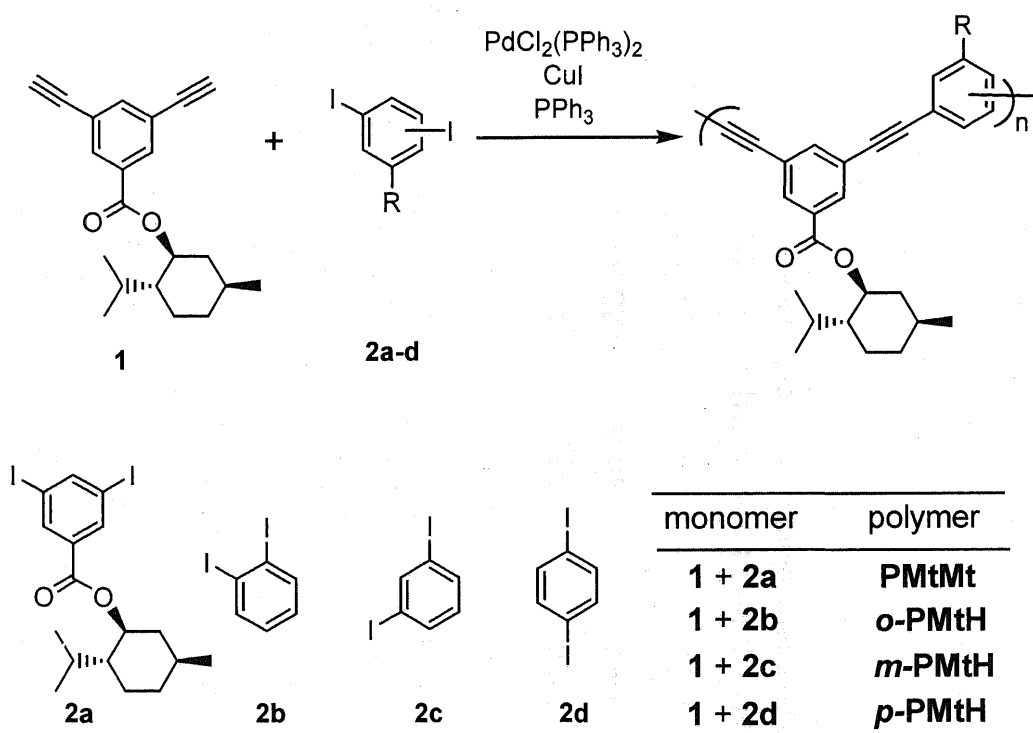
- ・溶液状態では、ベンゼン/クロロホルム混合溶媒中でベンゼンの割合が多いとき、疎溶媒効果により片巻きらせん構造のコットン効果が見られた。膜状態では、トルエン溶液から製膜した膜で片巻きらせん構造のコットン効果が見られた。
- ・膜状態での脱キラル置換基により主鎖のみに片巻きらせん構造を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜の合成に初めて成功した。



Scheme 2-1. Synthesis of monomer **1**.



Scheme 2-2. Synthesis of monomer **2a**.



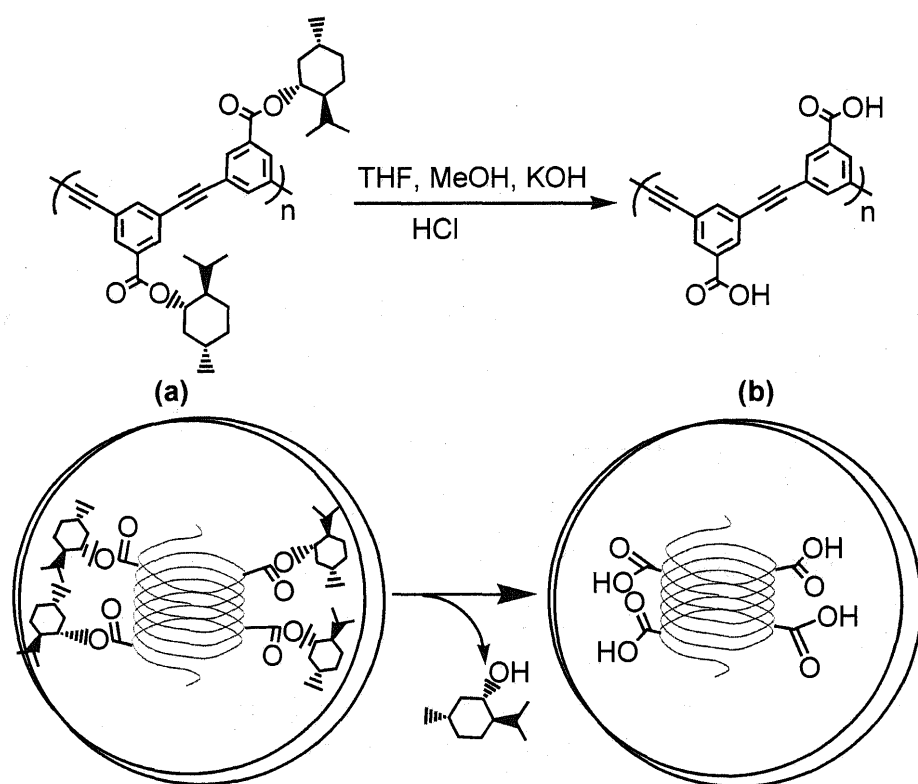
Scheme 2-3. Synthesis of poly(1,3-phenyleneethynylene).

Table 2-1. Results of polycondensation^{a)}

Run		Yield (%)	$M_w \times 10^4$ ^{b)}	M_w / M_n ^{b)}	$[\alpha]_D^{20(^\circ)}$ ^{c)}	$[\theta] \times 10^4 (\lambda(\text{nm}))$ ^{d)} (deg • cm ² /dmol)	Self-supporting membrane forming ability
1	<i>o</i>-PMtH	100	0.7	1.49	118.0	1.0 (323)	-
2	<i>m</i>-PMtH	70	4.4	2.84	50.0	12.0 (320)	±
3	<i>p</i>-PMtH	94	15.1	1.69	46.0	-25.0 (370)	+
4	PMtMt	72	23.0	2.20	91.0	55.0 (322)	+

a) Polycondensation were carried out in toluene/ Et₃N for 24 h at r.t.; $[M]_{0,\text{total}} = 0.125 \text{ M}$, $[\text{Pd cat}] = 0.025 \text{ M}$

b) Determined by GPC correlaring polystyrene standard; eluent: THF. c) In chloroform:benzene = 2:8. 0.1 g/ dl. d) In chloroform:benzene=2:8 at -10 °C.



Scheme 2-1. Desubstitution of **PMtMt** membrane.

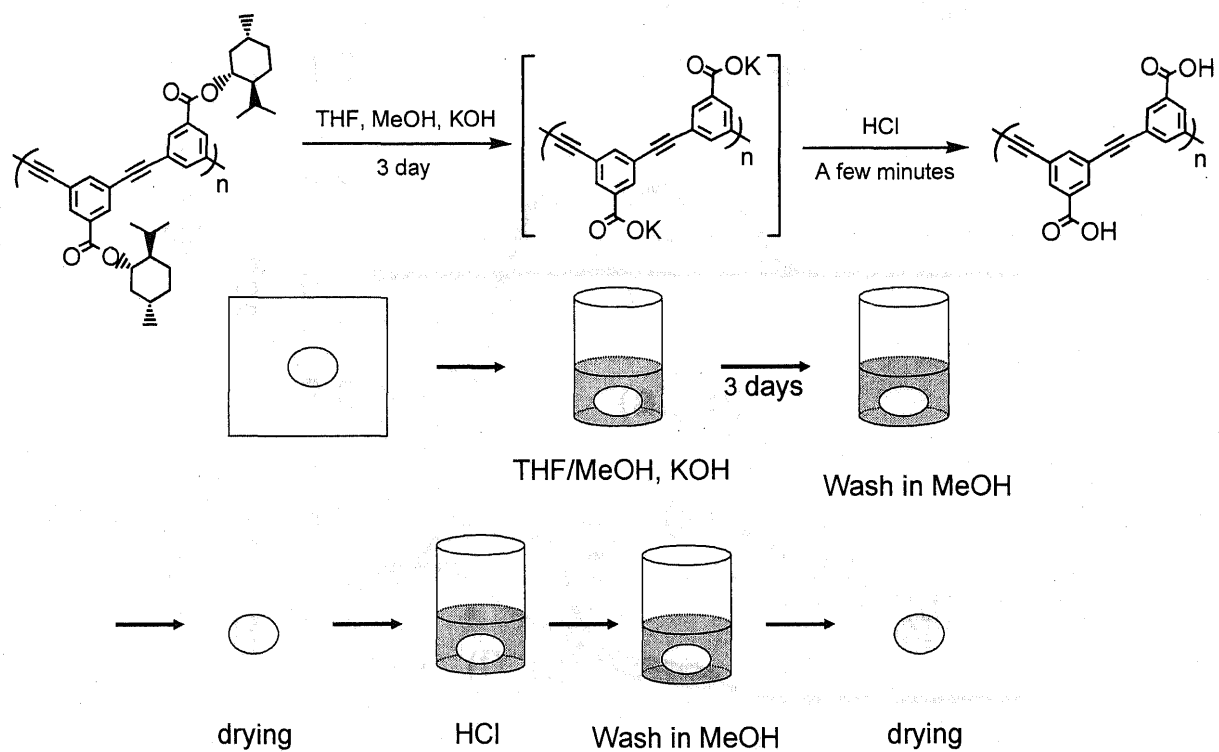


Figure 2-1. Desubstitution of chiral groups.

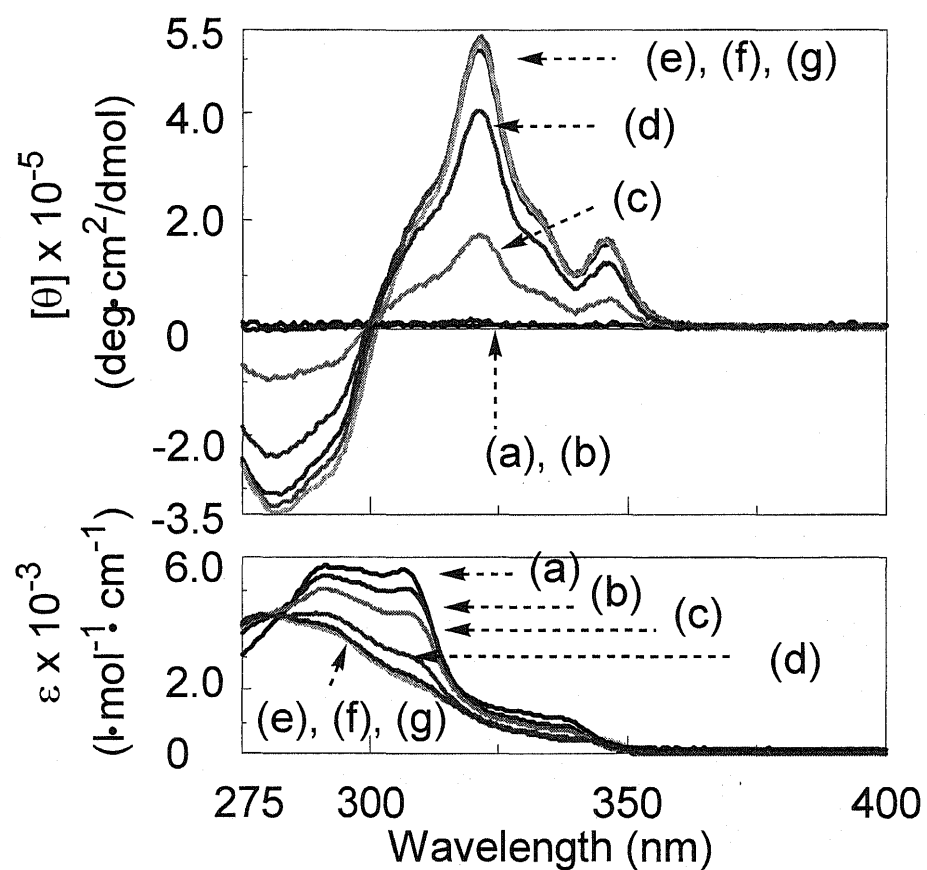


Figure 2-2. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** in a mixture of benzene/ CHCl_3
 (a)0 (b)50 (c)55 (d)60 (e)70 (f)80
 (g)90% (percent of benzene) at -10°C .

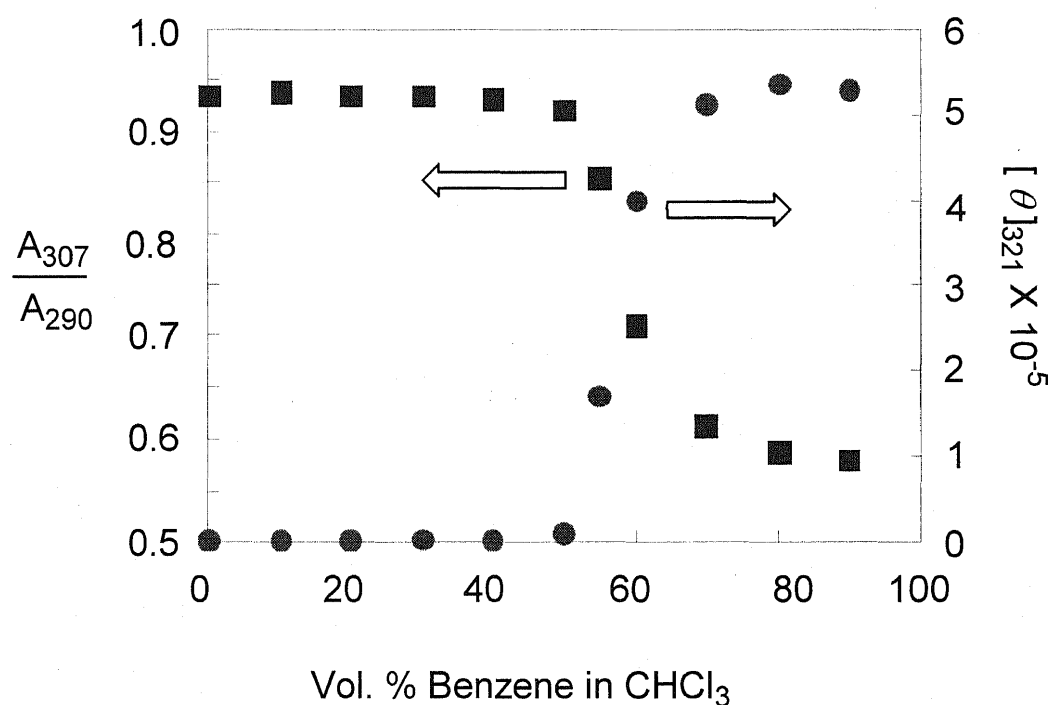


Figure 2-3. The ratio of the intensities of the UV absorption maxima at 290 and 307 nm (A_{307} / A_{290}), and $[\theta]_{321}$ versus percent of benzen in chloroform at -10 °C for **PMtMt**.

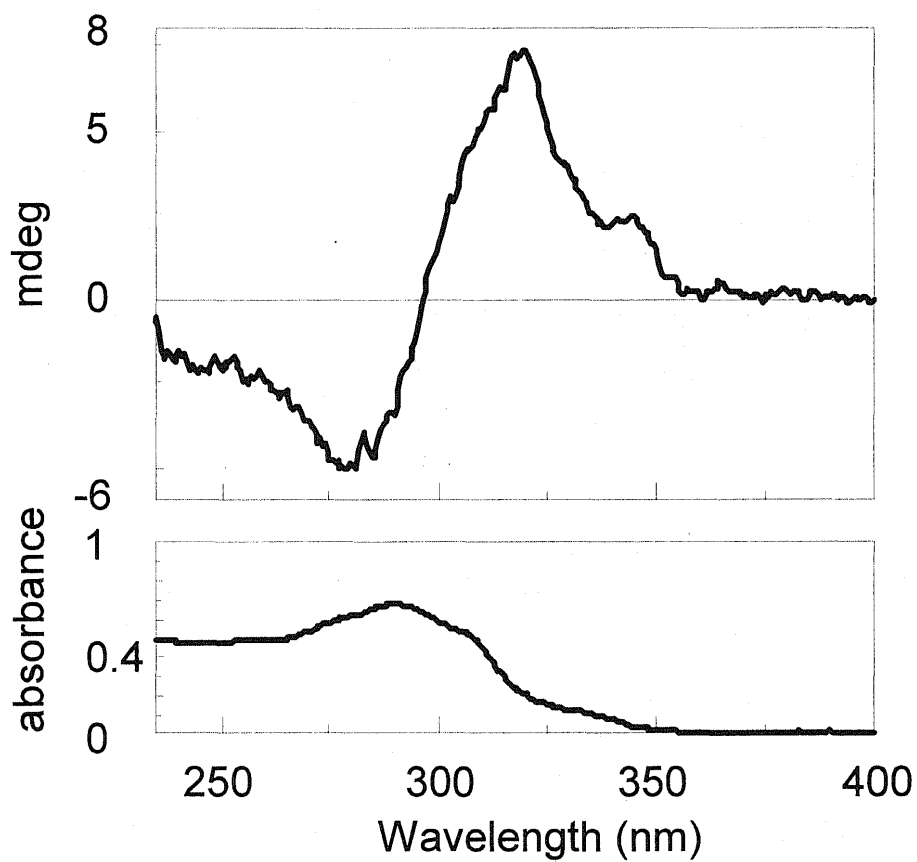


Figure 2-4. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** membrane prepared from toluene solution.

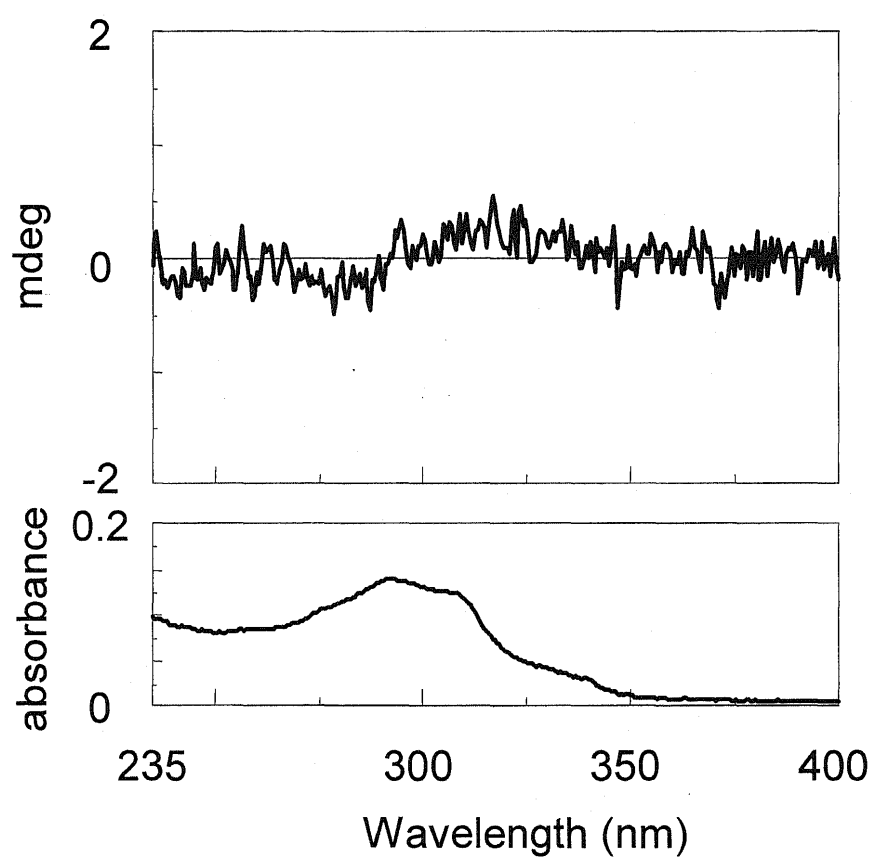


Figure 2-5. CD and UV-vis spectara of **PMtMt** membrane prepared from chloroform solution.

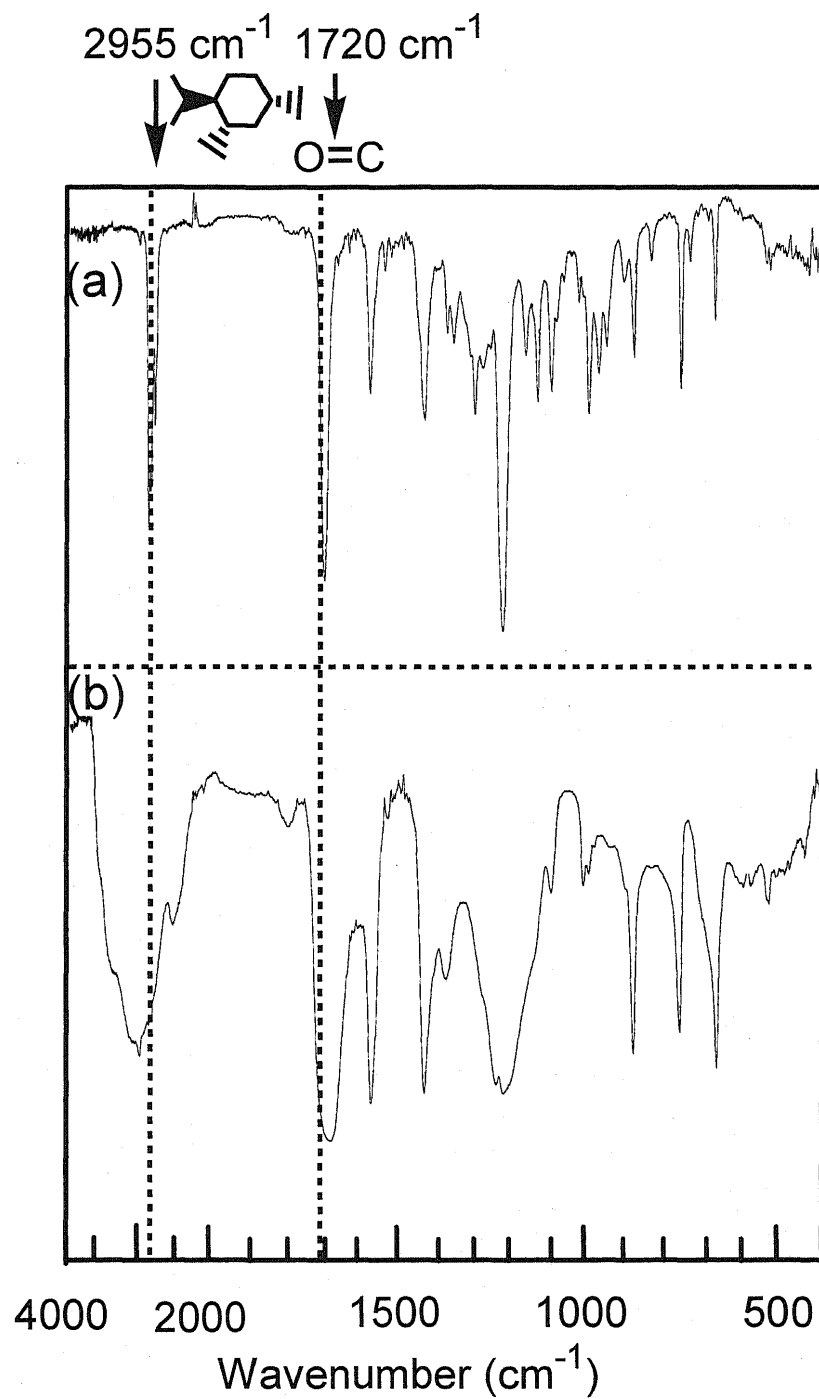


Figure 2-6. IR spectra of **PMtMt** membrane (a) before and (b) after desubstitution.

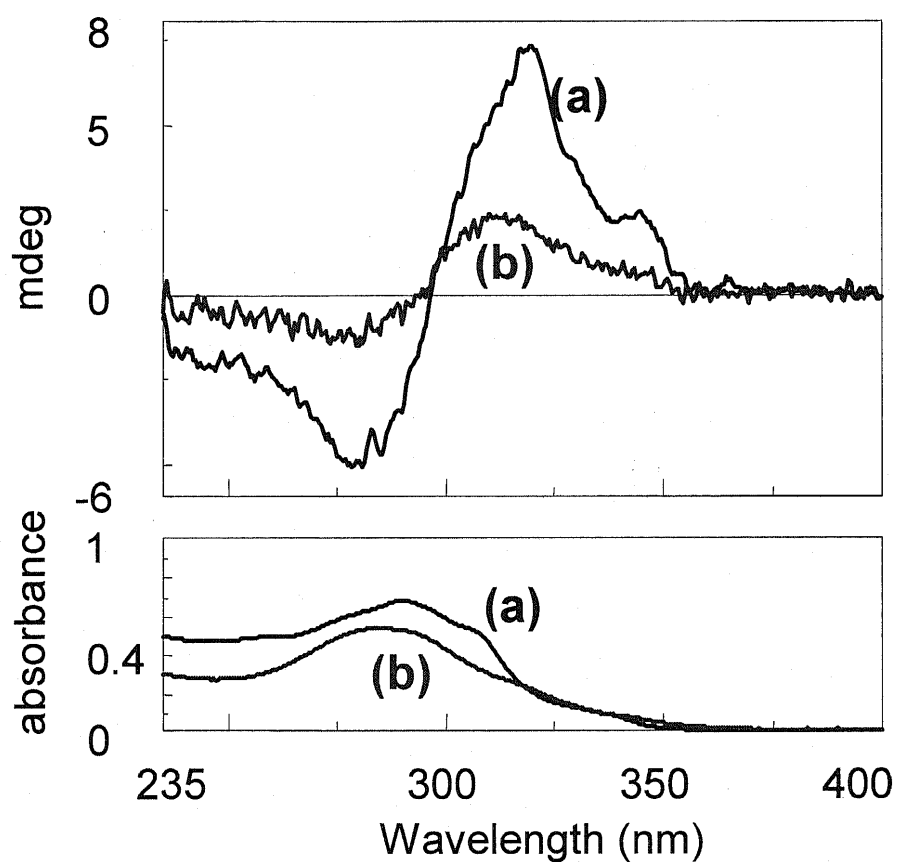


Figure 2-7. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** membrane prepared from toluene solution (a) before and (b) after desubstitution.

引用文献

- 1) J.C. Nelson, J.G. Saven, J.S. Moore, P.G. Wolynes, *Science*, **277**, 1793 (1997).
- 2) D.J. Hill, M.J. Mio, R.B. Prince, T.S. Hughes, J.S. Moore, *Chem. Rev.*, **101**, 3893 (2001).
- 3) M.T. Stone, J.S. Moore, *Org. Lett.*, **6**, 469 (2004).
- 4) M.T. Stone, J.S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5928 (2005).
- 5) N. Zhu, W. Hu, S. Han, Q. Wang, D. Zhao, *Oeg. Lett.*, **10**, 4283 (2008).
- 6) Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.*, **94**, 349 (1994).
- 7) T. Aoki, M. Kokai, K. Shinohara, E. Oikawa, *Chem. Lett.*, **22**, 2009 (1993).
- 8) T. Aoki, K. Shinohara, T. Kaneko, *Polymer*, **36**, 2403 (1995).
- 9) T. Aoki, K. Shinohara, T. Kaneko, E. Oikawa, *Macromolecules*, **29**, 4192 (1996).
- 10) T. Aoki, Y. Kobayashi, T. Kaneko, E. Oikawa, Y. Yamamura, Y. Fujita, M. Teraguchi, R. Nomura, T. Masuda, *Macromolecules*, **32**, 79 (1999).
- 11) T. Kaneko, T. Yamamoto, T. Aoki, E. Oikawa, *Chem. Lett.*, **28**, 623 (1999).
- 12) K. Shinohara, T. Aoki, T. Kaneko, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **40**, 1689 (2002).
- 13) M. Teraguchi, J. Suzuki, T. Kaneko, T. Aoki, T. Masuda, *Macromolecules*, **36**, 9694 (2003).
- 14) Y. Ashida, T. Sato, K. Morino, K. Maeda, Y. Okamoto, E. Yashima, *Macromolecules*, **36**, 3345 (2003).
- 15) H. Goto, H.G. Zhang, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2516 (2003).
- 16) T. Aoki, T. Fukuda, K. Shinohara, T. Kaneko, M. Teraguchi, M. Yagi, *j. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **42**, 4502 (2004).
- 17) M. Teraguchi, K. Mottate, S.-Y. Kim, T. Kaneko, S. Hadano, and T. Masuda, *Macromolecules*, **38**, 6367 (2005).
- 18) F. Sanda, K. Terada, T. Masuda, *Macromolecules*, **38**, 8149 (2005).
- 19) F. Sanda, H. Araki, T. Masuda, *Macromolecules*, **38**, 10605 (2005).
- 20) T. Aoki, T. Kaneko, *Polym. J.*, **37**, 717 (2005).
- 21) I. Otsuka, T. Hongo, H. Nakade, A. Narumi, R. Sakai, T. Satoh,, H. Kaga, T. Kakuchi, *Macromolecules*, **40**, 8930 (2007).
- 22) J.H. Liu, J.J. Yan, E.Q. Chen, J.W.Y. Lam, Y.P. Dong, D.H. Liang, B.Z. Tang, *Polymer*,

49, 3366 (2008).

23) Y. Suzuki, J. Tabei, M. Shiotsuki, Y. Inai, F. Sandam T. Masuda, *Macromolecules*, **41**, 1086 (2008).

24) K. Shinohara, T. Aoki, T. Kaneko, and E. Oikawa, *Polymer*, **42**, 351 (2001).

25) K. Shinohara, T. Aoki, T. Kaneko, E. Oikawa, *Polymer* **42**, 351 (2001).

26) J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 2351 (1957).

27) X. Zhao, K. S. Schanze, *Langmuir* **22**, 4856 (2006).

28) L. Brunsveld, E. W. Meijer, R. B. Prince, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3114 (1999).

第三章

らせん構造を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)膜 の有機蒸気による刺激応答性

3. 1 要旨

側鎖に光学活性な D-メントキシカルボニル基を有するポリ (1,3-フェニレンエチニレン) (**PMtMt**)膜やドデシルオキシ基が交互に置換したポリ (1,3-フェニレンエチニレン) (**PMtODo**)膜を合成し、この膜を有機溶媒蒸気にさらした時の膜中の高分子のコンフォメーション変化について調べた。クロロホルム溶液から製膜したコットン効果を示さない **PMtMt** 膜をトルエン蒸気にさらすとコットン効果が出現した。さらに、この膜をクロロホルム蒸気にさらすと凝集したときのコットン効果が観測され、トルエン蒸気にさらしてもコットン効果はそれ以上変化しなかった。ジクロロメタン溶液から製膜した **PMtODo** 膜を四塩化炭素蒸気にさらすとコットン効果が増加した。この膜をジクロロメタン蒸気にさらすとコットン効果が消失した。さらに四塩化炭素蒸気にさらすと1回目に四塩化炭素蒸気にさらした時と同じ強度のコットン効果が確認され、可逆性が見られた。

3. 2 緒言

Moore らによってポリ (1,3-フェニレンエチニレン) は溶液中で温度変化や溶媒の変化などの外部刺激¹⁾⁻¹²⁾により主鎖の構造が変化し、らせん構造のフォルダマーを形成することが報告されている。

ポリ (フェニレンエチニレン) 膜を用いた研究例としては Hashimoto らによるポリ (1,4-フェニレンエチニレン) 膜を用いた二酸化炭素分離膜¹³⁾があるが研究例は少ない。ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜についての報告例はないためその挙動を解明することに意味がある。

近年、Tsuchihara らによってキラルなヒドロキシ側鎖を有するポリ (フェニルアセチレン) 膜^{14), 15)}やポリ (ジフェニルアセチレン) 膜¹⁶⁾の溶媒蒸気による刺激応答が報告されている。また、筆者らは、ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) の高重合体を合成し、製膜溶媒の違いにより異なる立体構造を示す膜が得られることを報告している¹⁷⁾。

そこで、本報では、ポリ (フェニレンエチニレン) の膜状態で、溶媒蒸気にさらすことにより、膜 (固体) 状態での刺激応答性について検討する。クロロホルム溶液か

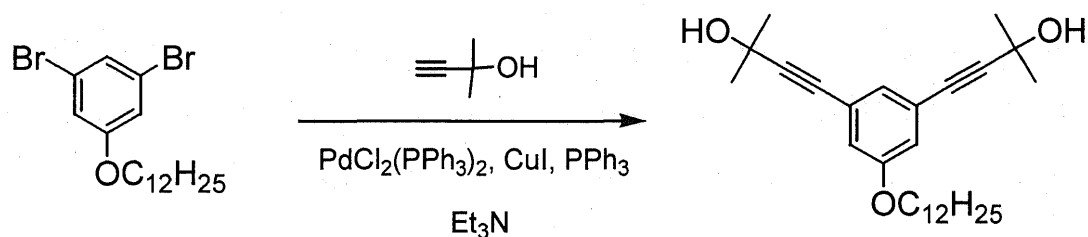
ら製膜した膜をトルエン蒸気にさらすとコットン効果が増大した。さらにクロロホルム蒸気にさらすと、**PMtMt** 膜の場合元のスペクトルには戻らず凝集したときのスペクトルを示した。ジクロロメタン溶液から製膜した **PMtODo** 膜を四塩化炭素蒸気にさらすとコットン効果が増大した。この膜をジクロロメタン蒸気にさらすとコットン効果が消失した。さらに四塩化炭素蒸気にさらすと 1 回目に四塩化炭素蒸気にさらした時と同じ強度のコットン効果が確認され、可逆性が見られた。

3. 3 実験

3. 3. 1 試薬

モノマー**1a**¹⁸⁾とモノマー**2**¹⁷⁾、ジクロロ(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)¹⁹⁾は文献に従って合成した。トリフェニルホスフィン、よう化銅は純正化学(株)製をそのまま用いた。トルエン、トリエチルアミンは乾燥窒素雰囲気下で水素化カルシウムを用いて蒸留した。

3. 3. 2 ドデシルオキシ-3,5-ビス(3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチニル)ベンゼンの合成

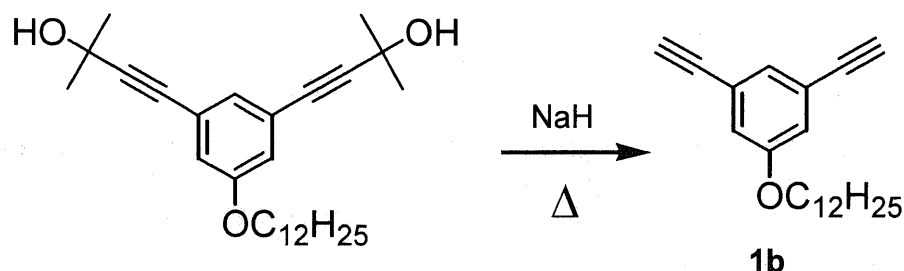


窒素置換した三口フラスコの中にドデシルオキシ 3,5-ジブロモベンゼン と $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ の混合物(約 2:1) 3.3 g を加えて、2-メチル-3-ブチン-2-オール 2.5 g (30 mmol) とトリエチルアミン 74 mL を加えて溶かし、Pd 触媒[$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , PPh_3] (0.052, 0.312, 0.208 mmol)を加えて 19 時間還流した。生成した塩をセライトろ過により除き、濃縮した。希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水で洗って、有機層を回収し、硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: ヘキサン/酢酸エチル = 4/1(v/v))を行った後、ヘキサンで再結晶して白い固体を得た (1.73 g, 収率 76 %)。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.04 (s, 1H, Ph-H), 6.86 (s, 2H, Ph-H), 3.89 (t, 2H,

OCH₂-), 1.78 (*m*, 2H, OCH₂CH₂-), 1.37 (*m*, 2H, -CH₂CH₃), 1.24 (*m*, 16H, -OCH₂CH₂C₈H₁₆-), 0.86 (*t*, 3H, -CH₂CH₃)

3. 3. 3 モノマー(1b)の合成



三口フラスコ中で 60 wt%オイルを含んだ水素化ナトリウム 0.4 g (10 mmol)をヘキサンで洗い、オイルを除いた。次にドデシルオキシ-3,5-ビス (3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチニル) ベンゼン 1.7 g (4.0 mmol)、蒸留トルエン 60 mL 加えた後、あらかじめ 110 °Cに暖めておいたオイルバスで 1 時間還流させた。室温まで放冷し、さらに氷浴で 0 °Cに冷却し、水を加えて反応を停止させた。反応溶液をイオン交換水で洗浄し、有機層を回収して硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン)で精製し、白い固体を得た(0.84 g, 収率 67.6 %)。
¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.17 (*s*, 1H, Ph-H), 6.97 (*s*, 2H, Ph-H), 3.90 (*t*, 2H, OCH₂), 3.03 (*s*, 2H, -C≡C-H), 1.76 (*m*, 2H, OCH₂CH₂-), 1.40 (*m*, 2H, -CH₂CH₃), 1.24 (*m*, 16H, OCH₂CH₂C₈H₁₆CH₂CH₃), 0.86 (*t*, 3H, -CH₂CH₃), IR(KBr) cm⁻¹ : 2923 (CH₂), 2110 (C≡CH), 1147 (Ph-O-CH₂)

融点 : 53.57 °C

元素分析 : (計算値) H : 9.74 %, C : 85.02 %, O : 5.15 %

(実測値) H : 9.70 %, C : 85.02 %, O : 5.40 %

3. 3. 4 ポリマー合成

典型的な重合例を下記に示す。モノマー**1b** (65 mg, 0.21 mmol)とモノマー**2** (102 mg, 0.20 mmol)を蒸留トルエン 1.0 mL と蒸留トリエチルアミン 1.0 mL 加えて溶かし、Pd(PPh₃)₂Cl₂ (7.1 mg, 10 μmol), CuI (11 mg, 60 μmol), PPh₃ (11 mg, 40 μmol)を加えて、室温で 24 時間攪拌した。クロロホルムに溶かして、エーテルに沈殿させた。沈

殿物をクロロホルムに溶かし、メタノールに沈殿させ、ガラスフィルターで沈殿物を回収し、デシケーター中で真空ポンプにより真空乾燥した。

3. 3. 5 膜の調製

ポリマーをクロロホルムまたはトルエン、四塩化炭素、ジクロロメタンに溶かした(約 1.0×10^{-2} M)。石英板の上にスピンキャスト法で薄膜を製膜した。CD 測定は約 10 分間乾燥させて、膜を回転させて 3 方向から測定した。自立膜はポリマーをクロロホルムまたはトルエンに溶かし(約 5.0×10^{-2} M)、ガラス板にキャストして製膜した。得られた自立膜を 24 時間デシケーター内で減圧して乾燥した。

3. 3. 6 膜の有機蒸気への曝露

ポリマーをキャストした石英板を有機溶媒の入ったサンプル瓶の上に、膜に蒸気があたる向きで置いた。その状態で約 10 分放置し、CD を測定した。また、自立膜への蒸気の曝露は、針金で輪っかをつくり、輪っかの上に膜を置いた(Figure 3-1)。有機溶媒を入れたセパラブルフラスコの中に針金ごと入れて吊るした状態で約 1 時間放置した。X 線測定は、この膜をさらにデシケーター内で一晩減圧して乾燥したものをういて行った。

3. 3. 7 装置

JEOR GSX-270 分光計を用いて、 ^1H NMR スペクトルは 270 MHz、 ^{13}C NMR は 67.7 MHz で測定した。IR スペクトルは JASCO FTIR-4200 により得た。平均分子量(M_w , M_n)とその分布(M_w/M_n)は KF-807L カラム 2 本を備えた JASCO 液体クロマトグラフィー (PU-2080, DG-2080-53, CO-2060, UV-2070, CD-2095)を用いて、TFH を溶離液とし、標準ポリスチレン換算で評価した。CD と UV-vis スペクトルは JASCO J-720WI 分光偏光計を用いて測定した。アイデンの SC-2005 を用いて石英板にスピンキャストした。自立膜の構造解析はリガク製 広角 X 線回折装置 Rigaku Geigerflex を用いて、40 kV 20 mA の出力でグラフィイトモノクロメータを通して Cu K α 線を照射した。膜の熱安定性の測定は島津社製 示差熱・熱重量(TG/DTA)同時測定装置 DTG-60/60H を用いた。

示差走査熱量(DSC)測定には、島津製 示差走査熱量計 DSC-60 を用いた。アルミニウム容器に十分に真空乾燥した試料 2 mg 程度を入れ、窒素下 10°C/min の昇温速度で測定した。

3. 4 結果と考察

3. 4. 1 PMtMt と PMtODo の合成と溶液での CD スペクトル

Table 3-1 にジエチニル体のモノマー**1a**, **1b** とジヨード体のモノマー**2** のパラジウムを用いた重合の結果を示す。どちらのポリマーも高分子量、高収率で得られた。クロロホルムや THF には良く溶け、トルエンやベンゼンには溶解性は低い溶けた。また、PMtMt よりも PMtODo の方が溶解性は良かった。

PMtMt も PMtODo も共にクロロホルム溶液中ではコットン効果を示さなかった (Figure 3-2, 3-3)。しかし、トルエン溶液中ではポリマーの主鎖に起因したコットン効果を観測した。これらのポリマーにとってクロロホルムは良溶媒であり、トルエンは貧溶媒で、トルエン溶液中では疎溶媒効果により方巻らせん構造を示すコットン効果が観測されたと考えられる。PMtMt, PMtODo 共に四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン溶液中ではコットン効果を示さず、トルエン溶液中でコットン効果を示した。Figure 3-4 に PMtMt のクロロホルム溶液から製膜した膜とトルエン溶液から製膜した膜の CD を示す。どちらのポリマー膜でもクロロホルム溶液から製膜した膜ではコットン効果を示さず、トルエン溶液から製膜した膜ではコットン効果を示した。

3. 4. 2 PMtMt 膜の有機蒸気による刺激応答性

Figure 3-4 に(a)クロロホルム溶液から製膜した PMtMt 膜とそれを(b)トルエン蒸気にさらした膜、さらにその後、(c)クロロホルム蒸気にさらした膜の CD スペクトルを示す。クロロホルム溶液から製膜した膜はコットン効果を示さず、ランダム構造をとっていると考えられる。クロロホルム溶液から製膜した膜をトルエン蒸気にさらすとトルエン溶液から製膜した膜と同じ波形のスペクトルが観測された。蒸気にさらすことによってらせんフォルダマーを形成したと考えられる。その後、クロロホルム蒸気にさらした膜は元のクロロホルム溶液から製膜した膜のスペクトルに戻らず、コット

ン効果の符号は逆転した。この波形のスペクトルはトルエン溶液中、 -10°C で測定した時のスペクトルと同じ波形を示しており、凝集によるスペクトルだと考えられる。また、トルエン溶液から製膜した膜をクロロホルム蒸気にさらすと同じ凝集のスペクトルが観測された。この膜をトルエン蒸気にさらしたがスペクトルは変化せず、トルエン溶液から製膜した膜の CD スペクトルに戻らなかった。また、クロロホルム溶液から製膜した膜でもクロロホルムの蒸気にさらすと凝集した時のスペクトルが観測された。このことから、**PMtMt** 膜はクロロホルムの蒸気にさらすと凝集してしまい、蒸気では構造が変化しなくなってしまうと考えられる。

3. 4. 3 **PMtODo** 膜の有機蒸気による刺激応答性

PMtODo の(a)ジクロロメタン溶液から製膜した膜を(b)四塩化炭素蒸気にさらしたところコットン効果が増加した(Figure 3-6)。その後、(c)ジクロロメタン蒸気にさらしたところコットン効果が消失した。さらに、(d)もう一度四塩化炭素蒸気にさらしたところ、(b)の状態と同じ強度のコットン効果が確認された。

ジクロロメタン溶液から製膜した膜ではわずかにコットン効果が確認されたが、これは高濃度のジクロロメタン溶液の状態が反映されたためであると考えられる。膜を四塩化炭素蒸気にさらすとコットン効果が増加し、らせんフォルダマーを形成したと考えられる。その後、ジクロロメタン蒸気にさらすとコットン効果が消失したため、ランダムな構造になったと考えられる。さらに、四塩化炭素蒸気にさらすと1回目に四塩化炭素蒸気にさらした時と同じ波形を示したため、らせんフォルダマーを形成したと考えられる。**PMtODo** 膜では有機蒸気により可逆性が見られた。**PMtMt** 膜より **PMtODo** 膜の方が溶媒に対する溶解性が高いためであると考えられる。

3. 4. 4 **PMtMt** 膜と **PMtODo** 膜の熱分析

PMtMt のクロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン溶液から製膜した膜の熱安定性を比較した(Figure 3-7)。どの膜も分解温度(T_d)は同じ 293°C であり、質量減少率は約 -48% であった。これは側鎖のメントキシカルボニル基の質量に相当する。また、 5% 分解温度を比較するとクロロホルムから製膜した膜では 282°C であるのに対して、四塩化炭素で製膜した膜は 212°C と低かった。これはクロロホルムで製膜した膜は凝

集しているために熱安定性が高いと考えられる。また、**PMtODo** のジクロロメタン、四塩化炭素溶液から製膜した膜の熱安定性を比較した(Figure 3-8)。**PMtODo** 膜の分解温度(T_d)は 301 °C であり、質量減少率は約 -32.5 % であった。これもメントキシカルボニル基の質量に相当する。

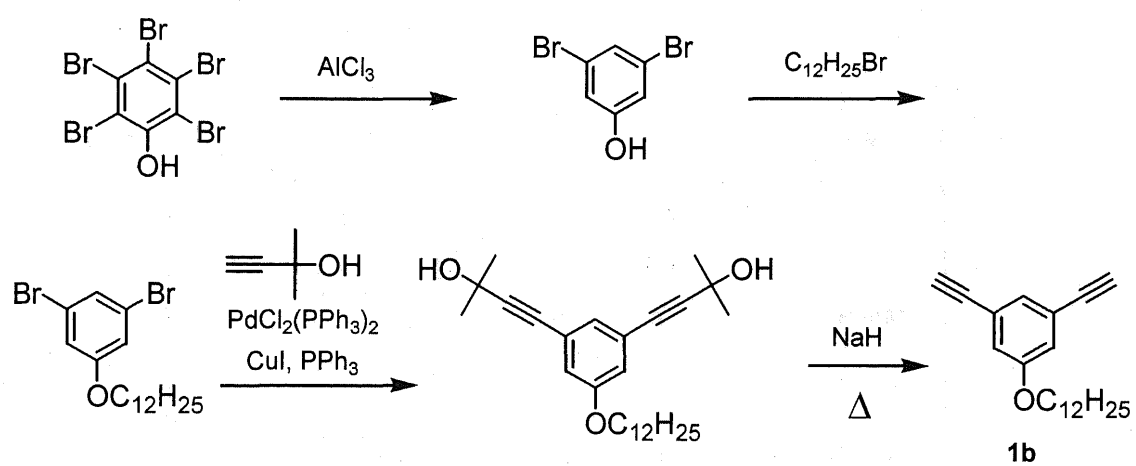
それぞれの膜の DSC を測定した(Figure 3-9, 3-10)。いずれの膜でも 323°C に吸熱ピークが観測された。

3. 4. 5 **PMtODo** 膜の X 線回折測定

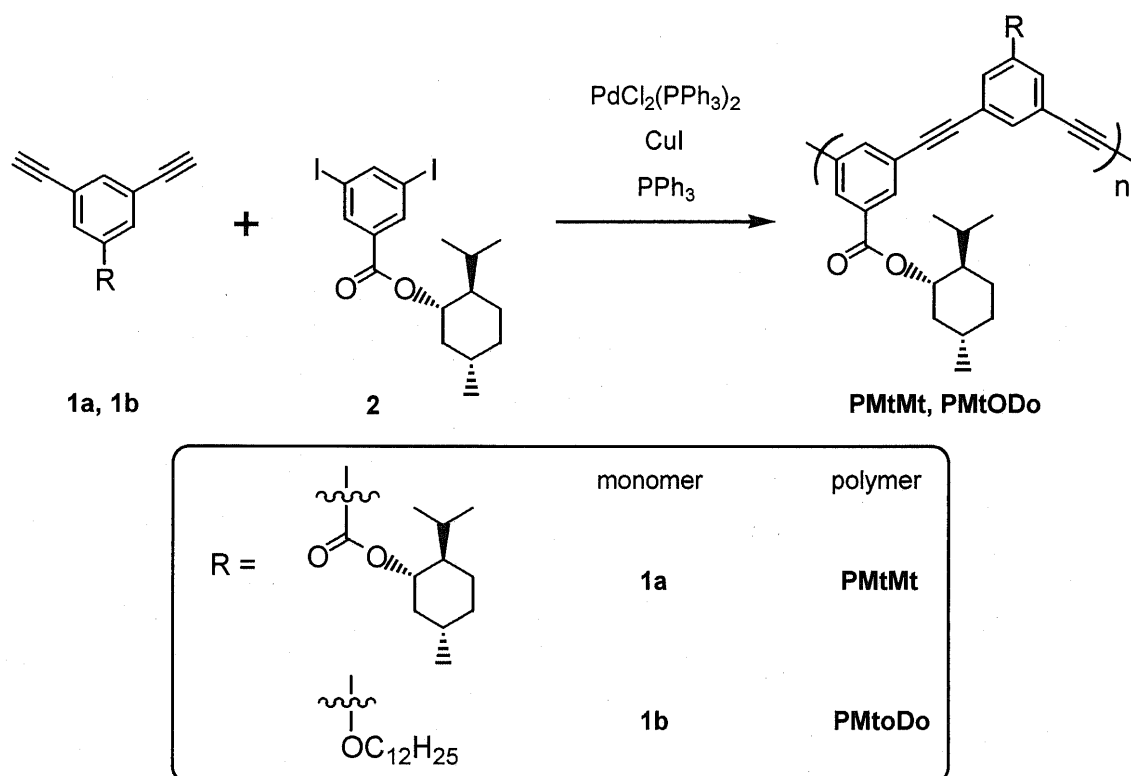
PMtODo のジクロロメタン溶液から膜厚 34 μm の自立膜を作成し、X 線回折測定を行った(Figure 3-11a)。さらに、その膜を四塩化炭素蒸気にさらし、X 線回折測定を行ったところ、 $2\theta = 3.7^\circ$ ($d = 23.9 \text{ \AA}$) のピークが出現した(Figure 3-11b)。その後、ジクロロメタン蒸気にさらし、X 線回折測定を行ったところ $2\theta = 3.7^\circ$ のピークは消失した(Figure 3-11c)。コットン効果が確認された膜では $2\theta = 3.7^\circ$ のピークが観測され、コットン効果がない膜ではこのピークは観測されなかった。この距離はらせんフォルダマーの直径に由来していると考えられる。また、 $2\theta = 7.3^\circ$ (12.1 \AA) のピークは広がった状態のドデシル鎖とドデシル鎖の間の距離(11.9 \AA)に起因していると考えられる(Figure 3-12)。また、四塩化炭素蒸気にさらした前後で他のピークの位置はほとんど変化しなかったため、らせんフォルダマーと広がった構造が混在しており、蒸気にさらした膜では膜表面のみの変化であると考えられる。

3. 5 結論

PMtMt 膜はクロロホルム蒸気にさらすと凝集してしまい、トルエン蒸気にさらしてもコットン効果が戻らなかった。**PMtODo** のジクロロメタン溶液から製膜した膜はコットン効果を示さず。膜を四塩化炭素蒸気にさらすとコットン効果が出現し、らせんフォルダマーを形成したと考えられる。この膜をジクロロメタン蒸気にさらすとコットン効果が消失した。また、X 線回折測定や UV がほとんど変化しなかったことより蒸気による変化は膜の表面のみと考えられる。



Scheme 3-1. Synthesis of monomer **1b**.



Scheme 3-2. Monomer and polymer structure in this chapter.

Table 3-1. Polycondensation results of **1a**, **1b** and **2** by $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-CuI}$ catalyst^{a)}

Run	Polymer Code	Monomer		Yield ^{b)} (%)	$M_w^{\text{c)}$ ($\times 10^5$)	$M_w/M_n^{\text{c)}$
		M_1	M_2			
1	PMtMt	1a	2	81	3.92	2.48
2	PMtODo	1b	2	91	3.47	1.85

a) Polycondensations were carried out in toluene/ Et_3N (1:1 v/v) at room temperature for 24 h; $[\text{M}_1]/[\text{M}_2] = 1.05$, $[\text{M}]_{0, \text{total}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{M}]_{0, \text{total}}/[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2] = 20$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/[\text{PPh}_3]/[\text{CuI}] = 1/4/6$.

b) Methanol-insoluble part.

c) Determined by GPC calibrated with polystyrene standard (THF eluent).

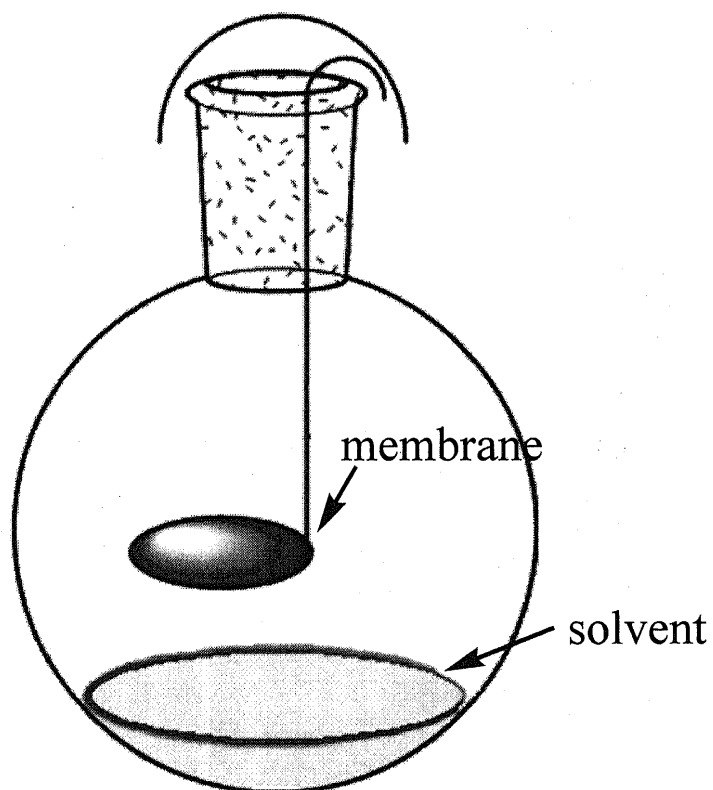


Figure 3-1. The photograph exposing to organic solvent vapor.

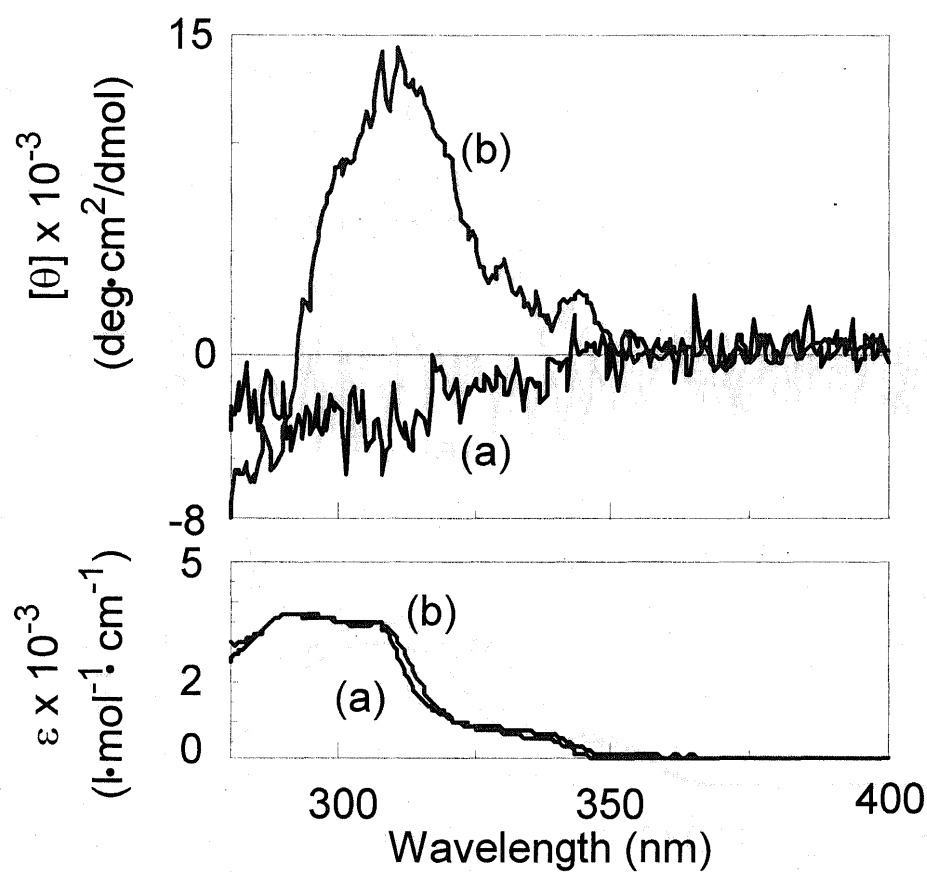


Figure 3-2. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** in (a) chloroform (b) toluene solution ($c = 2.5 \times 10^{-4}$) at 20°C .

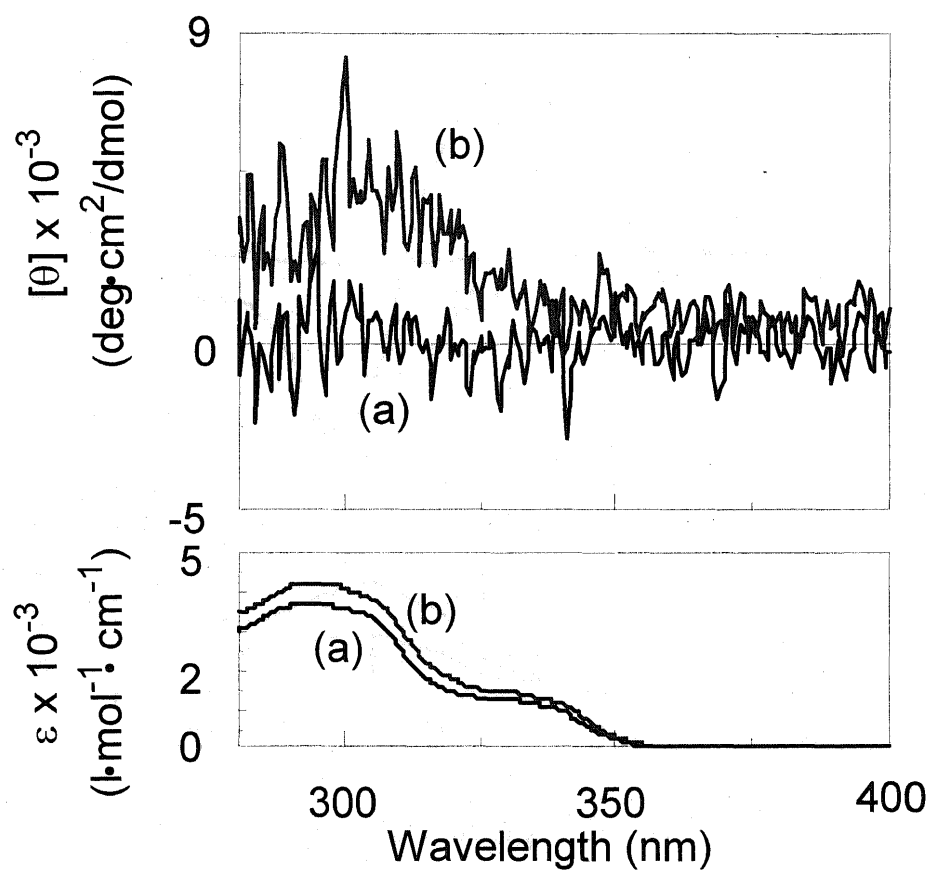


Figure 3-3. CD and UV-vis spectra of **PMtODO** in (a) chloroform (b) toluene solution ($c = 2.5 \times 10^{-4}$) at 20°C.

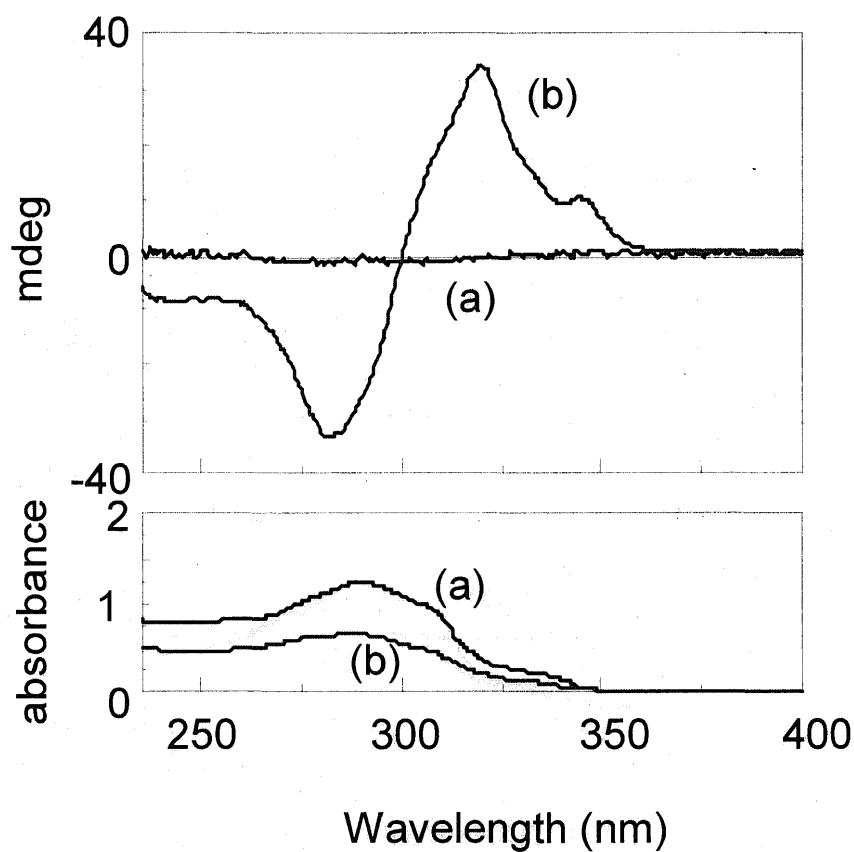


Figure 3-4. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** membrane prepared from (a) chloroform solution and (b) toluene solution.

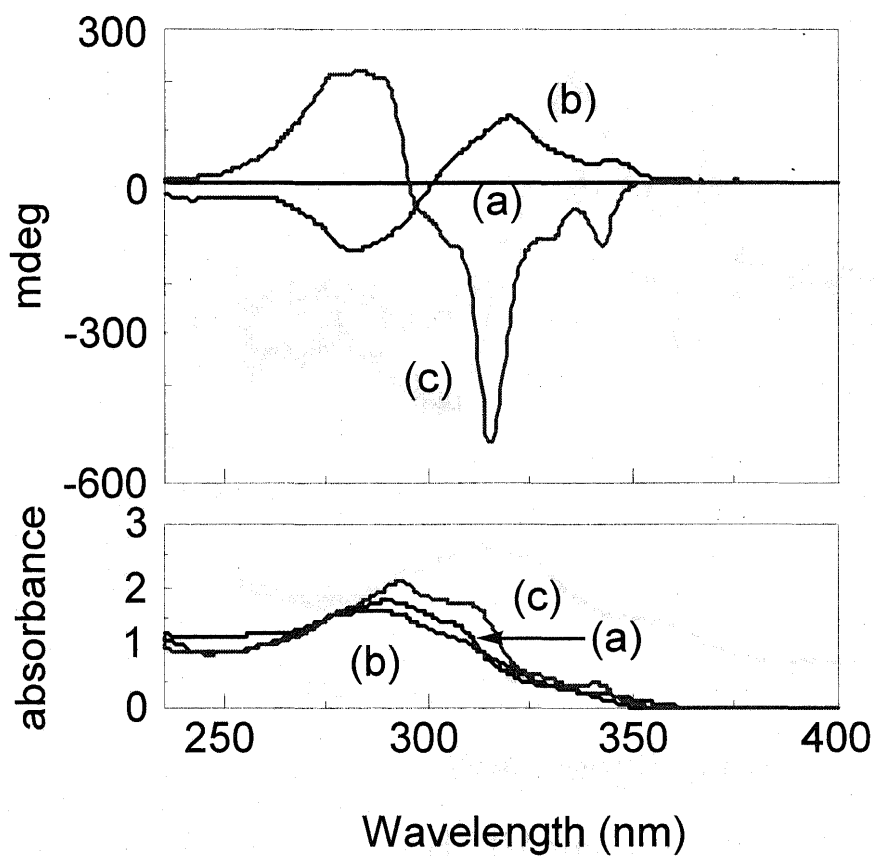


Figure 3-5. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** membrane prepared from (a) chloroform solution and exporing to (b) toluene vapor and after exporing to (c) chloroform vapor.

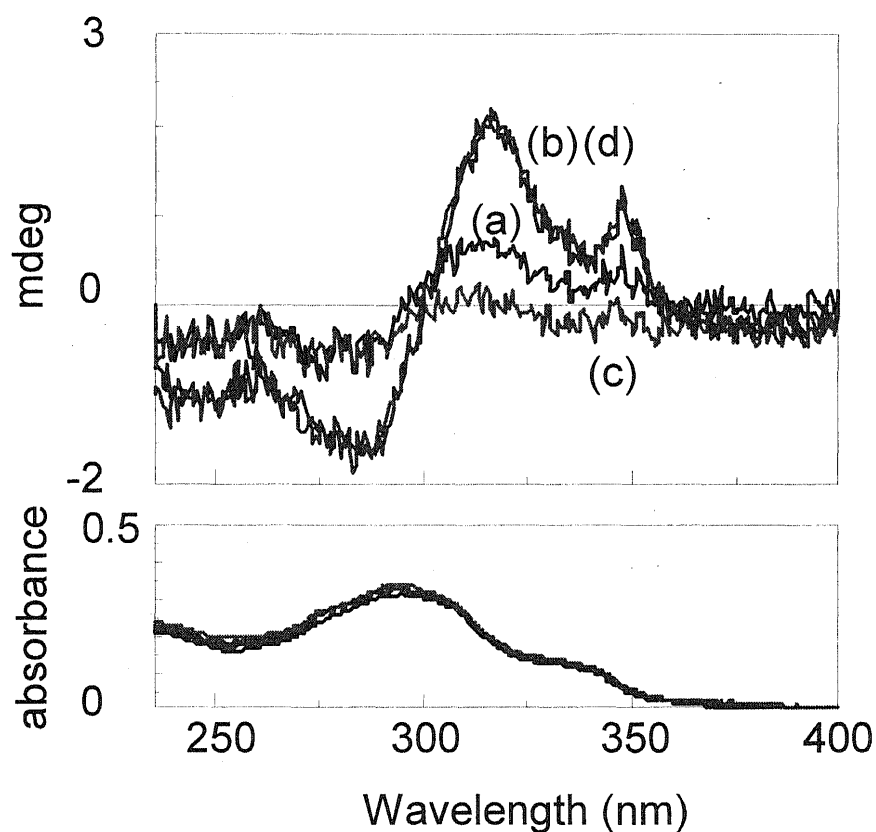


Figure 3-6. CD and UV-vis spectra of **PMtODo** membrane prepared from (a) dichloromethane solution and exporing to (b) carbon tetrachloride vapor and then exporing to (c) dichloromethane vapor and then exporing to (d) carbon tetrachloride vapor.

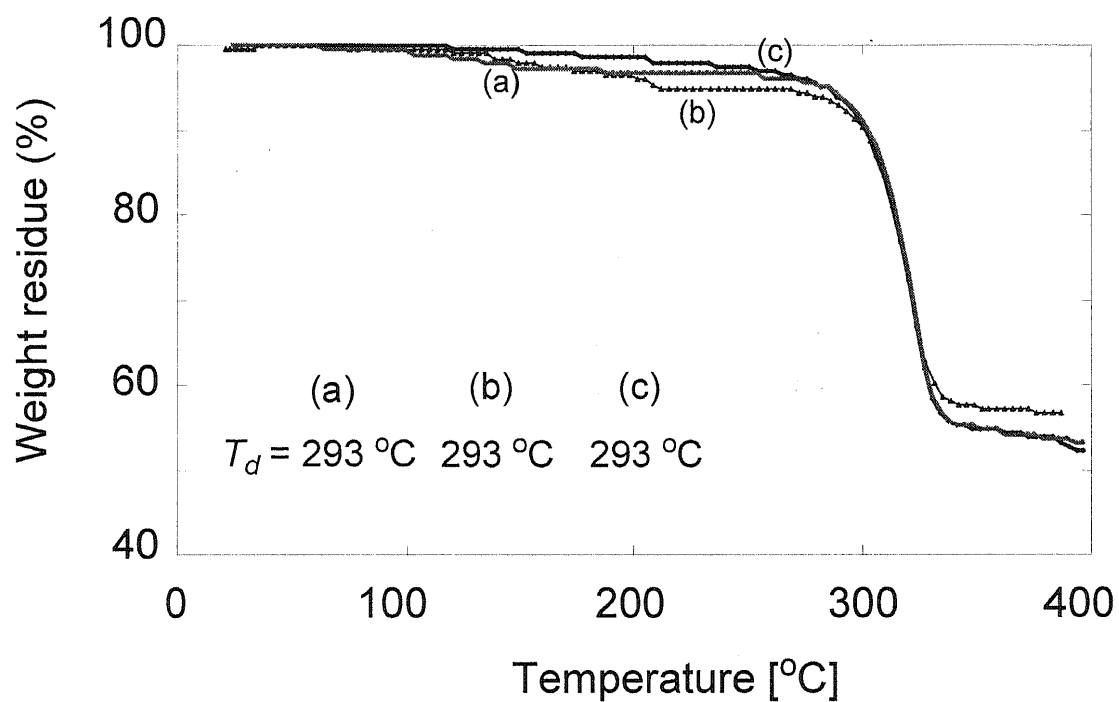


Figure 3-7. TGA thermograms **PMtMt** membrane prepared from (a) chloroform solution and (b) carbon tetrachloride solution, (c) dichlorometane solution.

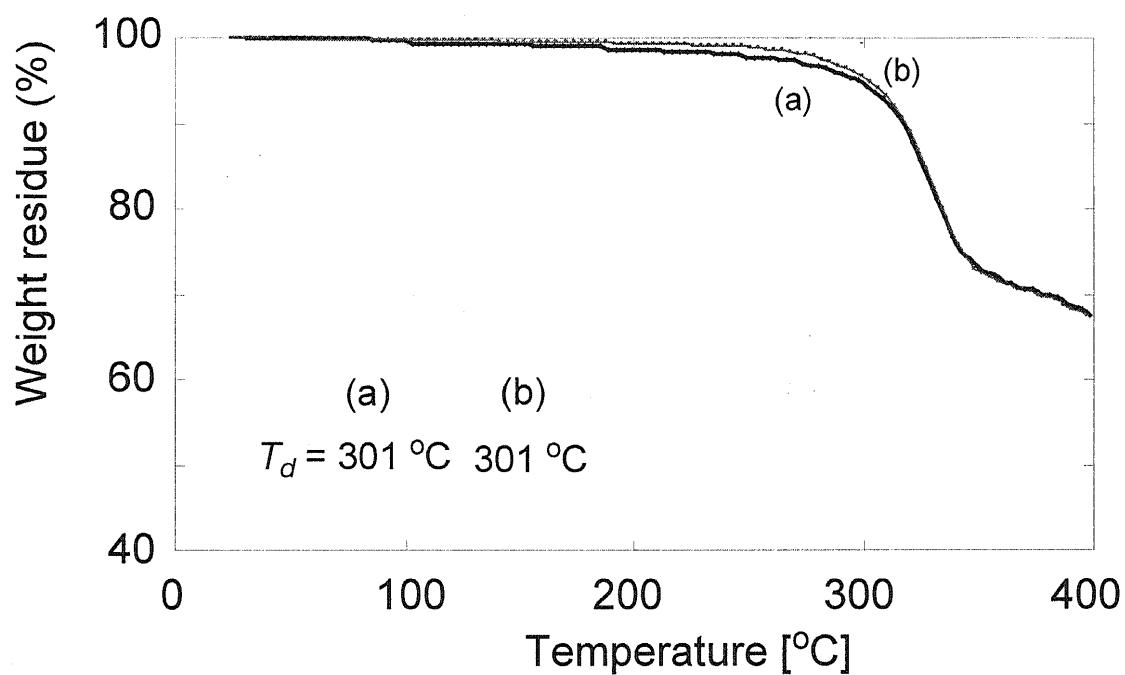


Figure 3-8. TGA thermograms **PMtODo** membrane prepared from (a) carbon tetrachloride solution and (b) dichloromethane solution.

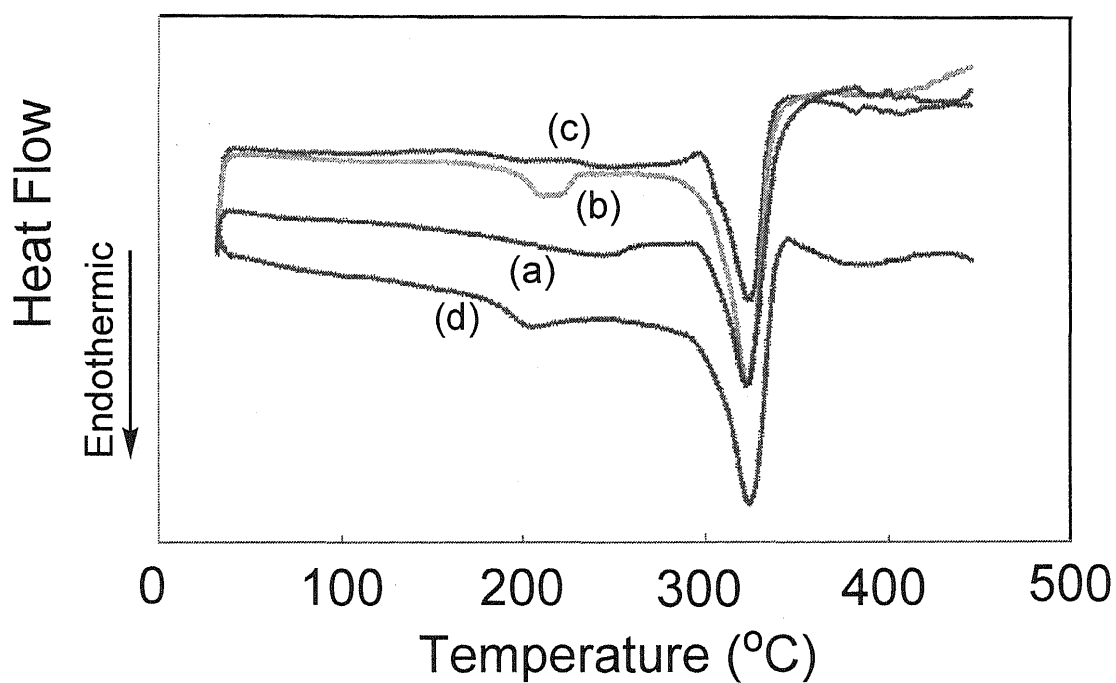


Figure 3-9. TGA thermograms **PMtMt** membrane prepared from (a) chloroform solution and (b) carbon tetrachloride solution, (c) dichlorometane solution (d) toluene solution.

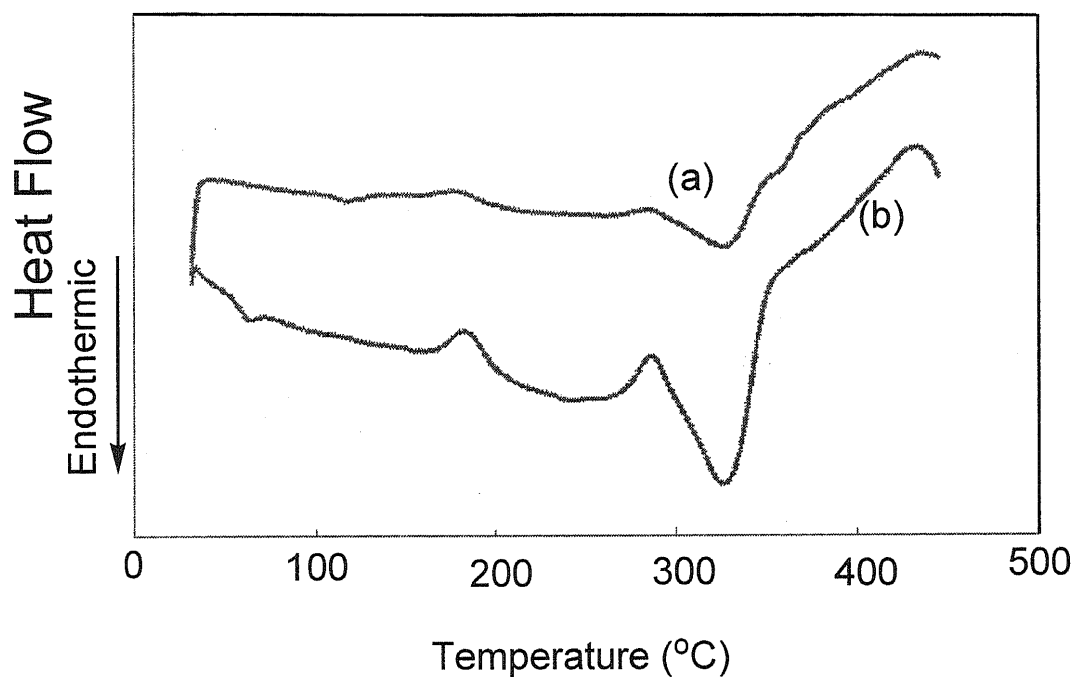


Figure 3-10. TGA thermograms **PMtODo** membrane prepared from (a) carbon tetrachloride solution and (b) dichlorometane solution.

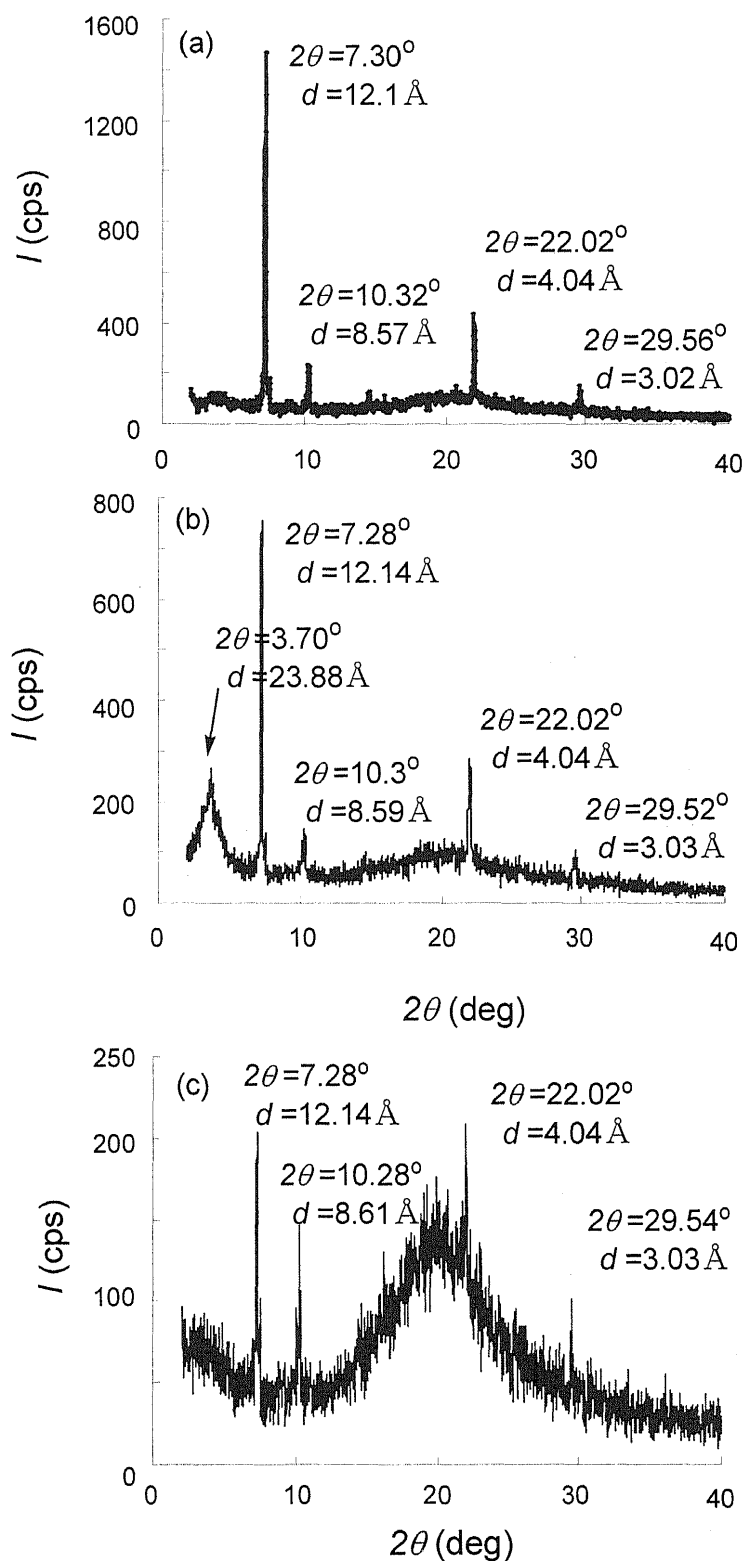


Figure 3-11. X-ray diffraction pattern of (a) PMtODo membrane prepared from dichloromethane solution, and (b) after exposing to carbon tetrachloride vapor (c) dichloromethane solution.

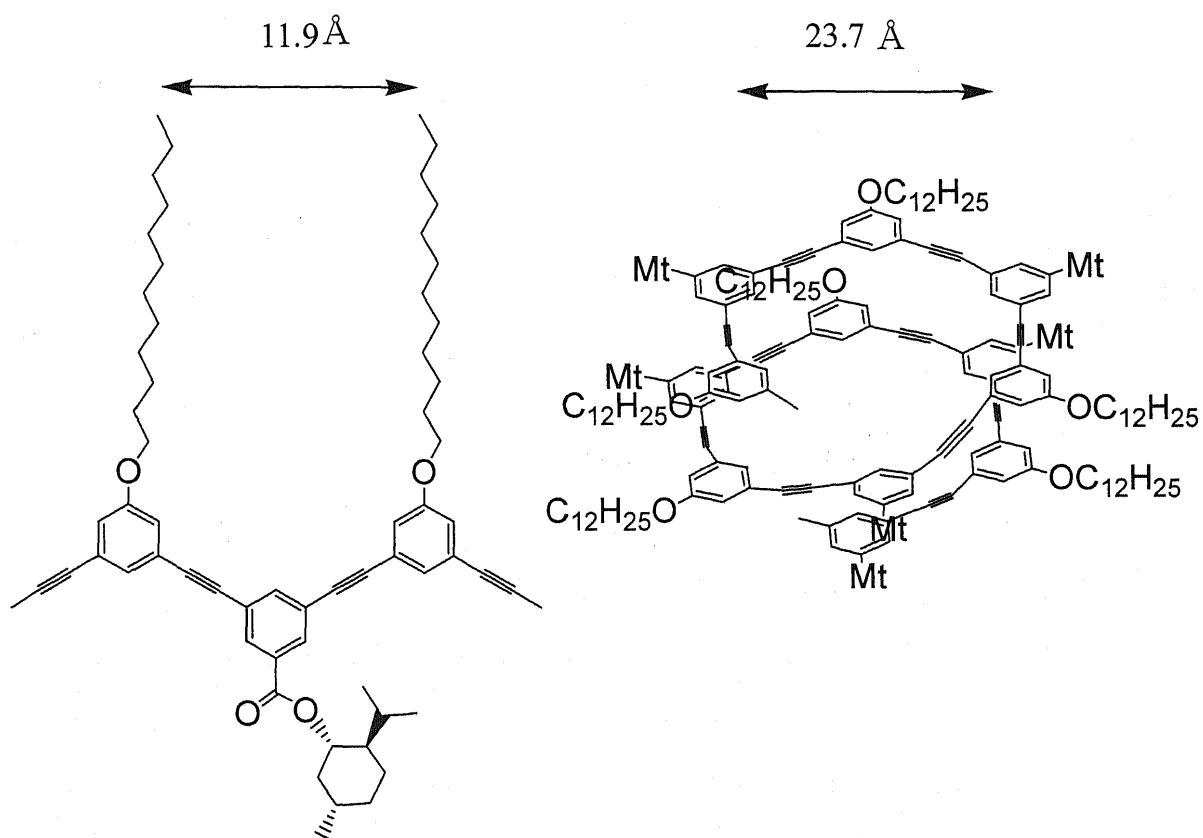


Figure 3-12. Strcture of PMtODO membrane determined by X-ray diffraction.

引用文献

- 1) J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, Peter G. Wolynes, *Science*, **277**, 1793 (1997).
- 2) R. B. Prince, J. G. Saven, P. G. Wolynes, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3114 (1999).
- 3) R. B. Prince, L. Brunsveld, E. W. Meijer, and J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 228 (2000).
- 4) L. Brunsveld, R. B. Prince, E. W. Meijer, and J. S. Moore, *Org. Lett.*, **2**, 1525, (2000).
- 5) S. Lahiri, J. L. Thompson and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11315 (2000).
- 6) R. B. Prince, J. S. Moore, L. Brunsveld, and E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **7**, 4150 (2001).
- 7) L. Brunsveld, E. W. Meijer, R. B. Prince, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7978 (2001).
- 8) J. M. Cary and J. S. Moore, *Org. Lett.*, **4**, 4663 (2002).
- 9) D. Zhao and J. S. Moore, *Macromolecules*, **36**, 2712 (2003).
- 10) R. A. Smaldone, E. Lin, J. S. Moore, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 927 (2010).
- 11) J. M. Notestein, C. Canlas, J. Siegfried, and J. S. Moore, *Chem. Mater.*, **22**, 5319 (2010).
- 12) R. Liu, H. Sogawa, M. Shiotsuki, T. Masuda, F. Sanda, *Polymer*, **51**, 2255 (2010).
- 13) T. Sakaguchi, D. Nojiri, T. Hashimoto, *Polym. Bull.*, **60**, 271 (2008).
- 14) T. Fukushima, K. Takashi, and K. Tsuchihara, *Macromolecules*, **39**, 3103 (2006).
- 15) T. Fukushima, H. Kimura, and K. Tsuchihara, *Macromolecules*, **42**, 8619 (2009).
- 16) T. Fukushima, H. Kimura, and K. Tsuchihara, *Macromolecules*, **42**, 5453 (2009).
- 17) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Aoki, S. Hadano, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, *Synth. Met.*, **159**, 854 (2009).
- 18) K. Shinohara, T. Aoki, T. Kaneko, E. Oikawa, *Polymer* **42**, 351 (2001).
- 19) J. Chatt, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 2351 (1957).
- 20) C.-H. Lin and J. Tour, *J. Org. Chem.*, **67**, 7761 (2002).

第四章

片巻きらせんフォルダマーまたはアンフォルダマー構造
のポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の
光学異性体選択透過性

4. 1 要旨

光学活性な置換基であるメンチル基を側鎖に有するポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜を用いて、パーベーパーレーション法によりラセミ体の 2-ブタノールの透過を行った。光学活性なメンチル基と不活性なドデシルオキシ基を交互に有する **PMtODo** のトルエン溶液から製膜した膜ではコットン効果を示した。トルエン溶液から製膜した膜は *R* 体を優先的に透過し、コットン効果を示さなかったクロロホルム溶液から製膜した膜ではラセミ体の分離はほとんどされなかった。また、光学活性なメンチル基を側鎖に有する **PMtMt** 膜では、コットン効果を示したトルエン溶液から製膜した膜ではほとんどラセミ体の分離できなかったのに対し、コットン効果を示したクロロホルム溶液から製膜した膜で *S* 体を優先的に透過した。**PMtODo** 膜は片巻きらせん構造の効果により *R* 体を優先的に透過したと考えられる。**PMtMt** 膜は側鎖のキラル置換基の効果により *S* 体を優先的に透過したと考えられる。

4. 2 緒言

ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) は溶液中で溶媒組成や温度変化などの外部刺激によりフォルダマー構造やアンフォルダマー構造へと構造が変化することが知られている¹⁻¹¹⁾。

本研究室では以前、キラルな側鎖を持ち、片巻きらせん構造を有するポリ (フェニルアセチレン) 膜¹²⁾⁻¹⁴⁾やポリ (ジフェニルアセチレン) 膜¹⁵⁾を用いてラセミ体の 2-ブタノールの光学分割できたことを報告している。

また、ポリ (フェニレンエチニレン) の製膜溶媒の違いにより異なる立体構造を示すことを報告している¹⁶⁾。そこで、本研究では、同じポリマーを用いた時、立体構造の違いによりどのように光学分割能が異なるかについて検討する。ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) の片巻きらせんフォルダマー膜及びアンフォルダマー膜を用いた光学異性選択透過について検討し、片巻きらせん構造の寄与について明らかにした。

4. 3 実験

4. 3. 1 試薬

PMtMt と PMtODo は第二章、第三章に従って合成した。2-ブタノール、ピリジン、エタノールは乾燥窒素雰囲気下で水素化カルシウムを用いて蒸留した。

4. 3. 2 膜の調製

ポリマーをクロロホルムまたはトルエンに溶かし(約 5.0×10^{-2} M)、ガラス板にキャストして製膜した。膜厚は 30 μm ~60 μm の膜を調製した。

4. 3. 3 装置

平均分子量(M_w , M_n)とその分布(M_w/M_n)は KF-807L カラム 2 本を備えた JASCO 液体クロマトグラフィー(PU-2080, DG-2080-53, CO-2060, UV-2070, CD-2095)を用いて、TFH を溶離液とし、標準ポリスチレン換算で評価した。2-ブタノールのパーベーパーレーションは株式会社 AKICO 製逆浸透膜試験装置(RO-B3-100K-03L-S)を用いて行った。透過液の光学純度はキラルカラム CHIRALCEL OD-H (0.46 ϕ cm \times 25 cm)を備えた東ソ - HPLC システム[デカッサー(SD-8012), カラムオープン(CO8020), 送液ポンプ(CCPD), UV 検出器(UV-8010)]、溶離液は、ヘキサン/2-プロパノール(9:1)を用い、1.0 $\mu\text{L}/\text{min}$, 40°C, 254 nm で分析した。また、インテグレーターは島津製作所製クロマトパック C-R6A を用いた。

4. 3. 4 パーベーパーレーション法による 2-ブタノールの光学分割

4. 3. 4. 1 透過

株式会社 AKICO 製逆浸透膜試験装置(RO-B3-100K-03L-S)の透過セルに膜を挟み、供給液として 2-ブタノールを膜の上部に 10 mL~15 mL 滴たし、透過側を真空ポンプで減圧し、25°C で透過実験を行った。透過した蒸気はドライアイス - メタノールで冷やしたトラップ中で採取した。

4. 3. 4. 2 2-ブタノールのカルバモイル化

透過した 2-ブタノール 50 μL を試験管にとり、無水ピリジン 100 μL 、無水イソ

シアン酸フェニルを 100 μ L を加え、50°C で 10 分間反応した。エタノールを 100 μ L いれさらに 10 分間反応させた。攪拌しながら減圧加熱乾燥(60°C)を 24 時間行うことで乾燥した。

4. 3. 4. 3 HPLC 分析

カルバモイル化した試料 2.3 mg をヘキサン/2-プロパノール(9 : 1)を 9.7 mL に溶かし、100 μ L を HPLC に注入し、検量線より各光学異性体の透過量を決定した。透過時間(t)に対する透過量(Q)をプロットし、このグラフの定常状態における傾きを下式の Q/T として R 体、S 体それぞれ P_S 、 P_R 透過速度を求めた。また下式より選択係数(α)および、光学純度(%ee)も算出した。

透過速度 : $P [g \cdot m / m^2 \cdot h]$

$P = [Q \times L] / [A \times T]$ (Q:透過量、L:膜厚、A:膜面積、T:透過時間)

選択係数 (α^R) = P_R / P_S

光学純度 : %ee = $[P_R - P_S] / [P_R + P_S] \times 100$

4. 4 結果と考察

4. 4. 1 PMtODo 膜を用いた光学分割

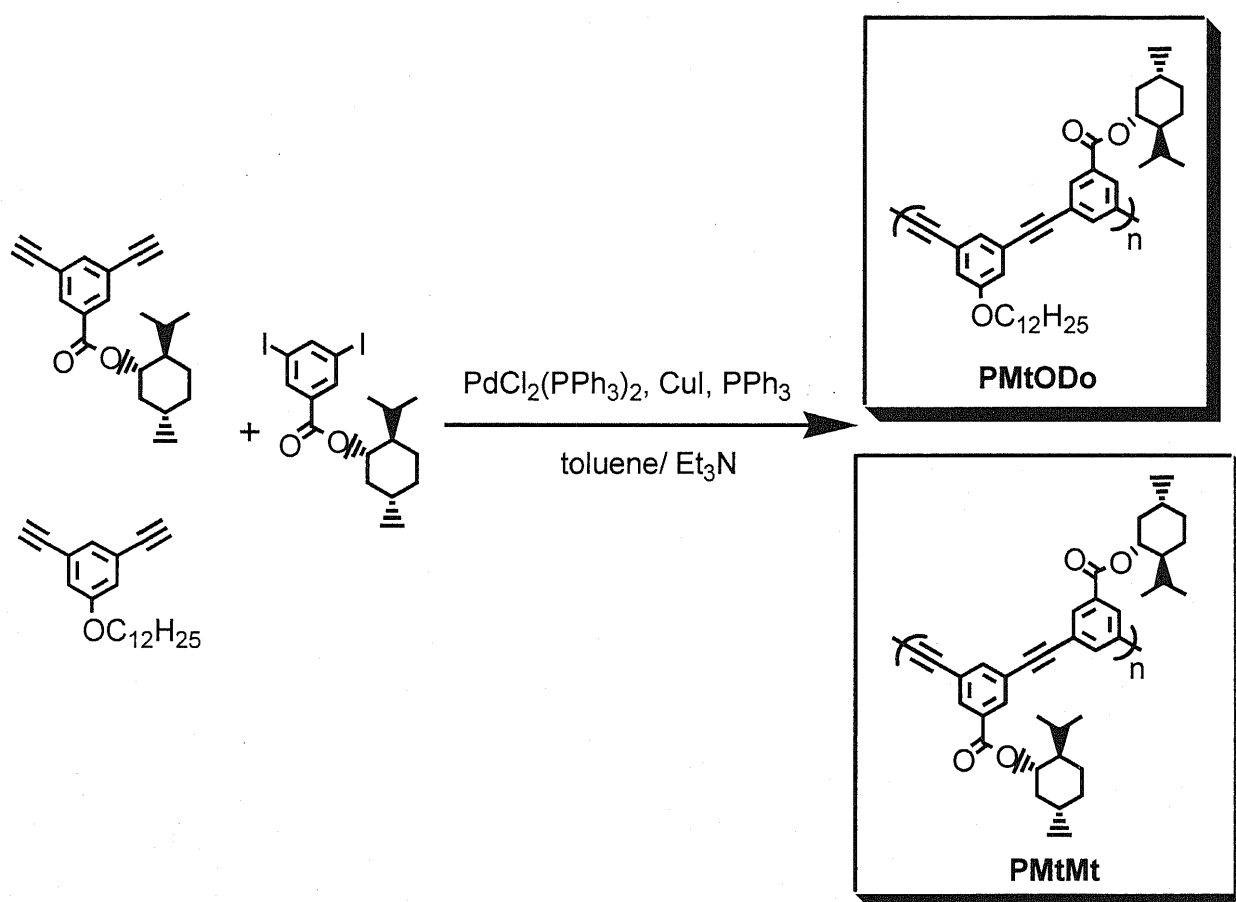
PMtODo のトルエン溶液から製膜した膜の CD スペクトルを測定すると主鎖の吸収領域に片巻きらせん構造を示すコットン効果が確認された。クロロホルム溶液から製膜した膜ではコットン効果が観測されなかった。それぞれの溶液から製膜した膜を用いてパーベーレーション法によりラセミ体の 2-ブタノールの光学異性体の光学分割を行い、HPLC により透過係数を求めた(Figure 4-1, 4-2)。PMtODo 膜では、らせん構造を有するトルエン溶液から製膜した PMtODo 膜では R 体の 2-ブタノールを優先的に透過した。コットン効果を示さなかったクロロホルム溶液から製膜した膜ではほとんどラセミ体を分離することができなかった。これより PMtODo 膜は主鎖に誘起された片巻きらせん構造のキラリティーが分離に効果的に働いた結果と考えられる。

4. 4. 2 PMtMt 膜を用いた光学分割

PMtMt のトルエン溶液から製膜した膜の CD を測定すると片巻きらせん構造のコットン効果が確認された。クロロホルム溶液から製膜した膜ではコットン効果を示さなかった。それぞれの溶液から製膜した膜を用いてパーベーパーレーション法によりラセミ体の 2-ブタノールの光学分割を行った(Figure 4-3, 4-4)。トルエン溶液から製膜した **PMtMt** 膜はコットン効果を示すが、ほとんどラセミ体の分離はできなかった。逆にコットン効果を示さなかった、クロロホルム溶液から製膜した膜では、*S* 体を優先的に透過した。クロロホルム溶液から製膜した膜のキラリティーは側鎖のキラル置換基であると考えられる。**PMtMt** 膜は側鎖のキラル置換基により *S* 体を優先的に透過したと考えられる。

4. 5 結論

トルエン溶液から製膜した片巻きらせん **PMtODO** 膜は *R* 体を優先的に透過した。これは、D-メンチル基の効果によりポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 主鎖に誘起された片巻きらせん構造は(*S*)-2-ブタノールとの相互作用が強いためと考えられる。一方、D-メンチル基自身は(*R*)-2-ブタノールとの相互作用が強いことが推測される。その結果トルエン溶液から製膜した片巻きらせん **PMtMt** 膜は、D-メンチル基と D-メンチル基により誘起された片巻きらせんポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 主鎖の効果が相殺し、ほとんど選択透過性を示さなかったと思われる。それに対してクロロホルム溶液から製膜したランダム構造の **PMtMt** 膜は D-メンチル基の効果により(*S*)-2-ブタノールを優先的に透過したと考えられる。



Scheme 4-1. Syntheses of PMtMt and PMtODo.

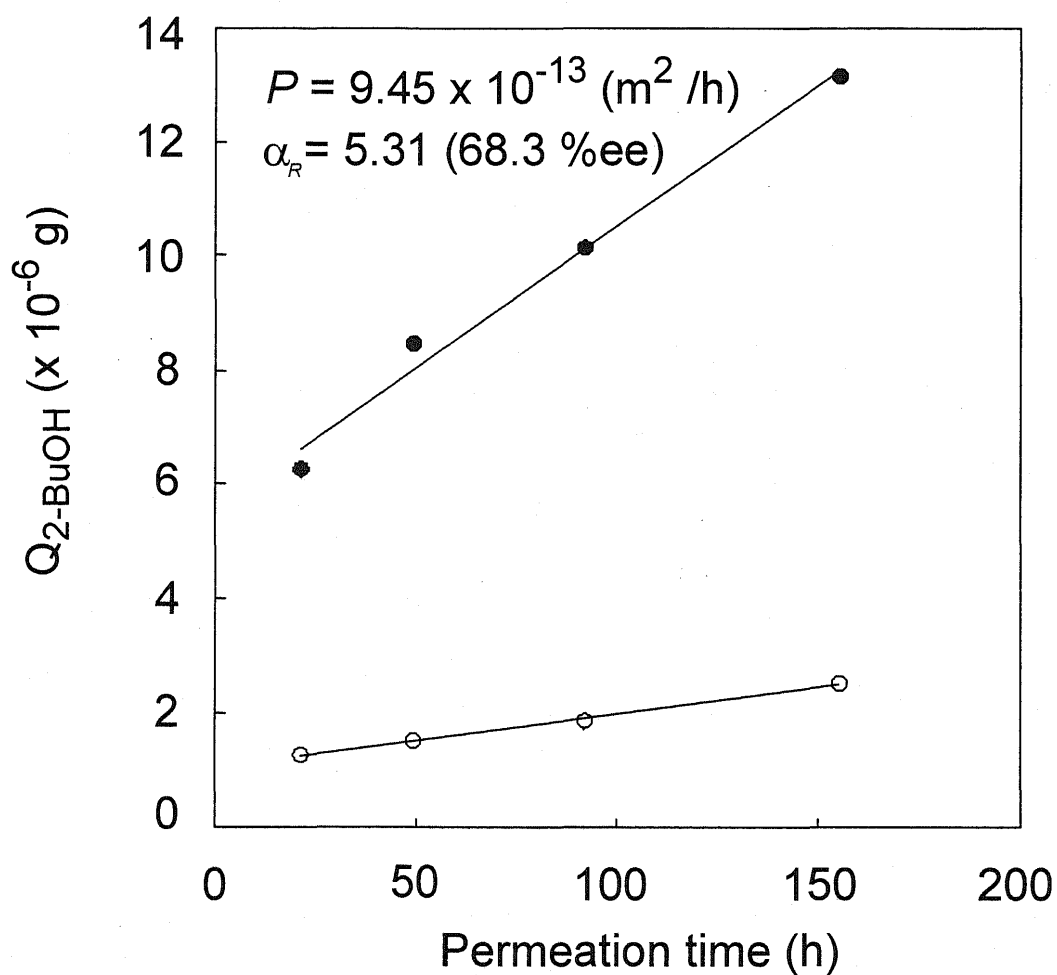


Figure. 4-1. Plots of quantity ($Q_{2\text{-BuOH}}$) of permeated (R)-(+)- (●)- and (S)-(-)- (○)-2-BuOH v.s. permeation time through **PMtODo** membrane prepared from toluene solution.

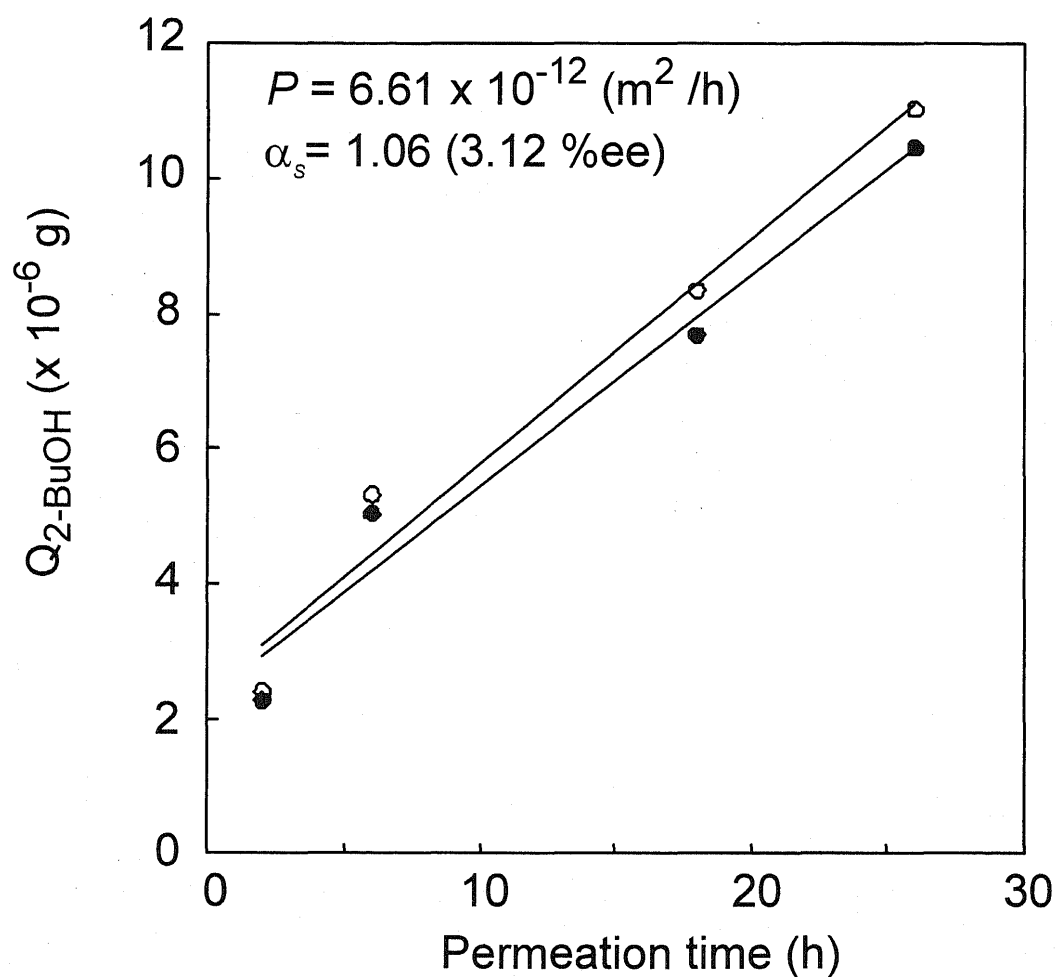


Figure 4-2. Plots of quantity ($Q_{2\text{-BuOH}}$) of permeated (*R*)-(+)- (●) - and (*S*)-(-)- (○) -2-BuOH v.s. permeation time through **PMtODo** membrane prepared from chloroform solution.

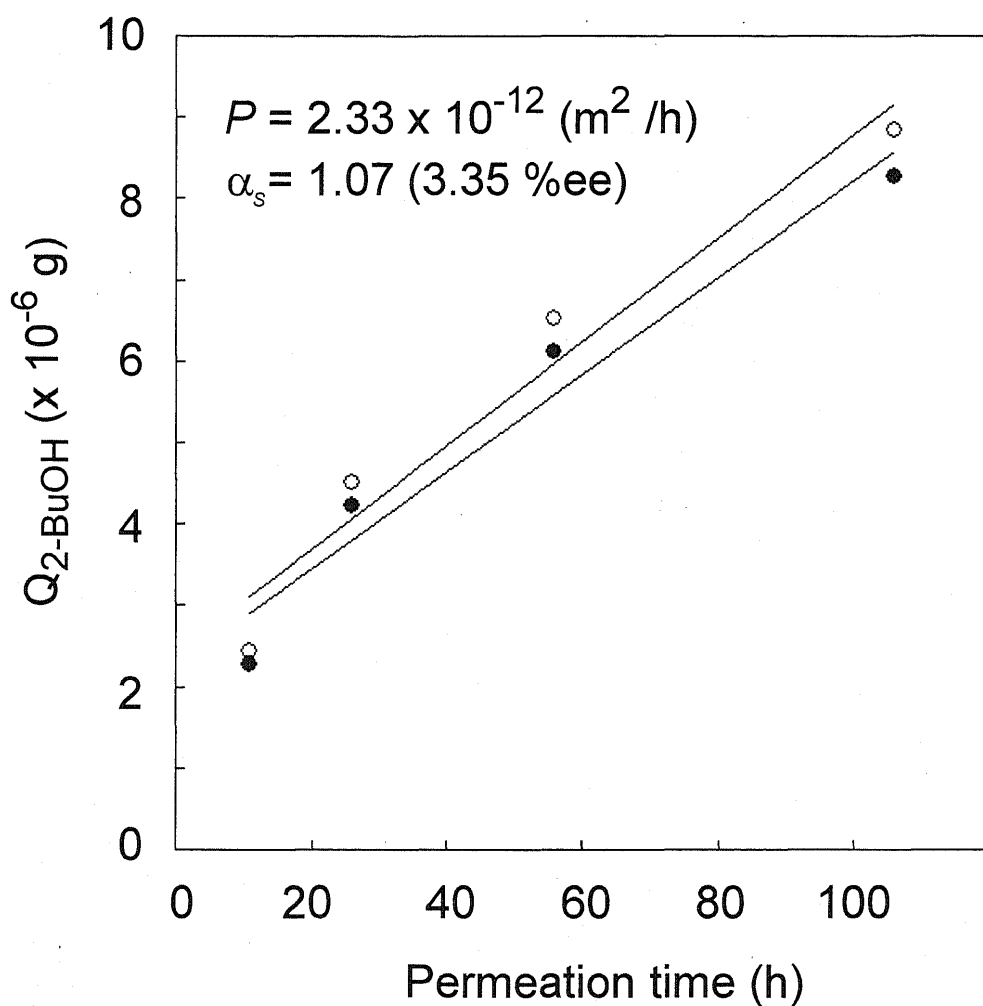


Figure 4-3. Plots of quantity ($Q_{2\text{-BuOH}}$) of permeated (R)-(+)- (●) - and (S)-(-)- (○) -2-BuOH v.s. permeation time through **PMtMt** membrane prepared from toluene solution.

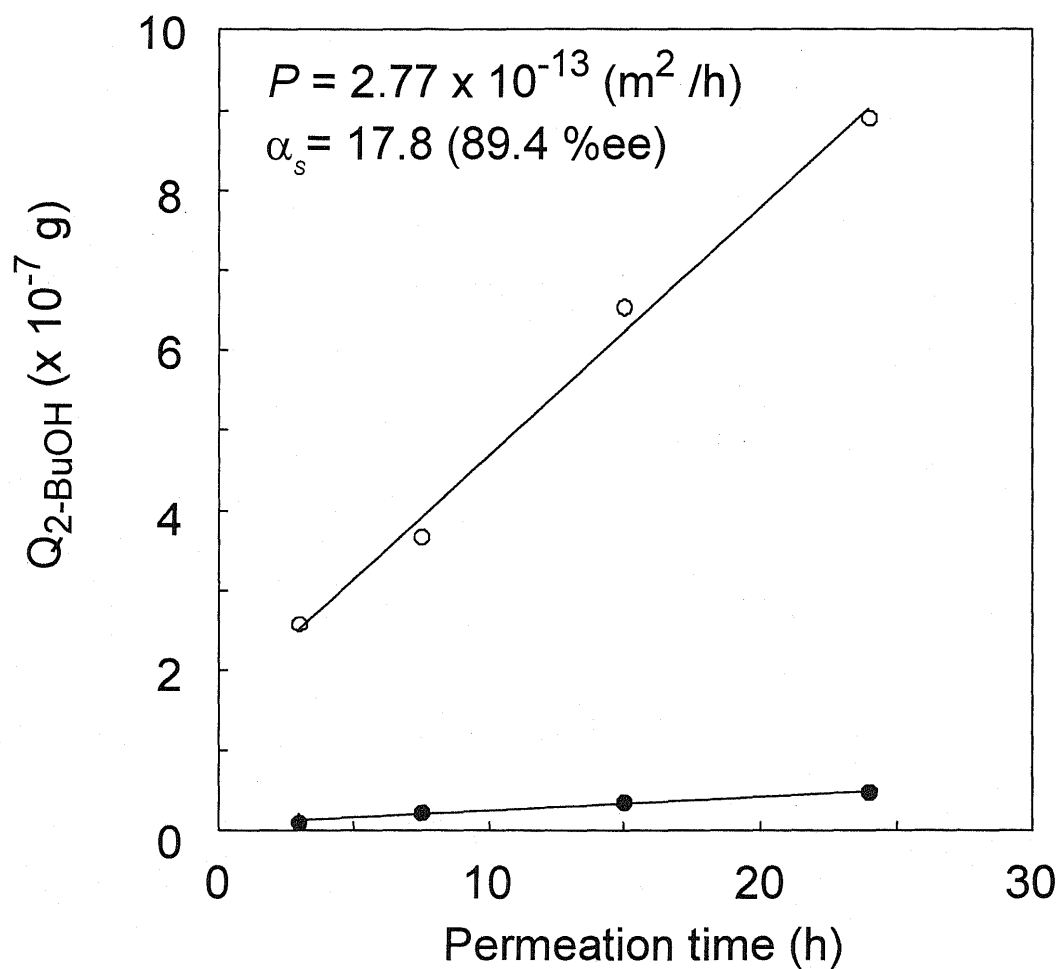


Figure 4-4. Plots of quantity ($Q_{2\text{-BuOH}}$) of permeated (R)-(+)- (●) - and (S)-(-)- (○) -2-BuOH v.s. permeation time through **PMtMt** membrane prepared from chloroform solution.

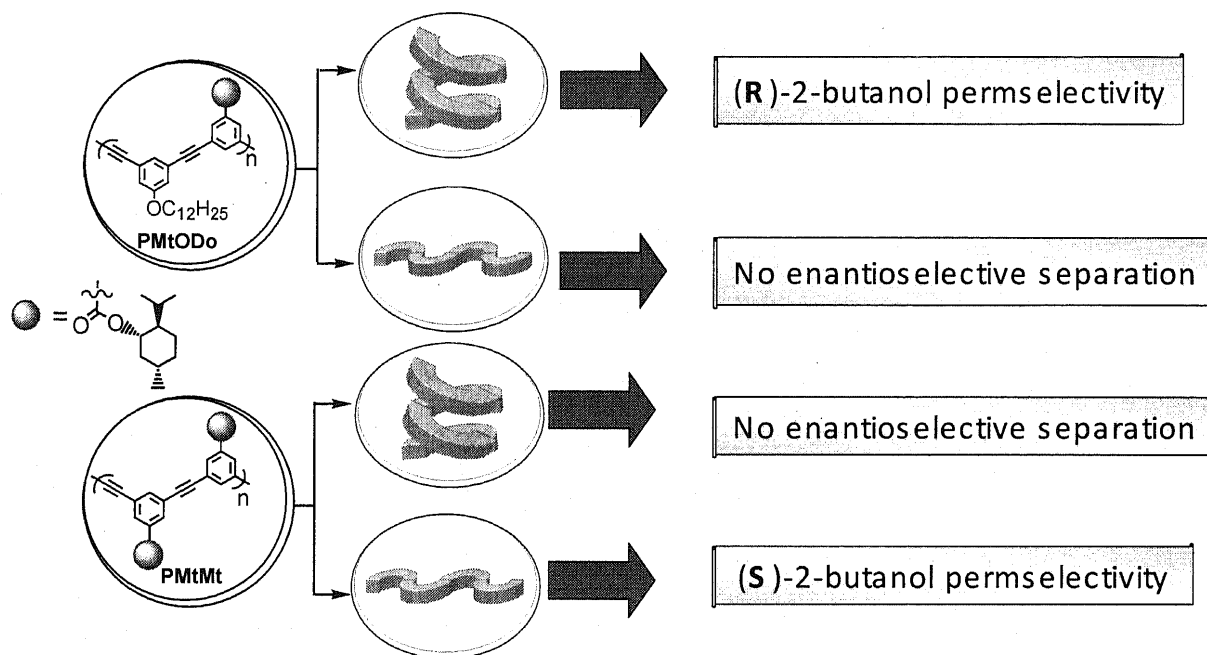


Figure 4-5. It is considered that permselectivity of **PMtODo** membrane is caused by the one-handed helical main chain structure, and that of **PMtMt** membrane is caused by D-menthyl groups in the side chain.

引用文献

- 1) J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, Peter G. Wolynes, *Science*, **277**, 1793 (1997).
- 2) R. B. Prince, J. G. Saven, P. G. Wolynes, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3114 (1999).
- 3) R. B. Prince, L. Brunsveld, E. W. Meijer, and J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 228 (2000).
- 4) L. Brunsveld, R. B. Prince, E. W. Meijer, and J. S. Moore, *Org. Lett.*, **2**, 1525, (2000).
- 5) S. Lahiri, J. L. Thompson and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11315 (2000).
- 6) L. Brunsveld, E. W. Meijer, R. B. Prince, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7978 (2001).
- 7) J. M. Cary and J. S. Moore, *Org. Lett.*, **4**, 4663 (2002).
- 8) D. Zhao and J. S. Moore, *Macromolecules*, **36**, 2712 (2003).
- 9) R. A. Smaldone, E. Lin, J. S. Moore, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 927 (2010).
- 10) J. M. Notestein, C. Canlas, J. Siegfried, and J. S. Moore, *Chem. Mater.*, **22**, 5319 (2010).
- 11) R. Liu, H. Sogawa, M. Shiotsuki, T. Masuda, F. Sanda, *Polymer*, **51**, 2255 (2010).
- 12) K. Shinohara, T. Aoki, and E. Oikawa, *polymer*, **36**, 2403 (1995).
- 13) T. Aoki, K. Shinohara, T. Kaneko, and E. Oikawa, *Macromolecules*, **29**, 4192 (1996).
- 14) T. Aoki, Y. Kobayashi, T. Kaneko, E. Oikawa, Y. Yamamura, Y. Fujita, M. Teraguchi, R. Nomura, and T. Masuda, *Macromolecules*, **32**, 79 (1999).
- 15) M. Teraguchi, J. Suzuki, T. Kaneko, T. Aoki, and T. Masuda, *Macromolecules*, **36**, 9694 (2003).
- 16) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Aoki, S. Hadano, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, *Synth. Met.*, **159**, 854 (2009).

第五章

ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) 膜の気体透過性

5. 1 要旨

メンチル基を有するモノマーと *m*-ジヨードベンゼンとの重縮合体である *m*-PMtH、*p*-ジヨードベンゼンとの重縮合体である *p*-PMtH やすべてメンチル基を置換基に持つ PMtMt やメンチル基とドデシルオキシ基が交互に入った PMtODo 膜を用いて酸素/窒素や二酸化炭素/窒素の混合気体を透過した。酸素/窒素の選択係数はいずれの膜も同じぐらいであったが、透過係数は *p*-PMtH 膜が最も高かった(14.4 barrer)。二酸化炭素/窒素の選択係数、透過係数は PMtMt (78.6 barrer) と *p*-PMtH (67.1 barrer) が高い値を示した。PMtMt 膜が二酸化炭素透において他の膜より高い透過性を示したのはカルボニル基の二酸化炭素との親和性があるためであると考えられる。

また、PMtMt と *p*-PMtH のクロロホルム溶液から製膜した膜とトルエン溶液から製膜した膜を用いて二酸化炭素/窒素の混合気体を透過した。PMtMt は製膜溶媒のより異なった立体構造の膜が得られ、*p*-PMtH は製膜溶媒による構造の違いは見られなかった。それに対応して、PMtMt ではクロロホルム溶液から製膜した膜の方が高い透過係数を示した。一方 *p*-PMtH は製膜溶媒による違いは見られなかった。

5. 2 緒言

ポリ(フェニレンエチニレン)類は光・電子材料として研究されてきた¹⁾⁻⁶⁾。ポリ(フェニレンエチニレン)膜を気体分離膜として用いた例としては、アルキル側鎖を有するポリ(*p*-フェニレンエチニレン)膜を用いて CO₂, O₂, N₂ などの気体の透過が報告されているが、報告例はあまり多くない⁷⁾⁻⁹⁾。また、本研究室では、初めてポリ(1,3-フェニレンエチニレン)の自己支持膜が得られたことを報告している¹⁰⁾。そこで本研究では、ポリ(1,3-フェニレンエチニレン)膜の気体透過性について検討する。

また、製膜溶媒により異なる立体構造の膜が得られた PMtMt と製膜溶媒による違いがなかった *p*-PMtH について二酸化炭素/窒素の混合気体の透過を行った。

5. 3 実験

5. 3. 1 試薬

PMtMt, PMtODo, *m*-PMtH, *p*-PMtH は二章で示したように文献⁴⁾にしたがって合成した。

5. 3. 2 膜の調製

ポリ (1,3-フェニレンエチニレン) をクロロホルムまたはトルエンに溶かして、ガラス板にソルベントキャスト法で製膜して、デシケーター内で減圧して1日間乾燥した。

5. 3. 3 ガス透過

柳本製作所製ガス透過率測定装置 Yanaco GTR-10 を用いて測定した。膜を透過セル (透過有効面積 3.14 cm²) に固定し、20 Pa 以下まで減圧した後、供給側に透過ガスとして 1 atm の空気を供給した。一定時間あたりに透過した酸素および窒素をガスクロマトグラフィーにより分析し、酸素、窒素の定量を行った。下式により、酸素透過係数 (P_{O_2})、窒素透過係数 (P_{N_2}) および、分離係数 (α) を決定した。

二酸化炭素の透過は供給側の透過ガスを 150 cmHg の二酸化炭素・窒素 (80 : 20) を供給した。酸素の透過と同じように算出した。

$$P = (q \times h \times l) / (t \times a \times p)$$

$$\alpha = P_{O_2} / P_{N_2}$$

$$P : \text{透過係数 [barrer]} = [10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$$

STP : 25°C、1atm

q : 気体透過量 [cm³]

h : 補正係数 (= 1.6)

l : 膜厚 [cm]

t : 透過時間 [sec]

a : 膜面積 (= 3.14 [cm²])

p : 分圧 [mmHg]

5. 3. 4 装置

膜を用いた気体分離は柳本製作所製ガス透過率測定装置 Yanaco GTR-10 を用いて測

定した。

5. 4 結果と考察

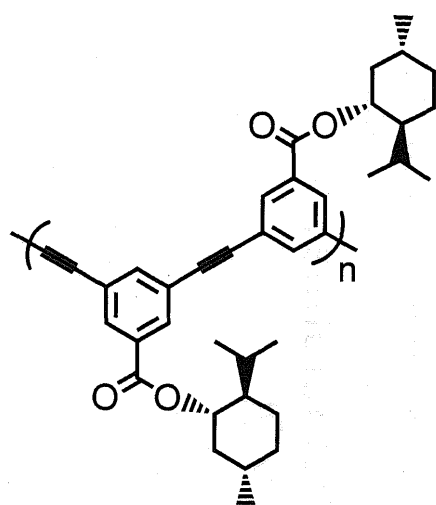
酸素/窒素の選択係数(α_{O_2/N_2})はいずれの膜も同じぐらいであったが、透過係数は *p*-PMtH 膜が最も高かった(14.4 barrer)。二酸化炭素/窒素の選択係数(α_{CO_2/N_2})、透過係数(P_{CO_2})は PMtMt ($\alpha_{CO_2/N_2}=24$, $P_{CO_2}=78.6$ barrer)と *p*-PMtH ($\alpha_{CO_2/N_2}=25$, $P_{CO_2}=67.1$ barrer)がそれぞれ高い値を示した。PMtMt 膜が二酸化炭素透において他の膜より高い透過性を示したのはカルボニル基の二酸化炭素との親和性があるためであると考えられる。

また、製膜溶媒を変えて PMtMt 膜と *p*-PMtH 膜を用いた(Table 5-3)。PMtMt 膜ではクロロホルム溶液から製膜した膜の方が高い二酸化炭素透過性を示し、*p*-PMtH 膜では製膜溶媒による違いは見られなかった。PMtMt はクロロホルム溶液から製膜するとランダム構造を示し、トルエン溶液から製膜するとらせん構造を有する膜が得られる。PMtMt では製膜溶媒により主鎖の立体構造が異なり、らせん構造を示さない膜の方が高い透過係数を示した。一方、*p*-PMtH はクロロホルム、トルエンどちらの溶媒から製膜してもらせん構造を示さなかったため、製膜溶媒による透過性の違いは見られなかった。

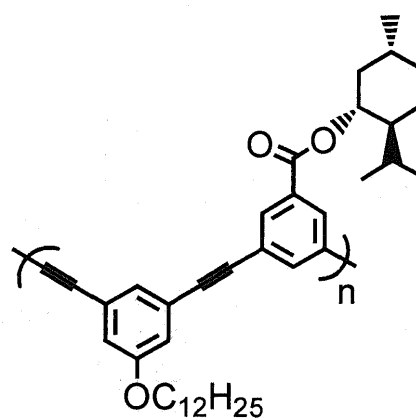
5. 5 結論

PMtMt 膜は側鎖のカルボニル基の二酸化炭素との親和性があるため他の膜よりも高い二酸化炭素透過性を示した。

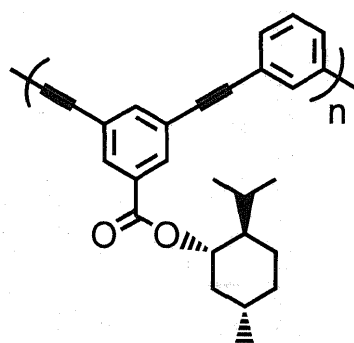
また、PMtMt 膜はらせん構造を示さなかったクロロホルム溶液から製膜した膜の方が高い透過係数を示した。*p*-PMtH 膜は製膜溶媒による構造の違いがないため透過係数はほぼ同じであった。



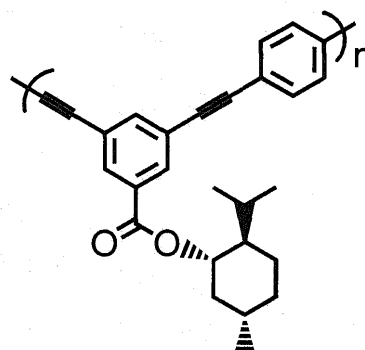
PMtMt



PMtODo



***m*-PMtH**



***p*-PMtH**

Chart 5-1. Poly(1,3-phenyleneethynylene)s in this chapter.

Table 5-1. Oxygen permeation of Poly(phenyleneethynylene) membranes^a

	P_{O_2} , barrer	P_{N_2} , barrer	α	density (g/ cm ³)
PMtMt	9.90	2.22	4.46	1.15
PMtODo	9.08	2.25	4.04	1.07
<i>m</i>-PMtH	2.71	0.76	3.55	1.21
<i>p</i>-PMtH	14.2	3.45	4.11	1.20

^aMeasured at 25°C in the unit of 10⁻¹⁰cm³(STP)cm / (cm²)(s) (cmHg) (= 1 barrer).

Table 5-2. Carbon dioxide permeation of Poly(phenyleneethynylene) membranes^a

	P_{CO_2} , barrer	P_{N_2} , barrer	α	density (g/ cm ³)
PMtMt	78.6	3.26	24.1	1.15
PMtODo	36.4	1.99	18.3	1.07
<i>m</i>-PMtH	10.8	0.48	22.4	1.21
<i>p</i>-PMtH	67.1	2.66	25.3	1.20

^aMeasured at 25°C in the unit of $10^{-10}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm} / (\text{cm}^2)(\text{s}) (\text{cmHg}) (= 1 \text{ barrer})$.

Table 5-3. Permeation of poly(phenyleneethynylene) membranes^a

		P_{CO_2} , barrer	P_{N_2} , barrer	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$
PMtMt	chloroform	56.3	2.35	24.0
	toluene	21.7	1.17	18.6
p-PMtH	chloroform	46.4	1.67	27.8
	toluene	52.6	2.48	21.2

^aMeasured at 25°C in the unit of $10^{-10}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm} / (\text{cm}^2)(\text{s}) (\text{cmHg}) (= 1 \text{ barrer})$.

引用文献

- 1) J. Kim and T. M. Swager, *Nature*, **411**, 1030 (2001).
- 2) T. Sato, D. L. Jiang, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10658 (1999).
- 3) L. Arnt, and G. N. Tew, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7664 (2002).
- 4) V. Francke, T. Mangel, and K. Mullen, *Macromolecules*, **31**, 2447 (1998).
- 5) G. Brizius, N. G. Pschirer, W. Strffen, K. Stitzer, H. C. Zur Loye, and U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12435 (2000).
- 6) L. Kloppenburg, D. Jones, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, **32**, 4194 (1999).
- 7) T. Sakaguchi, D. Nojiri, T. Hashimoto, *Poly. Bull.*, **60**, 271 (2008).
- 8) T. Sakaguchi, K. Sanda, T. Hashimoto, *Poly. Bull.*, (2010).
- 9) T. Sakaguchi, K. Sanda, C. Nakasuji, T. Hashimoto, *Poly. Bull.*, (2010).
- 10) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Aoki, S. Hadano, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, *Synth. Met.*, **159**, 854 (2009).

第六章

オリゴ（エチレングリコール）鎖を有する
ポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜の
合成と二酸化炭素選択透過性

6. 1 要旨

二酸化炭素の透過性を向上させるために極性の高いオリゴ（エチレングリコール）鎖を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜の合成を検討した。トリ（エチレンオキシド）鎖を有するジエチニル体モノマーとドデシルオキシ鎖を有するジヨード体のモノマーとの菌頭カップリングによる重縮合を行った。このポリ（1,3-フェニレンエチニレン）は重量平均分子量(M_w)が 3.9×10^4 とあまり高くなかったが、クロロホルム溶液から自立膜が得られた。さらに、側鎖にオリゴ（エチレングリコール）鎖を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜の二酸化炭素選択透過を行ったところ他のポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜よりも高い二酸化炭素選択性を示した。

6. 2 緒言

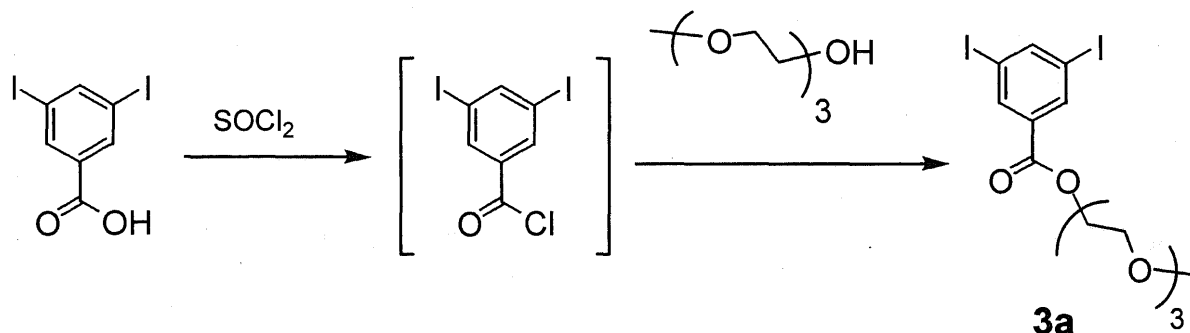
二酸化炭素はエチレングリコールのような極性分子と親和性があり、それにより二酸化炭素の透過性が向上することが報告されている¹⁾⁻⁶⁾。また、本研究室では、初めてポリ（1,3-フェニレンエチニレン）の自己支持膜が得られたことを報告している⁷⁾。そして、第五章でポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜が透過膜として用いることができたことを報告している。そこで、本章の目的は側鎖にオリゴ（エチレングリコール）鎖を導入することにより二酸化炭素透過性を向上させたポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜を合成することである。さらに、得られた膜を用いて二酸化炭素の選択透過性を検討した。

6. 3 実験

6. 3. 1 試薬

ジヨード安息香酸⁸⁾とジクロロ（トリフェニルホスフィン）パラジウム(II) ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)⁹⁾は文献に従い、モノマー**1b**は第三章に従い合成した。トリエチレングリコールモノメチルエーテルは東京化成(株)製をそのまま用いた。トリフェニルホスフィン、よう化銅は純正化学(株)製をそのまま用いた。トルエン、トリエチルアミンは乾燥窒素雰囲気下で水素化カルシウムを用いて蒸留した。

6. 3. 2 オリゴ（エチレングリコール）鎖を有するモノマーの合成



モノマー**3a**はScheme 6-1に従って合成した。三口フラスコに3,5-ジヨード安息香酸⁵⁾ 1.0 g (2.7 mmol)を加えて窒素置換後、SOCl₂ 2.0 mL (27 mmol)を加えた。80℃で3時間撹拌した。室温まで冷却後、アスピレーターでSOCl₂を除去した。その反応容器にトリエチレングリコールモノメチルエーテル 0.6 mL (3.8 mmol)とトルエン 4 mLを加えて溶かし、さらにトリエチルアミン 4 mLを加えて一晩室温で撹拌した。生成した塩をセライトろ過により除き、ろ液を濃縮した。酢酸エチルを加えた後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：ヘキサン/酢酸エチル= 1/1 (v/v))で精製し、濃縮後、ヘキサン可溶部を濃縮した。酢酸エチルに溶かして再結晶して薄黄色の固体を得た。

収量：0.62 g

収率：44.5 %

形状：薄黄色の固体

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.30 (*s*, 2H, Ph-H), 8.21 (*s*, 1H, Ph-H), 4.45 (*t*, 2H, Ph-COO-CH₂-), 3.80 (*t*, 2H, -COO-CH₂CH₂-O-), 3.68~3.62 (*m*, 8H, 2(-O-C₂H₄)-O-CH₃), 3.36 (*s*, 3H, -OCH₃)

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, δ, ppm): 164(1C, COO-), 149, 138, 133, 94.3(4C, aromatic carbons), 71.9, 70.6, 69.0, 64.7(4C, in ethylene glycol group), 59.0(O-CH₃)

元素分析 (計算値) C : 32.33 %, H : 3.49 %, O : 15.38 %

(実測値) C : 32.27 %, H : 3.44 %, O : 15.36 %

6. 3. 3 ポリマー合成

典型的な重合例を下記に示す。モノマー**1b** (38.4 mg, 0.124 mmol)とモノマー**3a** (61.2 mg, 0.117 mmol)を蒸留トルエン 0.70 mL と蒸留トリエチルアミン 0.70 mL 加えて溶かし、Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4.2 mg, 5.9 μmol), CuI (6.7 mg, 35 μmol), PPh₃ (6.2 mg, 24 μmol)を加えて、室温で24時間撹拌した。クロロホルムに溶かして、メタノールに沈殿させ、ガラスフィルターで沈殿物を回収し、デシケーター中で真空ポンプにより真空乾燥した。

6. 3. 4 膜の調製

ポリ(1,3-フェニレンエチニレン)をクロロホルムに溶かしてソルベントキャスト法でガラス板に製膜して、デシケーター内で減圧して1日間乾燥した。

6. 3. 5 ガス透過

柳本製作所製ガス透過率測定装置 Yanaco GTR-10 を用いて測定した。膜を透過セル(透過有効面積 3.14 cm²)に固定し、20 Pa 以下まで減圧した後、供給側に透過ガスとして 150 cmHg の二酸化炭素・窒素(80 : 20)を供給した。一定時間あたりに透過した二酸化炭素および窒素をガスクロマトグラフィーにより分析し、二酸化炭素、窒素の定量を行った。下式により、二酸化炭素透過係数(P_{CO_2})、窒素透過係数(P_{N_2})および、分離係数(α)を決定した。

$$P = (q \times h \times l) / (t \times a \times p)$$

$$\alpha = P_{CO_2} / P_{N_2}$$

$$P : \text{透過係数[barrer]} = [10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$$

$$\text{STP} : 25^\circ\text{C}, 1\text{atm}$$

$$q : \text{気体透過量}[\text{cm}^3]$$

$$h : \text{補正係数} (= 1.6)$$

$$l : \text{膜厚}[\text{cm}]$$

$$t : \text{透過時間}[\text{sec}]$$

$$a : \text{膜面積}(= 3.14 [\text{cm}^2])$$

$$p : \text{分圧}[\text{mmHg}]$$

6. 3. 4 装置

膜を用いて混合ガスを柳本製作所製ガス透過率測定装置 Yanaco GTR-10 を用いて測定した。

6. 4 結果と考察

6. 4. 1 オリゴ（エチレングリコール）鎖を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜の合成

ドデシルオキシ鎖を有するジエチニルモノマー**1b** と PEG 鎖を導入したジヨードモノマー**2b** の菌頭カップリングによる重縮合により合成した。重量平均分子量(M_w) は 3.9×10^4 , 多分散度 M_w/M_n は 3.0 であった。分子量は他のポリ（1,3-フェニレンエチニレン）に比べて低かったがクロロホルム溶液から製膜したところ自立膜が得られた。

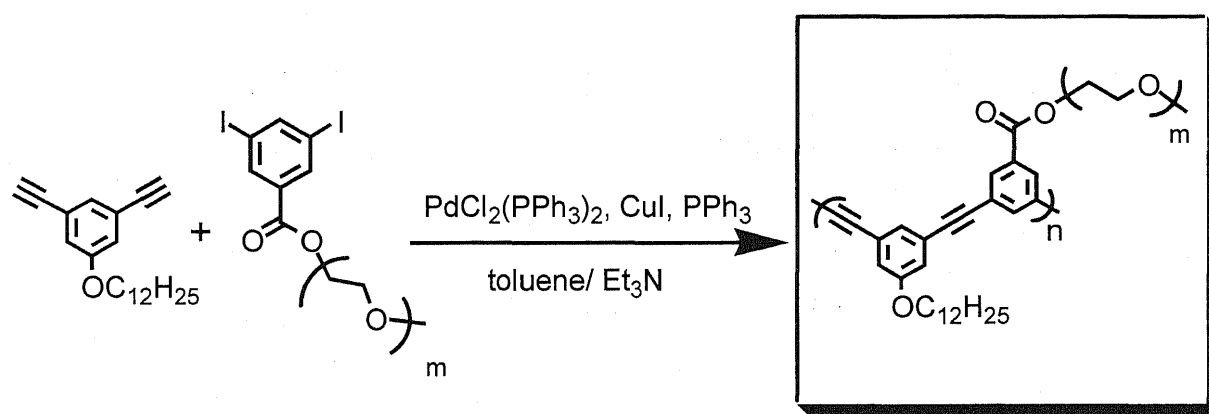
6. 4. 2 オリゴ（エチレングリコール）鎖を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜を用いた二酸化炭素透過分離膜

PTEGODo のクロロホルム溶液から製膜した膜を用いて二酸化炭素/窒素の混合気体の透過を行った(Figure 6-1)。**PTEGODo** 膜の二酸化炭素の透過係数(P_{CO_2}) = 32.4 barrer、選択係数(α_{CO_2/N_2}) = 27.0 を示した。選択係数は他のポリ（1,3-フェニレンエチニレン）よりも高い値を示した。しかし、エチレングリコール鎖を有するポリ(1,4-フェニレンエチニレン)(pPPE)よりも選択性は低かった¹⁰⁾。この pPPE はエチレングリコールの長さが長くなると二酸化炭素の選択性が向上したので、本研究のポリ(1,3-フェニレンエチニレン)でもエチレングリコール鎖を長くすることでさらなる二酸化炭素の選択性の向上が見込まれる。

6. 5 結論

オリゴ（エチレングリコール）鎖を有するポリ（1,3-フェニレンエチニレン）を合成することに成功した。また、クロロホルム溶液から製膜した膜からは自立膜が得られた。**PTEGODO** 膜は他のポリ（1,3-フェニレンエチニレン）膜よりも高い二酸化炭素選択性を示した。





Scheme 6-2. Syntheses of Poly(1,3-phenyleneethynylene)s having oligo(ethyleneglycol) groups.

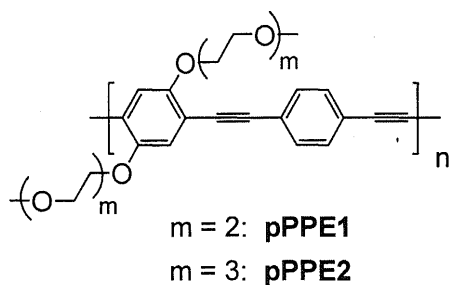
Table 6-1. Polycondensation results of **1b** and **3a** by $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-CuI}$ catalyst^{a)}

Run	Polymer Code	Monomer		Yield ^{b)} (%)	$M_w^c)$ ($\times 10^4$)	$M_w/M_n^c)$
		M_1	M_2			
1	PTEGODOo	1b	3a	100	3.9	2.97

a) Polycondensations were carried out in toluene/ Et_3N (1:1 v/v) at room temperature for 24 h; $[\text{M}_1]/[\text{M}_2] = 1.05$, $[\text{M}]_{0, \text{total}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{M}]_{0, \text{total}}/[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2] = 20$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/[\text{PPh}_3]/[\text{CuI}] = 1/4/6$.

b) Methanol-insoluble part.

c) Determined by GPC calibrated with polystyrene standard (THF eluent).



T. Sakaguchi, K. Sanda, T. Hashimoto, *Polym. Bull.*, *in press* (2010).

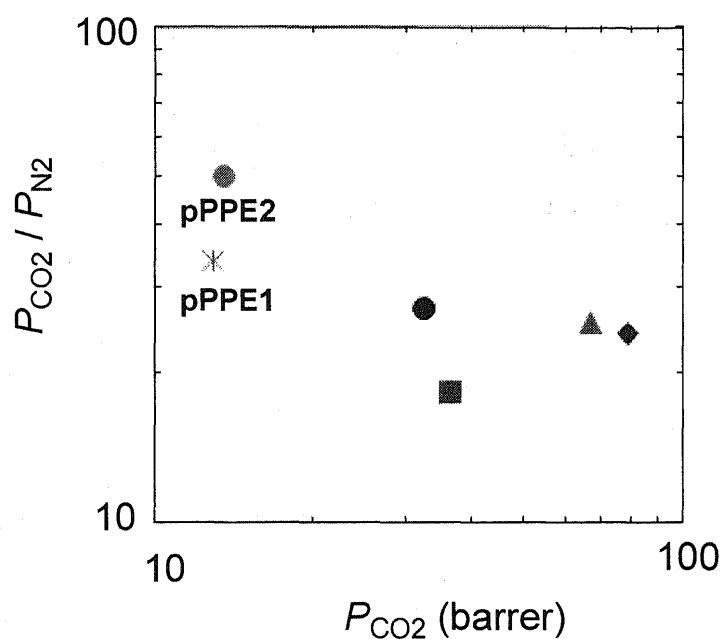


Figure 6-1. Plots of carbon dioxide permselectivity (α) vs carbon dioxide permeability coefficient (P_{CO_2}) of **PMtMt** membrane (◆), **p-PMtH** membrane (▲), **PMtODO** membrane (■), **PTEGODO** membrane (●).

引用文献

- 1) J. Li, S. Wang, K. Nagai, T. Nakagawa, A. W-H Mau, *J. Membr. Sci.* **138**, 143 (1998).
- 2) C. Yi, Z. Wang, M. Li, J. Wang, S. Wang, *Desalination*, **193**, 90 (2006).
- 3) J. E. Bara, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, T. K. Carlisle, S. Lessmann, R. D. Noble, D. L. Gin, *J. Membr. Sci.*, **321**, 3 (2008).
- 4) T. Sakaguchi, K. Kameoka, T. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3504 (2009).
- 5) S. H. Ahn, J. A. Seo, J. H. Kim, Y. Ko, S. U. Hong, *J. Membr. Sci.*, **345**, 128 (2009).
- 6) S. R. Reijerkerk, M. H. Koef, K. Nijmeijer, M. Wessling, *J. Membr. Sci.*, **352**, 126 (2010).
- 7) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Aoki, S. Hadano, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, *Synth. Met.*, **159**, 854 (2009).
- 8) X. Zhao, K. S. Schanze, *Langmuir*, **22**, 4856 (2006).
- 9) J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 2351 (1957).
- 10) T. Sakaguchi, K. Sanada, T. Hashimoto, *Polym. Bull.*, *in press* (2010).

学位請求参考文献

- 1) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Aoki, S. Hadano, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko,
“Synthesis of poly(1,3-phenyleneethynylenes) membranes having one-handed helical
conformation without any chiral side groups by in-situ desubstitution of D-menthoxy
groups”, *Synth. Met.*, **159**, 854-858 (2009). (第 2 章)

- 2) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Aoki, S. Hadano, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko,
“Enantioselective pervaporation through membranes from
poly(1,3-phenyleneethynylene)-based one-helical foldamer and unfoldamer”, *Chem. Lett.*,
40, 384-386 (2011). (第 4 章)

国際学会発表

- 1) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Kaneko, T. Aoki, "Synthesis and enantioselective permeation of one-handed helical poly(phenyleneethynylene) membrane with chiral menthyl groups and in-situ desubstitution", *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2010*, MATL 391, Honolulu, USA.
- 2) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, T. Aoki, "Synthesis *In-Situ* Desubstitution, and Enantioselective Permeation of One-Handed Helical Poly(phenyleneethynylene) Membrane with Chiral Menthyl Groups", *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010*, 388, Kyoto, Japan.
- 3) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, T. Aoki, "Synthesis of One-Handed Helical Poly(phenyleneethynylene) Membrane by *In-Situ* Desubstitution of Chiral Menthyl Groups", *International Symposium on Fusion Technology 2009*, Incheon, Korea.
- 4) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, and T. Aoki, "Synthesis of Chiral Helical Poly(phenyleneethynylene) Membranes by Desubstitution of Chiral Group", *4th International Symposium on Advance Materials in Asia-Pacific Rim*, **2007**, 164, Niigata, Japan.

国内学会発表

- 1) M. Inoue, T. Ohishi, Y. Kakihana, M. Teraguchi, T. Kaneko and T. Aoki, "Preparation of self-supporting membranes from poly(1,3-phenyleneethynylene) derivatives and their permeselectivity", *Polym. Prep., Jpn.*, **59(2)**, 4646-4647 (2010).
- 2) T. Mitsui, M. Inoue, M. Teraguchi, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, T. Aoki, "Synthesis of polyacetylenes grafted with chiral oligo(1,3-phenyleneethynylene) chains by the copolymerization and click reaction of phenylacetylene-terminated macromonomers", *Polym. Prep., Jpn.*, **59(1)**, 175 (2010).
- 3) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, and T. Aoki, "Synthesis and enantioselective permeation of poly(phenyleneethynylene) membranes having chiral menthyl groups, and their desubstituent reaction in membrane state", *The Membrane Society of Japan, Annul Meeting*, **32**, 80 (2010).
- 4) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, and T. Aoki, "Polymer reaction *in-situ* and enantioselective permeability of poly(phenyleneethynylene) membranes having chiral substituents", *Polym. Prep., Jpn.*, **58(2)**, 2631-2632 (2009).
- 5) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, and T. Aoki, "Synthesis, reaction and function of chiral poly(*m*-phenyleneethynylene) membranes", *Polym. Prep., Jpn.*, **57(2)**, 2488-2489 (2008).
- 6) M. Inoue, T. Mitsui, M. Teraguchi, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, and T. Aoki, "Synthesis of one-handed helical poly(phenyleneethynylene)s having chiral substituents and polymer reaction in membrane state", *Polym. Prep., Jpn.*, **57(1)**, 369 (2008).
- 7) M. Inoue, M. Teraguchi, T. Namikoshi, E. Marwanta, T. Kaneko, and T. Aoki, "Synthesis of self supporting membranes of poly(phenyleneethynylene)s having main-chain structures by removal of chiral substituests", *Polym. Prep., Jpn.*, **56(2)**, 2868-2869 (2007).

- 8) M. Inoue, M. Teraguchi, S. Hadano, T. Aoki and T. Kaneko, "Synthesis of chiral helical polymer membranes by desubstitution of poly(phenyleneethynylene) membranes having optical active menthyl and pinanyl groups", *The Membrane Society of Japan, Annual Meeting*, **29**, 70 (2007).

謝辭

本論文を作製するにあたり、終始熱心な御指導、御助言いただいた青木俊樹教授、金子隆司教授に感謝の意をあらわします。また、寺口昌宏助教には実験の進め方やデータのまとめ方、論文作製の指導など数多くの助言やご支援を頂きました。この場を借りまして、厚く御礼申し上げます。また、大石智之工学博士、垣花百合子工学博士には数多く助言をしていただき感謝申し上げます。

博士学位論文審査委員の諸先生方、坪川紀夫教授、山内健教授、八木政行教授に深く感謝申し上げます。中間審査及び予備審査で先生方から頂いた多くの助言により、本研究を推進することができました。

博士課程に進学する機会を与えてくださり、温かく見守り続けてくださった両親には深く感謝いたします。

また、東京電力寄附講座、新潟工学振興会の研究奨励費のおかげで充実した研究生を送ることができ感謝申し上げます。

付録

Figure S-1. CD and UV-Vis spectra of (+)-menthyl-3,5-diethynylbenzoate in toluene ($c = 2.0 \times 10^{-2}$ M) at 20°C.

Figure S-2. CD and UV-Vis spectra of (+)-menthyl-3,5-diiodobenzoate in toluene ($c = 2.0 \times 10^{-2}$ M) at 20°C.

Figure S-3. CD and UV-Vis spectra of **PPiOEt** in (a) chloroform, chloroform : benzene = (b) 5 : 5, (c) 2 : 8 ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at -10°C.

Figure S-4. CD and UV-Vis spectra of **PPiOEt** in chloroform : benzene = 2 : 8 ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

Figure S-5. CD and UV-Vis spectra of **PPiOEt** in THF ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

Figure S-6. CD and UV-Vis spectra of **PPiOEt** in *o*-dichlorobenzene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

Figure S-7. CD and UV-Vis spectra of **PPiOEt** in dichlorometane ($c = 3.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

Figure S-8. CD and UV-Vis spectra of **PPiOEt** membrane prepared from chloroform : benzene = 2 : 8 solution.

Figure S-9. CD and UV-Vis spectra of *o*-**PMtH** in (a) chloroform, chloroform : benzene = (b) 2 : 8, (c) 5 : 5, (d) 2 : 8 ($c = 2.0 \times 10^{-4}$ M) at -10°C.

Figure S-10. CD and UV-Vis spectra of *m*-**PMtH** in (a) chloroform, chloroform : benzene = (b) 2 : 8, (c) 5 : 5, (d) 2 : 8 ($c = 2.0 \times 10^{-4}$ M) at -10°C.

Figure S-11. CD and UV-Vis spectra of *m*-**PMtH** membrane prepared from (a) chloroform, (b) toluene solution.

Figure S-12. CD and UV-Vis spectra of *p*-**PMtH** in (a) chloroform, chloroform : benzene = (b) 2 : 8, (c) 5 : 5, (d) 2 : 8 ($c = 2.0 \times 10^{-4}$ M) at -10°C.

Figure S-13. CD and UV-Vis spectra of *p*-**PMtH** membrane prepared from (a) chloroform, (b) toluene solution.

Figure S-14. CD and UV-Vis spectra of **PMtOEt** in (a) chloroform, chloroform : benzene = (b) 5 : 5, (c) 2 : 8 ($c = 2.6 \times 10^{-4}$ M) at -10°C .

Figure S-15. CD and UV-Vis spectra of **(-)(-)-PMtMt** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C , (b) -10°C .

Figure S-16. CD and UV-Vis spectra of **PMtMt** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C , (b) -10°C .

Figure S-17. CD and UV-Vis spectra of **PMtMt** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) -10°C , (b) 20°C , (c) 85°C .

Figure S-18. CD and UV-Vis spectra of **PMtMt** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 85°C , (b) 20°C , (c) -10°C .

Figure S-19. CD and UV-Vis spectra of **PMtMt** in anisole ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at 20°C .

Figure S-20. CD and UV-Vis spectra of **PMtMt** in carbon tetrachloride ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C , (b) -10°C .

Figure S-21. CD and UV-Vis spectra of **PMtMt** in chloroform ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C , (b) -10°C .

Figure S-22. CD and UV-Vis spectra of **PMtMt** in THF ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C , (b) -10°C .

Figure S-23. CD and UV-Vis spectra of **PMtMt** prepared from chloroform solution; after immersed in (a) methanol, methanol : THF = (b) 6 : 4, (c) 5 : 5, (d) 4 : 6.

Figure S-24. The ratio of the intensities of the UV absorption maxima at 290 and 307 nm (A_{307} / A_{290}) versus percent of THF in MeOH For **PMtMt** membrane. **PMtMt** membrane prepared from chloroform solution.

Figure S-25. CD and UV-Vis spectra of **PMtMt** prepared from (a) carbon tetrachloride solution; after exposure to (b) dichloromethane vapor.

Figure S-26. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from toluene solution.

Figure S-27. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from chloroform

solution.

Figure S-28. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from toluene solution after KOH.

Figure S-29. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from toluene solution after HCl.

Figure S-30. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from dichloromethane solution.

Figure S-31. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from carbon tetrachloride solution.

Figure S-32. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from dichloromethane solution; after exposure to carbon tetrachloride vapor.

Figure S-33. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from carbon tetrachloride solution; after exposure to dichloromethane vapor.

Figure S-34. CD and UV-Vis spectra of **PMtODO** in chloroform ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

Figure S-35. CD and UV-Vis spectra of **PMtODO** in THF ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

Figure S-36. CD and UV-Vis spectra of **PMtODO** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

Figure S-37. CD and UV-Vis spectra of **PMtODO** in carbon tetrachloride ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

Figure S-38. CD and UV-Vis spectra of **PMtODO** in diethyl ether ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

Figure S-39. CD and UV-Vis spectra of **PMtODO** membrane prepared from (a) chloroform solution; after exposure to (b) toluene vapor; after exposure to (c) chloroform vapor.

Figure S-40. X-ray diffraction pattern of **PMtODO** membrane prepared from carbon

tetrachloride solution.

Figure S-41. X-ray diffraction pattern of **PMtODo** membrane prepared from carbon tetrachloride solution; after exposure to dichloromethane vapor.

Figure S-42. Plots of quantity (Q 2-BuOH) of permeated (R)-(+)-(●)- and (S)-(-)-(○)-2BuOH v.s. permeation time through ***m*-PMtH** membrane prepared from chloroform solution.

Figure S-43. Plots of quantity (Q 2-BuOH) of permeated (R)-(+)-(●)- and (S)-(-)-(○)-2BuOH v.s. permeation time through ***p*-PMtH** membrane prepared from chloroform solution.

Table S-1. Polycondensation results of **PMtMt**.

Table S-2. Polycondensation results of **PMtODo**.

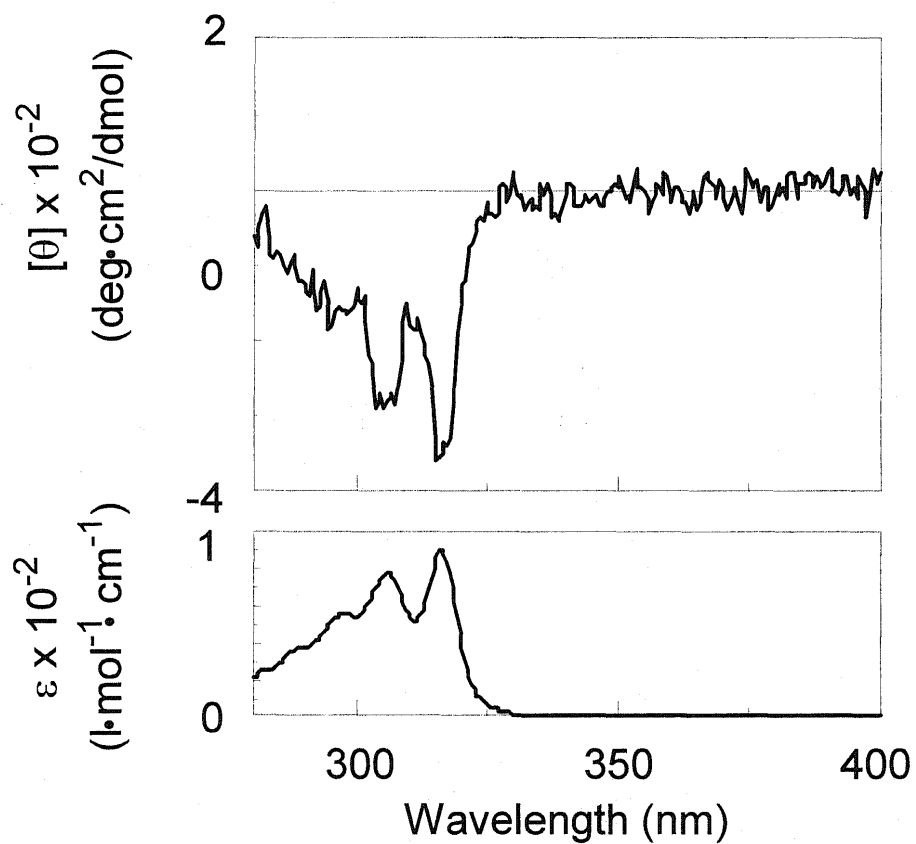
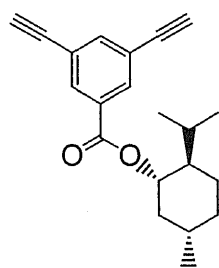


Figure S-1. CD and UV-vis spectra of (+)-menthyl-3,5-diethynylbenzoate in toluene ($c = 2.0 \times 10^{-2}$ M) at 20°C.

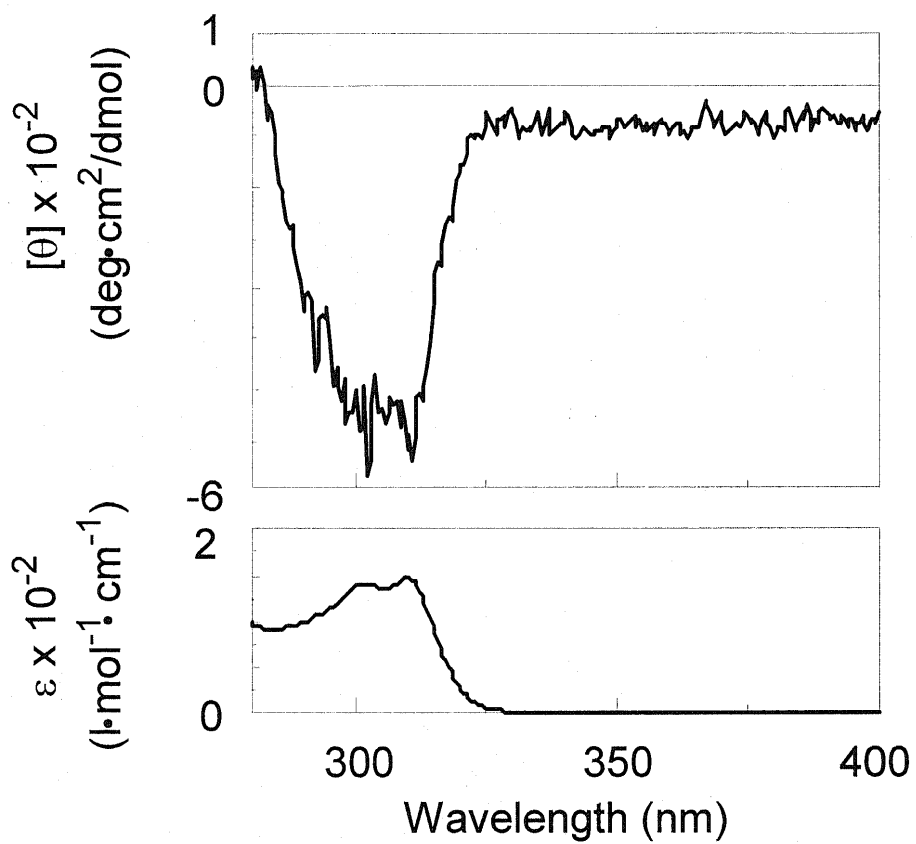
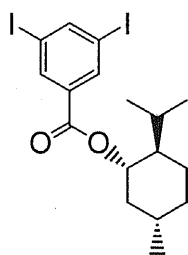
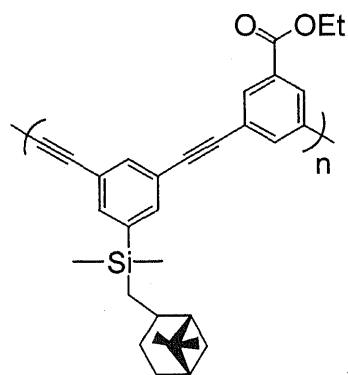


Figure S-2. CD and UV-vis spectra of (+)-menthyl-3,5-diiodobenzoate in toluene ($c = 2.0 \times 10^{-2}$ M) at 20°C.



PPIOEt

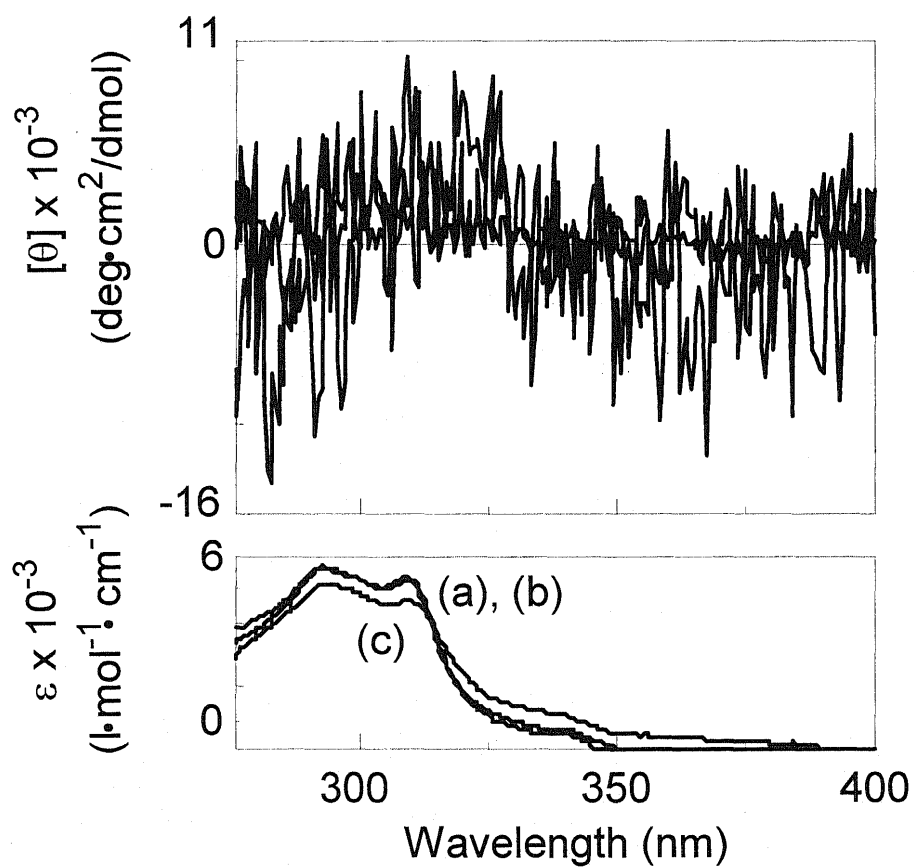
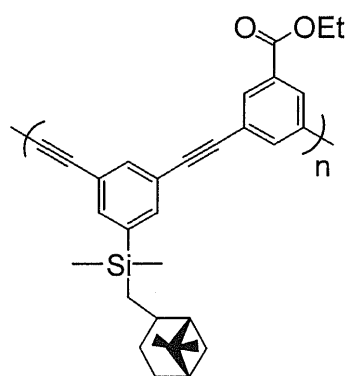


Figure S-3. CD and UV-vis spectra of **PPIOEt** in (a)chloroform, chloroform:benzene = (b)5:5, (c)8:2 ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at -10°C .



PPIOEt

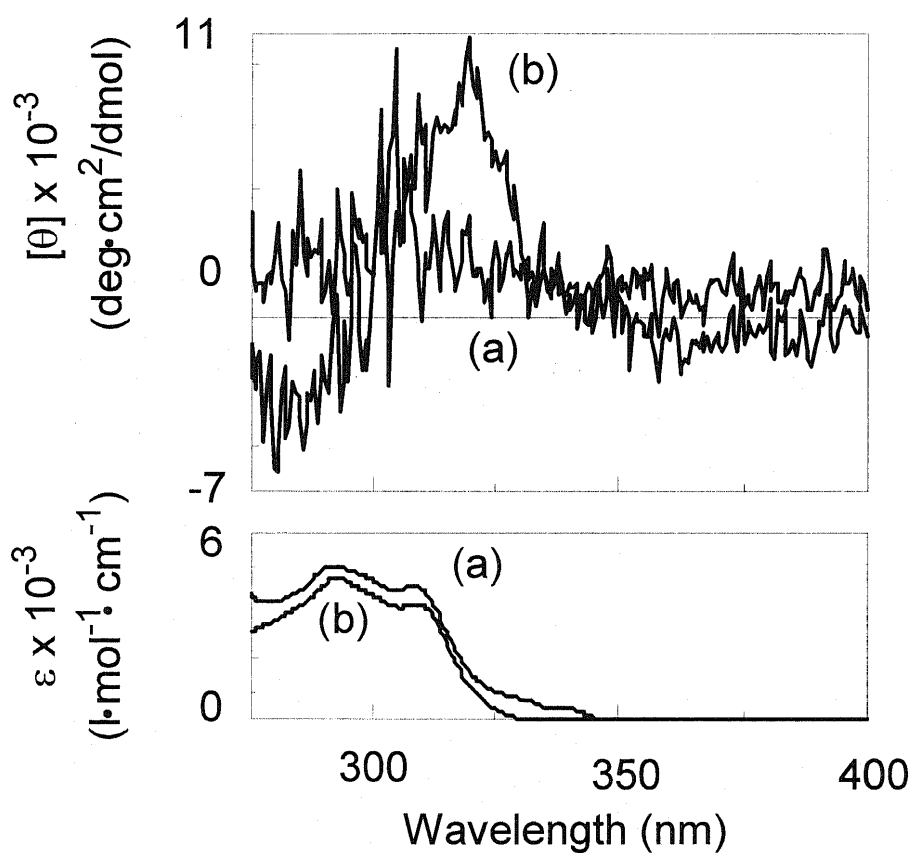
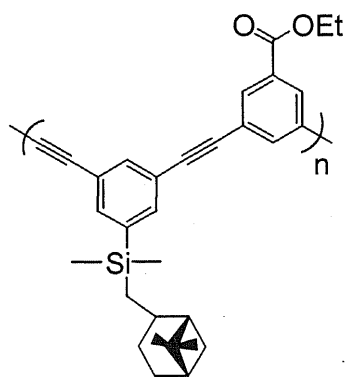


Figure S-4. CD and UV-vis spectra of **PPIOEt** in chloroform:benzene = 2:8 ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.



PPIOEt

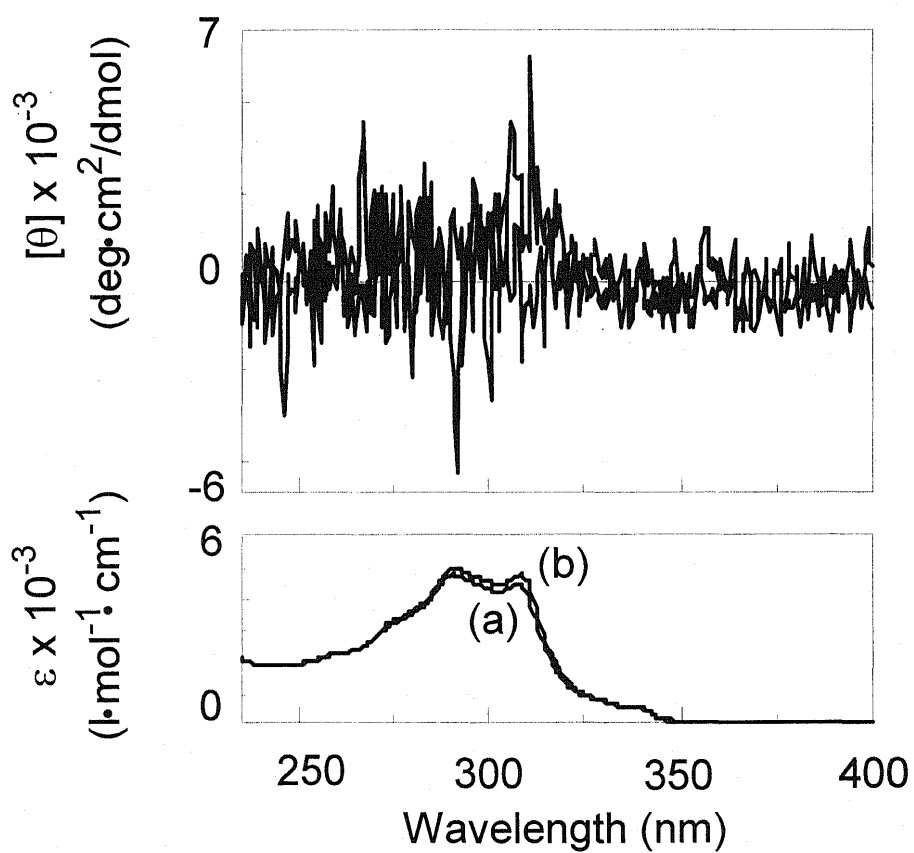
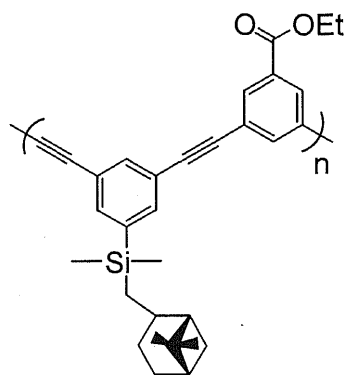


Figure S-5. CD and UV-vis spectra of **PPIOEt** in THF ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.



PPIOEt

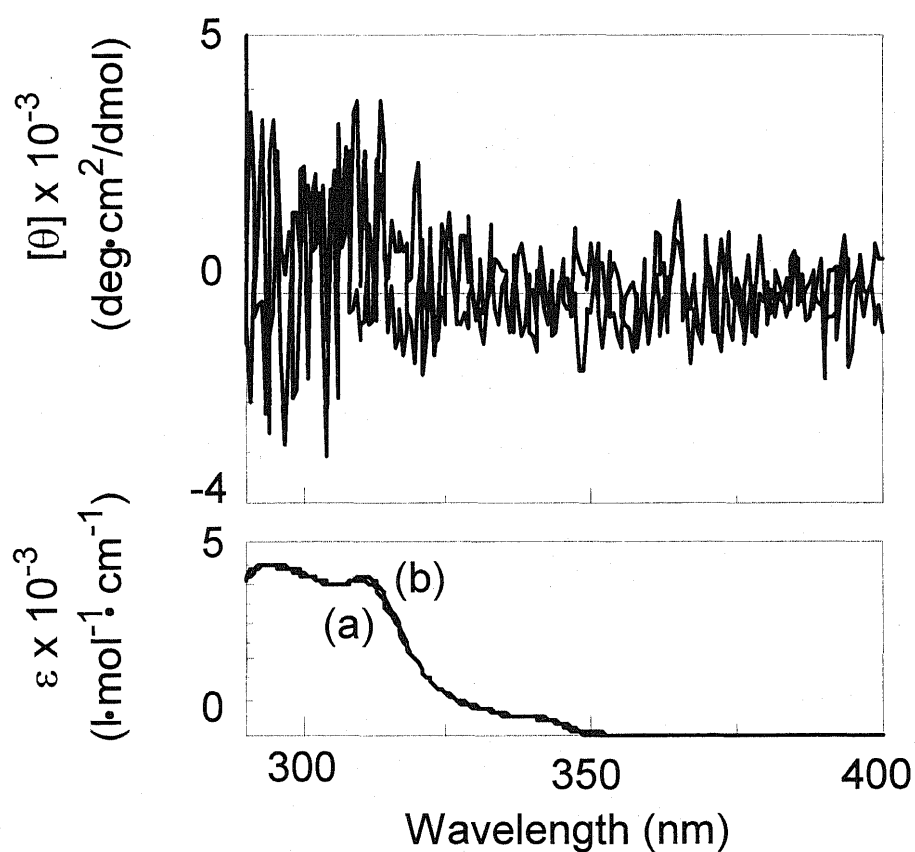
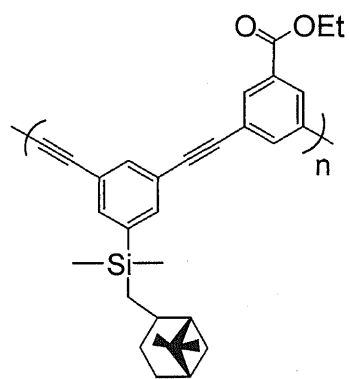


Figure S-6. CD and UV-vis spectra of **PPIOEt** in *o*-dichlorobenzene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.



PPIOEt

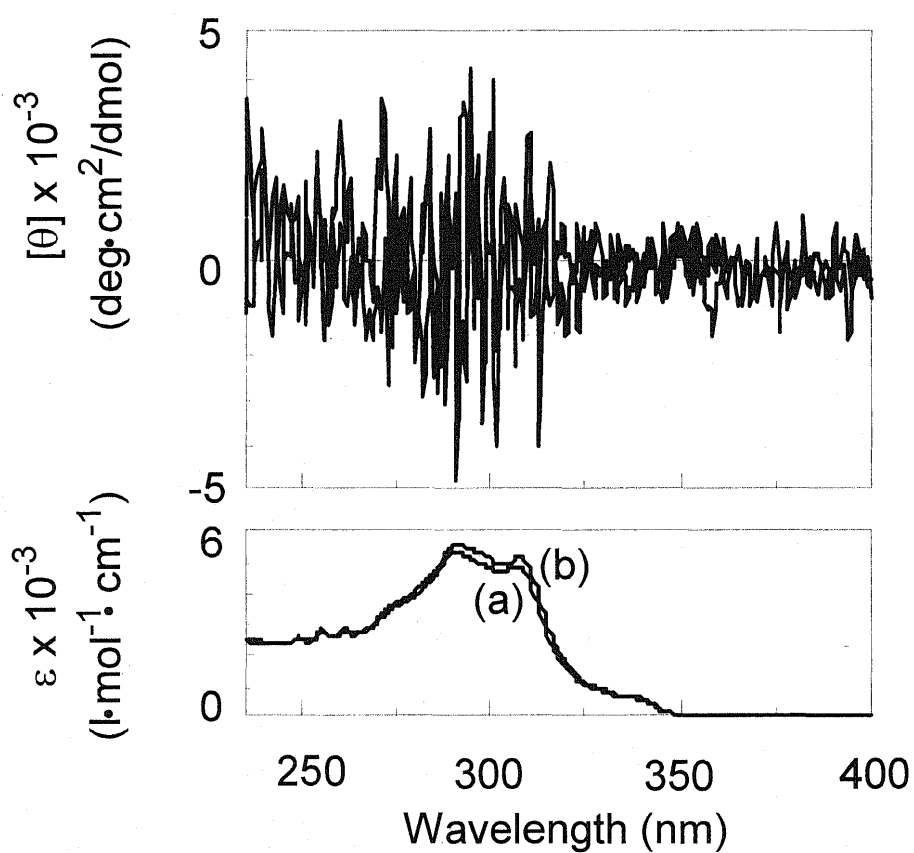
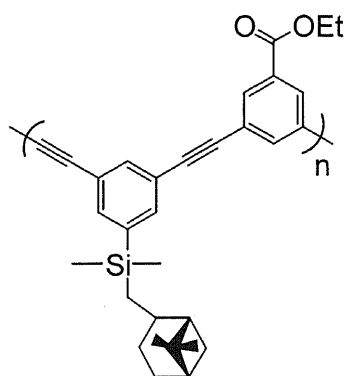


Figure S-7. CD and UV-vis spectra of **PPIOEt** in dichlorometane ($c = 3.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.



PPIOEt

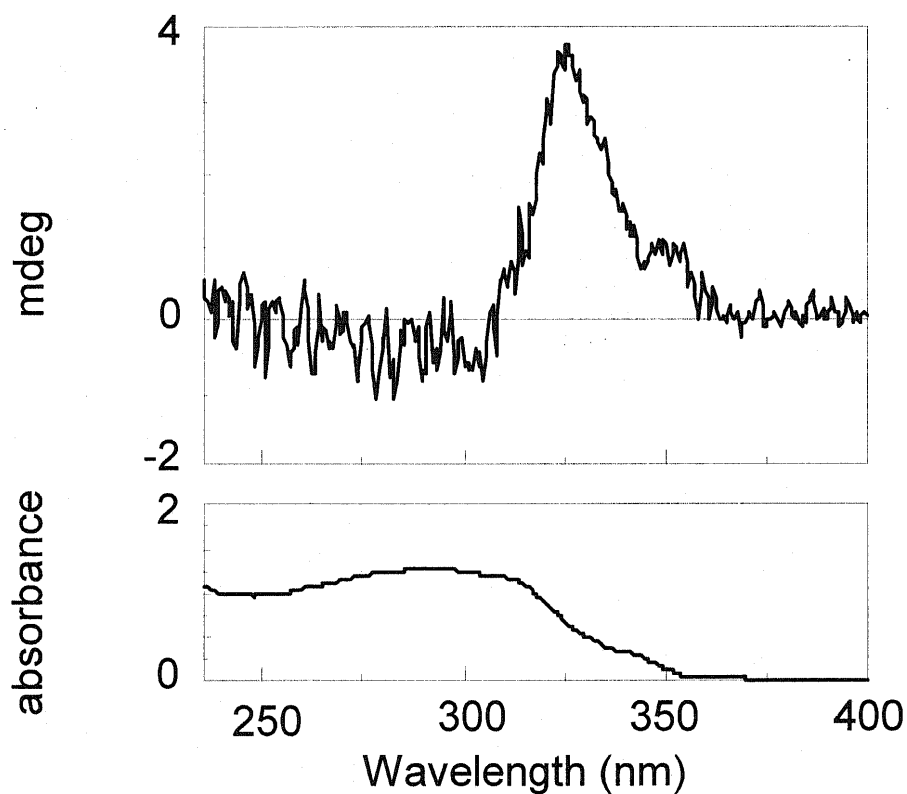


Figure S-8. CD and UV-vis spectra of **PPIOEt** membrane prepared from chloroform:benzene = 2:8 solution.

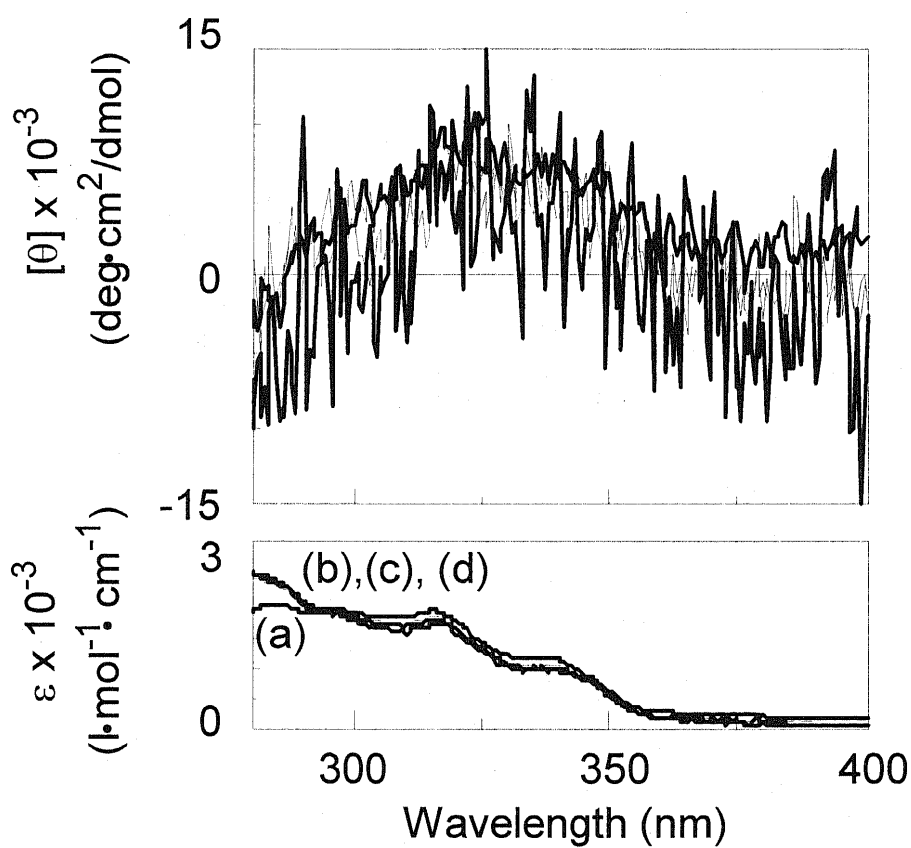
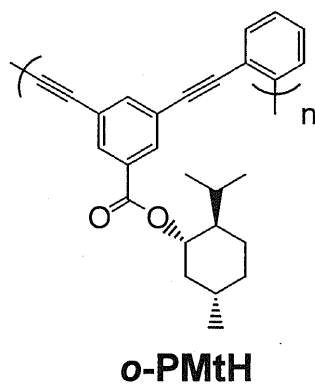
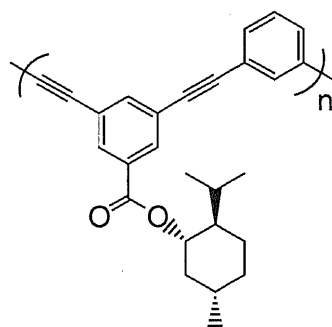


Figure S-9. CD and UV-vis spectra of **o-PMtH** in (a)chloroform, chloroform:benzene = (b)2:8, (c)5:5, (d)8:2 ($c = 2.0 \times 10^{-4}$ M) at -10°C .



***m*-PMtH**

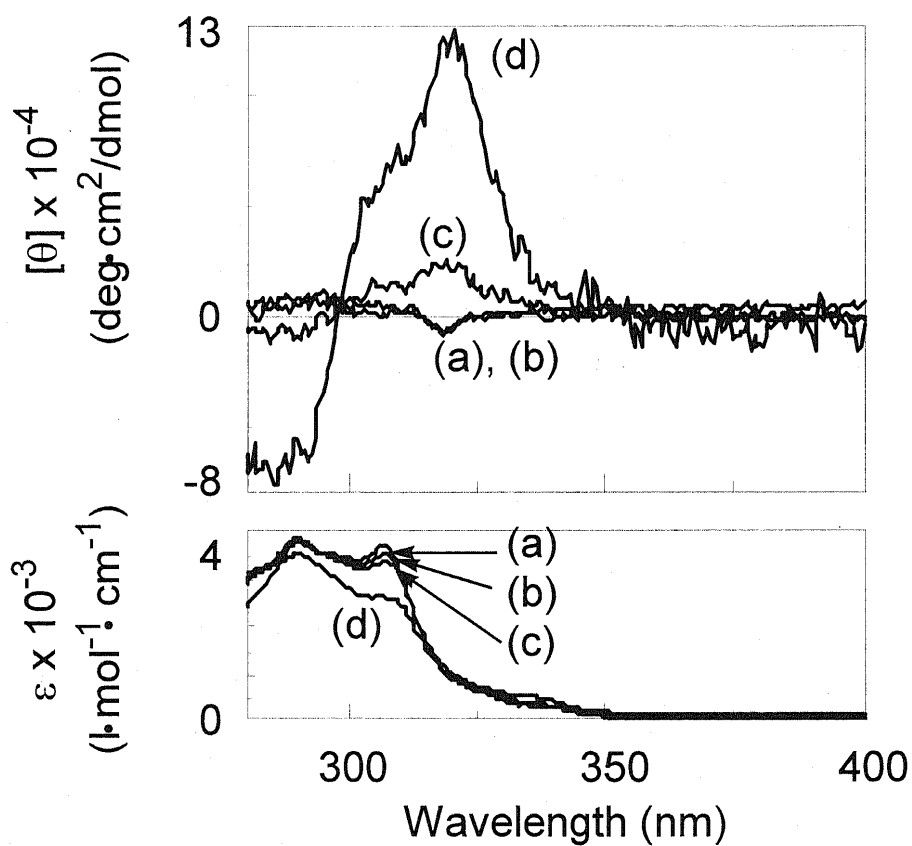
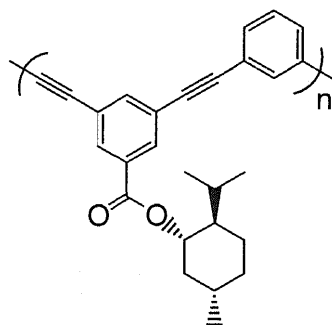


Figure S-10. CD and UV-vis spectra of *m*-PMtH in (a)chloroform, chloroform:benzene = (b)2:8, (c)5:5, (d)8:2 ($c = 2.0 \times 10^{-4}$ M) at -10°C .



***m*-PMtH**

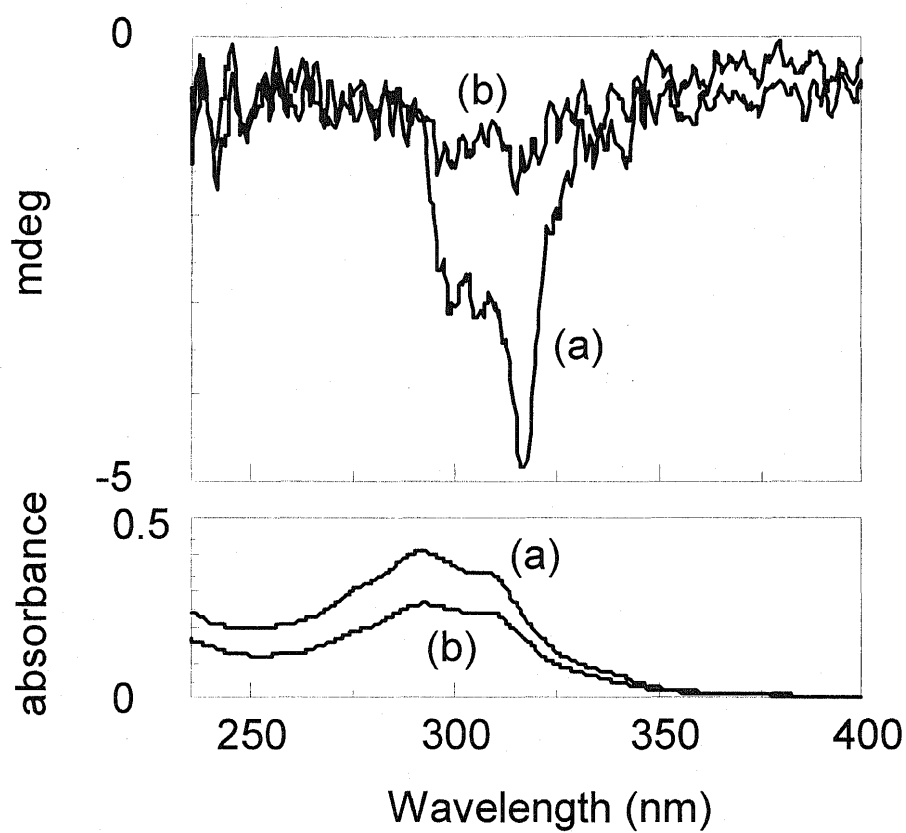


Figure S-11. CD and UV-vis spectra of ***m*-PMtH** membrane prepared from (a) chloroform, (b) toluene solution.

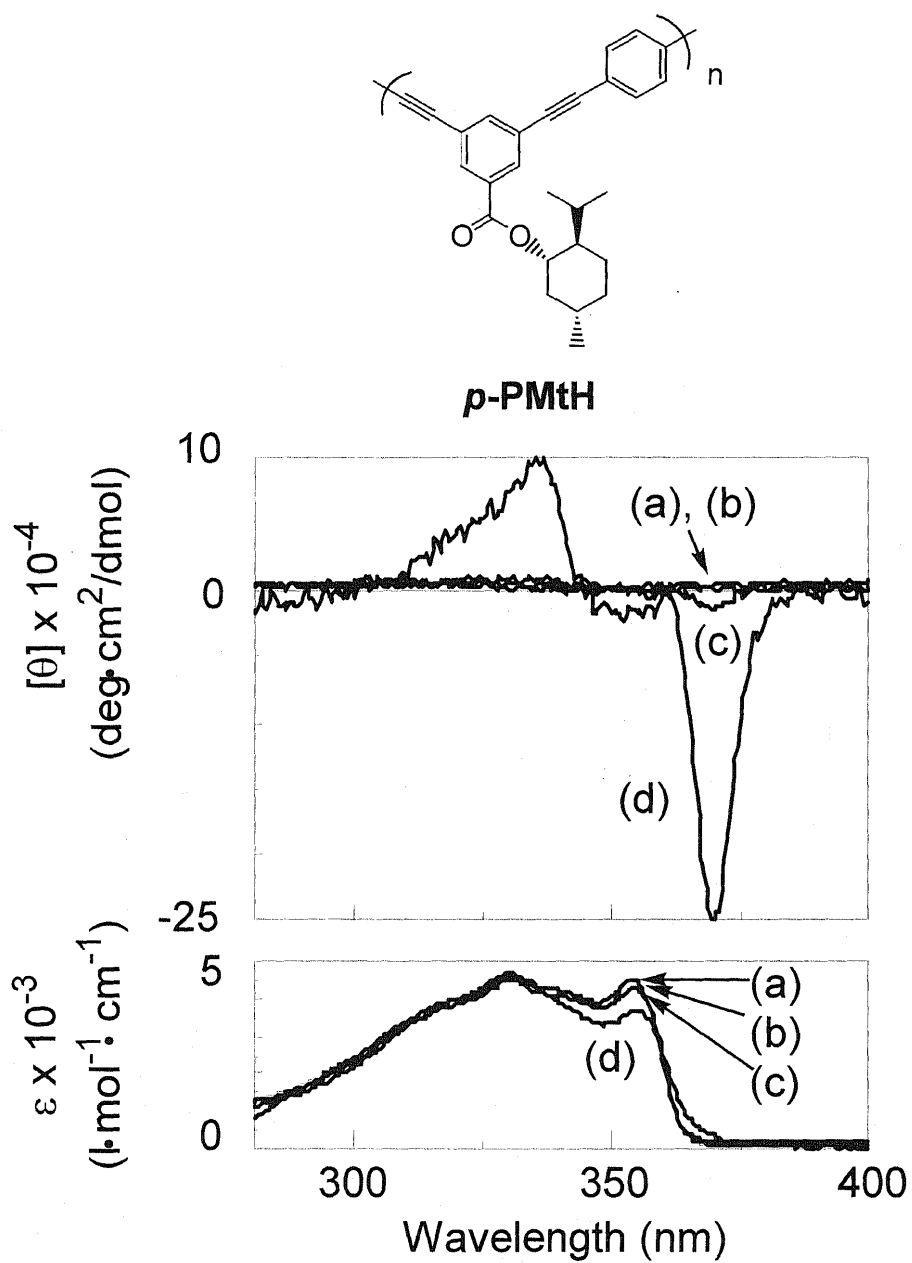
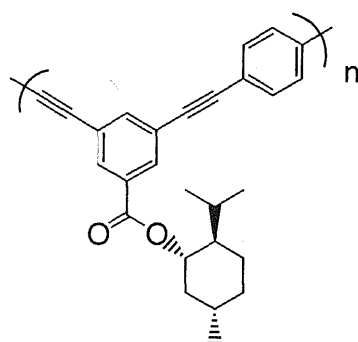


Figure S-12. CD and UV-vis spectra of *p*-PMtH in (a)chloroform, chloroform:benzene = (b)2:8, (c)5:5, (d)8:2 ($c = 2.0 \times 10^{-4}$ M) at -10°C .



***p*-PMtH**

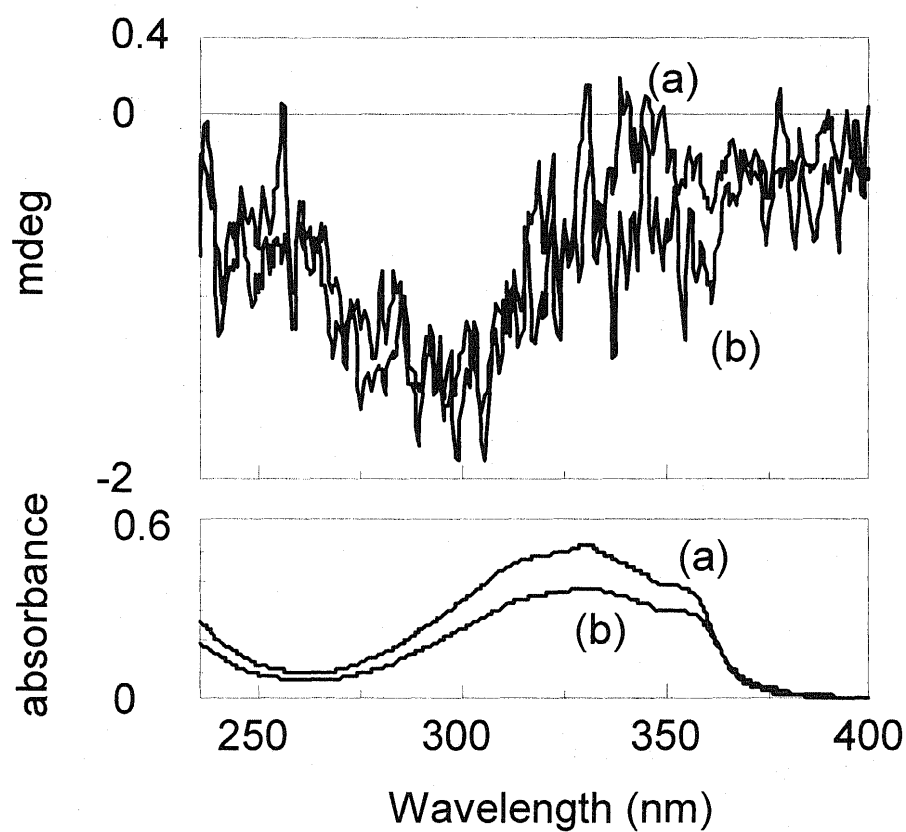
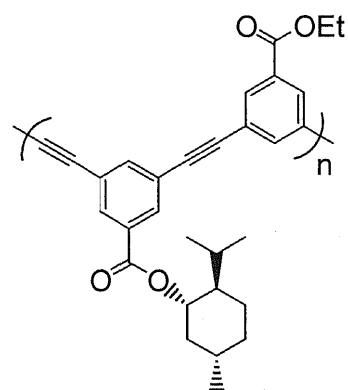


Figure S-13. CD and UV-vis spectra of ***p*-PMtH** membrane prepared from (a) chloroform, (b) toluene solution.



PMtOEt

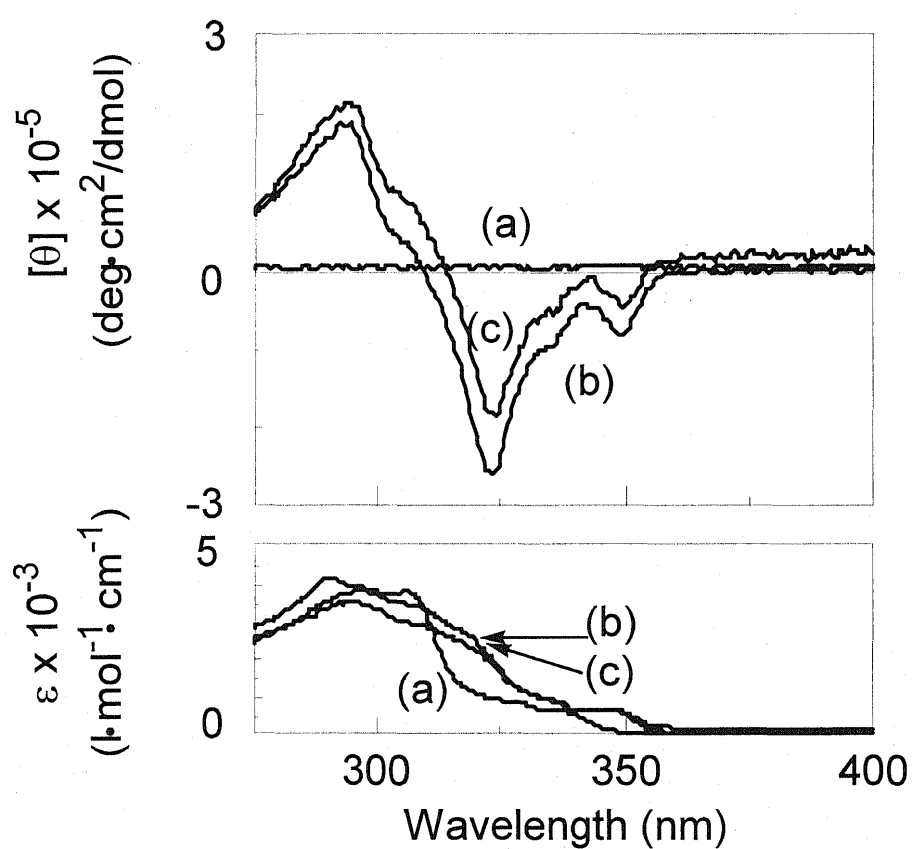
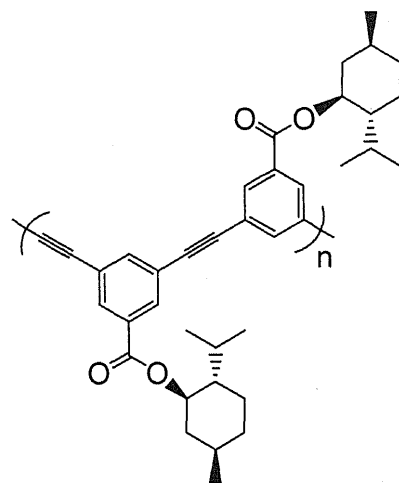


Figure S-14. CD and UV-vis spectra of **PMtOEt** in (a)chloroform, chloroform:benzene = (b)5:5, (c)8:2 ($c = 2.6 \times 10^{-4}$ M) at -10°C .



(-)(-)PMtMt****

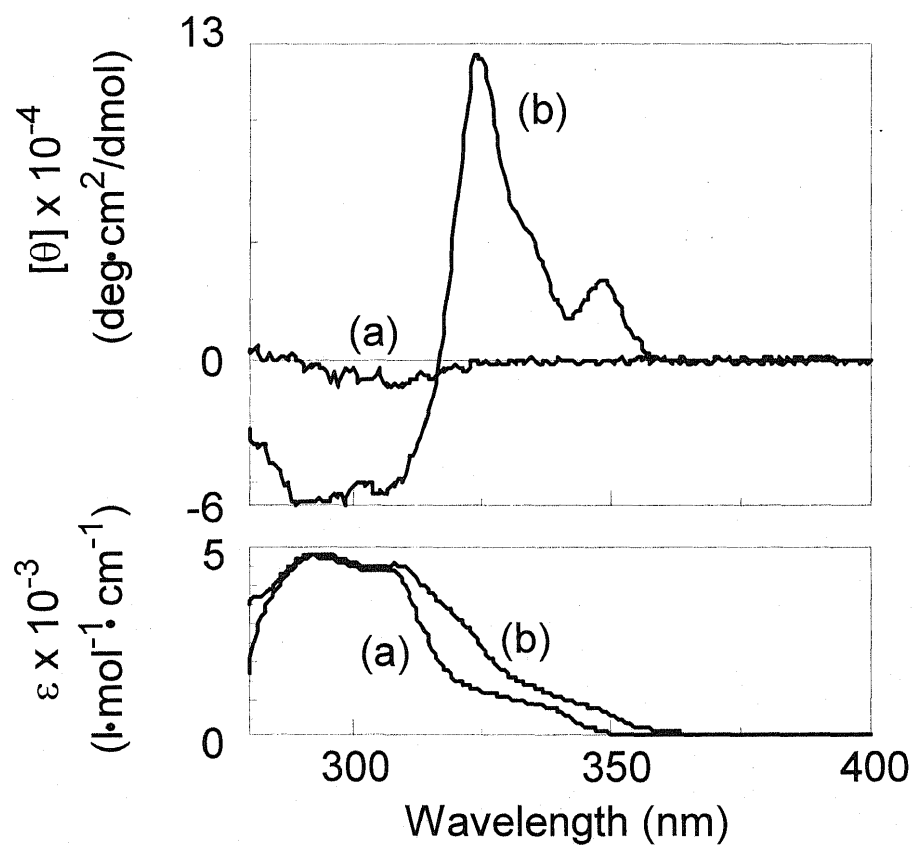
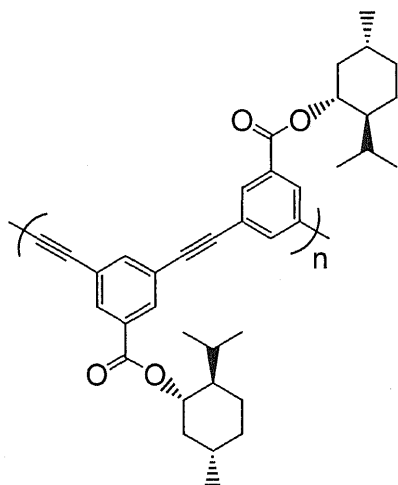


Figure S-15. CD and UV-vis spectra of **(-)(-)**PMtMt**** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20, (b) -10°C .



PMtMt

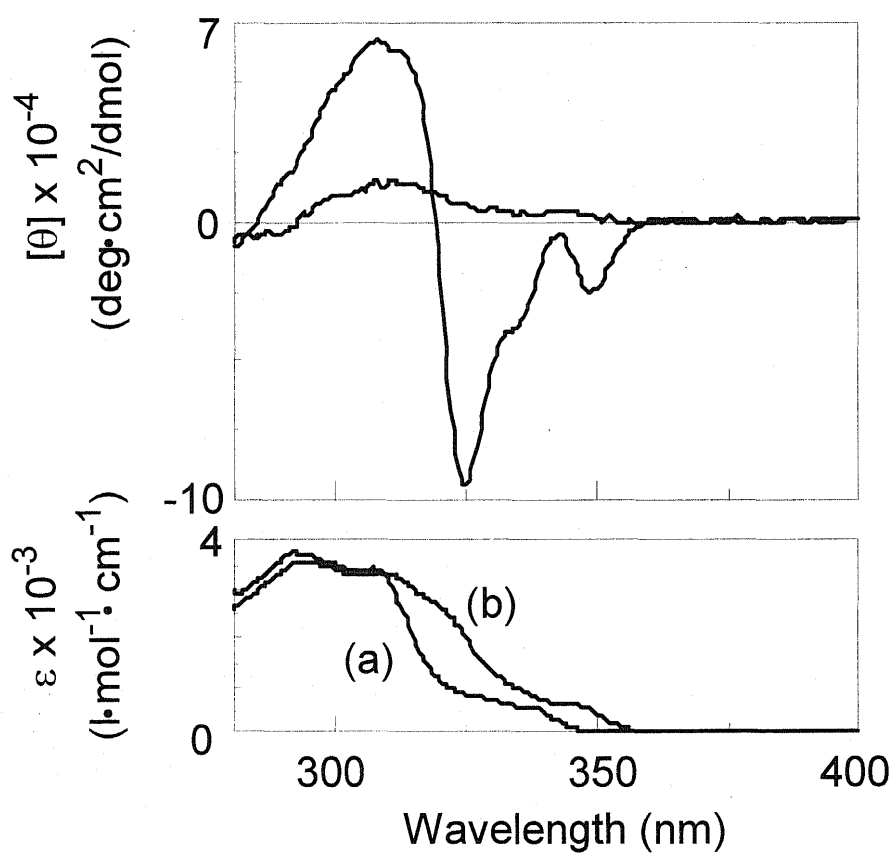
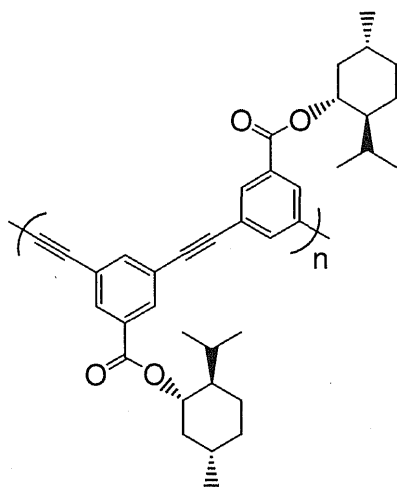


Figure S-16. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.



PMtMt

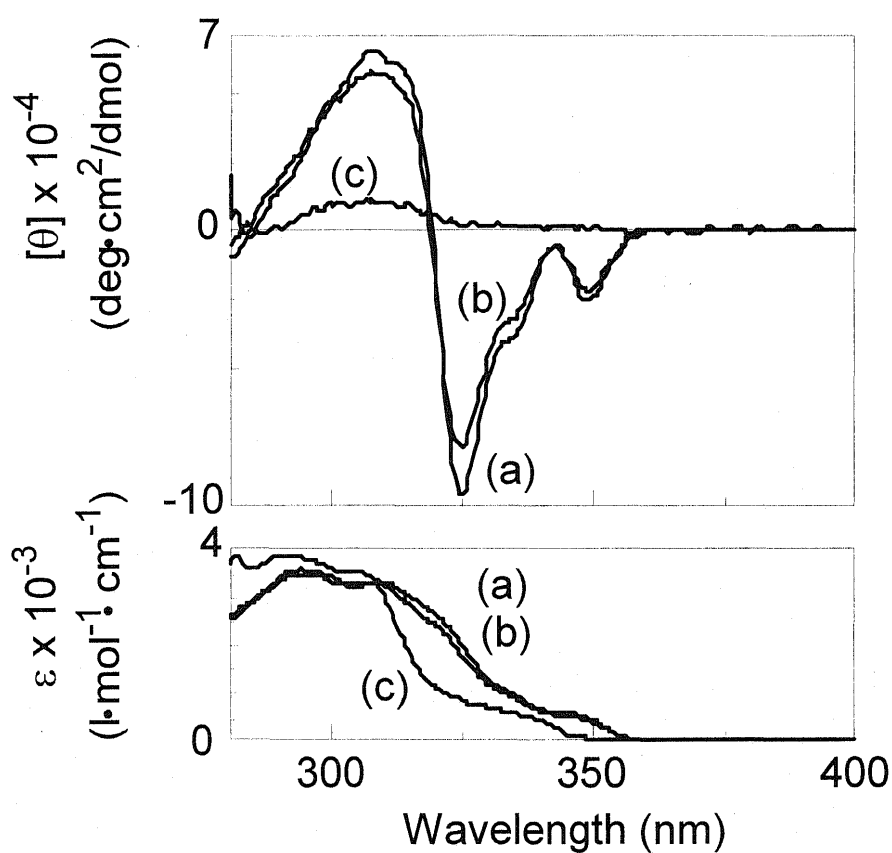


Figure S-17. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) -10°C , (b) 20°C , (c) 85°C .

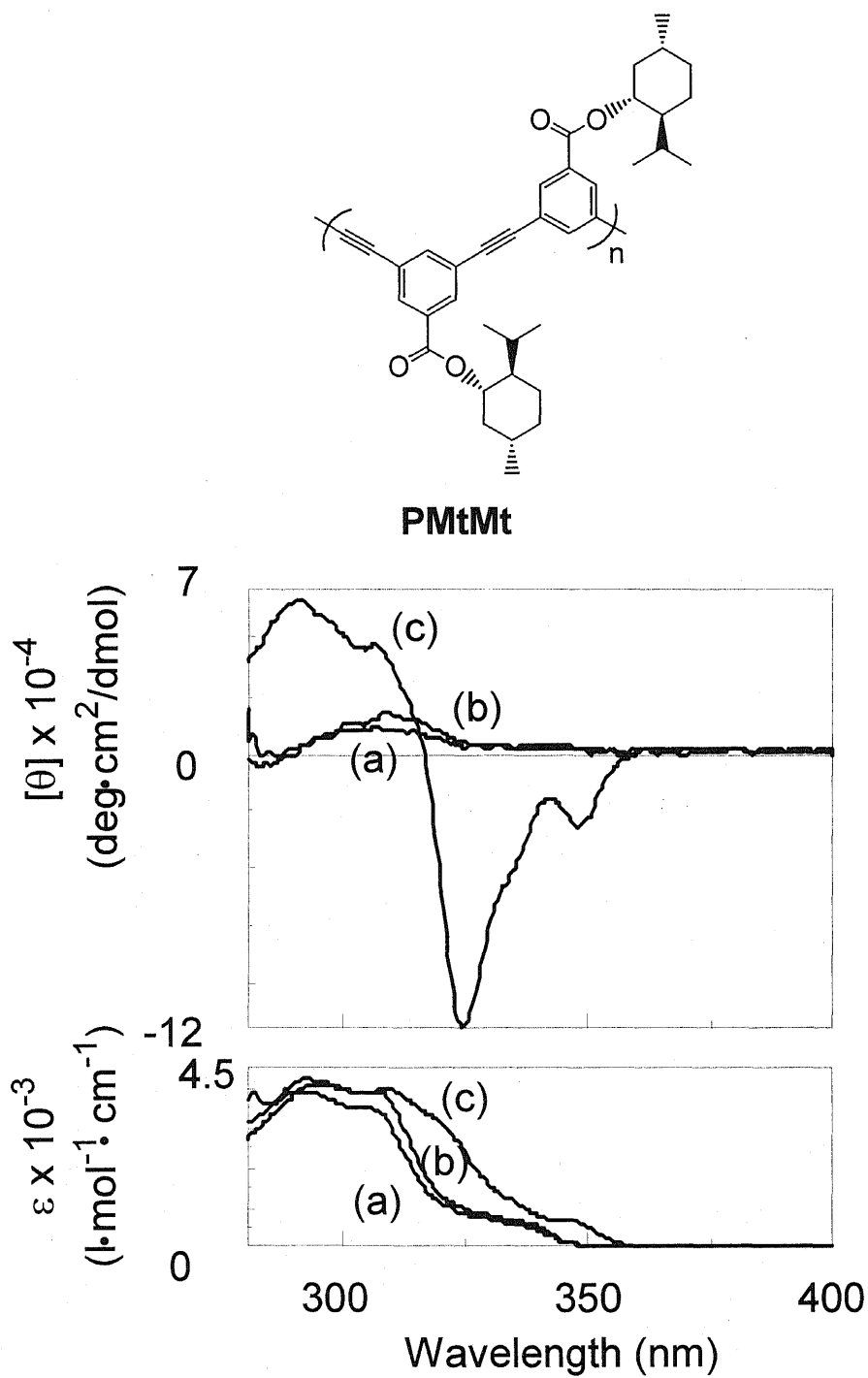
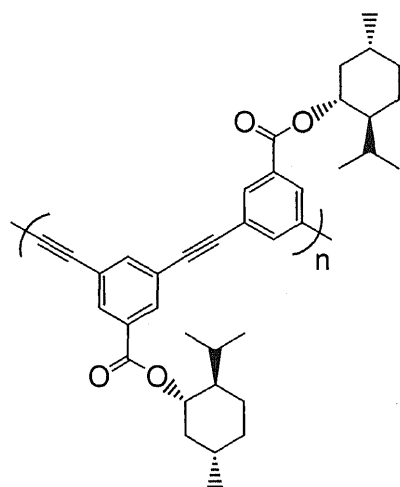


Figure S-18. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 85°C, (b) 20°C, (c) -10°C.



PMtMt

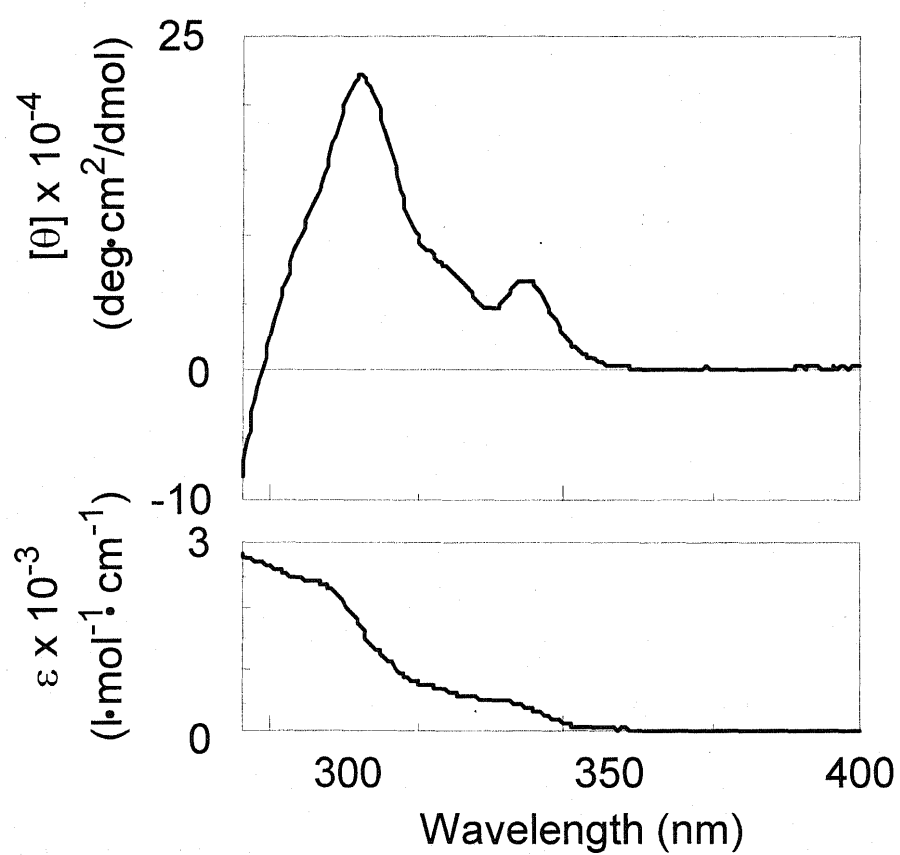
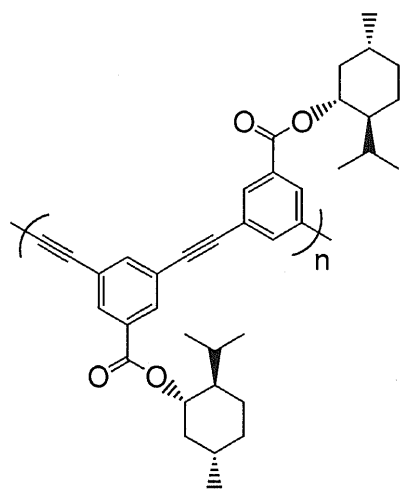


Figure S-19. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** in anisole ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at 20°C.



PMtMt

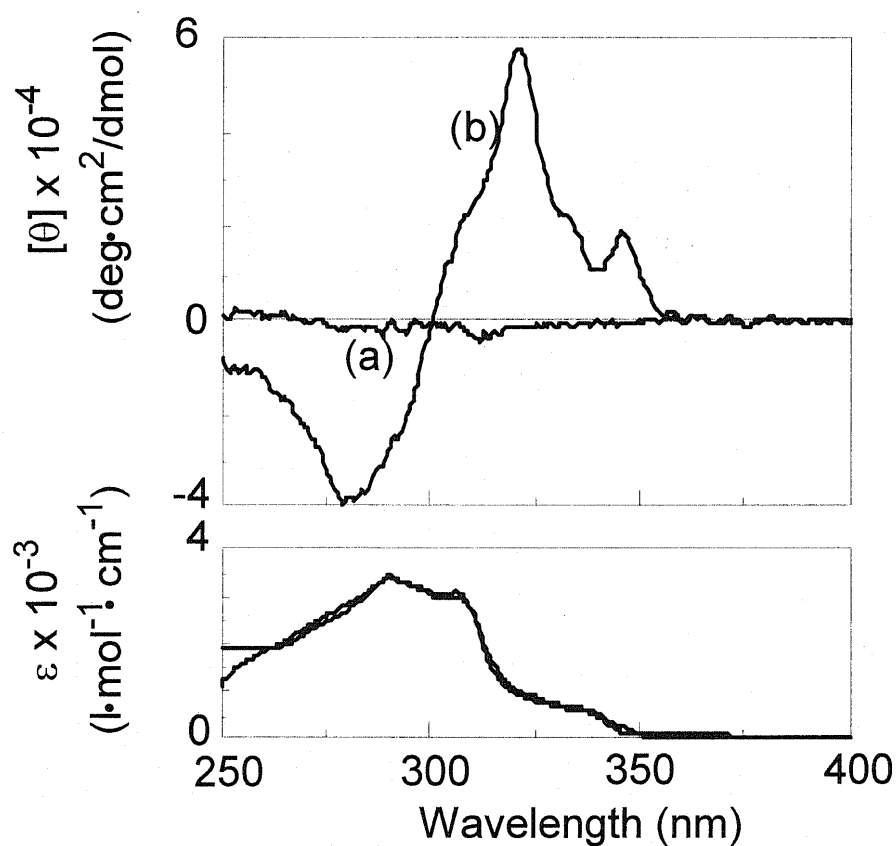
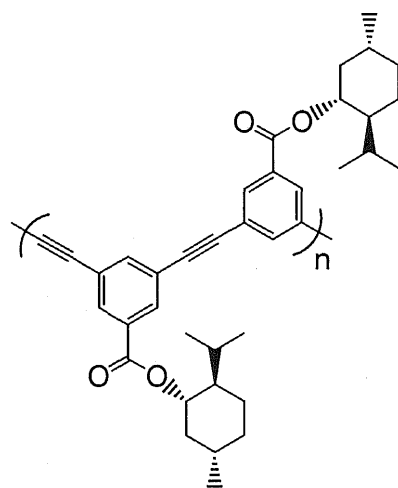


Figure S-20. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** in carbon tetrachloride ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.



PMtMt

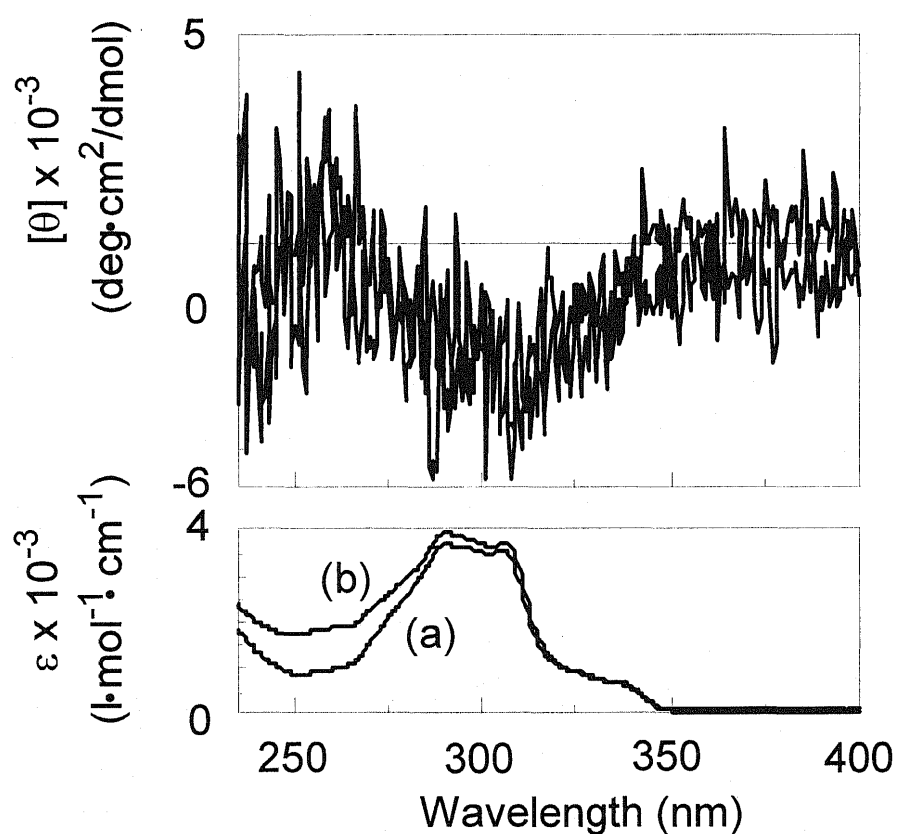
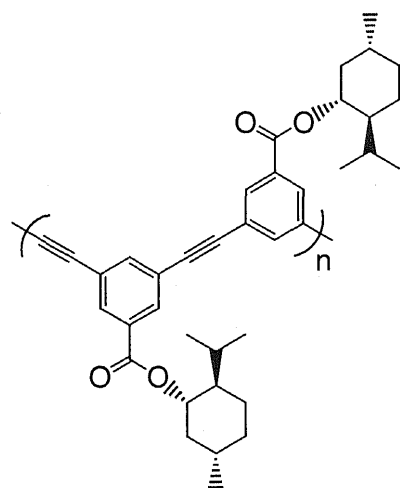


Figure S-21. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** in chloroform ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.



PMtMt

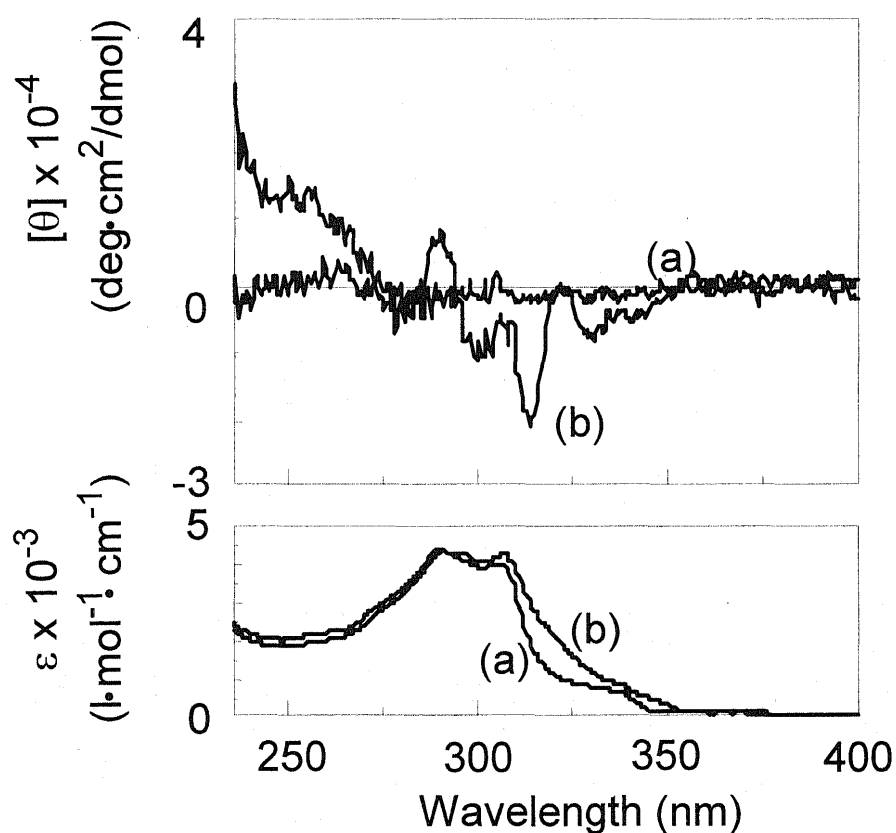


Figure S-22. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** in THF ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

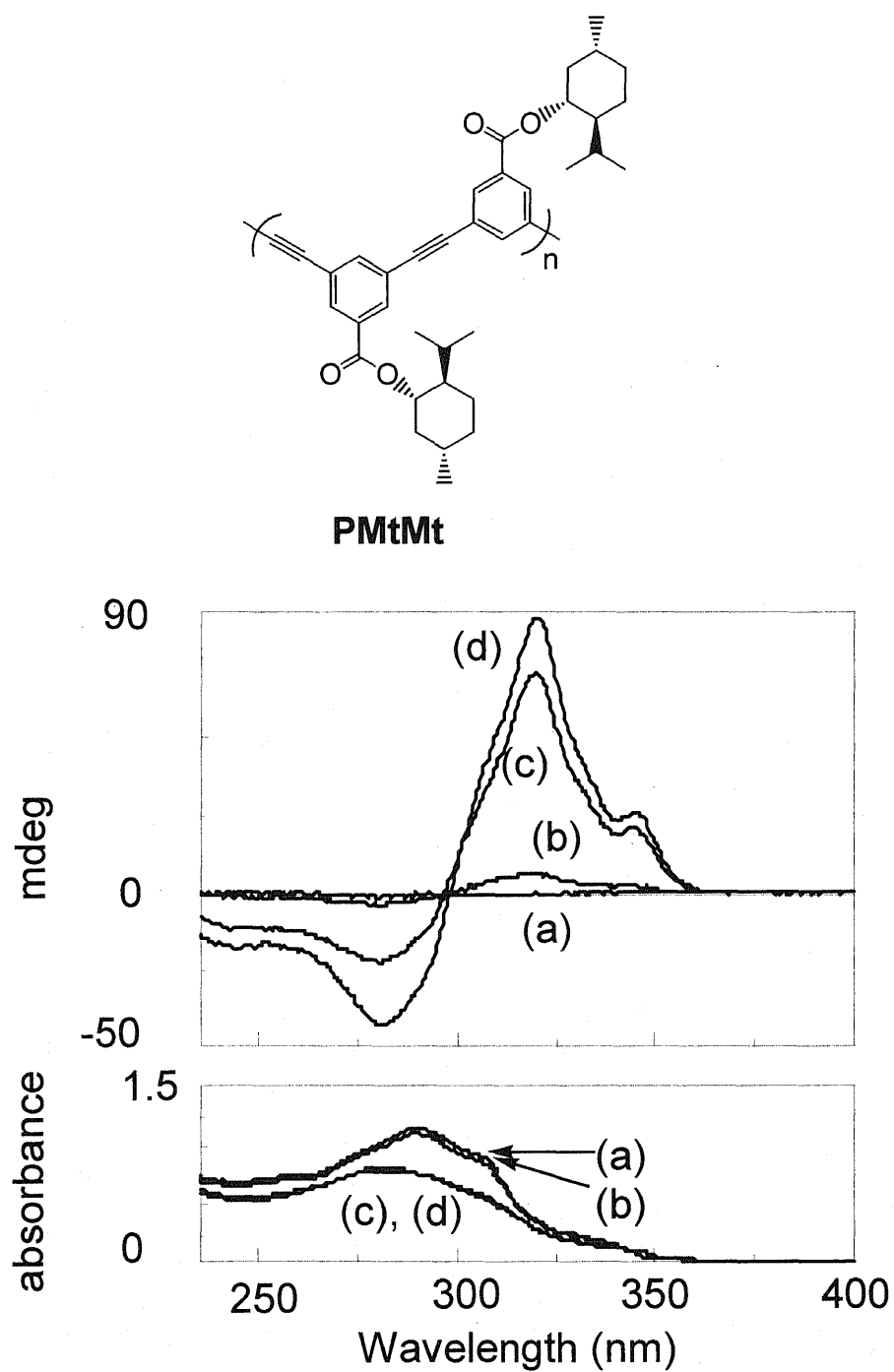
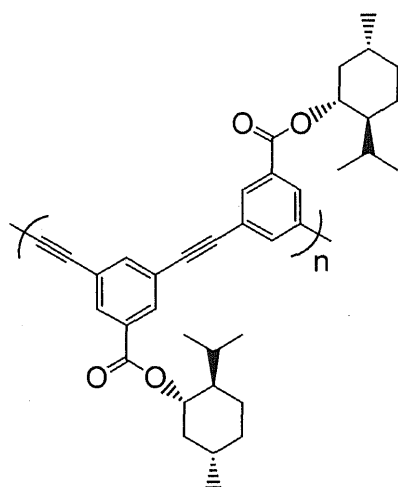


Figure S-23. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** membrane prepared from chloroform solution; after immersed in (a) methanol, methanol:THF = (b) 6:4, (c) 5:5, (d) 4:6.



PMtMt

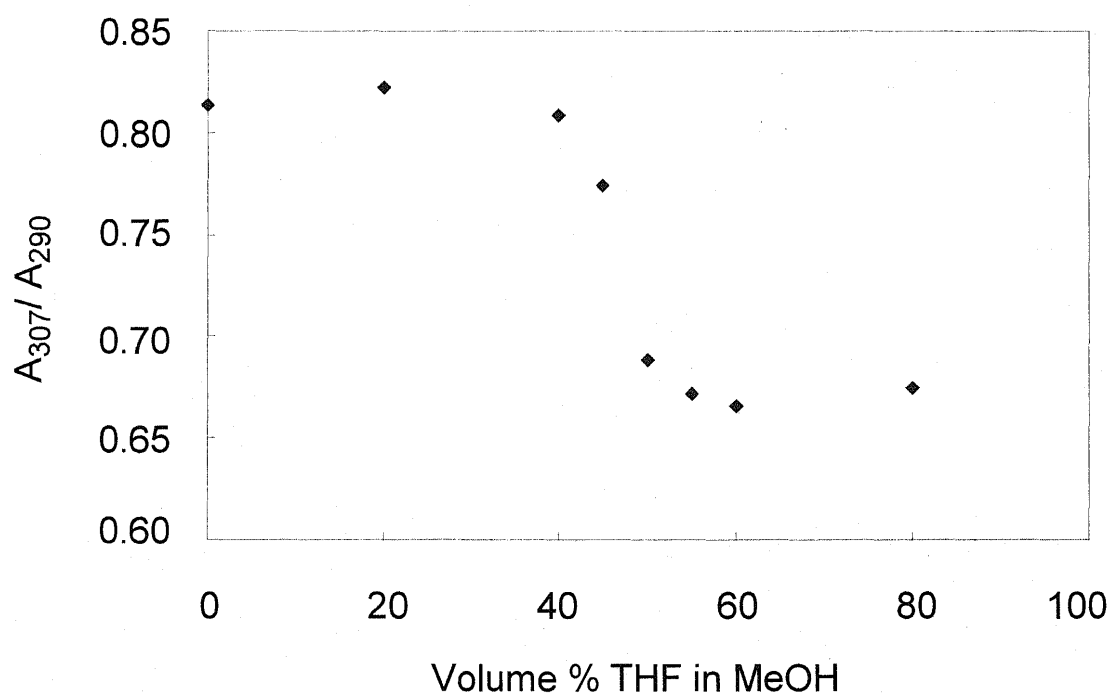


Figure S-24. The ratio of the intensities of the UV absorption maxima at 290 and 307 nm (A_{307} / A_{290}) versus percent of THF in MeOH for **PMtMt** membrane. **PMtMt** membrane prepared from chloroform solution.

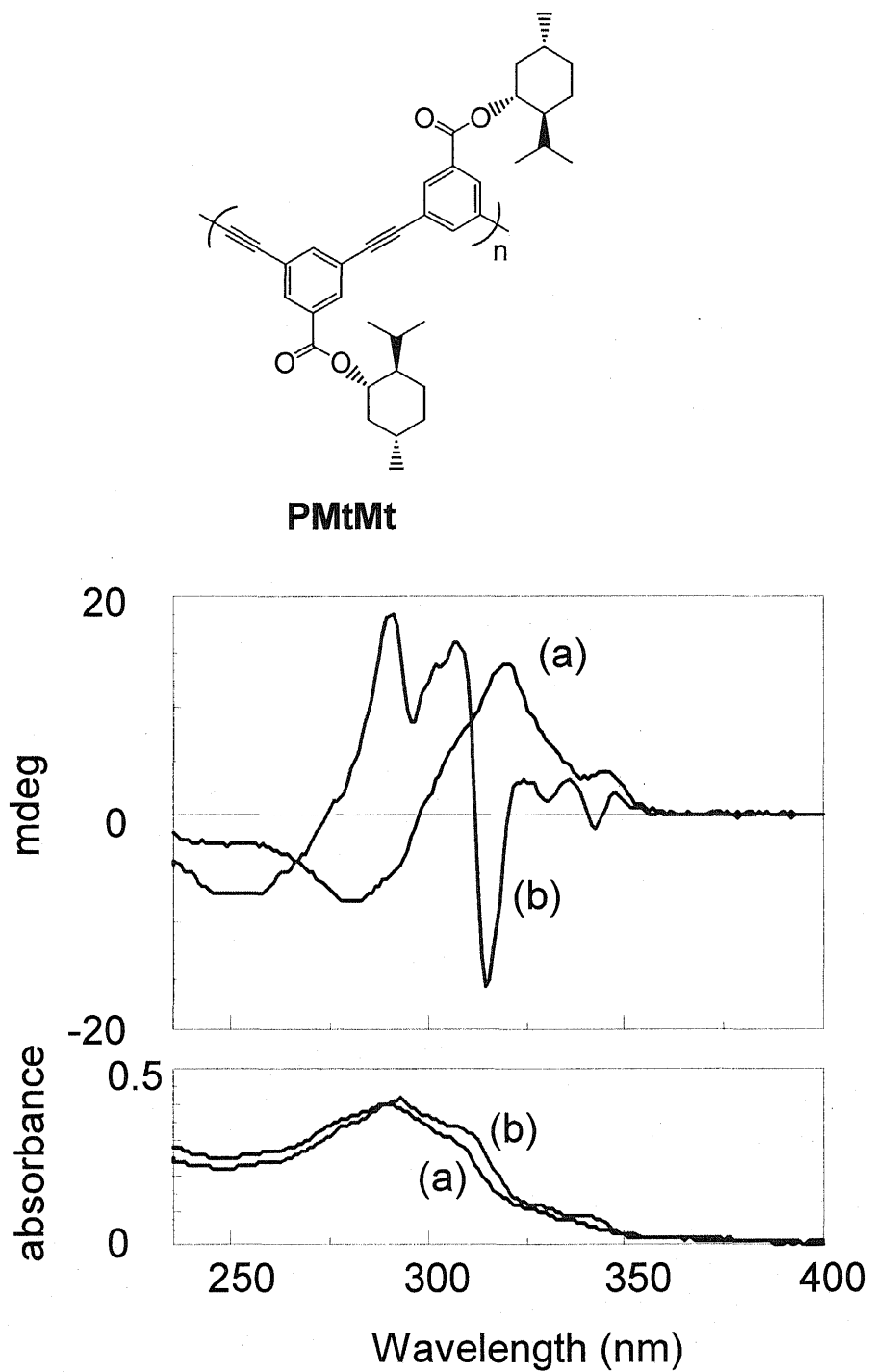
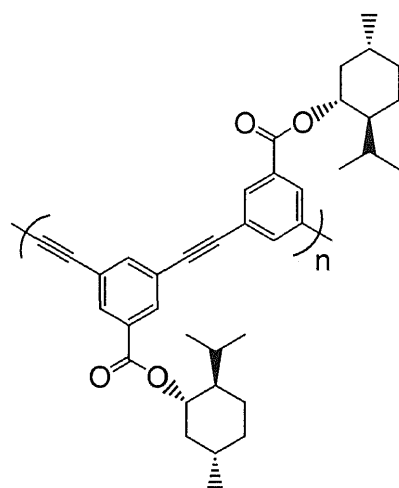


Figure S-25. CD and UV-vis spectra of **PMtMt** membrane prepared from (a) carbon tetrachloride solution; after exposure to (b) dichloromethane vapor.



PMtMt

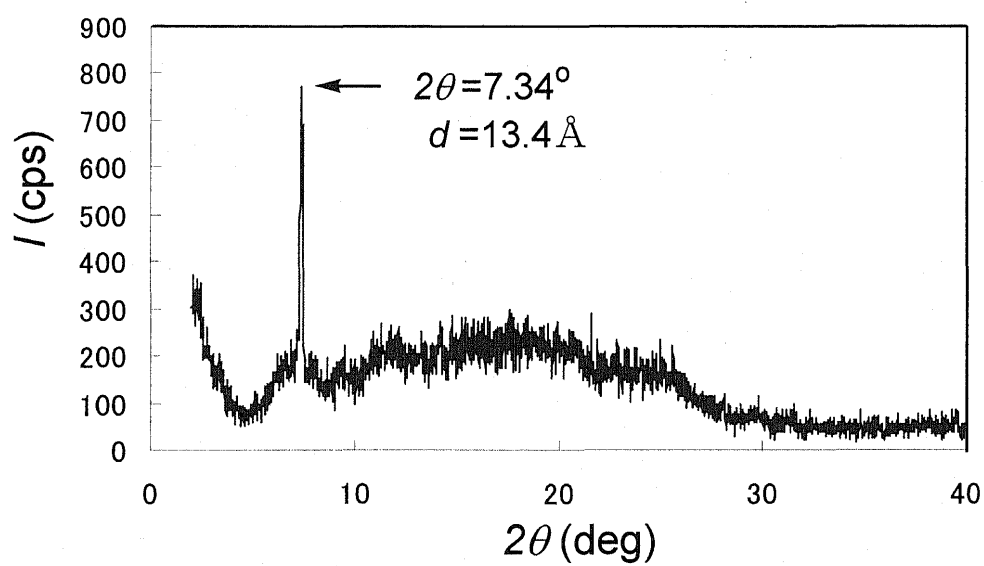
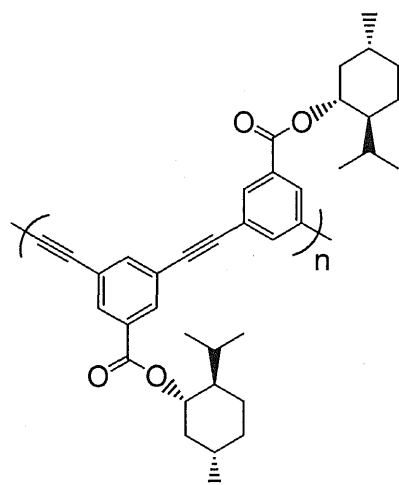


Figure S-26. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from toluene solution.



PMtMt

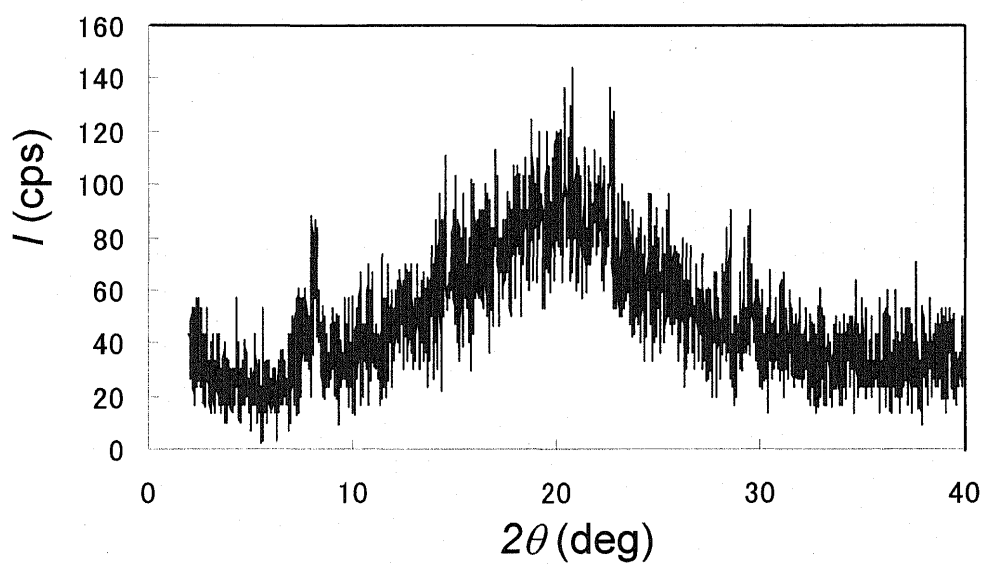
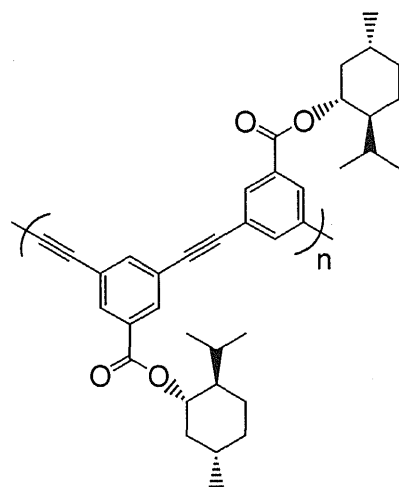


Figure S-27. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from chloroform solution.



PMtMt

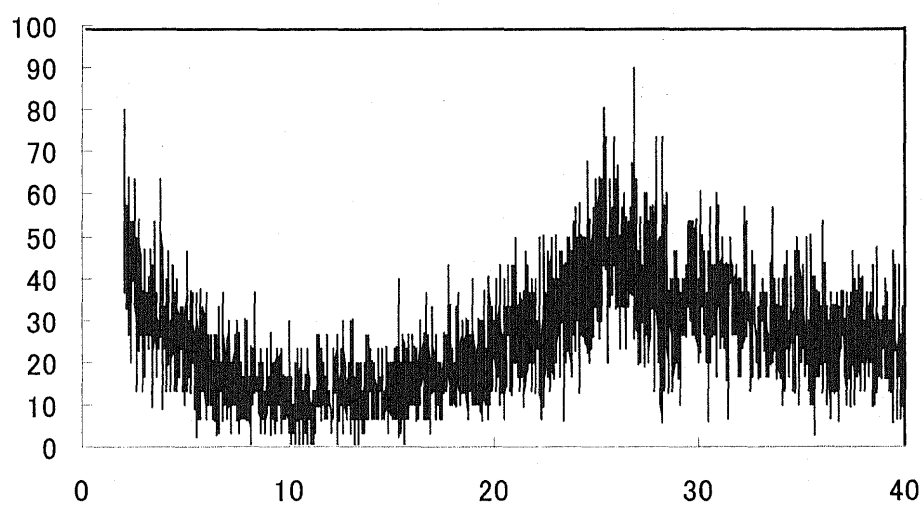


Figure S-28. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from toluene solution after KOH.

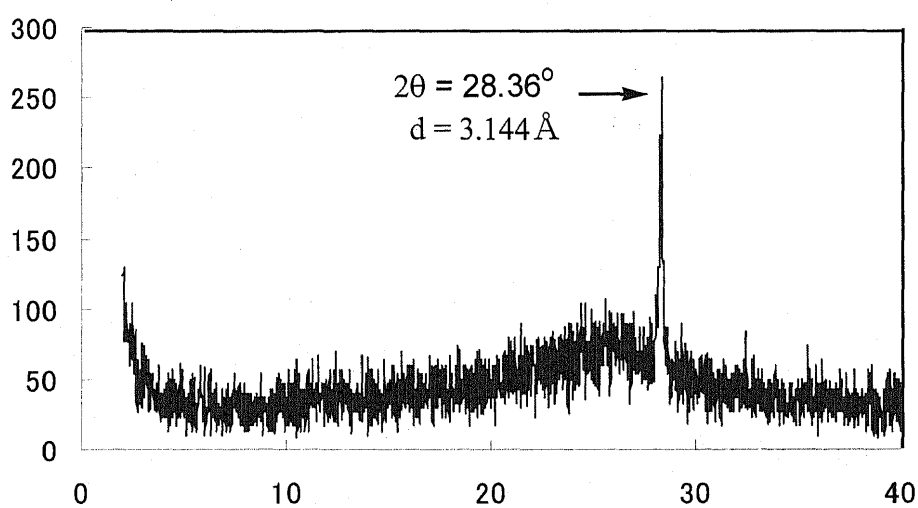
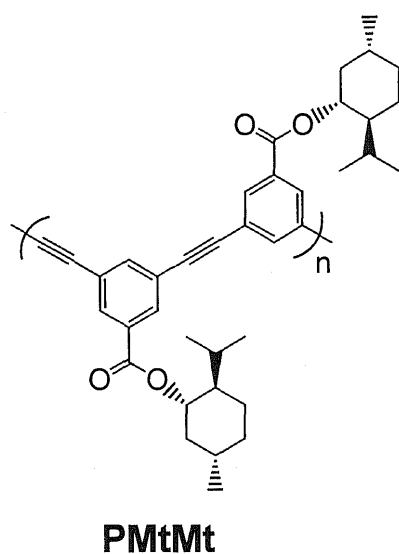
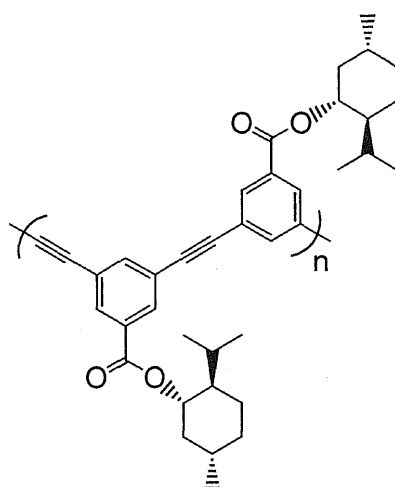


Figure S-29. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from chloroform solution after HCl.



PMtMt

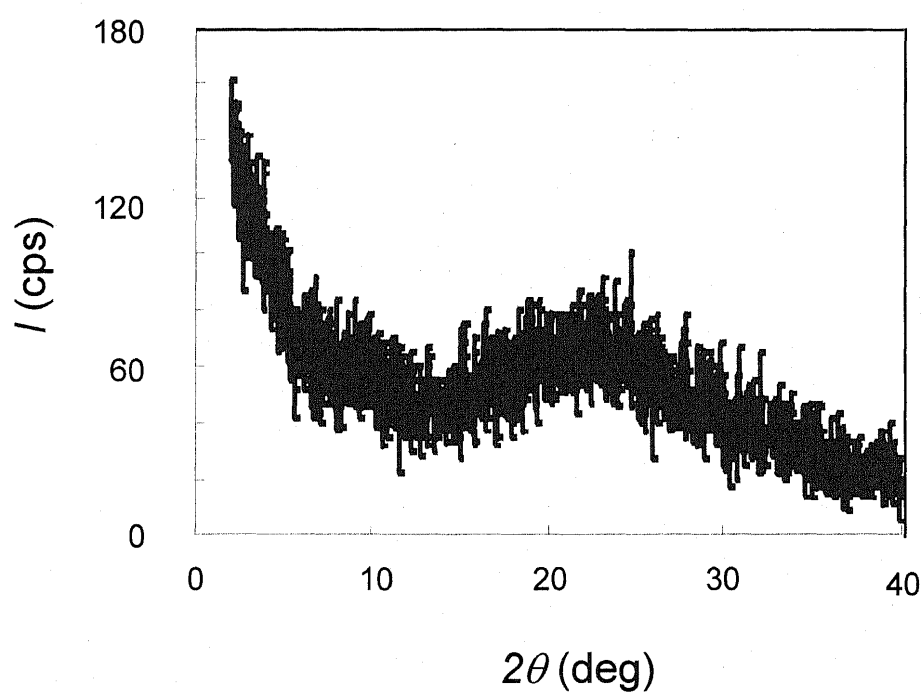
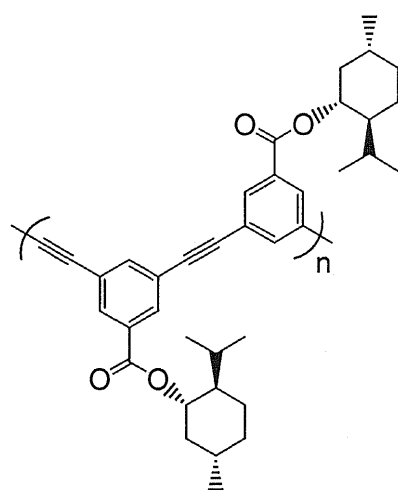


Figure S-30. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from dichloromethane solution.



PMtMt

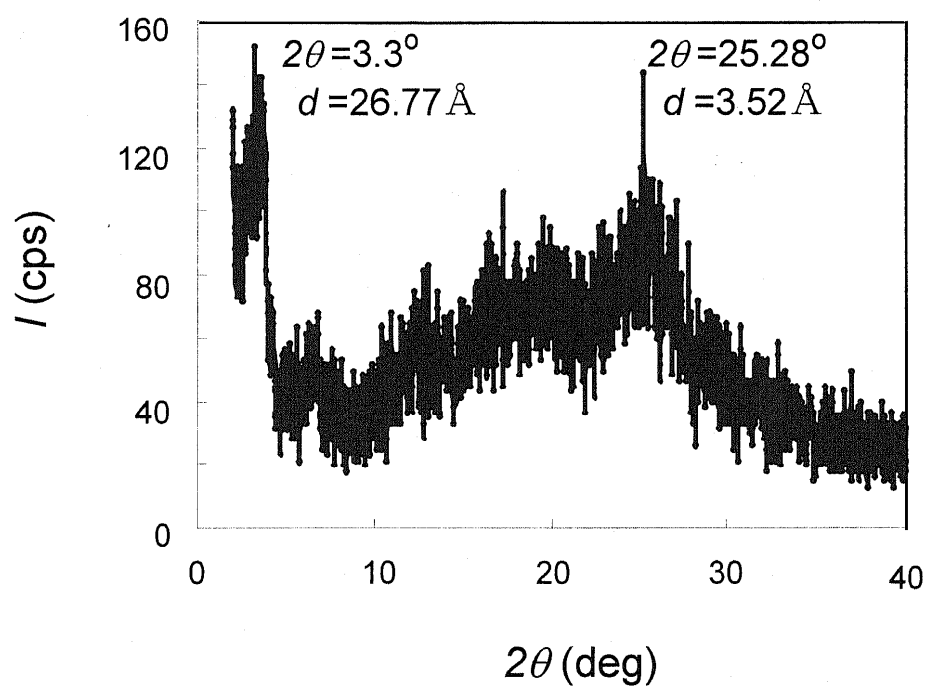
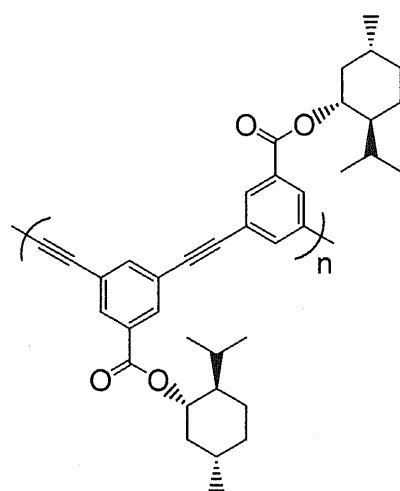


Figure S-31. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from carbon tetrachloride solution.



PMtMt

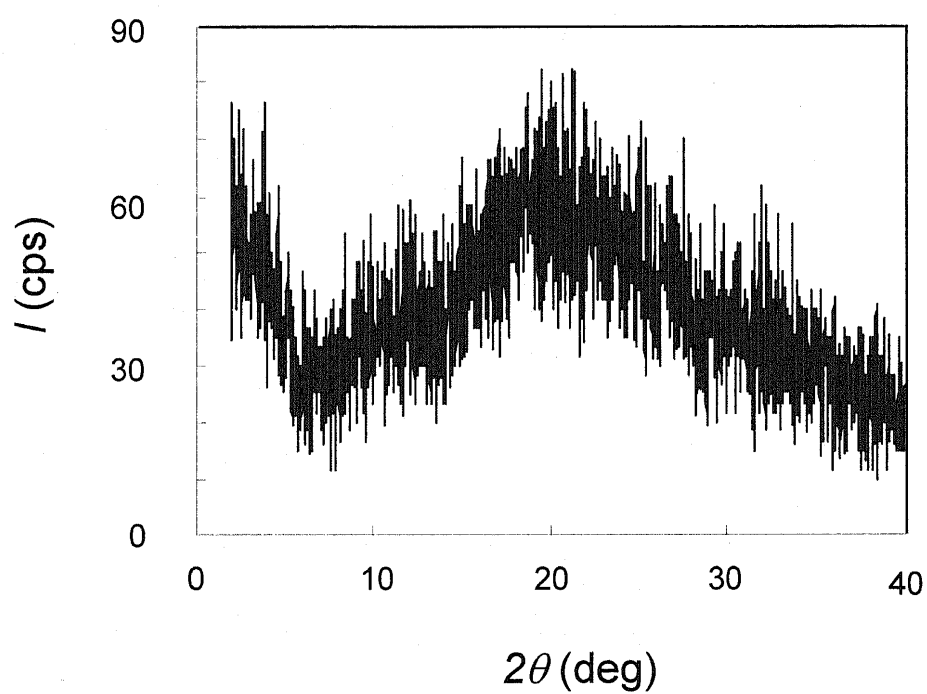
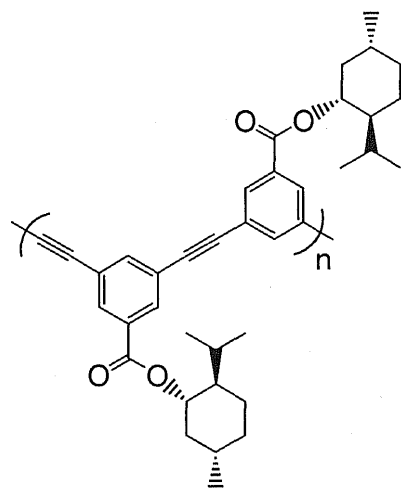


Figure S-32. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from dichloromethane solution; after exposure to carbon tetrachloride vapor.



PMtMt

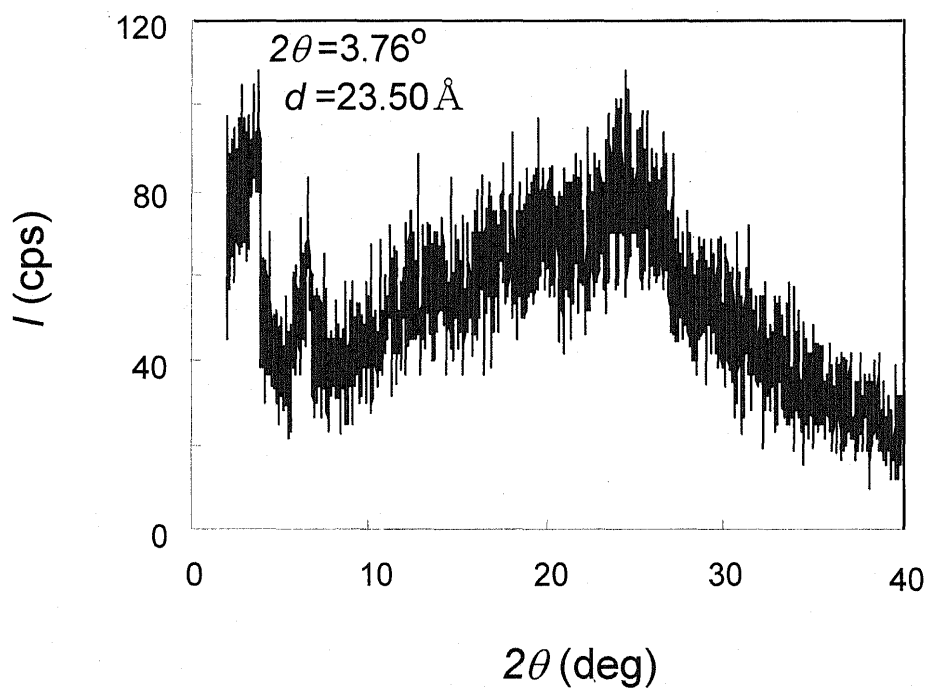


Figure S-33. X-ray diffraction pattern of **PMtMt** membrane prepared from carbon tetrachloride solution; after exposure to dichloromethane vapor.

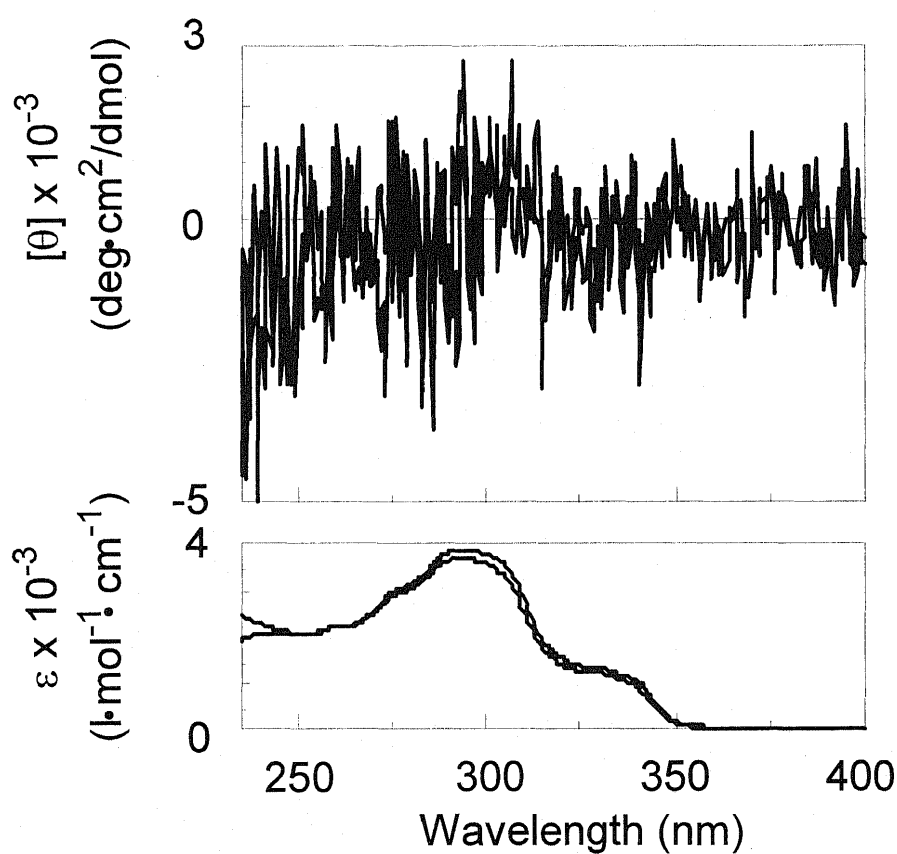
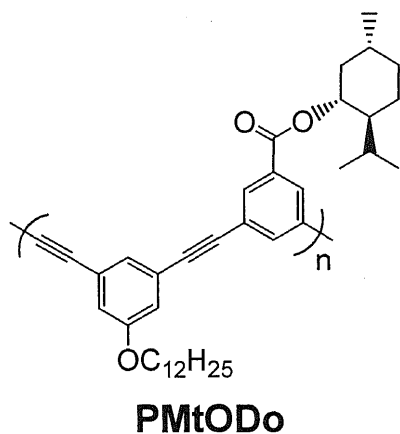


Figure S-34. CD and UV-vis spectra of **PMtODo** in chloroform ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.

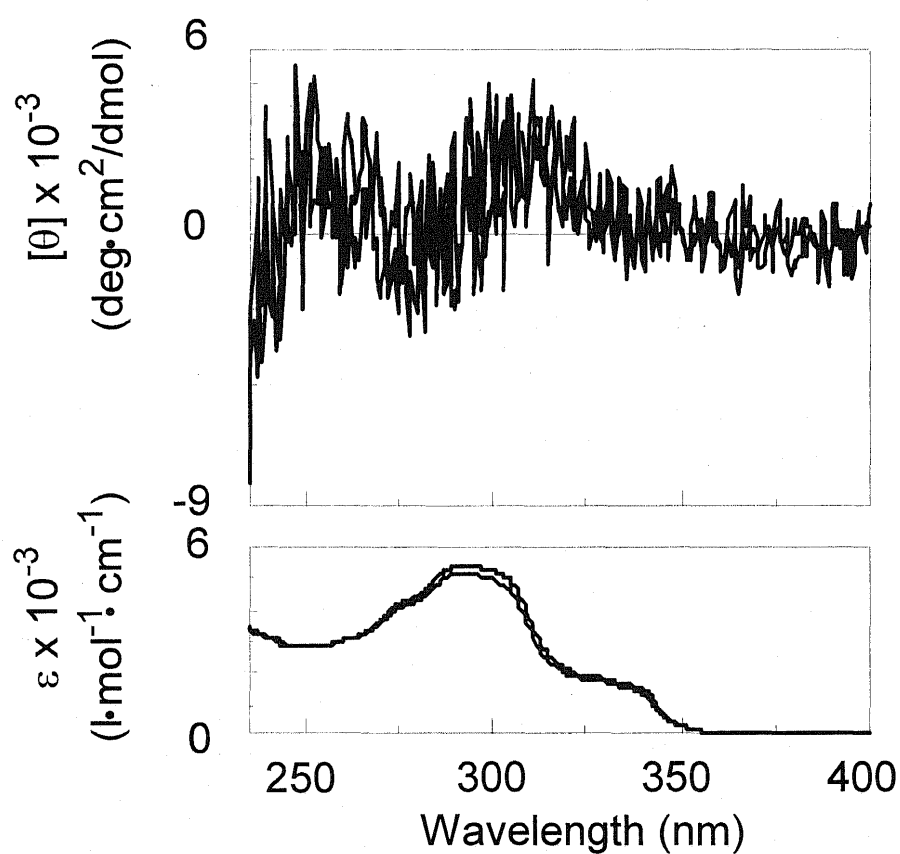
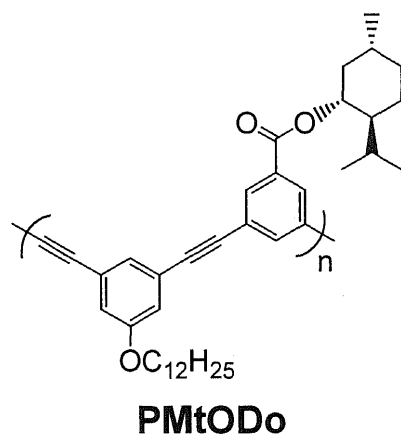


Figure S-35. CD and UV-vis spectra of **PMtODo** in THF ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C , (b) -10°C .

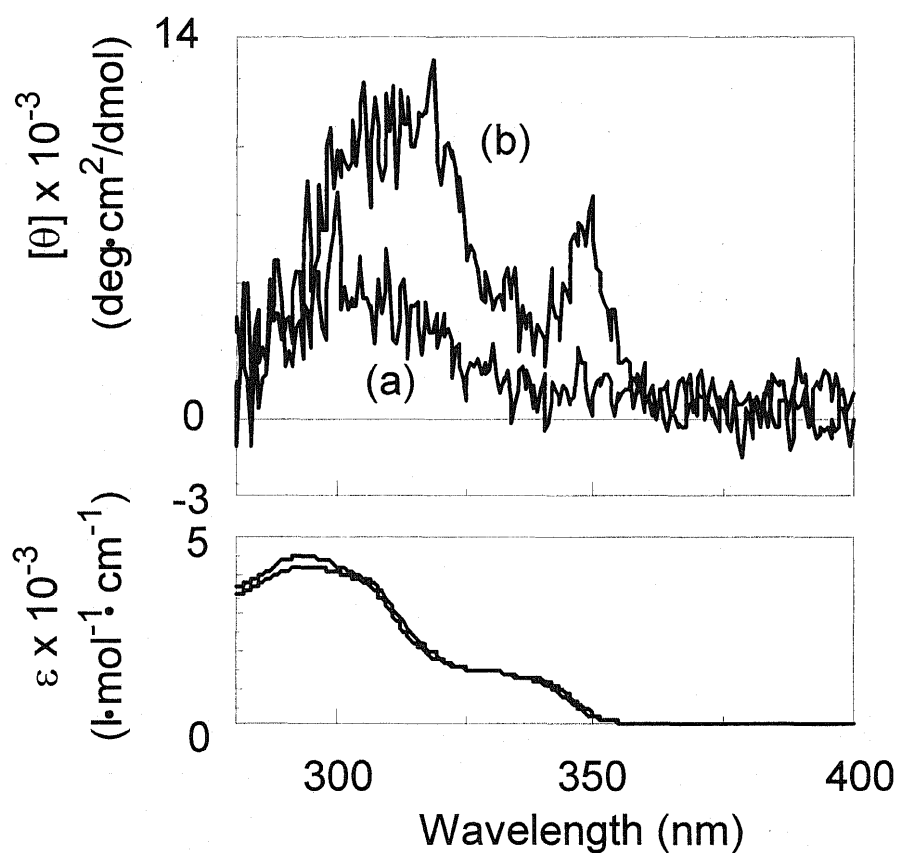
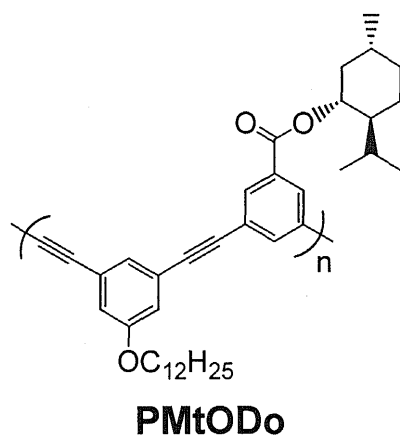
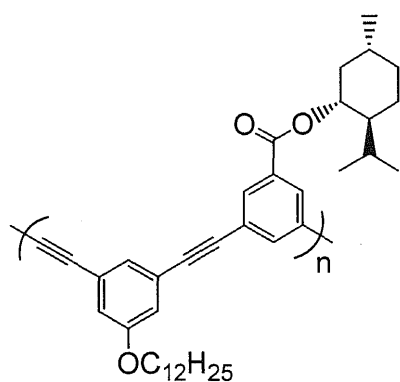


Figure S-36. CD and UV-vis spectra of **PMtODo** in toluene ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C , (b) -10°C .



PMtODO

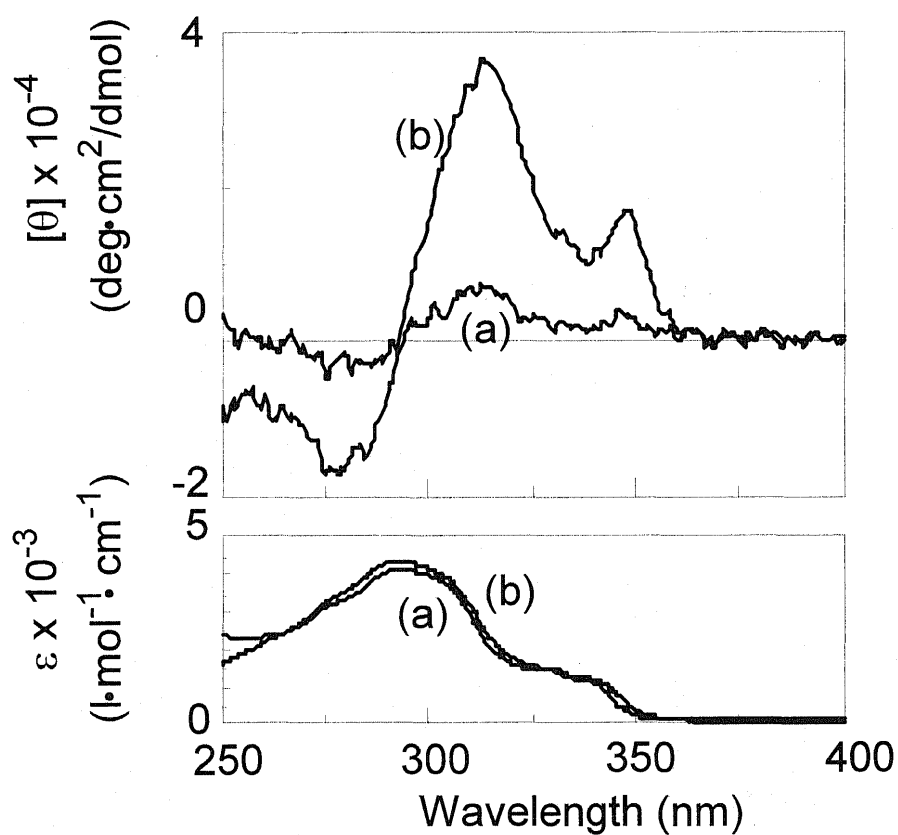


Figure S-37. CD and UV-vis spectra of **PMtODO** in carbon tetrachloride ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C , (b) -10°C .

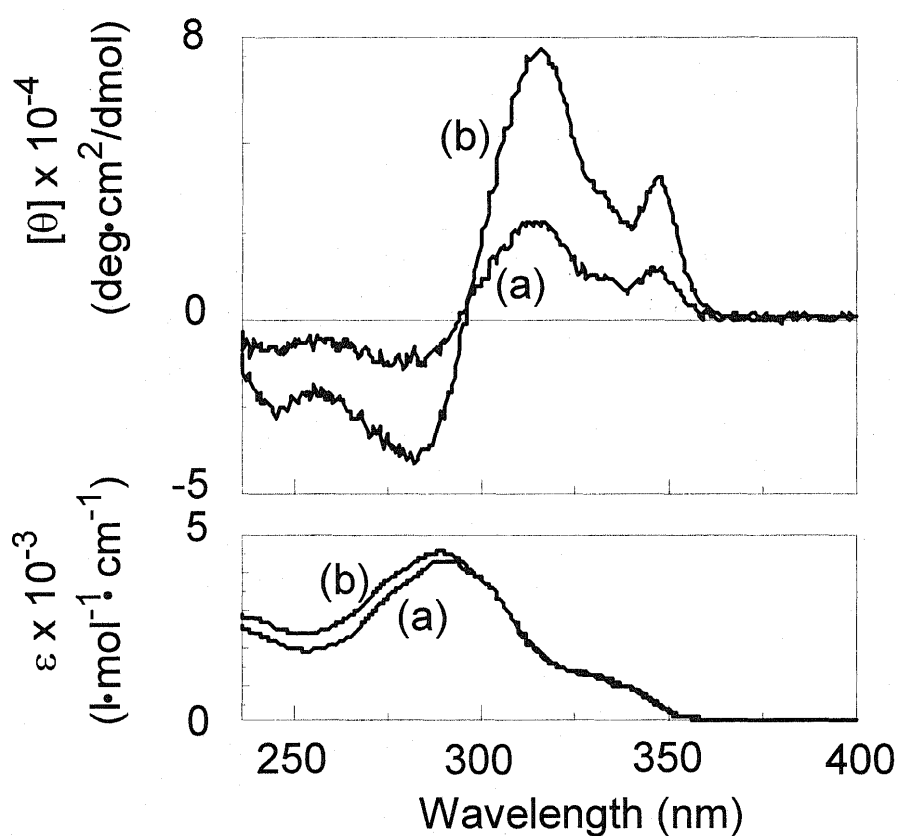
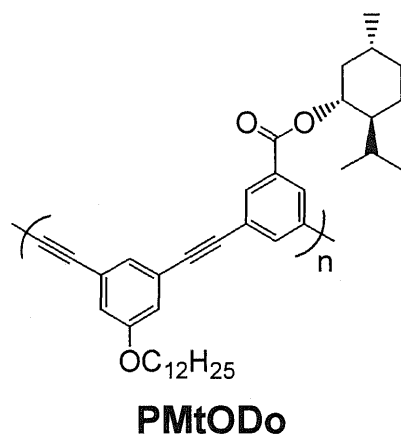
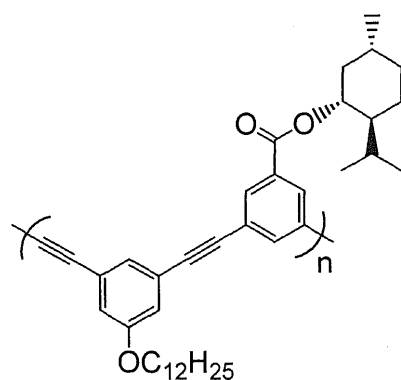


Figure S-38. CD and UV-vis spectra of **PMtODO** in diethyl ether ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) at (a) 20°C, (b) -10°C.



PMtODO

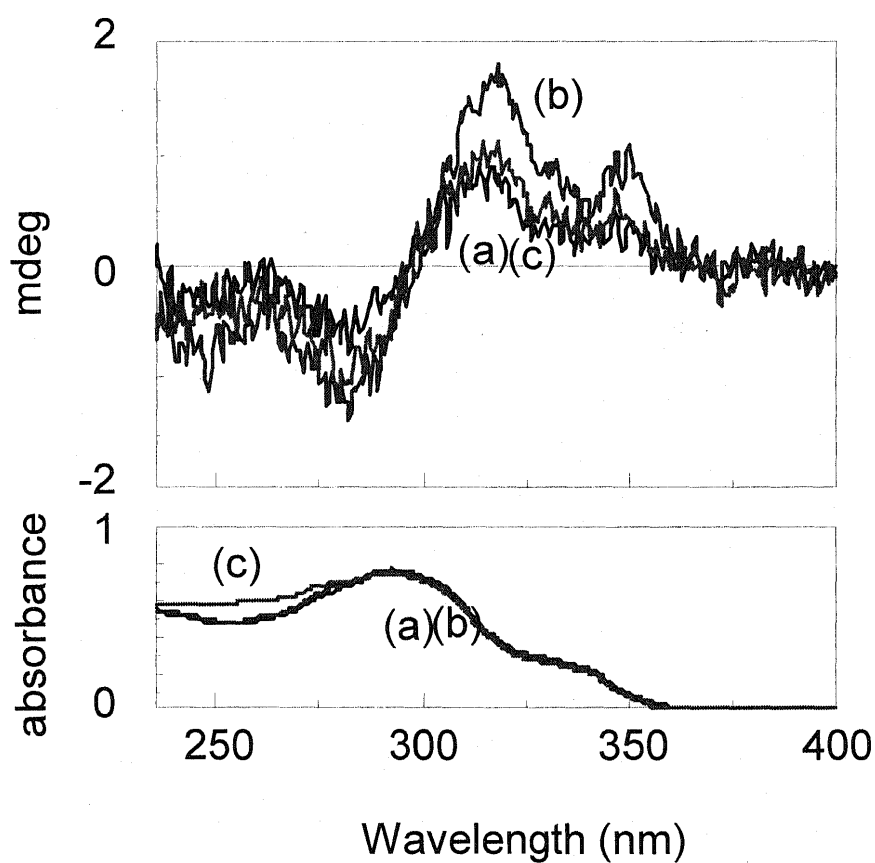


Figure S-39. CD and UV-vis spectra of **PMtODO** membrane prepared from (a) chloroform solution; after exposure to (b) toluene vapor; after exposure to (c) chloroform vapor.

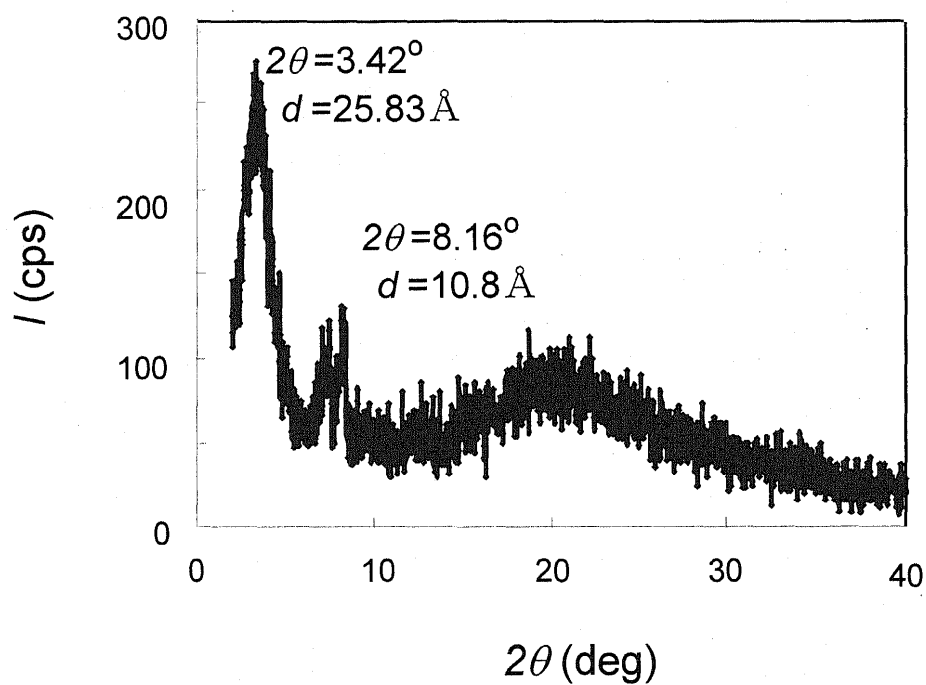
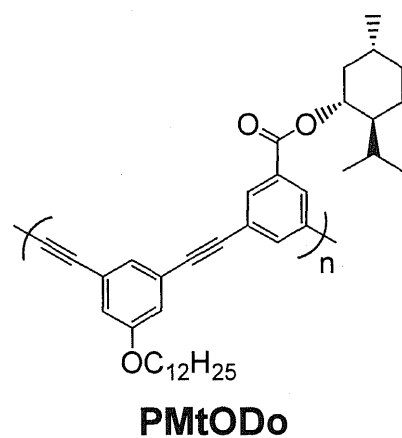


Figure S-40. X-ray diffraction pattern of **PMtODO** membrane prepared from carbon tetrachloride solution.

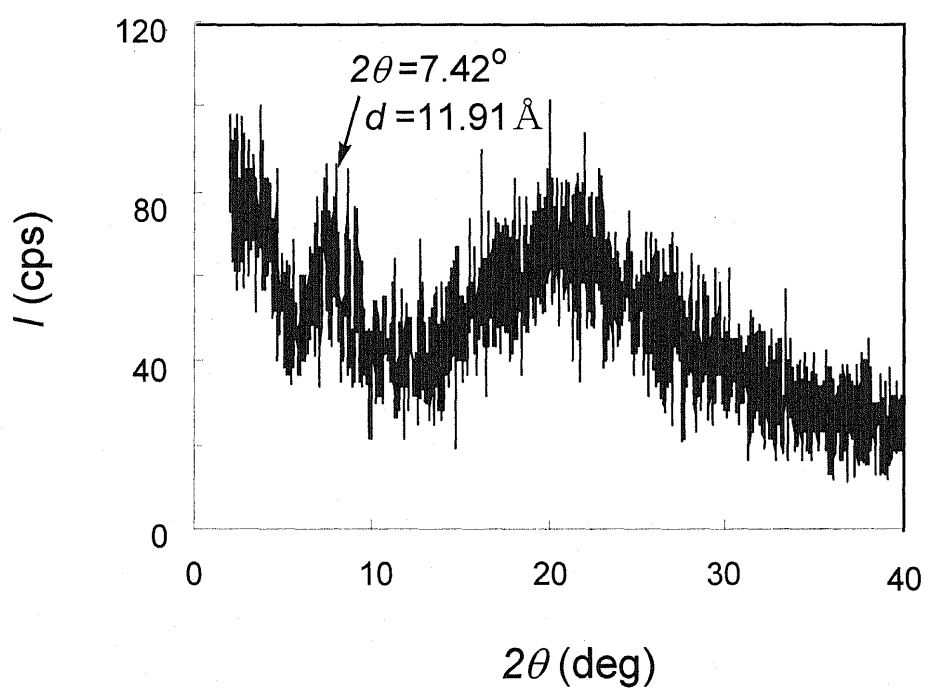
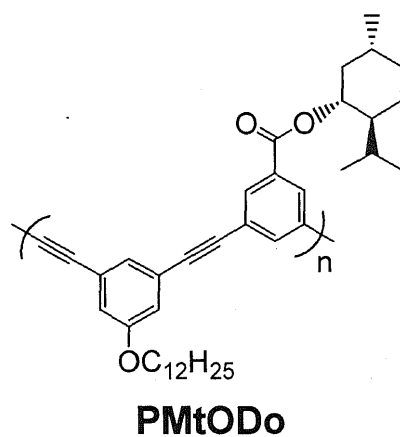
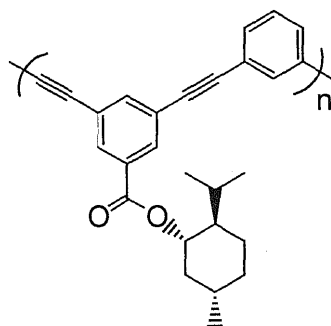


Figure S-41. X-ray diffraction pattern of **PMtODO** membrane prepared from carbon tetrachloride solution; after exposure to dichloromethane vapor.



***m*-PMtH**

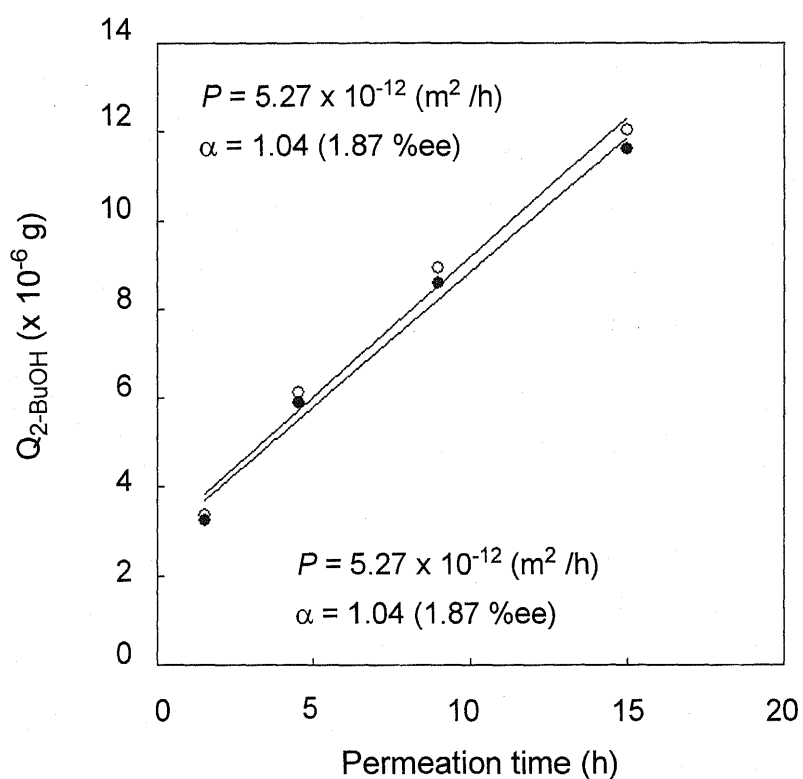


Figure S-42. Plots of quantity (Q_{2-BuOH}) of Permeated (R)-(+)-(●)- and (S)-(-)-(○)-2-BuOH v.s. permeation time through ***m*-PMtH** membrane prepared from chloroform solution.

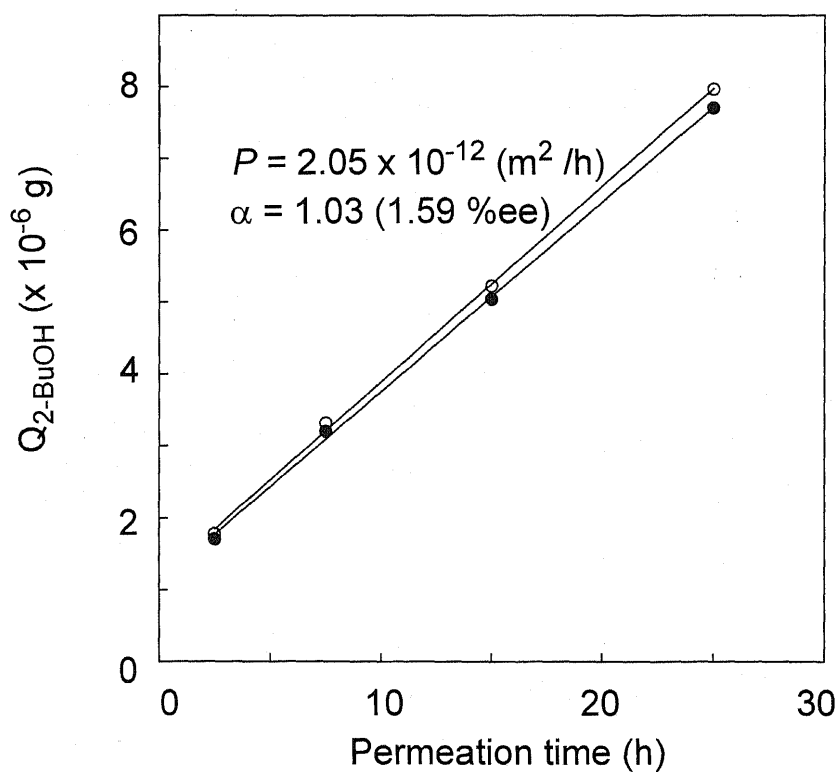
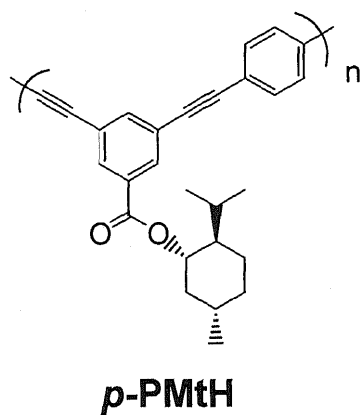


Figure S-43. Plots of quantity ($Q_{2\text{-BuOH}}$) of Permeated (*R*)-(+)-(●)- and (*S*)-(-)-(○)-2-BuOH v.s. permeation time through ***p*-PMtH** membrane prepared from chloroform solution.

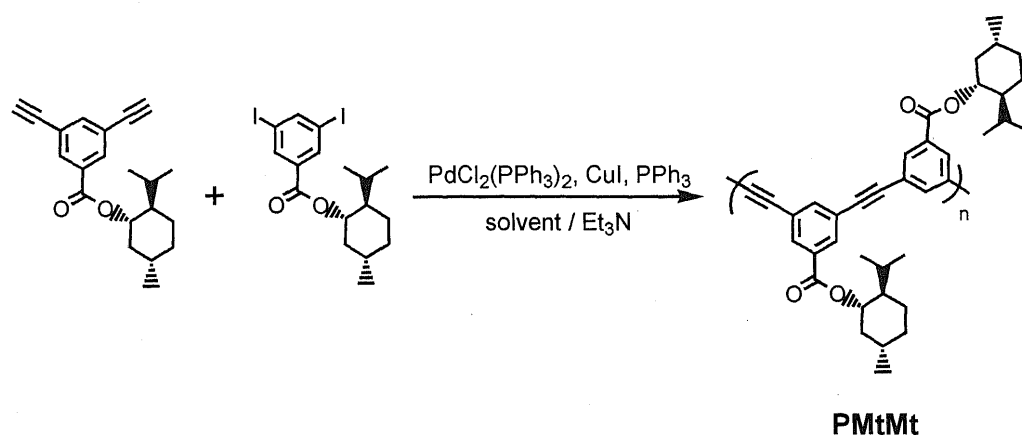


Table S-1. Polycondensation results of **PMtMt**.

Solvent	Yield (%)	$M_w \times 10^{-4}$ ^{b)}	M_w / M_n ^{b)}	$[\alpha]_D^{20(^\circ)}$ ^{c)}	Self-supporting membrane forming ability
CHCl ₃	51	2.25	1.46	30.0	×
toluene	78	34.7	2.83	55.0	○
THF	72	23.0	2.20	50.0	○

a) polycondensations were carried out in solvent/ Et₃N for 24h at r.t.; $[M]_0$, total = 0.125M, $[Pd \text{ cat}] = 0.025M$. b) Determined by GPC correlating polystyrene standard; eluent: THF. c) In chloroform. 0.1g/ dl.

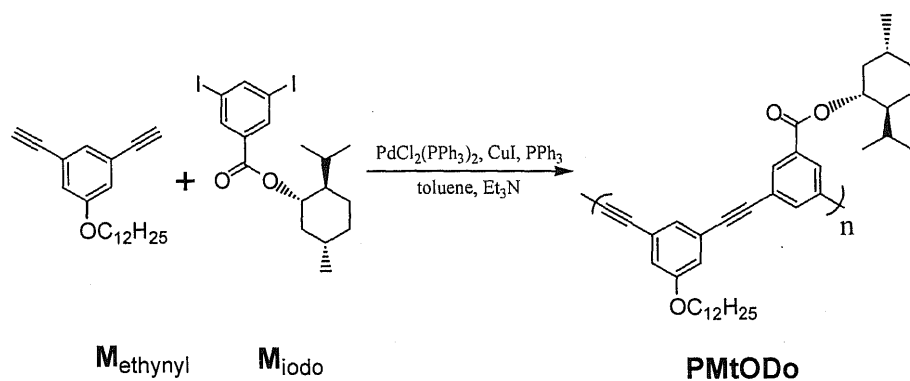


Table S-2. Polycondensation results of **PMtODo**^{a)}

Run	$[\text{M}_{\text{ethynyl}}]/[\text{M}_{\text{iodo}}]$	yield (%)	$M_w (\times 10^4)$	M_w/M_n
1	1.075	78	30.60	3.16
2	1.05	92	34.70	1.85
3	1.025	110	7.14	3.80
4	1.01	117	5.68	3.04
5	0.99	123	4.69	2.60
6	0.975	111	2.63	2.15
7	0.95	125	2.12	1.93

a) Polycondensations were carried out in toluene/ Et₃N = 1/ 1 (v/v) for 24 h at r.t.; [M_{iodo}] = 0.1 M, [Pd cat] = 0.025 M. d) Determined by GPC correlating polystyrene standard; eluent: THF.