

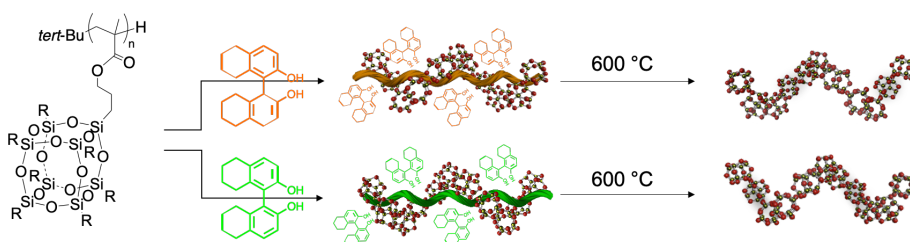
Accounts of Materials & Surface Research

Controlling of Helical Conformation in Stereoregular Organic-Inorganic Hybrid Polymer

Tomoyasu Hirai*

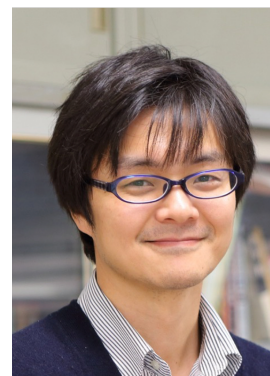
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology, 5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka 535-8585, Japan
tomoyasu.hirai@oit.ac.jp

Chiral silica, which is based on silicone materials, has attracted attention in the field of catalyst, template, and chiral recognition. In general, chiral silica is prepared by sol-gel transcription using an organic chiral structure as template. This conventional process, however, requires tedious reaction steps. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) is an organic-inorganic hybrid materials, which possesses high thermal and plasma resistance. To utilize POSS as precursor for chiral silica, POSS molecules should be placed along the helical structure. Polymers with well-controlled stereoregularity show specific properties. Polymethyl methacrylate derivatives with well-controlled stereoregularity form preferred-handed helical conformation by mixing with small amount of chiral dopants when the molecular motion is restricted. Since POSS possesses huge steric hindrance, it is anticipated that molecular motion in stereoregular POSS containing polymer is regulated, leading to a preferred-handed helical conformation. A novel strategy to obtain chiral silica using a stereoregular polymer with POSS side chain is described in this article.



Keyword: Living Anionic Polymerization, Chiral Silica, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, Stereoregularity, Helical Conformation

Tomoyasu Hirai is an Associate Prof. of Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology. He received his Ph.D. degree in 2010 from the Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology. He joined Kyushu University as a research Assistant Prof. in 2010 and promoted Assistant Prof. in 2013. He moved to Osaka Institute of Technology in 2018. His research interests are precise synthesis of functional polymers using living anionic polymerization and characterization of their surface physical properties.



立体規則性有機—無機ハイブリッド高分子の螺旋構造制御

平井智康

大阪工業大学工学部 応用化学科

1. はじめに

精密重合法の発展に伴い、高分子に対して無機成分を、主鎖¹⁻³あるいは側鎖⁴⁻⁶に導入した有機—無機ハイブリッド高分子が開発されている。ハイブリッド高分子の無機成分として最も注目されている材料の一つにポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)が挙げられる。POSSは $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ の組成で表されるかご型構造からなり、放射状に様々な官能基導入を可能にする有機—無機ハイブリッド材料である。⁷POSSは耐熱性、プラズマに対するエッチング耐性が有機成分と比較して著しく高いため、半導体用のリソグラフィ材料の鋳型^{8,9}や、メソポーラスシリカの無機成分^{10,11}としての応用展開が期待されている。これらの材料への応用展開には、数 nm から数 10 nm スケールでの微細周期構造の精密制御が必要であり、これまでに POSS を含有するブロック共重合体や巨大分子より、スフィア、シリンダー、ジャイロイド、ラメラなどの構造や、準結晶に近いフランクカスパー相などの発現が報告されている。^{12,13}しかしながらその一方、POSS を一方向巻き螺旋状に配列し、さらにそれを鋳型としてキラルシリカを調製する試みはこれまでに行われていない。

DNA やタンパク質に代表される自然界に存在する高分子は、 α -ヘリックス構造をはじめとする特異な構造を形成することでその優れた機能を生体内で発現している。天然に存在する高分子を模倣して、合成高分子に対して螺旋構造を付与する試みが国内外で数多く展開されている。^{14,15}立体規則性を制御した高分子はアタクチックの高分子とは全く異なる構造・物性を示すことが幅広く受け入れられている。¹⁶⁻¹⁸シンジオタクチックやアタクチックに制御したポリメタクリル酸メチル(PMMA)はキラルドーパント存在下でかつ、分子鎖熱運動が束縛される条件下において、

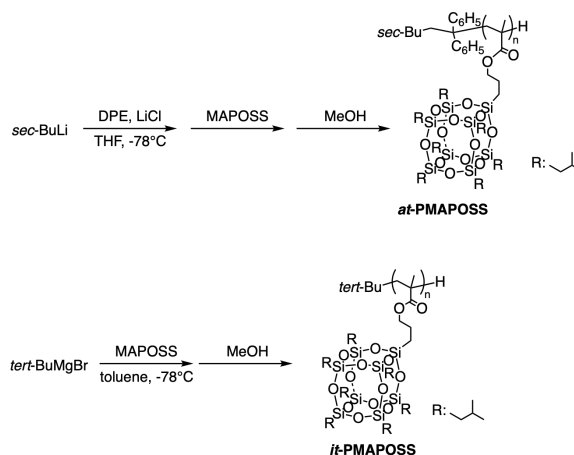


Figure 1. Preparation of *at*- and *it*-PMAPOSS using an anionic polymerization method.

一方向巻き螺旋構造が誘起される。^{19,20}本稿では、筆者らが行ってきた精密重合法に基づく立体規則性POSS含有メタクリレート高分子の合成とその構造および機能に関する研究について紹介する。

2. リビングアニオン重合法を基盤とする POSS 含有メタクリレート(MAPOSS)の精密合成と立体規則性

1956年にMichael Szwarcらによってスチレンのリビングアニオン重合法が発見されて以来²¹、分子量(M_n)、分子量分布の指標(PDI)を精密に制御した高分子が数多く調製されている。また開始剤や添加剤を選択することで、アニオン重合法より M_n およびPDIの制御のみならず、立体規則性の制御も可能となることが見いだされている。²²一方、アニオン重合の課題としてモノマーに制限があることが挙げられる。アニオン重合法が行われる条件下において副反応なく安定

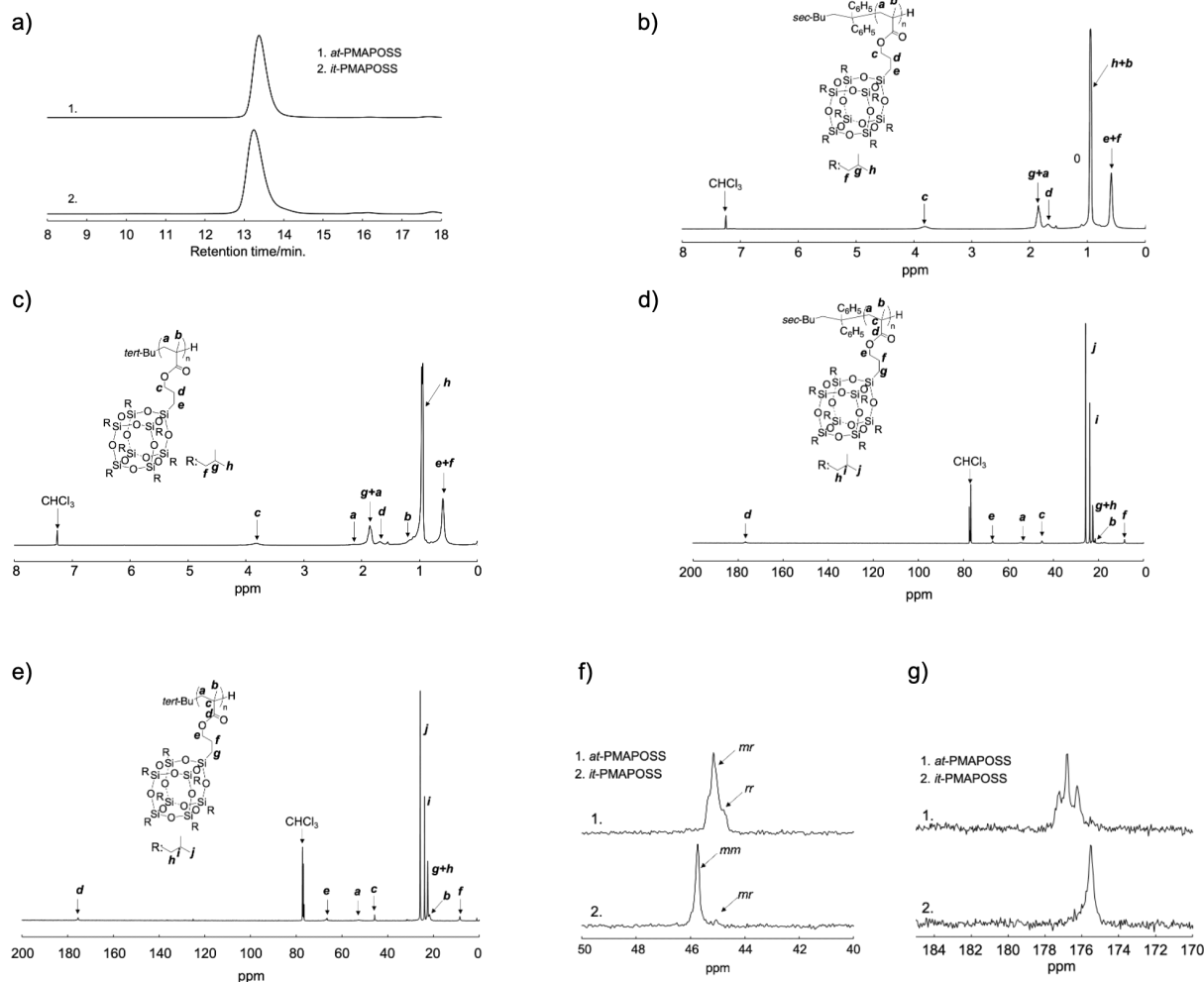


Figure 2. a) SEC curves of *at*- and *it*-PMAPOSS. b) and d) are ^1H and ^{13}C NMR spectra of *at*-PMAPOSS. c) and e) are ^1H and ^{13}C NMR spectra of *it*-PMAPOSS. f) and g) are high-magnified ^{13}C NMR spectra of *at*- and *it*-PMAPOSS.

に目的とする高分子の調製を可能にするモノマー探索もこの分野では進められている。POSS含有メタクリレート (MAPOSS)は市販の試薬として購入可能なモノマーであるが、アニオン重合法の検討が行われ、 M_n およびPDIが精密に制御された高分子 (PMAPOSS)が調製されている。^{6,12,23}

メタクリル酸メチル(MMA)の立体規則性重合では、嵩高いアルキルリチウム開始剤とトリアルキルアルミニウム混合系や Grignard 試薬などが開始剤として汎用的に用いられる。^{22,24} 前者からはシンジオタクチック、後者からはイソタクチックに制御されたPMMAが得られる。しかしながら、一般的にシロキサン化合物は酸および塩基に対し不安定であり、立体規則性の制御を可能にする添加剤、特にアルカリ金属の利用は不可能で

あると考えられていた。このため、これまでにPMAPOSSの立体規則性の制御に関する検討は行われてこなかった。そこで、POSSに対して嵩高いイソブチル基を導入したメタクリレートモノマーを用いることで、シロキサン骨格に対する副反応が抑制され、立体規則性を制御したPMAPOSSの調製が可能になると考えた。

Figure 1はリビングアニオン重合法に基づくPMAPOSSの合成スキームである。ここでPOSSの置換基にはイソブチル基を選択した。開始剤がPMAPOSSの立体規則性に与える影響を評価するために二種類の開始剤を用いた。まず、LiCl、1,1-ジフェニルエチレン(DPE)存在下、*sec*-ブチルリチウム(*sec*-BuLi)を加えることで、1,1-ジフェニル 3-メチルペンチルリチウム開始剤を調製した。一方、*tert*-ブチルブロミドと金属

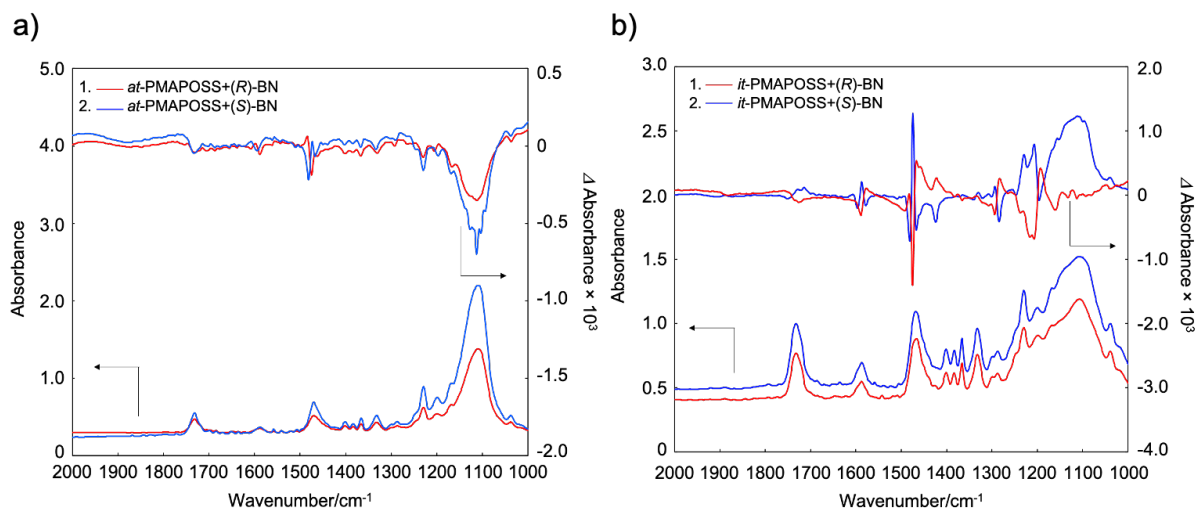


Figure 3. VCD spectra of a) *at*-PMAPOSS with BN and b) *it*-PMAPOSS with BN.

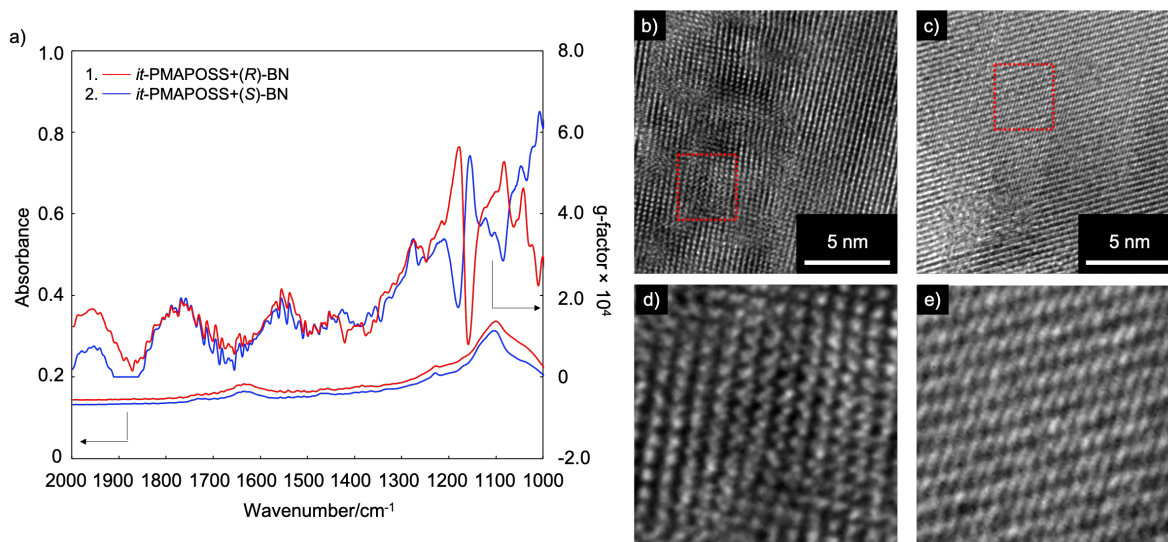


Figure 4. VCD spectra of a) calcinated *it*-PMAPOSS with BN. TEM images of chiral silica prepared by mixture of *it*-PMAPOSS and b) (*R*)- and c) (*S*)-BN. d) and e) are high-magnified TEM images.

マグネシウムと反応させることで Grignard 試薬 (*tert*-BuMgBr)を調製した。調製した開始剤を用いて、アニオン重合を行うことで PMAPOSS を調製した。1,1-ジフェニル 3-メチルペンチルリチウムを用いて調製した高分子を *at*-PMAPOSS、*tert*-BuMgBr より調製した高分子を *it*-PMAPOSS と本稿では定義する。

Figure 2 にアニオン重合より調製した PMAPOSS のサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 流出曲線および ^1H および ^{13}C 核磁気共鳴 (NMR) 測定の結果を示す。SEC 流出曲線より単

峰性でかつ対称性の高いピークが観測された。また、 ^1H および ^{13}C NMR スペクトルより、すべてのシグナルが明確に帰属されることから、目的とする *at*-および *it*-PMAPOSS がアニオン重合よりそれぞれ副反応なく調製されていることは明らかである。

ポリメタクリレート誘導体の立体規則性の評価は、一般的に ^1H NMR スペクトル中において α -メチル基に帰属される 0.8–1.2 ppm 付近に観測されるシグナルの積分強度比を用いて行われる。²⁴ しかしながら、PMAPOSS では主鎖に含まれる

α -メチル基とPOSSの置換基として導入したイソブチル基が ^1H NMRスペクトル上で重なって観測されるため、立体規則性を ^1H NMRスペクトルからは直接評価できない。そこで ^{13}C NMRの45および176 ppm付近に観測される α -メチル基に隣接する四級炭素およびカルボニル基の四級炭素に起因するシグナルにそれぞれ注目した。 ^{225}ppm 付近に観測されるシグナルは低磁場から高磁場方向に向けてメソーメソ (*mm*)、メソーラセモ (*mr*)、ラセモラセモ (*rr*)にそれぞれ帰属される。また、176 ppm付近に観測されるシグナルでは、高磁場側に観測されるシグナルほど *m* が支配的であることを意味している。*at*-PMAPOSSでは *mr* および *rr* に帰属されるシグナルが45.2および44.8 ppmにそれぞれ観測された。一方、*it*-PMAPOSSでは *mm* に帰属されるシグナルが45.7 ppm付近に強く観測され、*mr* に起因帰属される弱いシグナルが45.2 ppmに観測された。さらに *it*-PMAPOSSでは176 ppm付近に観測されるシグナルが *at*-PMAPOSSと比較して高磁場側に観測されていることから、高分子中に含まれる *m* の割合が高いことは明らかである。これらの結果より、*at*-PMAPOSSは M_n が15,000、PDIが1.08、*mr*が64%のアタクチックに、*it*-PMAPOSSでは M_n が22,000–37,300、PDIが1.11–1.17、*mm*が98–99%からなるイソタクチックに制御されていると結論づけられた。

3. PMAPOSSの分子鎖凝集構造

立体規則性を制御したポリメタクリレート誘導体は、キラルドーパント存在下でかつ、分子鎖の熱運動が束縛される環境において一方向巻き螺旋構造を形成する。POSSは置換する官能基にも依存するが、直径約0.5–1.5 nm程度のかご型構造からなる。PMAPOSSは嵩高いPOSSが側鎖に導入されているため、分子鎖の熱運動性が十分に束縛される環境下にあると考えられる。

キラルドーパントとして、(*R*)および(*S*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトール((*R*)もしくは(*S*)-BN)を選択した。PMAPOSSと(*R*)-もしくは(*S*)-BNをPMAPOSS中

に含まれるカルボニル基とBNのモル比が1:10となるようにトルエン中で混合し、90°Cで2時間熱処理した。*at*-PMAPOSS/BN および *it*-PMAPOSS/BN 膜中での高分子の二次構造を評価するために、石英もしくはシリコン基板上に溶媒キャスト法に基づき膜を調製した。

Figure 3は *at*-PMAPOSS/BN および *it*-PMAPOSS/BN 膜の振動円二色性(VCD)スペクトルである。赤外吸収スペクトルにおいて1730 cm^{-1} 、1050–1250 cm^{-1} 、1000–1240 cm^{-1} に観測されるピークはC=O、C–O–C、Si–O–Siの伸縮振動にそれぞれ帰属される。*at*-PMAPOSS/BN膜からは、1730 cm^{-1} 、1050–1250 cm^{-1} 、1000–1240 cm^{-1} 上の吸収ピークにおいてコットン効果が観測されるものの、*at*-PMAPOSS/(*R*)-BNと*at*-PMAPOSS/(*S*)-BN膜間のコットン効果において鏡像関係は示されなかった。一方、*it*-PMAPOSS/BN膜からは、1730 cm^{-1} 、1050–1250 cm^{-1} 、1000–1240 cm^{-1} 上の吸収ピークにおいて分裂型のコットン効果が観測され、さらに *it*-PMAPOSS/(*R*)-BNと*it*-PMAPOSS/(*S*)-BN膜間の分裂型のコットン効果には鏡像関係が示された。ここで観測される分裂型のコットン効果は *it*-PMAPOSSの主鎖に沿って導入されたPOSS側鎖が一方向にねじれ、さらにそれらが分子内相互作用することによって起因している。立体規則性を制御したPMAPOSSはキラルドーパントを添加することで、一方向巻き螺旋構造を形成すると結論づけられる。

4. PMAPOSSを鑄型とするキラルシリカの創製

2000年に一方向巻きに螺旋構造が制御されたシリカファイバーが初めて調製されて以来²⁵、光学活性を示すシリカ(キラルシリカ)の開発が盛んに行われている。^{26,27}キラルシリカの調製法として、両親媒性の低分子有機キラル化合物や、ポリエチレンアミン/酒石酸混合物が形成する自己組織化構造上でのテトラエトキシシランのゾル-ゲル反応が一般的に試みられている。^{28,29}しかしながら、高分子の主鎖あるいは側鎖に対してシリカ前駆体を共有結合を介して導入し、キラルシリカを調製する試みはこれまでに成し遂げられていない。シリカ前駆体を導入した高分

子を用いてキラルシリカを調製するためには、シリカ前駆体を高分子の主鎖骨格に沿って螺旋状に配列することが分子デザインとして必要不可欠となる。前述の様に、*it*-PMAPOSSはBNと混合することで一方向巻き螺旋構造を形成する。POSSをシリカに変換する焼成過程において、*it*-PMAPOSSの螺旋構造が保持されれば、新たなキラルシリカの調製法の確立につながる。また、POSSはポリメタクリレート主鎖に沿って螺旋状には配列しているため、従来法では調製困難な極めて微細な螺旋構造を有するキラルシリカの調製が可能になる。

Figure 4は*it*-PMAPOSS/BN混合試料を大気下、600°Cで焼成した試料のVCD測定結果および透過型電子顕微鏡(TEM)による観察像である。VCD中の赤外吸収スペクトルにおいて、1000-1240 cm⁻¹に観測されるSi-O-Siの伸縮振動に帰属されるピークは以外はほぼ完全に消失していることから、有機物が焼成に伴い取り除かれていることは明らかである。さらに1000-1240 cm⁻¹に観測される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。また、*it*-PMAPOSS/(*R*)-BNおよび*it*-PMAPOSS/(*S*)-BN混合より焼成した試料において分裂型のコットン効果はそれぞれ鏡像関係を示した。さらに焼成試料のTEM像からは明確な螺旋構造が観察された。³⁰ 一方向巻きに螺旋構造を制御したPOSS含有高分子を鋳型としてキラルシリカの調製を成し遂げた初めての例である。

5. おわりに

本稿では筆者らの研究を中心に、市販のPOSS含有モノマーであるMAPOSSのアニオン重合法に基づく立体規則性の精密制御、重合より得られる*it*-PMAPOSSの構造・機能に関して紹介した。有機物と比較して機械的、熱的に優れたキラルシリカは、不斉合成、キラル分離などの分野において今後益々需要が高まると予想される。本稿で述べた新規立体規則性POSS含有高分子を利用した新規キラルシリカ調製法が次世代の基盤技術として利用されることを期待している。

6. 謝辞

本稿は大阪工業大学工学部、応用化学科の藤井秀司先生、中村吉伸先生、国立陽明大学(台湾)のMing-Chia Li先生、東京工業大学の早川晃鏡先生からのコメントに基づき得られた成果の総括である。また、研究に携わった大阪工業大学の学生、卒業生に厚く御礼申し上げたい。本稿の成果の一部はJSPS科研費(課題番号: JP19K05590)、国立研究法人新エネルギー・産業技術総合機構(NEDO)のムーンショット型研究事業(課題番号: JPNP1806)、京都大学化学研究所の国際共同利用・共同研究(課題番号: 2019-43、2020-42、2021-42)の支援を受けて行われた。

参考文献

1. M. Seino, T. Hayakawa, Y. Ishida, M.-a. Kakimoto, K. Watanabe, H. Oikawa. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3473-3475.
2. Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102-4114.
3. C. L. Elkins, T. E. Long. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6657-6659.
4. J. Pyun, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **2000**, *33*, 217-220.
5. R. Goseki, T. Hirai, M. Kakimoto, T. Hayakawa. *International Journal of Polymer Science* **2012**.
6. T. Hirai, M. Leolukman, T. Hayakawa, M. Kakimoto, P. Gopalan. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4558-4560.
7. R. Tamaki, Y. Tanaka, M. Z. Asuncion, J. Choi, R. M. Laine. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12416-12417.
8. T. Hirai, M. Leolukman, C. C. Liu, E. Han, Y. J. Kim, Y. Ishida, T. Hayakawa, M. Kakimoto, P. F. Nealey, P. Gopalan. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4334-4338.
9. Y. Tada, H. Yoshida, Y. Ishida, T. Hirai, J. K. Bosworth, E. Dobisz, R. Ruiz, M. Takenaka, T. Hayakawa, H. Hasegawa. *Macromolecules* **2012**, *45*, 292-304.
10. M. Seino, W. Wang, J. E. Lofgreen, D. P. Puzzo, T.

- Manabe, G. A. Ozin. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18082-18085.
11. V. K. Daga, E. R. Anderson, S. P. Gido, J. J. Watkins. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6793-6799.
12. T. Hirai, M. Leolukman, S. Jin, R. Goseki, Y. Ishida, M. Kakimoto, T. Hayakawa, M. Ree, P. Gopalan. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8835-8843.
13. M. Huang, C.-H. Hsu, J. Wang, S. Mei, X. Dong, Y. Li, M. Li, H. Liu, W. Zhang, T. Aida, W.-B. Zhang, K. Yue, S. Z. D. Cheng. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2015**, *348*, 424-428.
14. E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752-13990.
15. Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763-4765.
16. M. Sato, T. Kato, T. Ohishi, R. Ishige, N. Ohta, K. L. White, T. Hirai, A. Takahara. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2071-2076.
17. T. Kato, M. Sato, H. Shimamoto, K. Uno, K. Yokomachi, Y. Konishi, K. Kamitani, M. Nishibori, N. Ohta, R. Ishige, K. L. White, N. Ootzawa, T. Hirai, A. Takahara. *Langmuir* **2018**, *34*, 3283-3288.
18. M. Sato, T. Kato, H. Shimamoto, K. Kamitani, N. Ohta, T. Hirai, A. Takahara. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 148-152.
19. T. Kawauchi, J. Kumaki, A. Kitaura, K. Okoshi, H. Kusanagi, K. Kobayashi, T. Sugai, H. Shinohara, E. Yashima. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 515-519.
20. T. Kawauchi, A. Kitaura, J. Kumaki, H. Kusanagi, E. Yashima. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11889-11891.
21. M. Szwarc. *Nature* **1956**, *178*, 1168-1169.
22. K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute. *Prog. Polym. Sci.* **1988**, *13*, 189-276.
23. S.-Y. Tsai, S. Kuretani, K. Manabe, T. Terao, T. Komamura, Y. Agata, N. Ohta, S. Fujii, Y. Nakamura, C.-L. Wang, T. Hayakawa, T. Hirai. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 2181-2189.
24. T. Kawauchi, M. Kawauchi, T. Takeichi. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1066-1071.
25. J. H. Jung, Y. Ono, K. Hanabusa, S. Shinkai. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5008-5009.
26. S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi. *Nature* **2004**, *429*, 281-284.
27. Y. Okazaki, T. Buffeteau, E. Siurdyban, D. Talaga, N. Ryu, R. Yagi, E. Pouget, M. Takafuji, H. Ihara, R. Oda. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 6411-6415.
28. M. Cui, W. Zhang, L. Xie, L. Chen, L. Xu. *Molecules* **2020**, *25*, 3899.
29. H. Matsukizono, R.-H. Jin. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5862-5865, S5862/5861-S5862/5812.
30. K. Manabe, S.-Y. Tsai, S. Kuretani, S. Kometani, K. Ando, Y. Agata, N. Ohta, Y.-W. Chiang, I. M. Lin, S. Fujii, Y. Nakamura, Y.-N. Chang, Y. Nabae, T. Hayakawa, C.-L. Wang, M.-C. Li, T. Hirai. *JACS Au* **2021**, *1*, 375-379.