

令和 4 年 6 月 25 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05590

研究課題名(和文) 誘起キラリティーによるジブロック共重合体への螺旋構造付与と階層構造評価

研究課題名(英文) Preparation of helical structure in diblock copolymer using chiral dopant and evaluation of its hierarchical structure

研究代表者

平井 智康 (Hirai, Tomoyasu)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：60585917

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機-無機ハイブリッド材料であるポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)を含有する新規立体規則性高分子(PMAPOSS)の合成を行った。PMAPOSSに対して少量のキラリ分子を添加することで、一方方向に巻き方向が制御されらせん構造が形成されること、さらにこの試料を焼成することでらせんが保持されたキラリシリカが得られることを見出した。本研究を通じて、POSSを利用したキラリシリカの新規調製法を確立した。得られた知見は、医薬品の分野において応用展開されると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題は、これまでに煩雑なプロセスを必要とされてきたキラリシリカの簡便な調製法、さらに本手法で調製したキラリシリカは従来材料を遥かに凌駕する微細らせん空孔を有することを明確に示したものであり、学術的には極めてインパクトが大きい。また、本研究より得られるキラリシリカは、医薬品開発の要となる光学分離の機能材料として機能することが十分に期待され、研究より得られる社会的な意義は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：Novel stereoregular polymers with polyhedral oligomeric silsesquioxane were prepared using precise synthesis method. The polymer formed preferred-handed helical conformation when they were mixed with small amount of chiral dopants. The helical structure was kept during calcination process, leading to a chiral silica. This is the first report that chiral silica was prepared from POSS. We believe that this finding can be applied in various kinds of fields including medicine.

研究分野：高分子構造解析、高分子合成、高分子物性

キーワード：有機-無機ハイブリッド材料 キラリ シリカ らせん

1. 研究開始当初の背景

DNA や RNA を始めとする天然高分子は特異な螺旋構造を形成することでその優れた機能を発現している。合成高分子に対しても、螺旋構造を付与する試みが検討されており、アキラルな高分子に対して少量の光学活性分子(キラルドーパント)を添加することで、螺旋螺旋構造の巻方向が一方方向に制御されることが見いだされている。しかしながら、主鎖骨格が剛直なポリアセチレン誘導体では、この概念が展開されるものの、柔軟な主鎖骨格からなるポリメチルメタクリレート誘導体では螺旋構造の保持に課題が残されている。

立体規則性を制御したポリメチルメタクリレート(PMMA)はアタクチックの高分子とは全く異なる構造・物性を示すことが知られている。例えば立体規則性をシンジオタクチックに制御した PMMA は無極性溶媒中において螺旋構造を形成し、その内部にフラレンを内包することで包接錯体を形成する。さらに、少量のキラルドーパント存在下、シンジオタクチック PMMA とフラレンを混合することで、その螺旋構造が一方方向に制御されることが見いだされている。しかしながら、包接錯体、ステレオコンプレックスなどの複合錯体を形成することなく、ポリメチルメタクリレート誘導体に対して、一方方向に巻き方向が制御された螺旋構造を形成さらに保持することは困難を極める。この様な背景の下、申請者は高分子の立体規則性とかさ高さを精密に制御した分子を設計・合成することができれば、ポリメタクリレート誘導体の螺旋構造付与、さらに螺旋構造形成に起因する優れた機能を発現できるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

上述の様な背景の下、本研究では側鎖に嵩高い置換基を有しながら、立体規則性を精密に制御した高分子を調製し、立体規則性およびかさ高さが螺旋構造形成におよぼす影響を明らかにすること、さらに螺旋構造形成に起因する機能を明確に示すことを研究の目的として位置づけた。

3. 研究の方法

図1は本研究で調製した高分子の合成スキームである。*tert*-BuMgBr および *sec*-BuLi をそれぞれ開始剤として MAPOSS のリビングアニオン重合反応を行った。調製した PMAPOSS に対して、少量のキラルドーパントを添加することで、螺旋構造形成を試みた。高分子の一次および二次構造は核磁気共鳴(NMR)、円二色性分光光度計(ECD)および振動円偏光二色性分光光度計 (VCD) 観測に基づき評価した。さらに分子鎖凝集構造を微小角入射広角 X 線回折(GIWAXD)測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察に基づき評価した。

4. 研究成果

図1は PMAPOSS の合成スキームである。*sec*-BuMgBr および *tert*-BuMgBr を用いて調製した PMAPOSS をここでは *at*-PMAPOSS および *it*-PMAPOSS とそれぞれ記す。SEC の流出曲線はいずれの試料においても単峰性で且つ鋭いピークを示した。構造解析は ¹H NMR 測定に基づき行い、すべてのシグナルが矛盾なく帰属されたことから目的とする高分子が得られていることが明らかとなった。ポリメタクリレート誘導体の立体規則性は ¹H NMR スペクトルの 0.8~1.2 ppm 付近に観測される α -メチル基に帰属されるシグナルが一般的に用いられる。しかしながら、今回用いた PMAPOSS にはイソブチル基が存在しており、¹H NMR スペクトルにおいてこれらのシグナルが α -メチル基に帰属されるシグナルと重なり、立体規則性の評価を行うことができない。一方、立体規則性評価には ¹³C NMR スペクトルの 45 ppm 付近に観測される α -メチル基に隣接する 4 級炭素に帰属さ

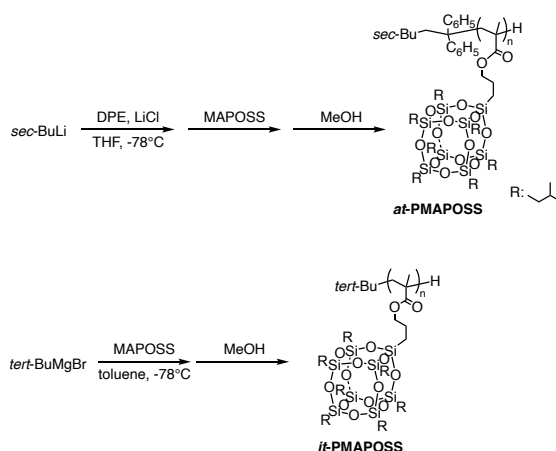


図1. *at*-PMAPOSS と *it*-PMAPOSS の合成法

れるシグナルも用いられている。

図2に *it*-PMAPOSS および *at*-PMAPOSS の 45 ppm 近傍での ^{13}C NMR スペクトルを示す。45 ppm 付近に観測されるシグナルは低磁場から高磁場に向けてそれぞれメソメソ (*mm*), メソラセモ (*mr*), ラセモラセモ (*rr*) に帰属される。*it*-PMAPOSS では *mm* に帰属される強いシグナルが 45.7 ppm 付近に、*mr* に帰属される弱いシグナルが 45.2 ppm 付近に観測された。一方、*at*-PMAPOSS からは、*mr* および *rr* に帰属されるシグナルが 45.2 ppm と 44.8 ppm にそれぞれ観測された。これらの結果より、*it*-PMAPOSS はイソタクチック、*at*-PMAPOSS はアタクチックであると結論づけた。

高分子の立体規則性が動的螺旋構造形成におよぼす影響を評価するために、PMAPOSS と BN をモル比で 2.27 : 1.00 となるようにトルエン中で混合し、90°C で 2 時間熱処理を施した。高分子の二次構造を明らかにするために ECD に基づく評価を行った。ECD 測定に先立ち、偏光顕微鏡より PMAPOSS/BN ブレンド膜を観察した。偏光顕微鏡観察からは光学組織が観察されないことから、ECD 測定において、線形複屈折の影響は無視できる。図3は *it*-PMAPOSS/BN 膜の ECD スペクトルである。205 nm 付近に *it*-PMAPOSS のカルボニル基に対応する UV 吸収が観測され、さらに ECD スペクトルからは 205 nm を中心として分裂型のコットン効果が観測された。さらに観測された分裂型のコットン効果は添加した *R* および *S*-BN の間において鏡像関係を示した。一方、*at*-PMAPOSS/BN ブレンド膜には特異なコットン効果は観測されなかった。

PMAPOSS と BN との間に働く相互作用を ^1H NMR および IR 測定より評価した。 ^1H NMR スペクトルより、BN の OH 基に帰属されるシグナルが BN を PMAPOSS と混合した直後、高磁場側にシフトした。これは BN の分子間あるいは分子内での水素結合が切断され、新たに PMAPOSS と BN との間で水素結合が形成されたことに起因すると考えられる。さらに IR スペクトルでは、PMAPOSS のカルボニル基の伸縮振動に帰属される 1730 cm^{-1} に観測されるピークが BN を加えることで高波数側にシフトし、新たにショルダーピークとして観測された。これらの結果は、BN の OH 基と PMAPOSS のカルボニル基の間で水素結合が生じていることを示している。

PMAPOSS/BN 膜中の分子鎖凝集構造に関する知見を得るために VCD 測定に基づく評価を試みた。PMAPOSS と BN をモル比で 2.27:1.00 となるようにトルエン中で混合し 90°C で 2 時間熱処理を施した。混合溶液をシリコン基板にキャストすることで膜の調製を行った。図4は *it*-PMAPOSS/BN 膜および *at*-PMAPOSS/BN 膜の VCD スペクトルである。*it*-PMAPOSS/BN 膜からのみ 1730 cm^{-1} と $1300\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ に特徴的な分裂型のコットン効果が観測された。 1730 および $1300\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ に観測されるピークは、C=O 伸縮振動および C-O-C、Si-O-Si 伸縮振動にそれぞれ帰属される。これらの結果より、分裂型コットン効果は *it*-PMAPOSS のエステル基、POSS に起因していると結論づけられる。*it*-PMAPOSS に対して BN を添加することで一方巻に制御した螺旋構造形成が成し遂げられる。さらに、螺旋構造を形成するためには、PMAPOSS の立体規則性をイソタクチックに精密に制御することが必要不可欠であることが明らかとなった。

it-PMAPOSS/BN 混合膜中の分子鎖凝集構造をより詳細に評価するために GIWAXD に基づく評価を行った。図5は a) *it*-PMAPOSS および b) *it*-PMAPOSS/BN 膜の GIWAXD の二次元像であ

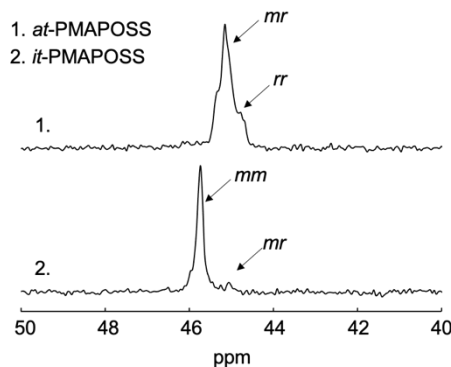


図2. ^{13}C NMR 測定の結果

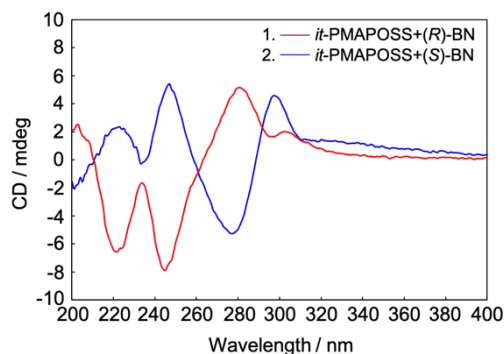


図3. ECD 測定結果

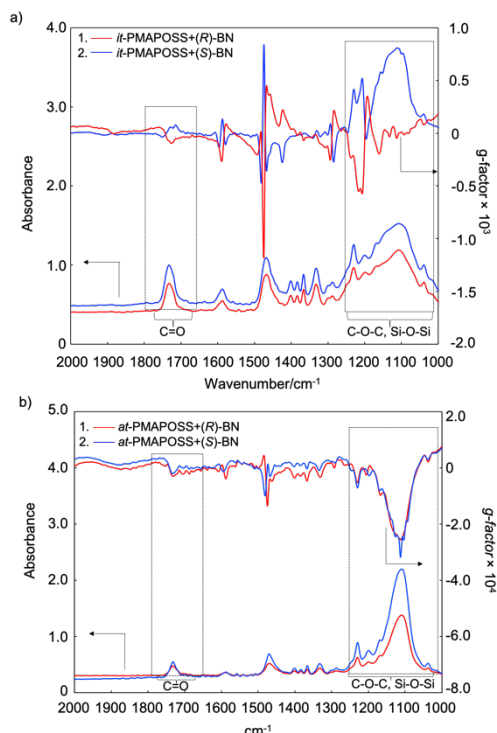


図4. VCD 測定結果。a) *it*-PMAPOSS + BN
b) *at*-PMAPOSS + BN。

る。*it*-PMAPOSS 膜からは、明瞭な回折斑点が観測された。 $a = 2.4 \text{ nm}$, $b = 5.0 \text{ nm}$ の斜方晶からなる微結晶が膜中で形成されていることを仮定することで回折斑点を矛盾なく説明することができる。一方、*it*-PMAPOSS/BN 膜からは $2\theta = 1.15^\circ$ と 2.39° において *it*-PMAPOSS の(01)および(10)面に帰属される回折リングがそれぞれ観測された。この結果は BN の存在は熱力学的に安定な *it*-PMAPOSS の斜方晶の形成に影響をおよぼしていないことを示している。GIWAXD および VCD 測定の結果を考慮すると、*it*-PMAPOSS/BN 膜中では斜方晶が形成され、さらにその内部で *it*-PMAPOSS が一方巻に制御された構造を形成していると結論づけられる。

BN は 200°C で熱処理を施すことで、PMAPOSS/BN 混合膜から蒸発する。 200°C で 1 時間熱処理を施した *it*-PMAPOSS/BN 混合膜の二次構造を VCD 測定に基づき評価した(図 6a)。図 4a において観測された BN のフェニル基に帰属される 1584 cm^{-1} のピークが熱処理膜では消出した。この結果は、BN が混合膜より取り除かれたことを示している。一方、VCD スペクトルからは熱処理前と同様、C=O 伸縮振動および C-O-C、Si-O-Si 伸縮振動に帰属される 1730 および $1300\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ において分裂型のコットン効果がそれぞれ観測された。BN を取り除いた後も、*it*-PMAPOSS 中には螺旋構造が保持されることは明らかである。

キラリシリカを調製するために、*it*-PMAPOSS/BN 混合試料を $40\sim 620^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成した。図 6b は焼成した試料の VCD 測定結果である。Si-O-Si 伸縮振動に対応する $1250\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収ピークが支配的に観測され、さらにそのピークを中心として分裂型のコットン効果が観測された。観測された分裂型のコットン効果は焼成前の試料と比較して著しく鋭いピークを示した。これは焼成過程において POSS が縮合することで、系全体の Si-O-Si の分子間の平均距離が縮まったことに起因すると考えられる。図 6c は焼成試料の TEM 像である。TEM 像より螺旋状の周期構造が観察された。VCD 測定および TEM 観察の結果より、焼成過程において *it*-PMAPOSS の螺旋構造が保持され、キラリシリカの鋳型として機能していると結論づけた。

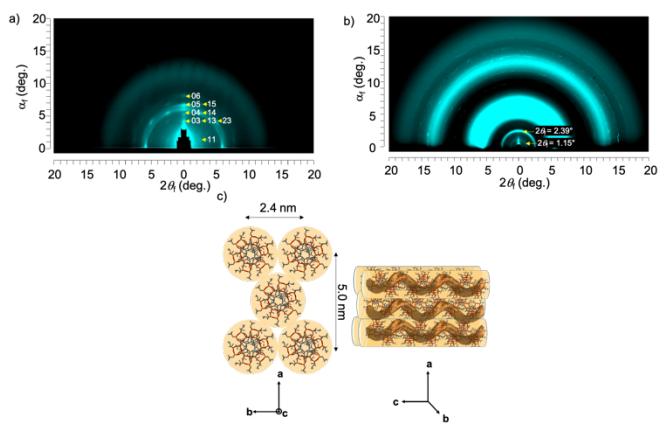


図 5. GIWAXD の 2 次元パターン a) *it*-PMAPOSS のみ b) *it*-PMAPOSS + (R)もしくは(S)-BN. c) 実験より得られる分子凝集の模式図

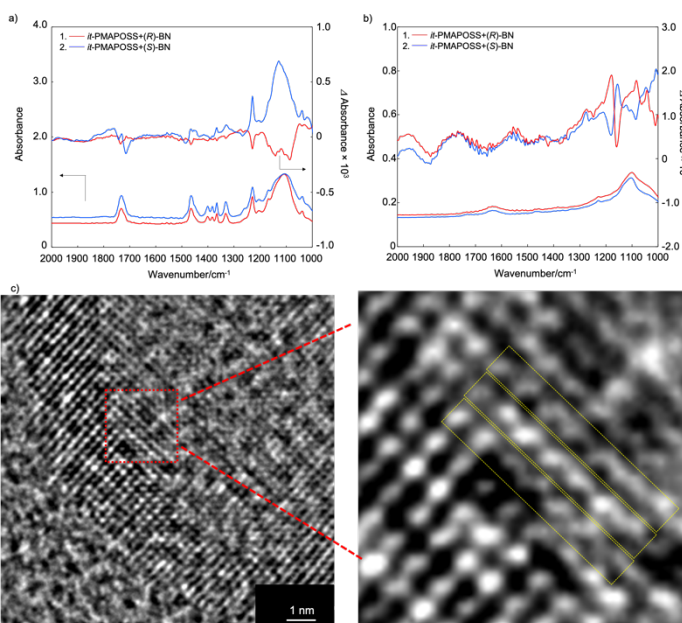


図 6. VCD 測定結果および TEM の観察結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kei Manabe, Sung-Yu Tsai, Satoshi Kuretani, Satoshi Kometani, Katsuyuki Ando, Yoshihiro Agata, Noboru Ohta, Yeo-Wan Chiang, I-Ming Lin, Syuji Fujii, Yoshinobu Nakamura, Yu-Ning Chang, Yuta Nabaе, Teruaki Hayakawa, Chien-Lung Wang, Ming-Chia Li, and Tomoyasu Hirai	4. 巻 1
2. 論文標題 Chiral Silica with Preferred-Handed Helical Structure via Chiral Transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 375-379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.1c00098	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Toshiki Terao, Hibiki Shiraishi, Mikito Yamazaki, Teruaki Hayakawa, Noboru Ohta, Syuji Fujii, Yoshinobu Nakamura, and Tomoyasu Hirai	4. 巻 50
2. 論文標題 Hairy Particles Synthesized by Living Anionic Polymerization-induced Self-assembly and Evaluation of Their Nanostructure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 920-923
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200957	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nobuyuki Otozawa, Rio Hamajima, Masataka Yoshioka, Raito Kato, Arisa Tanaka, Hiroto Fukuma, Toshiki Terao, Kei Manabe, Syuhu Fujii, Yoshinobu Nakamura, Atsushi Takahara, Tomoyasu Hirai	4. 巻 58
2. 論文標題 Preparation of polymethyl methacrylate with well-controlled stereoregularity using anionic polymerization in ionic liquid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1960-1964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20200244	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nobuyuki Otozawa, Masataka Yoshioka, Daiki Ihara, Rio Hamajima, Raito Kato, Toshiki Terao, Hiroto Fukuma, Satoshi Kuretani, Tamio Seko, Syuji Fujii, Yoshinobu Nakamura, Motoyasu Kobayashi, Atsushi Takahara, Tomoyasu Hirai	4. 巻 49
2. 論文標題 Anionic Polymerization of Methacrylate-Functionalized Ionic Monomers in Ionic Liquid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1459-1461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200546	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sung-Yu Tsai, Satoshi Kuretani, Kei Manabe, Toshiki Terao, Takahiro Komamura, Yoshihiro Agata, Noboru Ohta, Syuji Fujii, Yoshunobu Nakamura, Chien-Lung Wang, Teruaki Hayakawa, Tomoyasu Hirai	4. 巻 57
2. 論文標題 Preparation of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Containing Block Copolymer with Well-Controlled Stereoregularity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2181-2189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29498	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Satoshi Kometani, Tomoki Kato, Kei Manabe, Tamio Seko, Yu-Ning Chang, Huai-Rou Luo, Yoshihiro Agata, Noboru Ohta, Teruaki Hayakawa, Syuji Fujii, Yoshinobu Nakamura, Ming-Chia Li, Tomoyasu Hirai	4. 巻 60
2. 論文標題 Preferred-handed helical conformation in organic-inorganic hybrid block copolymers with well-controlled stereoregularity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 766-773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20210761	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件(うち招待講演 3件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Tomoyasu Hirai, Sung-Yu Tsai, Satoshi Kuretani, Kei Manabe, Shuji Fujii, Yoshinobu Nakamura, Chien-Lung Wang, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Precise synthesis of stereoregular polymer with polyhedral oligomeric silsesquioxane side chain
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平井智康、樽谷仁志、真鍋圭、藤井秀司、中村吉伸、早川晃鏡
2. 発表標題 新規立体規則性有機 無機ブロック共重合体の調製とその分子鎖凝集構造評価
3. 学会等名 第38回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoyasu Hirai, Sung-Yu Tsai, Satoshi Kuretani, Kei Manabe, Syuji Fujii, Yoshinobu Nakamura, Chien-Lung Wang, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Precise synthesis of novel polymer with well-controlled stereoregularity
3. 学会等名 第30回エラストマー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平井智康
2. 発表標題 精密重合法に基づく高分子の立体規則性の制御とその分子鎖凝集構造
3. 学会等名 第169回東海高分子研究会講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoyasu Hirai
2. 発表標題 Preparation of novel polymers with well-controlled stereoregularity and evaluation of its molecular aggregation state
3. 学会等名 PACCON2020（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平井智康
2. 発表標題 精密重合法に基づく立体規則性高分子の調製とその構造・物性評価
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会係（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

機能性材料として注目の人工らせん高分子_らせん構造キラルシリカを簡便調製
<http://www.oit.ac.jp/japanese/pressrelease/show.php?id=7558>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------