

機関番号：17701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750127

研究課題名（和文）階層的な規則構造を有するポリシルセスキオキサンの合成と機能化

研究課題名（英文） Preparation of polysilsesquioxanes with hierarchical structures and their functionalization

研究代表者

金子 芳郎 (KANEKO YOSHIRO)

鹿児島大学・理工学研究科（工学系）・准教授

研究者番号：80404474

研究成果の概要（和文）：

キラル基含有オルガノトリアルコキシシランとアミノ基含有オルガノトリアルコキシシランの混合物の共重合（ゾル-ゲル反応）を行ったところ、ラダー構造やヘキサゴナル積層構造を形成することに加えて、キラルなコンフォメーションを有するポリシルセスキオキサンが得られることを見出した。また、この材料はアキラルなイオン性ポルフィリンのキラル会合体形成のためのテンプレートとしても働くことを見出した。

研究成果の概要（英文）： In this study, we prepared ladder-like polysilsesquioxanes (PSQs) containing chiral and ammonium chloride groups as side-chains, forming chiral conformations and hexagonal stacking structures. This was achieved by sol-gel copolycondensation of chiral organotriethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane in a mixed solvent of aqueous hydrochloric acid and methanol. The structures of the resulting products were characterized by ^1H NMR, IR, ^{29}Si NMR, static light scattering (SLS), X-ray diffraction (XRD), vibrational circular dichroism (VCD) measurements. In addition, we investigated the formation of chiral aggregates of anionic porphyrin such as tetraphenylporphine tetrasulfonic acid (TPPS) using the resulting PSQs. The electronic circular dichroism (ECD) and UV-Vis spectra of aqueous mixtures of TPPS/PSQs indicated the formation of chiral H-aggregates of TPPS along the ammonium groups as side-chains of the PSQs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度			
2007年度			
2008年度			
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：高分子合成化学、複合材料化学

科研費の分科・細目：複合化学、高分子化学

キーワード：ゾル-ゲル反応、ポリシルセスキオキサン、オルガノアルコキシシラン、ラダー構造、ヘキサゴナル積層構造、ハイブリッド、キラル、コンフォメーション

1. 研究開始当初の背景

ポリシルセスキオキサン (PSQ) は、3つの Si-O 結合と1つの Si-R (有機置換基) 結合を有する Si 原子からなるポリシロキサンであり、Si-O 結合由来の熱的・力学的・化学的安定性に加えて、有機置換基の働きにより分散性に優れるものも知られており、最近注目されている材料の1つである。通常、PSQ はオルガノトリアルコキシシランの加水分解とそれに続く重縮合によって合成されるが、原料が三官能性のシランモノマーであることから、得られる材料の構造は一般に不規則な三次元網目構造を形成しやすく、PSQ の構造制御に関する研究は重要な課題であった。

本応募者の以前の研究として、アミノ基含有オルガノトリアルコキシシランの酸触媒による重縮合 (ゾル-ゲル反応) により、規則的な高次構造を有するロッド状 PSQ が得られることを報告してきた。これは、原料となるアミノ基含有オルガノトリアルコキシシランと触媒の酸からなる塩、いわゆるイオンコンプレックスの自己組織化を利用した手法であり、この反応により得られた材料は、固体状態ではヘキサゴナル相のような規則的な高次構造を形成する。また、この材料は水溶性を示すことから、このヘキサゴナル相はロッド状ポリマーの規則的な積層体であることも明らかとなっている。また、ロッドの中心部分を構成している分子構造についても検討が行われており、ラダー構造が形成されていることも報告している。すなわち、この材料は分子の一次構造と高次構造が階層的に制御された PSQ であると言える。

以上のように、この PSQ は一次構造と高次構造が同時に制御された材料であるが、ラダー型 PSQ がどのようなコンフォメーション (二次構造) を形成して、規則的な高次構造を構築するのか詳細に検討されていない。おそらくラダー型ポリシルセスキオキサンがねじれて、らせん構造を形成し、その結果剛直なロッド構造が得られ、これが規則的に積層することでヘキサゴナル相に構築されると予想している。しかし、このらせんの方向は特に制御されているわけではなく、もしらせん方向を制御することができれば、この PSQ は、タンパク質や多糖などの生体高分子で見られるような、一次構造、二次構造および高次構造が階層的に制御された材料となり、これまでに例のない規則構造を有する無機ポリマーとなる。

2. 研究の目的

以上の研究背景より本研究課題では、本応募者がこれまでに報告してきた規則構造を有する PSQ の合成手法であるアミノ基含有

オルガノトリアルコキシシランの酸触媒による重縮合に対して、キラル成分の導入を行い、一次構造 (ラダー構造) や高次構造 (ヘキサゴナル構造) に加えて、二次構造 (キラルなコンフォメーション) も制御された階層構造を有する PSQ の創製を行った (図 1)。さらに、合成されたキラル基含有 PSQ とアニオン性有機色素との複合化も検討した。

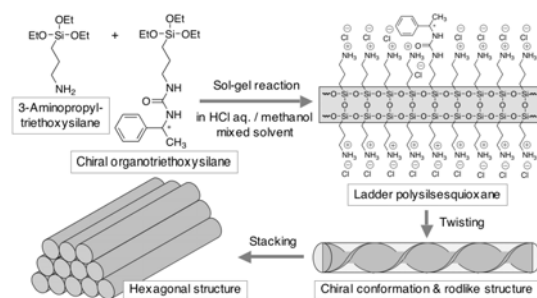


図 1. キラルなコンフォメーションとヘキサゴナル積層構造を有するラダー型 PSQ の創製

3. 研究の方法

(1) キラル基とアンモニウムクロリド基を鎖に有するラダー型 PSQ の創製

(R)-(+)-あるいは(S)-(-)-1-フェニルエチルアミン (2.5 mmol = 0.303 g) のジクロロメタン (10 mL) 溶液を、3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート (2.5 mmol = 0.618 g) に加えて室温で 15 分攪拌し、その後ジクロロメタンを蒸発させることでキラル基含有オルガノトリエトキシシラン (キラルモノマー) を合成した。

このキラルモノマーに、メタノール (60 mL)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (22.5 mmol = 4.981 g) の 1.0 mol/L 塩酸水溶液 (37.5 mL) を加え、この混合溶液を 50°C で 1 時間攪拌した後、開放系で 60-70°C で加熱することにより溶媒を蒸発させた。得られた固体生成物を 100°C で 2 時間乾燥し、これを水 (30 mL) に溶解してアセトンからの再沈殿により、白色粉末状の生成物を得た。

(2) キラル基含有ラダー型 PSQ と有機色素とのハイブリッド化

得られたキラル基含有ラダー型 PSQ の 200 $\mu\text{mol unit/L}$ 水溶液を調製し、一方、アニオン性色素であるテトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸 (TPPS) の 8 $\mu\text{mol/L}$ 水溶液を調製して、これらを等量で混合し、UV-Vis および円二色性 (CD) スペクトル測定を行った。

4. 研究成果

(1) キラル基とアンモニウムクロリド基を側鎖に有するラダー型PSQの創製

一般に、ラダー型のPSQは一本鎖のポリマーに比べて剛直性に優れるため、ある程度の規則性を有する積層構造を構築することは予想されるが、本応募者がこれまでに創製してきたPSQのような高度な規則構造を形成した例はこれまでになかった。本材料がこのような規則的な高次構造を形成した理由として、ラダー型PSQのねじれによるらせん構造の形成が予想される。側鎖のアンモニウムカチオンは電荷の反発により平均的に分散すると考えられ、この条件を満たすコンフォメーションとしてらせん構造が推定される。これにより剛直なロッド構造が形成されてヘキサゴナル相を構築したものと予想している。コンフォメーションの情報を得るための重要な分析手段として、例えば、原子間力顕微鏡 (AFM) による本材料の直接観察が考えられるが、今までのところ測定技術の困難さからコンフォメーションについての情報は得られていない。一方、CDスペクトル測定は、タンパク質などのコンフォメーションの情報を得る手段として確立されており、多くのキラルな合成高分子のコンフォメーションを議論する上でも有用なツールとなっている。そこで本研究課題では、CDスペクトルによりコンフォメーションについての検討を行うために、本材料へのキラル成分の導入を検討した。

キラル成分含有PSQの合成は、まずイソシアネート基を有するトリエトキシシランとキラルなアミンであるR-(+)-およびS-(-)-1-フェニルエチルアミンをジクロロメタン中室温でそれぞれ反応させ、続いて、得られたキラル基含有オルガノトリエトキシシラン (キラルモノマー) と3-アミノプロピルトリエトキシシランの混合物をメタノールと塩酸水溶液の混合溶媒中開放系で加熱することで行った (図2)。1-フェニルエチルアミンの立体構造に従って、得られたPSQをそれぞれR-およびS-ポリマーと表記する。

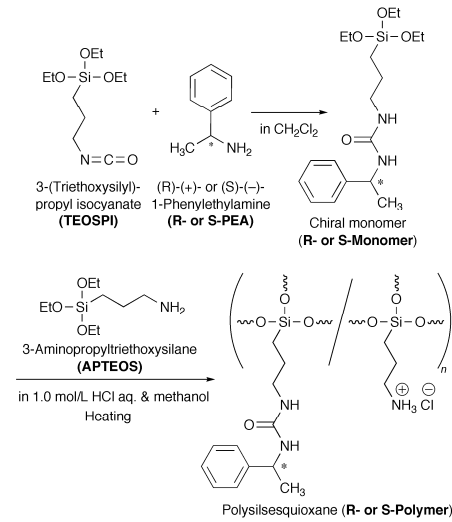


図2. キラル基とアンモニウムクロリド基を側鎖に有するラダー型PSQの創製

生成物側鎖の構造解析は¹H NMR (図3) およびIR (図4) 測定により行われ、図2に示す構造の形成が確認された。また¹H NMR測定より、キラル基を有するユニットの存在比が約6%であると算出された (図3)。この導入率は、キラル基含有オルガノトリエトキシシランの仕込み比を変えることで制御することが可能であったが、約10%まで高めると規則的な高次構造が形成されなくなり (XRD測定で確認)、さらに導入率を高めるために仕込み比を増加させたところ水に不溶の材料が得られた。そこで、以下の構造解析はキラル基の導入率が約6%のPSQを用いて行った。

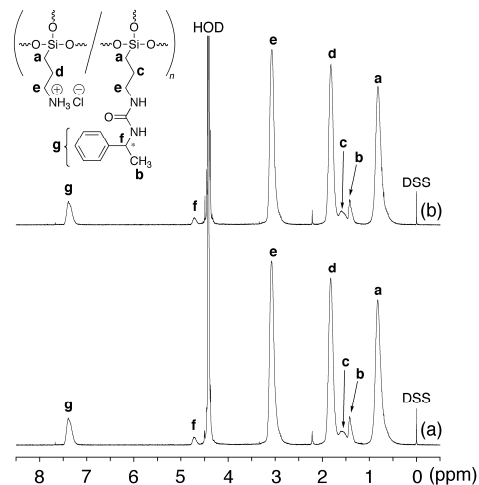


図3. (a)R-ポリマーおよび(b)S-ポリマーのD₂O中60°Cでの¹H NMRスペクトル

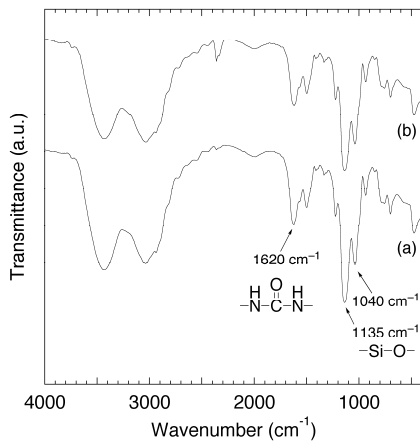


図 4. (a) R-ポリマーおよび (b) S-ポリマーの IR スペクトル

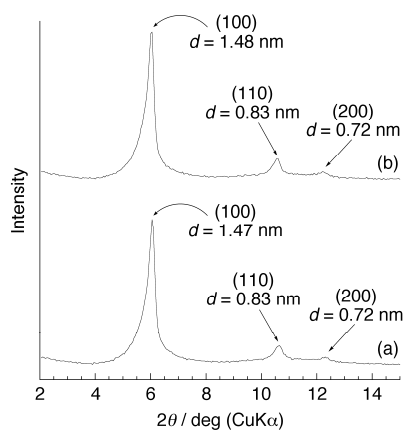


図 5. (a) R-ポリマーおよび (b) S-ポリマーフィルムの XRD パターン

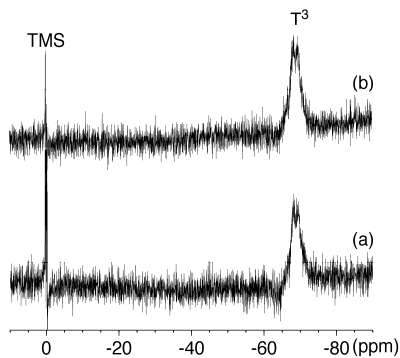


図 6. (a) R-ポリマーおよび (b) S-ポリマーの DMSO- d_6 中 40°C での ^{29}Si NMR スペクトル

キラル基を含む PSQ においても、XRD 測定でヘキサゴナル相を表す 3 本の回折ピークが観測された (図 5)。しかし、そのピーク強度はキラル基を含まないものに比べて減少した。これは、規則的な高次構造を形成するための駆動力と考えられるアミノ基と酸からなるイオン対の割合が減少したためと考えられる。一方、DMSO- d_6 中での ^{29}Si NMR

スペクトルより T^3 ピークのみが観測され (図 6)、IR スペクトルからはラダー構造の一証明とされるシロキサン結合由来の 2 本の吸収ピークが観られ (図 4)、さらに静的光散乱測定におけるジムプロット法により $M_w = 9800 \sim 10700$ であることが確認された。これらの結果より、ラダー構造 (あるいはラダーに近い構造) の PSQ が形成されたことが示唆された。

以上の解析より規則的な分子構造と高次構造が形成されたことが確認されたので、次にコンフォメーションについての検討を行うために、R-および S-ポリマーの DMSO 中での振動 CD (VCD) スペクトル測定を行った。その結果、シロキサン結合由来の吸収帯 (約 1150 cm^{-1}) において正負対称的なコットン効果が示され (図 7)、シロキサン結合からなる主鎖骨格がそれぞれのポリマーで反対方向にねじれたコンフォメーションを形成していることが示唆された。

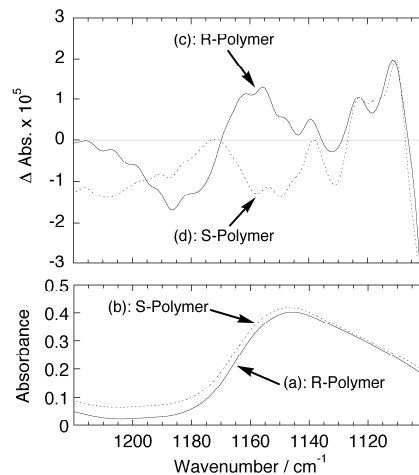


図 7. R-ポリマーおよび S-ポリマーの DMSO 中での (a, b) IR および (c, d) VCD スペクトル

(2) キラル基含有ラダー型 PSQ と有機色素とのハイブリッド化

さらに、これらの PSQ を用いて、アキラルなイオン性ポルフィリン (テトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸: TPPS) への誘起円二色性 (ICD) について検討を行った。R-および S-ポリマーと TPPS の混合水溶液の UV-Vis スペクトル測定を行ったところ、ポリマー側鎖のアミノ基に沿って TPPS の H 会合体が形成していることが確認された (図 8a,b)。そこで、これらの混合水溶液の CD スペクトル測定を行った。その結果、TPPS 会合体由来の吸収ピークにおいて正負対称的なコットン効果が示され、R-および S-ポリマーから TPPS 会合体に CD が誘起されたことがわかった (図 8c,d)。ポリマー中のアミノ基を有す

るユニットにはキラリ部位は存在しないため、TPPS 会合体が示したキラリティーは、相互作用しているポリマーのキラリなコンフォメーションに由来すると推察される。

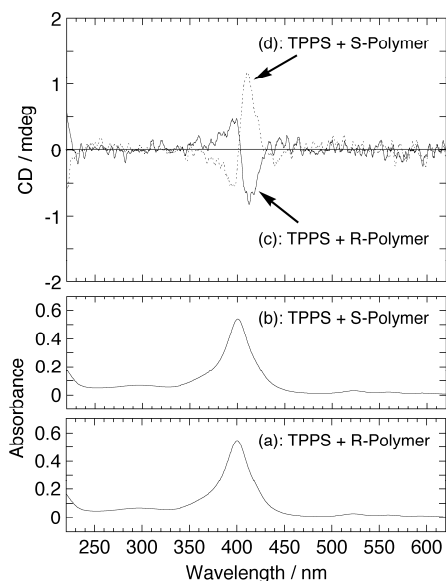


図 8. TPPS と R-ポリマーの混合水溶液および TPPS と S-ポリマーの混合水溶液の (a, b) UV-Vis および (c, d) ECD スペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. 金子 芳郎, “アミノ基含有シランカップリング剤の重合反応による構造制御された可溶性・分散性 Si-O ベース材料の創製”, 表面, vol. 48, pp. 92-104 (2010), 査読無し.
2. 金子 芳郎, 井伊伸夫, “規則構造を有する水溶性ポリシルセスキオキサンのゾル-ゲル合成”, 高分子論文集, vol. 67, pp. 280-287 (2010), 査読有り.
3. Y. Kaneko and N. Iyi, “Sol-gel synthesis of ladder polysilsesquioxanes forming chiral conformations and hexagonal stacking structures”, Journal of Materials Chemistry, vol. 19, pp. 7106-7111 (2009), 査読有り.

[学会発表] (計 13 件)

1. 金子 芳郎, “キラリな一次元 Si-O ベースポリマーの創製と光機能性分子へのキラリティー誘起”, 日本化学会第 91 回春季大会 (招待講演), 2011 年 3 月 29 日, 神奈川県横浜キャンパス.
2. 豊留 寿也, 金子 芳郎, 佐藤 久子, “キラリなラダー型ポリシルセスキオキサンの創製と光機能性分子との複合化”, 日本化学会第 91 回春季大会, 2011 年 3 月 27 日, 神奈川県横浜キャンパス.

3. Y. Kaneko and N. Iyi, “Preparation of ladder-like polysilsesquioxanes forming chiral conformations and hexagonal stacking structures”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), 2010 年 12 月 18 日, Hawaii Convention Center (Honolulu, Hawaii, USA).
4. Y. Kaneko, “Preparation of soluble polysilsesquioxanes with controlled structures”, Japan-Taiwan 3 University Joint Seminar on Nanostructure and Advanced Materials, 2010 年 11 月 26 日, Kagoshima University (Kagoshima, JAPAN).
5. 金子 芳郎, “構造制御された可溶性 Si-O ベースポリマーの創製”, 九州地区高分子若手研究会・冬の講演会 (招待講演), 2010 年 11 月 25 日, (財)熊本勤労総合福祉センター 火の国ハイツ.
6. 金子 芳郎, 豊留 寿也, 佐藤 久子, 山岸 皓彦, “アミノ基含有ラダー型ポリシルセスキオキサンへのキラリ基の導入とナノ構造制御”, 第 29 回無機高分子研究討論会, 2010 年 11 月 11 日, 東京理科大学 森戸記念館.
7. 豊留 寿也, 金子 芳郎, 佐藤 久子, “側鎖にキラリ部位を有するラダー型ポリシルセスキオキサンの創製とナノ構造制御”, 2010 年 日本化学会西日本大会, 2010 年 11 月 7 日, 熊本大学黒髪キャンパス.
8. 金子 芳郎, “規則構造を有する可溶性ポリシルセスキオキサンの創製と機能化”, 無機高分子研究会 (招待講演), 2010 年 10 月 22 日, 和光純薬工業(株)湯河原研修所.
9. 金子 芳郎, 豊留 寿也, 佐藤 久子, 山岸 皓彦, “キラリ基含有ラダー型ポリシルセスキオキサンの創製とナノ構造制御”, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 16 日, 北海道大学.
10. 金子 芳郎, 豊留 寿也, 佐藤 久子, 山岸 皓彦, “一次元無機高分子へのキラリ基の導入とナノ構造制御”, 第 54 回粘土科学討論会, 2010 年 9 月 8 日, 名古屋大学 IB 電子情報館.
11. 金子 芳郎, “一次元無機高分子による光機能性有機分子集合体の構造制御”, 日本化学会第 90 回春季年会, 2010 年 3 月 29 日, 近畿大学本部キャンパス.
12. 金子 芳郎, “構造制御された可溶性 Si-O ベースポリマーの合成”, 第 28 回無機高分子研究討論会 (招待講演), 2009 年 11 月 5 日, 東京理科大学森戸記念館.
13. 金子 芳郎, “構造制御された可溶性無機ポリマーの合成とハイブリッド化”, 全国高分子若手研究者交流会 (招待講演), 2009 年 5 月 29 日, 兵庫県中央労働センター.

〔その他〕

ホームページ等

[http://www-nano.eng.kagoshima-u.ac.jp/
~kadokawa/Kadokawa/html_folder/YK_
index.html](http://www-nano.eng.kagoshima-u.ac.jp/~kadokawa/Kadokawa/html_folder/YK_index.html)

6. 研究組織

(1)研究代表者

金子 芳郎 (KANEKO YOSHIRO)

鹿児島大学・理工学研究科 (工学系)・准
教授

研究者番号：80404474