

## 有機—無機高分子を鋳型とするキラルシリカの調製とその機能評価

(大阪工業大学) ○平井智康、坂井飛成、牟礼知輝、岩尾颯太、藤井秀司、中村吉伸

【緒言】キラルシリカは優れた機械的特性、耐熱性を示すため、次世代のキラル分離剤、キラル触媒への応用展開が期待されている機能性材料である。キラルシリカは一般的にキラル界面活性剤を鋳型とし、テトラエトキシシランによるゾルーゲル反応を用いることで調製される。一方、演者らは立体規則性を制御したポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)含有メタクリレート高分子に対して、少量のキラル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キラルシリカが得られることを見出している。本知見は高分子の一次構造を設計・制御することで、無機物のらせん状配列が可能となり、キラルシリカの鋳型として機能することを示している。

線状のポリシロキサン誘導体は焼成することでシリカが得られることが期待されるものの、これまでに一方方向にらせん構造を制御した線状ポリシロキサンの開発は成し遂げられていない。本研究では、線状ポリシロキサンの側鎖にかさ高く、不斉炭素有するシステインを導入することで、一方方向に巻き方向が制御されらせん構造形成、さらにこれを鋳型としてキラルシリカを得ることを目的とした。

【実験】線状シロキサンとして、ビニル基を側鎖に有するポリメチルビニルシロキサン(PVMS)を選択した。PVMS は環状シロキサンの開環アニオン重合法に基づき調製した。分子量( $M_n$ )および分子量分布(PDI)に関する評価はサイズ排除カラムクロマトグラフィー(SEC)測定より評価した。PVMS の  $M_n$  および PDI はそれぞれ、26,000、1.27 であった。エンーチオール反応に基づき、(L)および(D)-システイン(Cys)を PVMS に導入することで、PVMS-Cys の調製を行った。PVMS-Cys の分子鎖凝集構造を振動円偏光二色性分光光度計(VCD)測定に基づき評価した。

【結果および考察】PVMS-Cys の溶液および膜中での分子鎖凝集構造を評価するために、VCD に基づく評価を行った。Figure 1 に a) PVMS-Cys トルエン溶液中および b) PVMS-Cys 膜状態での VCD 測定結果を示す。1000~1200  $\text{cm}^{-1}$  に観測されるピークは PVMS 主鎖の Si-O-Si 伸縮振動にそれぞれ帰属される。溶液中および膜中、いずれの試料においても Si-O-Si に帰属されるピーク上において分裂型のコットン効果が観測され、さらに(L)および(D)-Cys の間において鏡像関係が観測された。VCD 測定において、Si-O-Si の主鎖骨格は発色団として機能する。この結果は、システイン導入に伴い、PVMS の主鎖骨格が一方方向に巻き方向が制御されらせん構造を形成していることを示唆している。

PVMS-Cys を 560°C で焼成し、シリカを調製した(Figure 1c)。Si-O-Si に帰属される 1000~1200  $\text{cm}^{-1}$  以外のピークが完全に消失していることから、シリカが得られていることは明らかである。非常に興味深いことに、1000~1200  $\text{cm}^{-1}$  のピーク上において分裂型のコットン効果が観測された。この結果は、PVMS-Cys を鋳型とすることでキラルシリカが得られることを示している。

詳細は当日発表する。

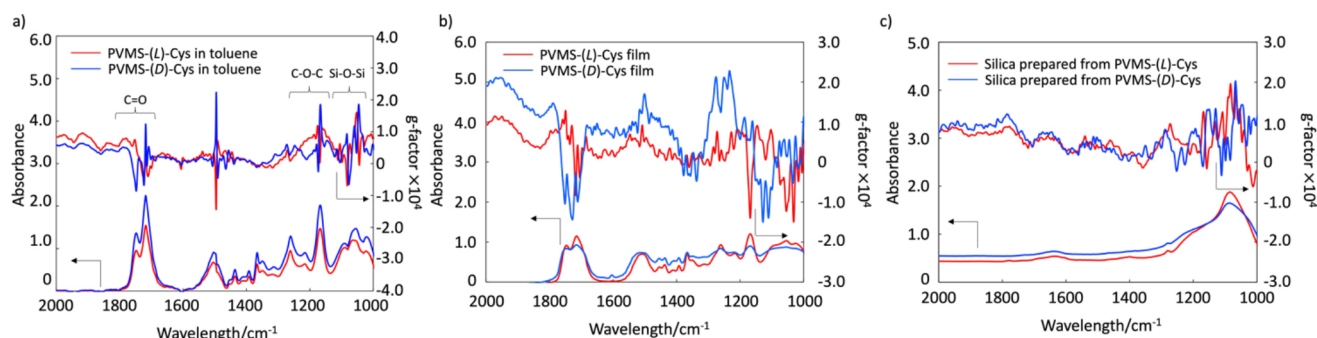


Figure 1. VCD spectra of PVMS-Cys a) solution and b) film state. c) VCD spectra of silica prepared from PVMS-Cys.

Preparation of chiral silica using organic-inorganic polymer as a template and evaluation of its functional properties, Tomoyasu HIRAI, Hinari SAKAI, Tomoki MURE, Sota IWAO, Syuji FUJII, Yoshinobu NAKAMURA: Osaka Inst. Tech., 5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka 535-8585, Japan, Tel: 06-6954-4268, E-mail: tomoyasu.hirai@oit.ac.jp