

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550138

研究課題名(和文)らせんラダー型ポリシルセスキオキサンの合成と発光分子とのハイブリッド化

研究課題名(英文)Preparation of helical ladder-like polysilsesquioxanes and their hybridization with luminescent molecules

研究代表者

金子 芳郎 (KANEKO, Yoshiro)

鹿児島大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80404474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、アミノ基(アンモニウム基)含有ラダー状ポリシルセスキオキサン(PSQ)に対してキラルな1-フェニルエチルイソシアネートを導入し、キラルなPSQを合成した。これらのPSQをキラリティー誘起材料に用いてアニオン性色素分子(ポルフィリンおよびピレン誘導体)へのイオン性相互作用によるキラリティー誘起挙動を検討した。さらに、多種多様なイオン性色素へのキラリティー誘起を可能にするため、アニオン性側鎖置換基を有するキラルなラダー状PSQの基盤となるカルボキシレート基およびスルホネート基含有ラダー状PSQの合成を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we prepared chiral polysilsesquioxanes (PSQs) by introduction of chiral molecules, such as 1-phenylethyl isocyanates, into ammonium-group-containing ladder-like PSQ. Then, induction behavior of chirality was investigated from these chiral PSQs to anionic dye compounds, porphyrin and pyrene derivatives. In addition, we prepared carboxylate- and sulfonate-group-containing PSQs, which serve as a basis of anionic chiral ladder-like PSQs.

研究分野：高分子化学、機能材料化学

キーワード：ポリシルセスキオキサン ゾル-ゲル反応 ラダー状 ハイブリッド キラル

1. 研究開始当初の背景

円偏光発光材料は、次世代 3D ディスプレイの偏光光源などへの応用が期待されていることから、その新規合成手法の開拓は非常に重要な課題である。円偏光発光材料の創製法の 1 つとして、既存の発光分子をそのまま利用できる手法である「発光分子」と「キラル分子」との「複合化 (ハイブリッド化)」が注目されており、キラル分子としてキラルな界面活性剤、コレステリック液晶、キラルなホスト分子、らせん合成高分子などが用いられている。

円偏光発光材料は、ディスプレイ用の光源としての利用が期待されており、このような用途では長期間の過酷な条件下での使用が予想され、安定に使用するためにはキラル分子の耐久性が重要になってくる。しかし、有機材料よりも耐久性に優れるシロキサン結合 (Si-O) を骨格とする無機材料をベースとしたキラリティー誘起材料の創製に関する研究はほとんど知られていない。

これまでに本申請者は、三官能性のアミノ基含有有機アルコキシシラン (APTMS) をモノマーに用い、酸性条件下での重合 (ゾルゲル反応) により、ヘキサゴナル相に積層する水溶性ロッド状 (ラダー状) ポリシルセスキオキサン (PSQ) (PSQ-NH₃Cl) が得られることを報告してきた (図 1a)。モノマー中のアミノ基と触媒の酸からなるイオンの自己組織化能が、規則的な分子構造 (ラダー構造) および高次構造 (ヘキサゴナル積層構造) を形成するための駆動力となっている。

2. 研究の目的

そこで本研究課題では、ラダー状 PSQ に対

してキラル基を導入し、この PSQ をキラリティー誘起材料に用いてイオン性色素分子へのイオン性相互作用によるキラリティー誘起挙動を検討した。

3. 研究の方法

(1) キラル基とアンモニウム基を側鎖に有するラダー状 PSQ の合成 (図 2)

キラル基とアンモニウム基を側鎖に有するラダー状 PSQ (PSQ-PEI) の合成は、PSQ-NH₃Cl に対して、水/DMSO (1:9 v/v) 混合溶媒中トリエチルアミン存在下、キラルな 1-フェニルエチルイソシアネート (R- or S-PEI) の DMSO 溶液を加えた後、室温で 10 分間攪拌することで行った。反応終了後、塩酸水溶液で中和した後ろ別し、残渣を水およびアセトンで十分に洗浄し減圧乾燥することで生成物を得た。

(2) カルボキシレート基を側鎖に有するラダー状 PSQ (PSQ-COONa) の合成 (図 1b)

2-シアノエチルトリエトキシシラン (CETES) を 2.0 mol/L NaOH 水溶液中 [NaOH/CETES (mol/mol) = 3]、室温で 15 時間攪拌した後、開放系で加熱し溶媒を蒸発させることで粉末状の生成物を得た。過剰の NaOH を除去するために、生成物を H⁺タイプのカチオン交換樹脂で処理し、その後凍結乾燥することで、水や DMSO に可溶なカルボキシル基含有 PSQ (PSQ-COOH) を生成した。次に、PSQ-COOH に NaOH メタノール溶液を加えて、この懸濁液を攪拌後乾燥することで、水溶性の PSQ-COONa に変換した。

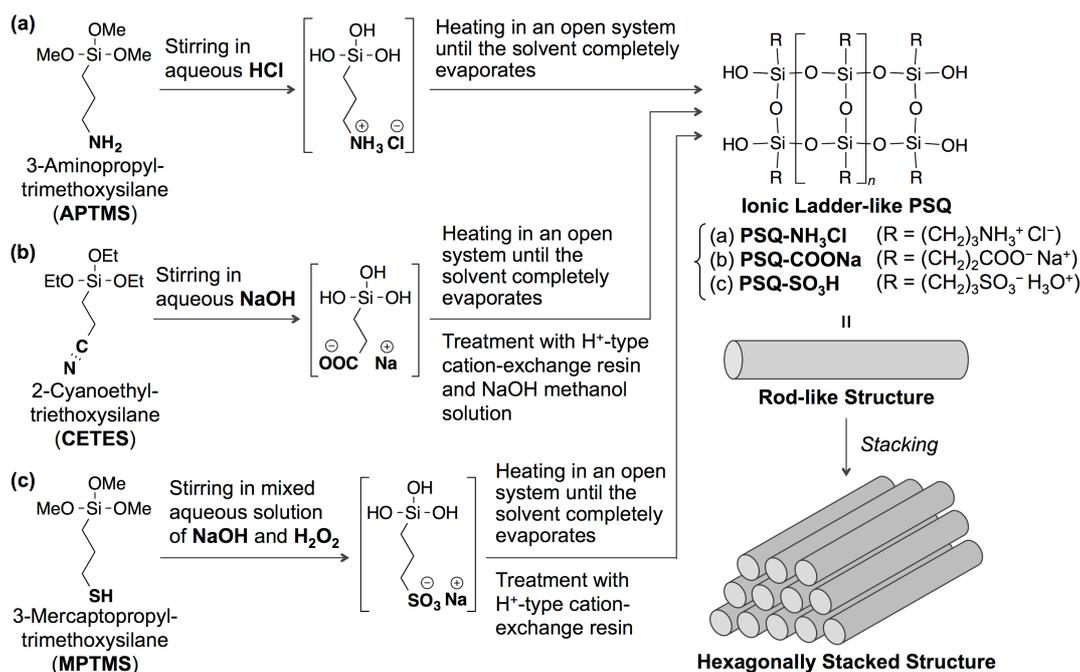


図 1. ヘキサゴナル相に積層するイオン性ロッド状 (ラダー状) PSQ の合成: (a)PSQ-NH₃Cl、(b)PSQ-COONa、および(c)PSQ-SO₃H.

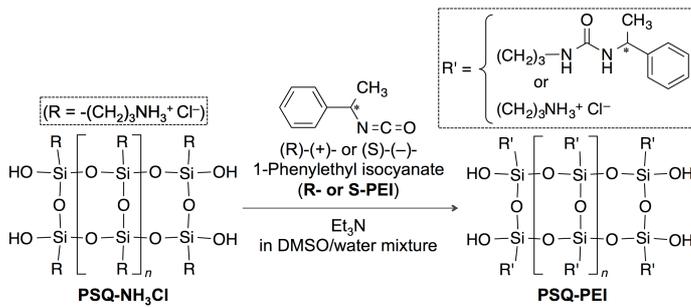


図 2. キラル基およびアンモニウム基含有ラダー状 PSQ(PSQ-PEI)の合成.

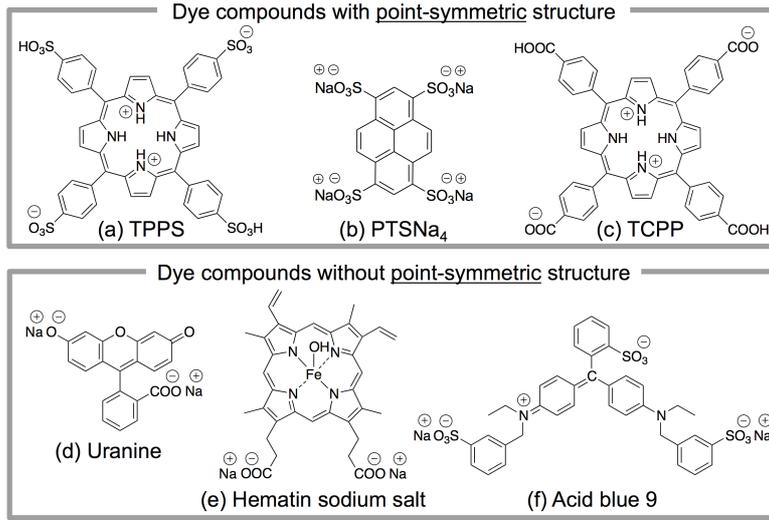


図 3. 色素分子の構造.

(3) スルホネート (スルホ) 基を側鎖に有するラダー状 PSQ (PSQ-SO₃H) の合成 (図 1c)

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) を NaOH 水溶液中アルゴン雰囲気下で攪拌した後、30% H₂O₂ 水を加え室温でさらに攪拌し、その後開放系で加熱し溶媒を蒸発させることで固体生成物を得た。過剰の NaOH を除去するために、この固体生成物を H⁺ タイプのカチオン交換樹脂の入った水中で処理し、水を蒸発させ、アセトンで洗浄後、ろ過、減圧乾燥することで PSQ-SO₃H を得た。

4. 研究成果

(1) キラル基含有カチオン性ラダー状 PSQ からアニオン性色素へのキラリティー誘起挙動

1.1 アニオン性ポルフィリン誘導体へのキラリティー誘起挙動 (雑誌論文 No. 1,4)

キラル基の導入率が約 80% の PSQ-PEI (R₈₀-PSQ および S₈₀-PSQ) と有機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, 図 3a) のメタノール混合溶液の円二性 (CD) スペクトル測定を行ったところ、TPPS のソーレー帯由来の吸収帯において R₈₀-PSQ と S₈₀-PSQ で正負に対称なピーク

が観測され (図 4b)、アキラルな TPPS 分子がキラリティーを有することがわかった。これは、キラルな PSQ-PEI と TPPS がイオン性相互作用することで、PSQ から TPPS にキラリティーが誘起したことを示している。また、この混合溶液の UV-Vis スペクトルより TPPS は H-会合体を形成せずに PSQ と相互作用していることが示唆され (図 4a)、さらに蛍光スペクトル測定からは発光を示すことが確認された (図 4c)。

一方、キラル基の導入率が約 60% の PSQ-PEI (R₆₀-PSQ および S₆₀-PSQ) を用いて同様の測定を行ったところ、PSQ-PEI から TPPS へのキラリティー誘起は確認されたが、UV-Vis スペクトルより TPPS の H-会合体由来の吸収ピーク (406 nm) も観測された。これは、PSQ 側鎖のアンモニウムカチオンの組成比が高くなることで、イオン性相互作用によって PSQ 側鎖に導入された TPPS

同士が近い距離に存在したためと考えられる。TPPS は H-会合体が形成されると消光することが知られており、実際にこれらの混合溶液の蛍光スペクトル測定を行ったところ、蛍光発光強度が低下することがわかった。以上の結果より、PSQ 側鎖のキラル基の導入率は、会合体形成および発光挙動に影響を及ぼすことが明らかとなった。

1.2 アニオン性ピレン誘導体へのキラリティー誘起挙動 (雑誌論文 No. 1,3)

一方、PSQ-PEI とピレン誘導体である

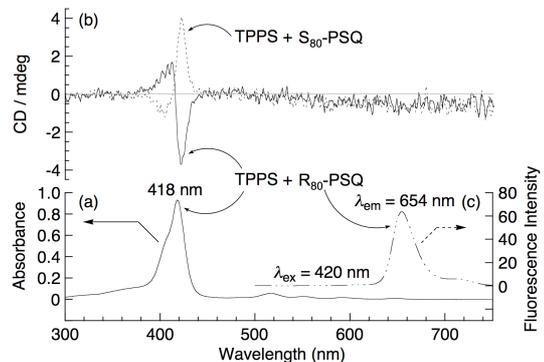


図 4. TPPS と PSQ-PEI (R₈₀-PSQ, S₈₀-PSQ) のメタノール混合溶液の (a) UV-Vis、(b) CD、および (c) 蛍光スペクトル.

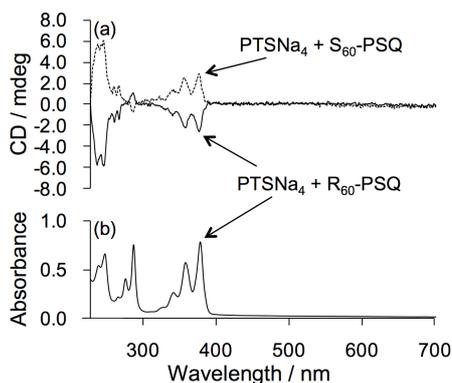


図 5. PTSNa₄とPSQ-PEI(R₆₀-PSQ, S₆₀-PSQ)のメタノール混合溶液の(a)CD および(b)UV-Vis スペクトル。

1,3,6,8-ピレンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩 (PTSNa₄, 図 3b) とのハイブリッド化についても検討した。R₈₀-PSQ および S₈₀-PSQ を用いて TPPS の場合と同様に検討したところ沈殿が生成したため、ここでは R₆₀-PSQ および S₆₀-PSQ を用いてキラリティー誘起挙動を検討した。R₆₀-PSQ および S₆₀-PSQ と PTSNa₄ をメタノール中で混合し CD スペクトル測定を行ったところ、PTSNa₄ 由来の吸収帯において正負に対称なピークが観測された (図 5a)。これは前述の TPPS の場合と同様に、PTSNa₄ が PSQ-PEI とイオン性相互作用し、PSQ から PTSNa₄ にキラリティーが誘起したことを示している。一方、キラル基の導入率が低い PSQ-PEI (R₄₀-PSQ および S₄₀-PSQ) を用いた場合は、CD スペクトルより PTSNa₄ 由来の吸収帯においてピーク強度が減少し、さらに導入率の低い PSQ-PEI (R₂₀-PSQ および S₂₀-PSQ) を用いた場合ではピークはほとんど観測されなかった。すなわち、PSQ-PEI 中のキラル基の組成比がキラリティー誘起挙動に影響を及ぼすことがわかった。また、PSQ-PEI (R₆₀-PSQ および S₆₀-PSQ) と PTSNa₄ の混合メタノール溶液の蛍光スペクトル測定を行ったところ、PTSNa₄ の単量体由来の蛍光発光に加えて、エキシマー由来の蛍光発光が観測された。これは、PSQ が PTSNa₄ のエキシマー形成のためのテンプレートとして機能したことを示している。

1.3 色素分子の構造とキラリティー誘起挙動の相関性 (雑誌論文 No. 1,4)

色素分子の構造とキラリティー誘起挙動の相関性を検討するため、キラル基含有 PSQ (R₈₀-PSQ および S₈₀-PSQ) と様々なアニオン性色素分子のメタノール混合溶液の CD スペクトル測定を行った。TPPS や PTSNa₄ と同様に点対称構造を有する色素であるテトラキス(4-カルボキシフェニル)ポルフィリン (TCPP, 図 3c) では、ピークが観測され PSQ から TCPP へキラリティーが誘起されることがわかった。しかし、フルオレセインナトリ

ウム塩 (ウラニン) (図 3d)、ヘマチンナトリウム塩 (図 3e)、アシッドブルー9 (図 3f) のような点対称性を示さない色素では、CD スペクトルより色素由来の吸収帯においてピークが観測されず、キラリティーは誘起されないことがわかった。これらの結果より、色素の分子構造における点対称性がキラリティー誘起挙動に影響を及ぼしていることが示唆された。

(2) アニオン性ラダー状 PSQ の合成

多種多様なイオン性色素へのキラリティー誘起を可能にするためには、前項までのラダー状 PSQ とは反対のイオン性置換基であるアニオン性側鎖置換基を有するキラルなラダー状 PSQ が必要となる。そこで本研究では、これらの基盤となるカルボキシレート基およびスルホネート基含有ラダー状 PSQ の合成を検討した。

2.1 カルボキシレート基含有ラダー状 PSQ の合成 (雑誌論文 No. 1,5)

加水分解によりカルボキシル基に変換可能なシアノ基含有の有機トリアルコキシシランをモノマーに用いて、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中でのゾル-ゲル反応を検討したところ、ヘキサゴナル相に積層するカルボキシレート基含有ロッド状(ラダー状) PSQ (PSQ-COONa) が得られることを見いだした (図 1b)。

静的光散乱による Zimm プロット法から算出された重量平均分子量 (M_w) は 2.7×10^3 であり PSQ-NH₃Cl (約 1.2×10^4) よりも低い値であったが、XRD パターンからは d 値の比が $1:1/\sqrt{3}:1/2$ である 3 本の回折ピークが観測され、これらの d 値は湿度依存性を示したことから、ロッド状ポリマーからなるヘキサゴナル積層体を形成していることが確認された。さらに ²⁹Si NMR スペクトルより比較的高い割合の T³ ピーク (ピーク積分比: 約 87%) が見られたことから、ラダー状構造の形成が示唆された。

このような規則的な構造をもつアニオン性 PSQ を形成するためには、CETES モノマー中のシアノ基が加水分解されて生成したカルボキシル基と NaOH からなるイオンの存在が重要である。これは、触媒に HCl 水溶液を用いて CETES のゾル-ゲル反応を行った場合はゲル状生成物が得られたことから支持される。すなわち、ヘキサゴナル積層構造を有するロッド状(ラダー状) PSQ を合成するためには、側鎖置換基と対イオンのカチオン/アニオンの組合せにかかわらず、反応中にイオンを形成する側鎖置換基の存在が重要であることが明らかとなった。

2.2 スルホネート (スルホ) 基含有ラダー状 PSQ の合成 (雑誌論文 No. 1,2)

規則構造を有する可溶性 PSQ を合成するためには、イオン性側鎖置換基が重要な働き

をしていることが前述までの研究で明らかとなった。そこで、酸化反応によりスルホ基（スルホネート基）に変換可能なメルカプト基を有する有機トリアルコキシシランを、過酸化水素水と塩基触媒からなる混合水溶液中で反応（酸化反応およびゾル-ゲル反応）したところ、ヘキサゴナル積層構造を有する可溶性のスルホ基含有ロッド状（ラダー状）PSQ（PSQ-SO₃H）が得られることを見いだした（図 1c）。

PSQ-SO₃H の ¹H NMR、IR、X 線光電子分光（XPS）およびエネルギー分散型 X 線分析（EDX）測定より、MPTMS 中に存在していたメルカプト基が消失し、スルホ基に変換されたことを確認した。一方、²⁹Si NMR スペクトルより T³ピーク（-68 ppm）が主に観測され、また IR スペクトルからは 1,153 および 1,041 cm⁻¹ にシロキサン結合由来の吸収ピークが観測された。さらに静的光散乱測定による Zimm プロット法から算出された M_w は 6.8×10³ と見積もられたことから、MPTMS のゾル-ゲル反応が進行し PSQ が形成されたことを確認した。

PSQ-SO₃H の XRD パターンからは、前述の PSQ-NH₃Cl や PSQ-COONa と同様に *d* 値の比が 1:1/√3:1/2 である 3 本の回折ピークが観測され、ヘキサゴナル相を形成していることがわかった。相対湿度を変化させながら XRD 測定を行ったところ、これらの回折ピークは *d* 値の比を変えることなくシフトしたことから、このヘキサゴナル相はロッド状ポリマーが規則的に積層した構造に由来することが示唆された。さらに、PSQ-SO₃H の TEM 像からも約 2 nm 間隔の縞模様が観察され、ロッド状ポリマーが平行に配列していることも確認された。

PSQ-SO₃H は水や DMSO 等の極性溶媒に可溶であり、M_w は前述のように 6.8×10³（重合度 DP = 約 39）であった。また、XRD パターンよりヘキサゴナル相を示す回折ピークが観測されたことから、比較的高いアスペクト比を有する一次元構造体であることが示唆され、回折ピークの *d* 値より算出されたロッドの直径（分子の幅）は 2 nm 以下と比較的細いことがわかった。さらに、²⁹Si NMR スペクトルより T³ピークの積分比が 84% であり比較的高い割合であった。すなわち、比較的細い空間で分子量 7000 程度の PSQ が高い割合で T³構造を有していたことから、ラダー状構造体が形成されたと考えられる。

これらのアニオン性 PSQ へのキラリ基の導入およびカチオン性色素へのキラリティー誘起については今後の検討課題である。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

1. 金子 芳郎, “構造制御されたイオン性シ

ルセスキオキサンの合成と機能化, 高分子論文集「特集号=ハイブリッド高分子」, vol. 71, pp. 443-456 (2014), 査読有.

2. Y. Kaneko, H. Toyodome, T. Mizumo, K. Shikinaka, and N. Iyi, “Preparation of a sulfo-group-containing rod-like polysilsesquioxane with a hexagonally stacked structure and its proton conductivity”, Chemistry - A European Journal, vol. 20, pp. 9394-9399 (2014), 査読有.
3. H. Toyodome, Y. Higo, R. Sasai, J. Kurawaki, and Y. Kaneko, “Behavior of chiral induction from polysilsesquioxanes bearing chiral and ammonium groups to anionic pyrene derivatives”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 13, pp. 3074-3078 (2013), 査読有.
4. Y. Kaneko, H. Toyodome, M. Shoiriki, and N. Iyi, “Preparation of ionic silsesquioxanes with regular structures and their hybridization”, International Journal of Polymer Science, Article ID 684278 (2012), 査読有.
5. H. Toyodome, Y. Kaneko, K. Shikinaka, and N. Iyi, “Preparation of carboxylate group-containing rod-like polysilsesquioxane with hexagonally stacked structure by sol-gel reaction of 2-cyanoethyltriethoxysilane”, Polymer, vol. 53, pp. 6021-6026 (2012), 査読有.

〔学会発表〕（計 37 件）

1. Y. Kaneko, “Preparation of ionic polysilsesquioxanes with regular structures and their functionalization”, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014) (Invited Lecture), 2014 年 12 月 2 ~ 5 日, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan.
2. 金子芳郎, “様々な構造を有するイオン性シルセスキオキサンの創製と機能化”, 日本ゾル-ゲル学会 第 11 回セミナー(招待講演), 2014 年 6 月 6 日, 東京理科大学神楽坂キャンパス, 東京都.
3. 金子芳郎, “イオン性シルセスキオキサン ~合成・構造制御・光機能発現に向けたハイブリッド化”, FTN とちぎ未来ネットワーク「光機能材料研究会」第 4 回講演会(招待講演), 2014 年 2 月 14 日, 宇都宮大学陽東キャンパス, 栃木県.
4. 金子芳郎, “シルセスキオキサン ~古くて新しいシロキサン結合材料~”, 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第 2 回サマーセミナー in 松山道後(招待講演), 2013 年 9 月 9~10 日, 松山道後にぎたつ会館, 愛媛県.
5. 金子芳郎, “規則構造を有するイオン性シルセスキオキサンの合成とハイブリッド化”, 日本セラミックス協会 第 26

回秋季シンポジウム, 特定セッション「革新的ナノハイブリッドマテリアル～機能の融合を目指した材料設計～」(招待講演), 2013年9月4～6日, 信州大学長野キャンパス, 長野県.

6. 金子芳郎, “イオン性シルセスキオキサンの構造制御”, ジオ機能材料研究会(招待講演), 2013年2月1日, 物質・材料研究機構並木地区, 茨城県.
7. 金子芳郎, “構造制御されたイオン性シルセスキオキサンの創製”, 熊本大学拠点形成研究B「ソフト溶液プロセスをベースとした階層的ナノ組織集積材料の創成」特別講演会(招待講演), 2012年11月30日, 熊本大学黒髪キャンパス, 熊本県.
8. 金子芳郎, “構造制御されたイオン性シルセスキオキサンの創製とハイブリッド化”, 東海・関東高分子若手研究会2012ミニシンポジウム(招待講演), 2012年9月21～22日, 犬山温泉・犬山館, 愛知県.
9. 金子芳郎, “ゾル-ゲル法による構造制御されたイオン性シルセスキオキサンの創製”, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム 第61回高分子討論会 ジョイントサテライトシンポジウム “革新的ハイブリッド材料研究討論会”(招待講演), 2012年9月18日, 名古屋大学東山キャンパス, 愛知県.
10. 金子芳郎, “規則構造を有するポリシルセスキオキサンの創製”, 第49回化学関連支部合同九州大会(招待講演), 2012年6月30日, 北九州国際会議場, 福岡県.
11. Y. Kaneko, “Preparation of ionic polysilsesquioxanes with regular structures”, US-Japan Workshop on Advances in Organic/Inorganic Hybrid Materials (Invited speaker), 2012年5月16～18日, University of Michigan, USA.

〔図書〕(計2件)

1. 金子芳郎, “規則的な分子構造およびナノ構造を有するイオン性ポリシルセスキオキサンの合成と機能化”, シルセスキオキサン材料の最新技術と応用, 伊藤真樹 監修, (株)シーエムシー出版編, 第I編, 第4章, pp. 32-38 (2013).
2. Y. Kaneko, “Preparation of ionic polysilsesquioxanes with regular structures and their ion-exchange behaviors”, Ion Exchange Technologies, Edited by Ayben Kilislioglu, InTech, chapter 4, pp.73-90 (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: スルホ基含有ラダー型ポリシルセスキオキサン及びその製造方法

発明者: 金子芳郎

権利者: 国立大学法人 鹿児島大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-174575, 特開 2015-042709

出願年月日: 2013年8月26日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

金子研究室 HP

<http://yoshiro-kaneko-lab.jimdo.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子芳郎 (KANEKO YOSHIRO)

鹿児島大学大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 80404474