

アキラルな有機架橋シリカ前駆体を原料とする キラルハイブリッドナノマテリアルの創製

熊本県産業技術センター 材料・地域資源室 龍 直哉

Development of Chiral Hybrid Nanomaterial from Achiral Organic-Linked Silica Precursor

Naoya Ryu

Materials Development Department, Kumamoto Industrial Research Institute

本研究では、キラル有機テンプレートを用いたゾル-ゲル法による有機色素架橋型シルセスキオキサンハブリッドのキラリティ誘起について検討した。機能性前駆体として非キラルな4,4'-ビス(トリエトキシシリル)-1,1'-ビフェニルを用い、酒石酸をカウンターイオンとするカチオン性ジェミニ型界面活性剤の形成したツイストリボン状自己会合体の存在下、ゾル-ゲル重合を行った。得られたビフェニル-ポリシルセスキオキサンハイブリッドは、ビフェニル部分の吸収波長域に円二色性シグナルを示し、またビフェニルのエキシマーに由来する発光波長域に円偏光発光シグナルを示した。これらの結果は、ビフェニル-ポリシルセスキオキサンハイブリッドのビフェニル部分がねじれた配向を有していることを明確に示しており、すなわち、ゾル-ゲル重合過程において、ジェミニ型界面活性剤のキラル会合体から、元来、非キラルなビフェニル-シルセスキオキサンへ、キラリティが伝達されたことを意味している。

In this paper, we demonstrate that the chiral arrangement is induced in organic dye-linked silsesquioxane hybrid through a sol-gel transcription method. An achiral sol-gel precursor, bis (triethoxysilyl) biphenyl, was sol-gel polymerized on the chiral template based on the twisted ribbon-like self-assemblies of cationic gemini surfactants with enantiomeric tartrate counterions in pyridine. The obtained biphenyl-polysilsesquioxane hybrid dispersed in ethanol showed circular dichroism and circularly polarized luminescence signals in the regions of the absorption and fluorescence bands of the biphenyl moieties, respectively, indicating that the biphenyl moieties were arranged chirally in both the ground and excited states in spite of the fact that it has no asymmetric atom. These results mean that the template-based chirality was transferred to the biphenyl-polysilsesquioxane hybrid during the sol-gel process.

1. はじめに

キラルな形状を有する無機材料を作製する代表的な手法は、キラルな有機テンプレートと無機前駆体を用いたゾル-ゲル転写法であろう。我々のグループでは、酒石酸をカウンターイオンとするカチオン性ジェミニ型界面活性剤(以下、GSと略記する、Fig.1a)の会合体をテンプレートとしたゾル-ゲル重合により、ツイストまたはヘリカルリボン状シリカの作製できること¹⁻⁵⁾、また得られたキラルシリカが1000-1150 cm^{-1} の赤外波長域に大

きな振動円二色性シグナルを示すことを見出だしている³⁾。これは、キラルシリカが単にキラルな形状を有しているだけでなく、シロキサンネットワークがキラルに配向していること、つまり、有機テンプレートのキラリティがシロキサンネットワークレベルでシリカへ伝達されていることを示している。

このようなキラル構造を有するシリカは、一般的な有機系キラル構造体よりも熱的安定性に優れており、またキラル分離／認識などへの応用が期待されている⁶⁻¹⁰⁾。キラルシリカの機能性および応用性を向上させるために、有機官能基または機能性分子を導入することは非常に効果的である。一般的には、一つのアルコキシシリル基を有する有機シリカ前駆体[X-Si(OR)₃: X = 機能性有機基、R = CH₃ または C₂H₅]を用い、キラルシリカ表面をグラフト化により修飾する(Post-synthesis 法)。導入された有機官能基または機能性分子は、キラル特性を発現しうる¹¹⁾。しかしながら、機能性有機基はキラルシリカ表面のみに存在することになるため、シリカに対してその導入量は非常に少ないものとなる。

複数のアルコキシシリル基を有する有機分子[X-(Si(OR)₃)_n: n ≥ 2]は、高濃度の有機機能性部位をもつ有機-シリカ(正確にはシルセスキオキサン)ハイブリッドを作製できる魅力的なゾル-ゲル前駆体である。その有機機能性部位は密に配向し、またシルセスキオキサンネットワークにより固定されるため、特に有機色素を有するシルセスキオキサンハイブリッドは、通常とは異なる光学特性を示すことがある¹²⁻¹⁶⁾。しかしながら、これまで、非キラルな前駆体から明確なキラル光学特性を示す有機色素架橋型シルセスキオキサンハイブリッドを作製した例はない。

本研究では、両末端にト

リアルコキシシリル基をもつ有機色素ビフェニル(以下、BS-BP と略記する、Fig.1b)を前駆体として用い、GS キラルテンプレート上でのゾル-ゲル重合を行い、得られたビフェニル-ポリシルセスキオキサンハイブリッド(以下、BP-PSQ と略記する)の光学特性およびキラリティについて調査した。

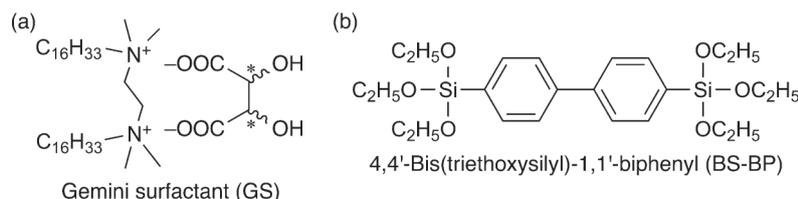


Fig.1 Chemical structure of (a) cationic gemini surfactant with enantiomeric tartrate counterion and (b) biphenyl-linked silsesquioxane precursor used in this study.

2. 実験方法および結果・考察

2.1 BP-PSQの調製およびナノ構造評価

L-またはD-酒石酸をカウンターイオンとするジェミニ型界面活性剤(L-GS および D-GS)を5.0mMとなるようピリジン(水5%含有)に加熱溶解し、20℃で24時間静置すると、溶液はゲル状態となった。このとき、Fig.2aに示すように、L-GSは右方向に、D-GSは左方向にねじれたツイストリボン状ナノ構造体を形成していることを走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察により確認した。このゲルにBS-BPと触媒として*n*-ブチルアミンを加えて十分に混合した後、20℃で24時間静置した。生じた沈殿物(BP-PSQとGSの複合物)は、STEM観察の結果、ツイストリボン状のナノ構造体を維持していることがわかった(Fig.2b)。これをメタノールで十分に洗浄し、さらに超音波照射すると、キラルな形状は崩壊してナノファイバー状となり(Fig.2c)、エタノールに高い分散性を示した。

Fig.3aに凍結乾燥したBP-PSQのX線回折(XRD)パターンを示す。1:2:3:4の比をもつ四つのピークが7.6°、15.6°、22.8°、30.6°に現れたことから、BP-PSQはFig.3bに示すような約1.17nmの周期性をもつラメラ構造を形成していると考えられる。また、19.9°(約0.45nm)のピークは、隣接するビフェニル間の距離を示していると思われる。これらの値は、MM+力場により最適化された分子モデリングの結果とおおよそ一致していた。

2.2 BP-PSQの光学特性評価

このBP-PSQのエタノール分散液を用いて、各種光学スペクトルを測定した。Fig.4aの紫外-可視吸収スペクトルに示すように、261nmに吸収ピークをもつ分子分散状態の前駆体BS-BPと比べ、BP-PSQの吸収ピークは減少し、263nmへわずかに長波長シフトした。これら結果は、BP-PSQのビフェニル部分が基底状態において互いに作用していることを示唆している。これらの吸収極大波長にて励起したところ、Fig.4bの蛍光スペクトルに示すよう

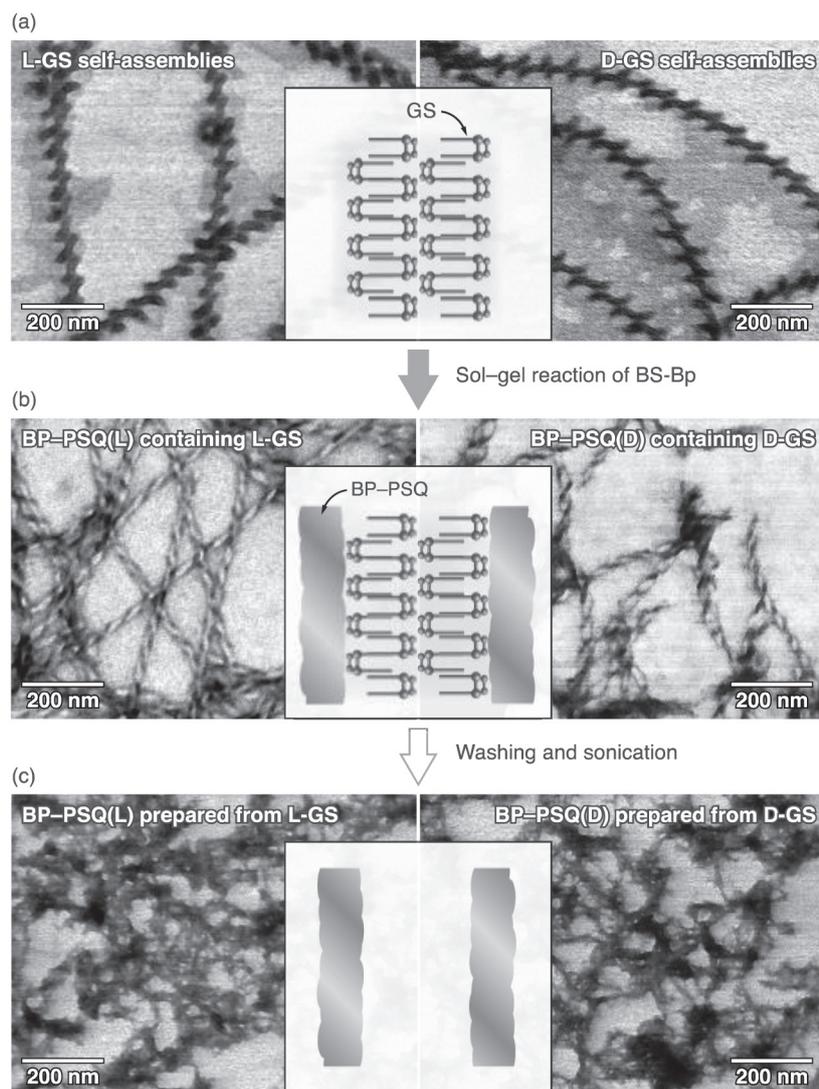


Fig.2 STEM images of (a) GS self-assemblies at 5.0 mM in pyridine-water mixture (19:1 v/v) post-stained with osmium tetroxide, (b) unstained BP-PSQ containing GS assemblies, and (c) unstained BP-PSQ after washing and sonication; left: prepared from L-GS right: prepared from D-GS. Inset shows schematic illustrations of each cross-sectional surface.

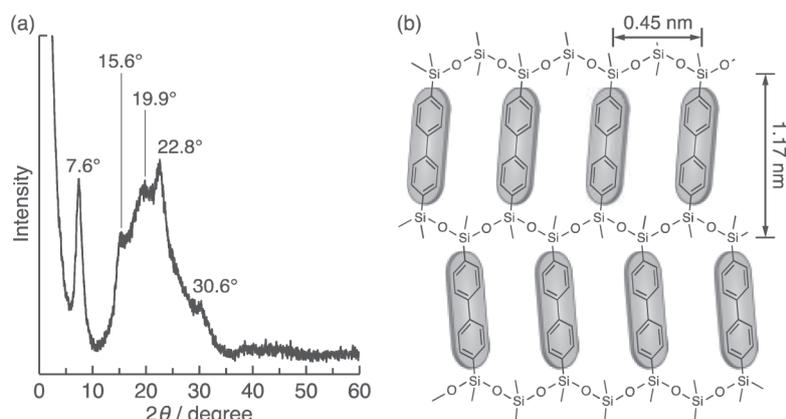


Fig.3 (a) Powder XRD pattern and (b) schematic illustration of BP-PSQ.

に、BS-BP の発光帯(発光波長: 312nm、半値全幅: $3,360\text{ cm}^{-1}$ (34 nm)、ストークスシフト: $6,260\text{ cm}^{-1}$ (51 nm)) に比べ、BP-PSQ はより長波長側にブロードな発光ピーク(発光波長: 384nm、半値全幅: $4,840\text{ cm}^{-1}$ (71 nm)、ストークスシフト: $12,000\text{ cm}^{-1}$ (121 nm)) を示した。また、この BP-PSQ の発光は、BS-BP よりも長い寿命(τ)をもっていた($\tau_{\text{BP-PSQ}} = 27\text{ ns}$ 、 $\tau_{\text{BS-BP}} = 5\text{ ns}$)。これら発光ピークの長波長シフトやブロード化、および発光の長寿命化は、BP-PSQ のビフェニル部分がエキシマー(励起子二量体)を形成していることを示している。一般的に、ビフェニル分子は、フェニル基の回転運動により立体障害を生じるため、エキシマーを形成し

にくい化合物である。BP-PSQ の場合、ポリシルセスキオキサンネットワークによりビフェニル部分が密な状態で固定されるため、エキシマーを形成したものと考えられる。また、エキシマーの形成は、通常、発光量子収率(ϕ)の減少を引き起こす。一方で、BP-PSQ のエキシマー発光は、分子分散状態の BS-BP の発光よりも高い量子収率を示した($\phi_{\text{BP-PSQ}} = 0.31$ 、 $\phi_{\text{BS-BP}} = 0.23$)。この量子収率の増大は、密に配向したビフェニル間の立体障害による回転運動の抑制に起因するものと考えられる。

BP-PSQ は不斉原子をもっていないにもかかわらず、またキラルな形状ではないにもかかわらず、Fig.4a と d に示すように、BP-PSQ は、吸収波長域に円二色性(CD)シグナルを示し、発光波長域には円偏光ルミネッセンス(CPL)シグナルを示した。また、これらのシグナルは、L-GS から作製したハイブリッド(BP-PSQ (L))と D-GS から作製したハイブリッド(BP-PSQ (D))との間で鏡像関係にあった。非対称因子(g 値)は、CD シグナルについては 246 nm と 271 nm でそれぞれ $|7.8 \times 10^{-4}|$ と $|5.6 \times 10^{-4}|$ 、CPL シグナルについては 378 nm で $|2.1 \times 10^{-4}|$ と見積もられた。これらの結果は、Fig.4a と d の挿入図に示すように、ビフェニル部分が BP-PSQ (L) の場合は右方向に、BP-PSQ (D) の場合は左方向

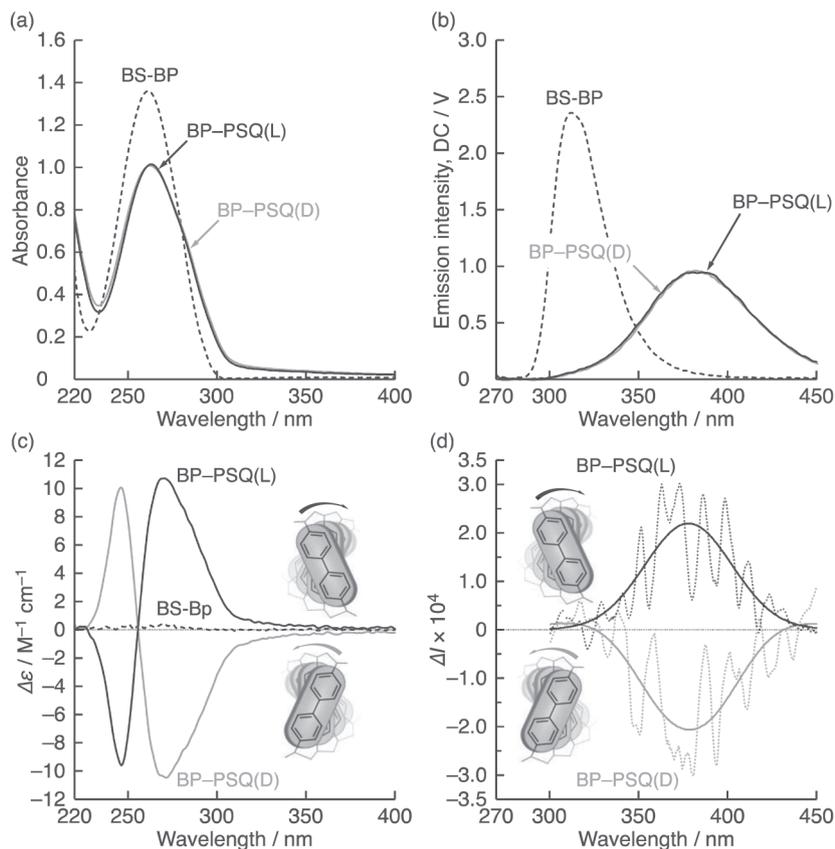


Fig.4 (a) UV-visible absorption, (b) fluorescence, (c) CD, and (d) CPL spectra of BS-BP (0.05 mM) and BP-PSQ (L) and (D) (0.05 mM as biphenyl-bis (silsesquioxane) unit) in ethanol at 20°C; path length = 1.0 cm. For (c) and (d), the BS-BP and BP-PSQ were excited at 261 and 263 nm, respectively. The CPL spectra in (d) were fitted using Voigt functions and the original spectra are shown as dotted lines. Inset in (c) and (d) shows schematic illustration of chirally arranged biphenyl moieties of BP-PSQ (L) and (D).

にねじれたキラル配向状態を形成していることを示している¹⁷⁻²¹⁾。つまり、GSに由来するキラリティの情報が、ゾル-ゲル過程において、有機色素架橋型シルセスキオキサンハイブリッドへ伝達されたことを意味している。

媒体中における色素分子のキラル配向体は、ほとんどの場合、加熱により崩壊する²²⁻²⁶⁾。これは、キラル構造がファンデルワールス力や水素結合、疎水効果のような弱い分子間力により維持されているためである。一方、今回の系の場合、70℃まで加熱しても、ビフェニル部分のキラル配向構造はほとんど変化なく維持された。また、20℃で一ヶ月放置した後でも変化は見られなかった。このキラル配向構造の高い安定性は、ビフェニルを固定している無機ポリシルセスキオキサンネットワークによるものであることは明白である。

3. 結論

本研究は、キラル有機テンプレートを用いたゾル-ゲル法により有機色素架橋型シルセスキオキサンにキラル配向特性を誘起できることを明らかにした。たとえマクロレベルでキラルな形状を有していなくとも、色素分子は無機ポリマーネットワークにより局所的キラル配向状態を維持していた。これは、明らかなキラル光学特性(CD および CPL)を示す有機色素架橋型ポリシルセスキオキサンを非キラルな前駆体のみから作製したはじめての例である。本成果が、ゾル-ゲル転写法によるキラリティ伝達に関する新たな知見、および有機-無機ハイブリッドのデザインに関する新たな戦略をもたらすことを期待する。

4. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝の意を表す。

5. 参考文献

- 1) R.K. Das, O.F.Zouani, C.Labrugère, R.Oda, and M.-C.Durrieu, *ACS Nano*, 7, 3351–3361 (2013).
- 2) Y.Okazaki, J.Cheng, D.Dedovets, G.Kemper, M.-H.Delville, M.-C.Durrieu, H.Ihara, M.Takafuji, E.Pouget, and R.Oda, *ACS Nano*, 8, 6863–6872 (2014).
- 3) Y.Okazaki, T.Buffeteau, E.Siurdyban, D.Talaga, N.Ryu, R.Yagi, E.Pouget, M.Takafuji, H.Ihara, and R.Oda, *Nano Lett.*, 16, 6411–6415 (2016).
- 4) N.Ryu, Y.Okazaki, K.Hirai, M.Takafuji, S.Nagaoka, E.Pouget, H.Ihara, and R.Oda, *Chem. Commun.*, 52, 5800–5803 (2016).
- 5) Y.Okazaki, N.Ryu, T.Buffeteau, S.Nagaoka, E.Pouget, S.Nlate, H.Ihara, and R.Oda, *Chem. Commun.*, 54, 10244–10247 (2018).
- 6) P.Paik, A.Gedanken, and Y.Mastai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1, 1834–1842 (2009).
- 7) H.Qiu, Y.Inoue, and S.Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 3069–3072 (2009).
- 8) P.Paik, A.Gedanken, and Y.Mastai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 129, 82–89 (2010).
- 9) P.Romero, S.Lacasta, V.Sebasti, C.Casado, E.Vispe, L.Pilar, S.Uriel, and J.Coronas, *Chem. Mater.*, 23, 1280–1287 (2011).
- 10) C.Casado, J.Castán, I.Gracia, M.Yus, Á.Mayoral, V.Sebastián, P.López-Ram-de-Viu, S.Uriel, and J.Coronas, *Langmuir*, 28, 6638–6644 (2012).

- 11) T.Yokoi, S.Sato, Y.Ara, D.Lu, Y.Kubota, and T.Tatsumi, *Adsorption*, 16, 577–586 (2010).
- 12) M.Ohashi, M.Aoki, K-i.Yamanaka, K.Nakajima, T.Ohsuna, T.Tani, and S.Inagaki, *Chem. Eur. J.*, 15, 13041–13046 (2009).
- 13) S.Inagaki, O.Ohtani, Y.Goto, K.Okamoto, M.Ikai, K-i.Yamanaka, T.Tani, and T.Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 4042–4046 (2009).
- 14) N.Mizoshita, M.Ikai, T.Tani, and S.Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 14225–14227 (2009).
- 15) H.Takeda, M.Ohashi, T.Tani, O.Ishitani, and S.Inagaki, *Inorg. Chem.*, 49, 4554–4559 (2010).
- 16) N.Mizoshita, K-i.Yamanaka, S.Hiroto, H.Shinokubo, T.Tani, and S.Inagaki, *Langmuir*, 28, 3987–3994 (2012).
- 17) R.V.Person, K.Monde, H.Humpf, N.Berova, and K.Nakanishi, *Chirality*, 7, 128–135 (1995).
- 18) N.Berova, *Chirality*, 9, 395–406 (1997).
- 19) L.-C.Lo, J.-Y.Chen, C.-T.Yang, and D.-S.Gu, *Chirality*, 13, 266–271 (2001).
- 20) L.-C.Lo, C.-T.Yang, and C.-S.Tsai, *J. Org. Chem.*, 67, 1368–1371 (2002).
- 21) M.Simonyi, Z.Bikádi, F.Zsila, J.Deli, *Chirality*, 15, 680–698 (2003).
- 22) N.Ryu and H.Hachisako, *Chem. Lett.*, 44, 211–213 (2015).
- 23) Y.Okazaki, T.Goto, R.Sakaguchi, Y.Kuwahara, M.Takafuji, R.Oda, and H. Ihara, *Chem. Lett.*, 45, 448–450 (2016).
- 24) H.Ihara, M.Takafuji, and Y.Kuwahara, *Polym. J.*, 48, 843–853 (2016).
- 25) N.Ryu, Y.Okazaki, E.Pouget, M.Takafuji, S.Nagaoka, H.Ihara, and R.Oda, *Chem. Commun.*, 53, 8870–8873 (2017).
- 26) T.Goto, Y.Okazaki, M.Ueki, Y.Kuwahara, M.Takafuji, R.Oda, and H.Ihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 2989–2993 (2017).