

アキラルな汎用モノマーを原料とする高分子キラルナノ繊維の創成

熊本大学大学院自然科学研究科 博士後期課程 2年 岡崎 豊

【緒言】キラル界面を有する高分子ナノ材料は、不斉触媒やキラル分離膜、新規光学材料への応用が期待されている。これまで、キラルモノマーを重合する方法や不斉軸を形成する方法などが報告されてきたが、特定のモノマーに限られることや特殊な反応条件を要するものが多い。従って、様々な汎用モノマーに応用可能かつ簡易的な合成法の開発は、注力すべき課題である。一方、両親媒性分子が形成する二分子膜ナノ構造体は、分子設計や会合条件により、形態やキラリティのコントロールが可能である。特に、キラルな二分子膜からなるツイストリボン・ヘリックス・チューブ状のナノ構造体は、円偏光特性を示すことから、光学用途への応用が期待されている。しかしながら、これらのナノ構造体は非共有結合を介して形成された自己集合体であるため、溶媒や温度を変化させることにより構造が変化し易いという課題がある。これまで我々は、二分子膜ナノ構造体の物理特性を向上させる手法として、両親媒性分子を重合する方法¹⁾や、構造体表面をポリマーでラミネートする方法²⁾、二分子膜層間にポリマーの支持体を導入する方法³⁾を報告してきた。本研究では、アキラルなモノマー原料から、キラル界面を有するナノ繊維を創出することを目的とし、酒石酸を対イオンとするジェミニ型界面活性剤 (**gt**) が形成するツイストリボン状ナノ繊維を有機テンプレートとし、ゾルゲル反応によりツイストリボン状ナノシリカを作製した。本発表では、得られたシリカナノ繊維の不斉情報の評価に加え、各種溶媒中への分散性およびポリマー中への分散性の評価について報告する。

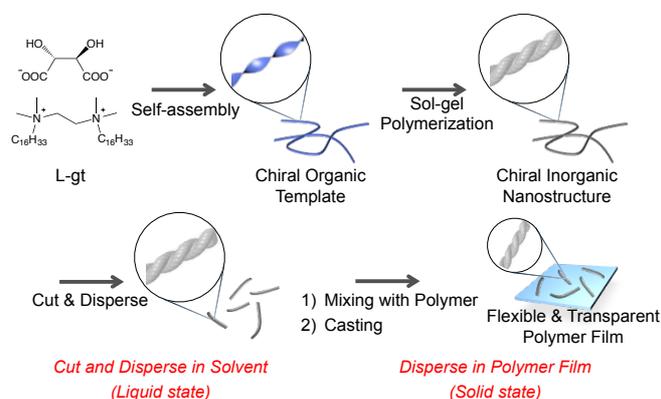


Figure 1. Preparation scheme of chiral silica suspension and composite polymer film.

【実験および結果・考察】1 mM の L-gt 水溶液 4 mL を 60 °C にて 20 分間加熱した後、20 °C の恒温槽中で 1 時間静置した。0.1 mM L-酒石酸水溶液 4 mL にオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) 0.2 mL を加えて、20 °C の恒温槽中で事前に 7 時間攪拌した水溶液を、1 時間静置後の L-gt 水溶液に加え、20 °C の恒温槽中で静置した。15 時間後に得られた溶液に、エタノールを加えて遠心操作後に上澄み液を除く操作 (洗浄操作) を 4 回行った後、各種溶媒を用いて同様の操作を 4 回行った。その後、プローブ型超音波照射器を用いて氷浴上で 15 分間超音波照射を行った。各分散液を用いて TEM 観察を行ったところ、水からヘキサンまでの様々な極性の溶媒中において、ツイストリボン状の形状を維持した均質なナノ構造体が観察された (Figure 2)。物理的に安定な材質であるシリカにナノ構造を転写したことで、転写後の構造体を様々な溶媒中で安定に存在させることが可能となった。

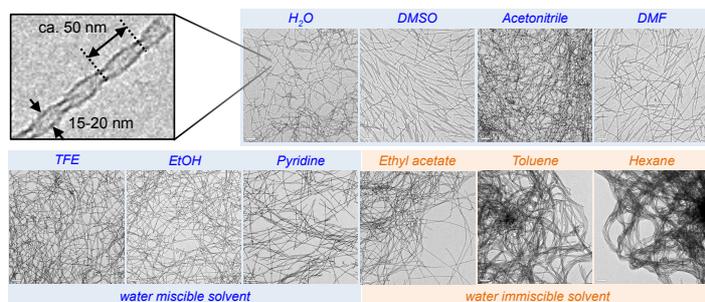


Figure 2. TEM images of silica nanoribbons after sonication in various solvents.

ツイストリボン状シリカの分散液を乾燥させ、得られた白色粉末を用いて振動円二色性 (VCD) スペクトル測定を行なったところ、Si-O-Si の逆対称伸縮振動に由来する 1150-1000 cm^{-1} の吸収帯においてコットン効果が観測された (Figure 3)。この結果は、不斉情報がキラルな二分子膜からシリカへと伝達されたことを示唆している。

また、ツイストリボン状シリカの界面特性の評価として、アキラルな色素分子 (NK-2012) の水溶液にツイストリボン状シリカの水分散液を添加し、UV-vis および CD スペクトル測定を行なった (Scheme 4)。0.1 mM-NK-2012 水溶液中のシリカ濃度を、0.00 mg/mL から 0.04 mg/mL としたときの UV-vis スペクトルを以下に示す (Figure 8a)。シリカ濃度が高くなるにしたがって、NK-2012 のモノマー状態の吸収ピーク (541.5 nm) が減少し、短波長側に新たなピーク (474.5 nm) の出現が観測され、この吸収帯においてコットン効果が観測された (Figure 8b)。この結果は、ツイストリボン状シリカの添加により、NK-2012 分子に振じれた配向を誘起させる事を示している。

次に、光学材料への応用の可能性を調査すべく、ツイストリボン状シリカをポリマー中に分散させた透明なシリカ-ポリマーコンポジットフィルムの作製について検討を行った。トルエン中に 1 mg/mL のツイストリボン状ナノシリカを含む懸濁液と、ポリマーのトルエン溶液を所定の比率で混合し、超音波照射することにより、シリカ/ポリマー混合液を得た。この混合液をスライドガラスにキャストすることで、シリカ含有ポリマーフィルムを得た。得られたフィルムの写真および TEM 観察の結果より、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) およびポリメタクリル酸メチル中に混合することにより、シリカは均一に分散され、透過率の高いコンポジットフィルムが得られることが分かった (Figure 5)。

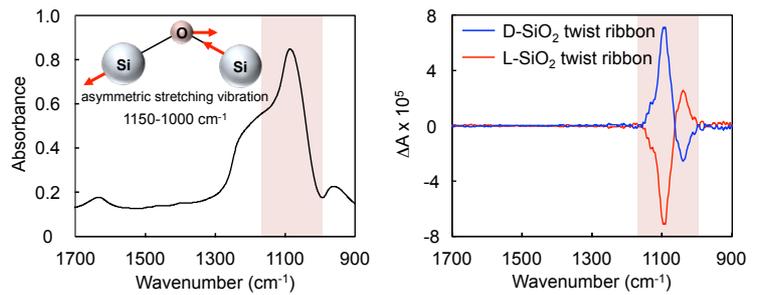


Figure 3. FT-IR and vibrational circular dichroism spectra of silica nanoribbons templated by L-gt (red line) and 16-2-16 D-gt (blue line).

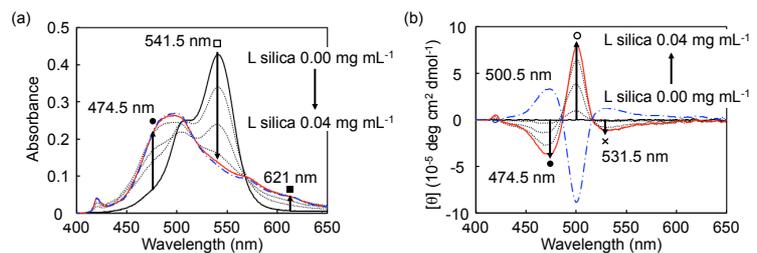


Figure 4. UV-vis (a) and CD (b) spectra of NK-2012 upon addition of silica nanoribbons in water at pH3. The arrows indicate the concentration increase from 0.00 mg mL^{-1} (black line) to 0.04 mg mL^{-1} (red line).

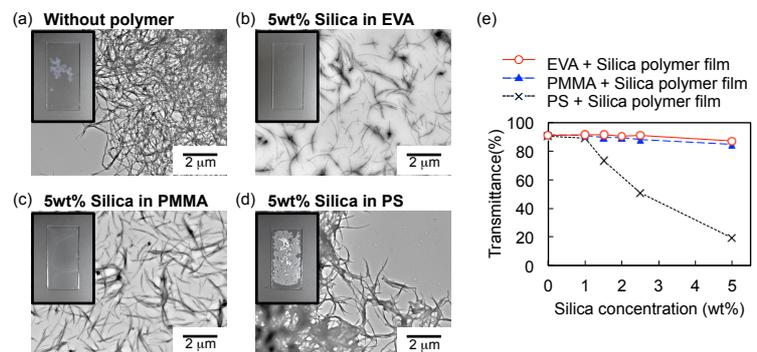


Figure 5. (a)-(d) Pictures and TEM images of silica nanoribbons without and with polymer after casting on the glass slides and the TEM grids. (e) Silica concentration dependence of transmittance of composite films were measured by UV-visible spectroscopy at 400 nm.

1) H. Ihara, M. Takafuji, C. Hirayama, D. F. O'Brien, *Langmuir*, 1992, **8**, 1548-1553.

2) T. Hatano, A.-H. Bae, M. Takeuchi, N. Fujita, K. Kaneko, H. Ihara, M. Takafuji, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 465-469.

3) Y. Okazaki, H. Jintoku, R. Oda, M. Takafuji, H. Ihara, *RSC Advances*, 2014, **4**, 33194-33197.