

平成 21 年 4 月 16 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550191  
 研究課題名（和文）高次メソ構造をもつ有機官能基—シリケート新物質相の開発と環境毒性物質の高選択除去  
 研究課題名（英文）Structural transformation of novel organosilicates and their highly selective adsorptions of toxic ions  
 研究代表者  
 吉武 英昭（YOSHITAKE HIDEAKI）  
 横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号：20230716

研究成果の概要：原子3層の厚さを持ったシリカゲルのシート of 全シリコン原子にアミノアルキル基が結合し、上下に「生えている」構造を持つポリシロクサンシートを合成し、さまざまな凝集構造に変換した。ポリシロクサンシートは非常に高密度なアミノ基をもつ「固い」高分子であり、環境毒性イオンなどに対し高い吸着能を有する。また2次元的に高密度なイオンの吸着が起きるため、近接イオン間相互作用の効果についても検討した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ハイブリッド材料、表面・界面、界面活性剤、

## 1. 研究開始当初の背景

周期性メソ構造を有するシリカは、高表面積であること、表面の曲率からシラノールの密度が高いことなどより、更に有機官能基で修飾することが広く行われており、吸着剤、触媒、センサー、発光材料への応用が期待されている。典型的な例がメソポーラスチタニア表面を有機シランと反応させ、対応する有機官能基で表面を修飾した多孔性物質である。表面積も1200m<sup>2</sup>/gを超えるシリカを基体とす

る場合、有機基の量はモル比で全シリコン原子の10%以上に達し、固体全体を有機—無機複合体として考えた方が良い。この固体は機能性高分子と異なり、基体が無機物であるため一般に「固く」、官能基間距離の制御や官能基間の干渉の回避が容易になり、機能性高分子材料を様々な点で凌駕する材料となりうるので期待されている。

官能基密度を最大にすることは、吸着点密度、活性点密度の最大化と密接に関係するた

め重要である。また周期性メソ構造はイオン、反応分子の拡散や吸着点、活性点の化学環境の均一性に保証する上で重要である。この2点の構造的な因子が新物質系の合成と機能の探究における中心的な検討事項となっている。したがって、これらの点について新規性が高い物質系や新機能を見出すことが研究として重要となっている。

## 2. 研究の目的

第一に有機官能基に結合したシリケートメソ構造体という範疇において、最大官能基密度を有する固体を合成する。すなわち、両親媒性分子およびその分子と結合する有機シランのみを用いて水熱合成すると、両親媒性分子の自己組織化能により有機シランが配置されるが、シランのSi-OR結合の加水分解により、その位置が固定されるため、この固体中の官能基密度はシラン分子中の有機基/シリコン比がそのまま反映される。この合成法は恐らくシリケート単原子相と有機官能基層の積層固体を与える。メソ構造、ミクロ構造の解析を行い、この新種のメソ物質相の構造化学的な特性を解明する。両親媒性分子と有機シランの種類を変え、この新物質相の形成の限界を検討する。別の合成原理としては、有機基架橋型ジシランを界面活性剤ミセルの存在化で加水分解し、大表面積のメソ細孔性有機シリカを得る。この架橋有機基は付加反応、置換反応などで必要な官能基に変換し、官能基修飾シリカとする。

第二にこうして合成された物質相の、イオン交換能、遷移金属イオンへの配位能を明らかにし、交換後、配位後のミクロ構造を解析する。両親媒性分子の除去による構造転移と、メソ構造変換の多様性を明らかにするとともに、これら変換の可逆性についても検討する。この段階の検討事項はイオン吸着剤への応用において、最適なメソ構造、リサイクルと再利用可能性の解明の基礎となる。

最後に上記で合成した物質相を用いて、重金属カチオン、オキシアニオン、有機分子の吸着能を解明する。また各イオンの選択吸着

能や分子認識能の動的な解析を行う。

## 3. 研究の方法

3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) と炭素数が 12 から 18 の直鎖カルボン酸 (LAS, MAS, PAS, SAS) を 1:1 で混合し、水熱合成、濾過、乾燥して粉末を得る。シランとカルボン酸をそれぞれ 2 価の試薬が商業的に入手されるので、それを用いて合計 4 種の組み合わせで同様の合成を行う。別の周期性メソ構造体を有機基架橋型シラン bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) をブロックコポリマー界面活性剤の存在化で加熱加水分解し、濾過、乾燥して得る。

前者は炭素数が異なる直鎖カルボン酸、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ などの溶液で処理し、固体を構成するカルボン酸ミセルの除去や交換、金属イオンの配位などによる周期構造の変化を検討する。イオンに関しては吸着実験でもある。後者は炭素-炭素二重結合に臭素を反応付加させて、その後エチレンジアミンで臭素を置換する。

周期構造を X 線回折法で、細孔があるものの細孔構造は窒素吸着法で、Si-O や Si-C、有機基の結合状態は赤外分光法及びラマン分光法で、C-Br の結合状態はラマン分光法及び X 線吸収分光法で、Si の配位状態を  $^{29}\text{Si}$ -NMR および X 線吸収分光法で、炭素鎖の構造は  $^{13}\text{C}$ -NMR でそれぞれ分析した。また金属イオン吸着後の構造もこれらの構造解析手段による。

組成は CHNS 元素分析装置および分散型 X 線蛍光分析器、熱天秤および  $^{29}\text{Si}$ -NMR により決定された。

ヒ酸、クロム酸などの吸着実験を行った。固体試料を投入前の溶液濃度と、吸着終了後の溶液濃度を定量して、吸着量とした。

## 4. 研究成果

1 価、2 価のカルボン酸界面活性剤ミセル頭部と 1 価、2 価アミノシラン中のアミノ基間の相互作用を構成原理とする有機-無機

メソ複合固体を、全組合せで合成した。シロクサン結合形成はほぼ 100%で、シラノール基がほとんど存在しない固体が得られた。カルボン酸と同一数の炭素を有する中性界面活性剤分子とそれと同モルのテトラエチルシリケートを合成ゲルに混合し、アミノ基の距離を制御した層状物質を合成した。1 価カルボン酸-1 価アミノシランの組合せでは、層剥離し、超薄層ポリシロクサンを単離することを試みた。この時完全に界面活性剤を除去すると層間の小さい層状物質が形成される。この固体への鉄(III)イオンの配位を試みたが、界面活性剤による層状固体の 10 分の 1 程度しか吸蔵されなかった。一方微量の界面活性剤分子が残留する固体では、鉄(III)の配位は減少しない。鉄(III)配位層状ポリシロクサンはヒ酸イオンに対し、大きな吸着容量を示した。吸蔵した銅(II)の電子スピン共鳴分光では、飽和吸蔵の場合に Cu-Cu のカップリングが見出され、二次元状に銅(II)を高密度に固定することが可能であることを明らかにした。壁内二重結合を有する細孔性ポリシロクサンの場合、表面修飾を目的とした有機反応にてメソ構造の破壊が起こりやすいが、気-固反応によりこれを完全に抑制できることを示した。アミノ基間距離を制御した場合、その密度に従い銅(II)へのアミノ基の配位を正四面体から単なるキレート型へ変化することが明らかになった。この場合、銅の配位強度と吸蔵容量はそれぞれ異なり、相反することから、応用の場合は適切な官能基密度を選択することになる。さらにこの銅配位層状ポリシロクサンはクロム酸イオンに対して高い親和性を示した。

メソポーラスポリ BTESE (エチレンシリカ) では、臭素付加は気相反応で起きることを明らかにした。この場合の周期メソ構造はほとんど変化がない。その後エチレンジアミンによる臭素の置換は、アミンによるハロゲン化アルキルの求核置換であるので、この形式の求核置換ではトルエンを溶媒にして行うのが普通である。この研究では、トルエン溶媒ではメソ構造が破壊されない条件を探すこ

とができなかった。ただしエチレンジアミンとトルエンの混合気体を熱したポリ BTESE に導入すると、周期構造にほとんど影響を与えず、同じ置換収率が得られることがわかった。この修飾シリカはヒ酸に対して良好な吸着材として働いた。

#### 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 10 件)

① Hideaki Yoshitake and Daiki Abe, "Raman spectroscopic study of the framework structure of amorphous mesoporous titania."

*Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, **119**(1-3) 267-275 (2009).

② Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Tomohisa Miyajima and Hideaki Yoshitake, "Photo-oxidation over mesoporous V-TiO<sub>2</sub> catalyst under visible light monitored by vanadium K<sub>β5,2</sub>-selecting XANES spectroscopy."

*Materials Letters*, 査読有, **62**(6-7), 861-864 (2008).

③ Yukari Eguchi, Daiki Abe and Hideaki Yoshitake,

"Oxidation State of Ce and Ethanol-Oxygen Reaction of Mesoporous Titania-Supported Cerium Oxide."

*Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, **116**(1-3), 44-50 (2008).

④ Yasuo Izumi, Kazushi Konishi and Hideaki Yoshitake

"Specific Oxidative Dehydrogenation Reaction Mechanism over Vanadium(IV/III) Sites in TiO<sub>2</sub> with Uniform Mesopores under Visible Light."

*Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, **81**(10), 1241-1249 (2008).

⑤ Ken-ichiro Nojima and Hideaki Yoshitake,

"Vapour phase functionalization without degradation of the framework structure of periodic ordered mesoporous ethylenesilica."

*Studies of Surface Science and Catalysis*, 査読有, **174**, 393-396 (2008).

⑥Tomohisa Miyajima, Sebastien Abry, Wenjuan Zhou, Belen Albela, Laurent Bonneviot, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano and Hideaki Yoshitake,

“Estimation of spacing between 3-bromopropyl functions grafted on mesoporous silica surfaces by a substitution reaction using diamine probe molecules.”

*Journal of Materials Chemistry*, 査読有, **17**(37), 3901-3909 (2007).

⑦Dilshad Masih, Hideaki Yoshitake and Yasuo Izumi,

“Photo-oxidation of Ethanol on Mesoporous Vanadium-Titanium Oxide Catalysts and the Relation to Vanadium(IV) and (V) Sites.” *Applied Catalysis A: General*, 査読有, **325**(2), 276-282 (2007).

⑧ Takayuki Chujo, Yu Gonda, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano and Hideaki Yoshitake,

“Polymerisation of aminopropyltrialkoxysilane in the presence of carboxylate: a new layered organosilica mesocomposite built up using intermolecular interactions with LB film-type self-assembly.”

*Journal of Materials Chemistry*, 査読有, **17**(14), 1372 - 1380 (2007).

⑨Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Diaa Mosbah Obaid, Tomohisa Miyajima, Hideaki Yoshitake,

“X-ray Absorption Fine Structure Combined with X-ray Fluorescence Spectroscopy. Monitoring of Vanadium Sites in Mesoporous Titania, Excited under Visible Light by Selective Detection of Vanadium K $\beta$  5,2 Fluorescence.”

*Analytical Chemistry*, 査読有, **79**(18), 6933-6940 (2007).

⑩Takayuki Chujo, Yu Gonda, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano, Hideaki Yoshitake,

“Synthesis of Layered Organosilica Binding with Self-assembled LB film.”

*Studies of Surface Science and Catalysis*, 査読有, **165**, 433-436 (2007).

[学会発表] (計 15 件)

①中嶋ひとみ、吉武英昭

“長鎖アルカン酸と長鎖アルコールの混合ミセルを用いた層状アミノシリケートの合成

と応用”

第24回ゼオライト研究発表会、東京、2008年11月26-27日

②権田 優、吉武英昭

“3-アミノプロピルシリケート層状固体から誘導される種々のメソ構造体とイオン吸蔵特性”

第二回日本化学会関東支部大会、群馬、2008年9月18-19日

③阿部大樹、吉武英昭

“メソポーラスチタニアの熱による壁構造変化と結晶化：添加元素の影響”

日本化学会第88春季年会、2L4-43、東京、2008年3月26-30日

④中嶋ひとみ、吉武英昭、近江靖則、佐野庸治

“種々の長鎖カルボン酸-アミノアルキルシラン相互作用を利用したメソ構造規則性層状シリケートの合成と構造”

日本化学会第88春季年会、3L5-01、東京、2008年3月26-30日

⑤権田 優、吉武英昭、近江靖則、佐野庸治

“3-アミノプロピルシリケート積層固体から誘導される薄層状有機-無機複合物質の構造とオキシアニオン吸着能”

日本化学会第88春季年会、3L5-02、東京、2008年3月26-30日

⑥小西和司、泉 康雄、吉武英昭

“可視光励起エタノール脱水バナジウム触媒各反応条件でのその場分光観測と触媒作用機構”

日本化学会第88春季年会、東京、2008年3月26-30日

⑦吉武英昭

“ナノポーラス物質の高度修飾による機能性物質の開発”

横浜国立大学環境情報公開シンポジウム分野横断的实践エコマテリアル開発プロジェクト 分野横断的实践エコマテリアル開発の現状と課題ー環境調和と人類の活動のはしかけへの挑戦ー

横浜、2008年2月13-14日

⑧吉武英昭、江口由香里

“メソポーラスチタニア担持セリウムの構造と触媒作用”

第23回ゼオライト研究発表会、B3、秋田、2007年11月7~8日

⑨泉 康雄、小西和司、吉武英昭

“メソポーラスV-TiO<sub>2</sub>光触媒の開発とその場

選択分光観測”

第95回触媒討論会B, 1A05、札幌、2007年9月  
17～18日

⑩吉武英昭、宮島知久、近江靖則、佐野庸司  
“メソ細孔性シリカ表面上に導入された活性  
官能基の空間分布とその制御”

第95回触媒討論会B, 1A15、札幌、2007年9月  
17～18日

⑪Hideaki Yoshitake and Daiki Abe,  
“Structural Transformation of  
Metal-incorporated Mesoporous Titania  
Prepared with Primary Amine Template.”  
International Symposium on Creation and  
Control of Advanced Selective Catalysis (a  
Pre-Symposium of 14th International  
Congress on Catalysis (ICC 14), 8-12 July  
2008, Kyoto.

⑫Daiki Abe and Hideaki Yoshitake,  
“Structural change of mesoporous titania  
by heat-treatment and effect of transition  
metal additives.”

A3 Seminar on Mesoporous Materials “,  
Synthesis, Structural Characterization,  
and Applications of Mesoporous Materials,”  
Organized by the A3 Foresight Program,  
JSPS, Japan, 18 December 2007, Waseda  
University.

⑬Hideaki Yoshitake, Yu Gonda, Yasunori  
Oumi and Tsuneji Sano,

“Adsorption of Poisonous Ions on an  
Extremely Thin Layer of  
Aminopropylsilicate.”

XIVth International Sol-Gel Conference,  
2-7 September 2007, Montpellier, France.

⑭Yukari Eguchi, Daiki Abe and Hideaki  
Yoshitake,

“Valence shifts and crystalline structures  
of mesoporous titania-supported  
transition metal catalysts.”

11<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Catalysis,  
21-23 May, 2007, Seoul, Korea.

⑮Yu Gonda and Hideaki Yoshitake,

“Structural transformation and ion  
adsorptions of ultrathin film of  
3-aminopropylsilicate.”

11<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Catalysis,  
21-23, May, 2007, Seoul, Korea.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉武 英昭 (YOSHITAKE HIDEAKI)  
横浜国立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：20230716

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者