

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 9 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550229

研究課題名(和文) シリカ系構造単位的设计による新規ナノ空間材料の創製

研究課題名(英文) Creation of novel nanospace materials based on design of silica-based building units

研究代表者

下嶋 敦 (Shimajima, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：90424803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：シリカ(SiO₂)系多孔体は触媒や吸着材など幅広く利用されている。本研究では、ケージ状のシロキサン(Si-O-Si)骨格を有する分子をビルディングブロックとして用いた新規ナノ空間材料の合成について検討した。光機能性の有機リンカーを用いてケージシロキサンを3次元的に連結することによって、伸縮可能なネットワーク構造を有する新しいハイブリッド材料を得た。また、ケージシロキサンの頂点を位置選択的に修飾することに成功し、段階的なSi-O-Si形成による連結様式制御や、Si-O-M(M = 異種金属)形成による触媒活性サイトの導入に道を拓いた。

研究成果の概要(英文)：Silica (SiO₂)-based porous materials have many applications such as catalysis and adsorption. This study aimed at the synthesis of novel nanoporous materials using molecular building blocks with cage siloxane frameworks. By 3D cross-linking of the cage siloxanes with photofunctional organic molecules, a new class of hybrid materials capable of expansion and contraction has been obtained. On the other hand, site-selective modification of the corner Si of cage siloxanes was successfully performed, thus providing a promising approach to the controlled connection of the cage siloxanes by Si-O-Si linkages and also to the introduction of catalytic active sites by forming Si-O-metal linkages.

研究分野：無機合成化学

キーワード：シリカ 多孔体

1. 研究開始当初の背景

シリカ(SiO_2)系多孔体は触媒や吸着剤など幅広い応用があり、その構造制御は精密な物性、機能制御の観点から重要である。ケイ素アルコキシドの加水分解・縮重合反応を利用するゾル-ゲル法では、温和な条件下でシロキサン(Si-O-Si)骨格形成が可能であり、界面活性剤の分子集合体を鋳型とすることによってサイズの揃ったメソ細孔を有するシリカ多孔体を得ることもできる。しかしながら、その骨格は例外なくアモルファスであり、分子レベルでの構造規則性を有するシリカ多孔体の合成が望まれてきた。このような課題を克服するために、複数の Si からなる特定のビルディングブロックをあらかじめ設計し、それらを連結し、3次元的に組み上げるアプローチが注目されている。特に、ゼオライトの構成単位である剛直なシロキサンケージは有用であり、頂点に様々な官能基を導入してケージ間を連結することで高比表面積の多孔体の合成が報告されている。研究代表者らは、剛直な有機基で二重四員環構造のケージシロキサン(Si_8O_{12})を架橋することによって、極めて高い比表面積($\sim 2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)や、ある程度の構造規則性を有する無機有機ハイブリッド多孔体の合成に成功している。

このような多孔体合成ルートはビルディングブロックの分子設計によって多様な機能を創出できると期待されるが、研究開始当初の時点では、ほとんどの報告は多孔体の合成と評価にとどまっておらず、機能創出を目指した研究は基礎応用両面からの要請となっていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、ケージシロキサンをビルディングブロックとして構築されるシリカ系多孔体の機能化を目指し、1) 光機能性有機リンカーを用いたシロキサンケージの連結による多孔体合成について検討した。一方、

2) ケージシロキサンの頂点を位置選択的に Si-OH 基に変換する手法の開拓についても検討した。これにより、ケージシロキサンの Si-O-Si 結合による連結様式を自在に制御することが可能となり、例えば原子レベルでの細孔径制御により高度な分離機能の発現につながる。また、触媒活性サイトとして有用な Ti などの異種金属種 M を Si-O-M 結合を介して導入することも可能となる。

3. 研究の方法

1) 光機能性有機リンカーを用いたシロキサンケージの連結による多孔体合成

ケージシロキサンの連結基として、代表的な光異性化能分子であるアゾベンゼンに注目した。アゾベンゼンの両端にアリル基を導入し、頂点に SiH 基を有するケージシロキサンとの Si-C 結合形成反応によって3次元ネットワークを形成し、光応答性の新規ハイブリッド多孔体の創製を目指した。

2) ケージシロキサンの頂点を位置選択的に Si-OH 基に変換する手法の開拓

ケージシロキサンの頂点には様々な官能基を導入することが可能であるが、特定の頂点にのみ SiOH 基を安定に導入した例はない。そこで、合成が容易なケージシロキサン($\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$)の 8 つの Si-H 基を部分的に Si-OR (R = アルキル)に変換し、Si-H 基と Si-OR 基の反応性の差を利用して、特定の頂点のみ Si-OH 基とすることを試みた。次に、Si-OH 基と Si-OR 基、それぞれの Si-O-Si 結合形成能について調査した。また、Si-O-Ti 結合形成のモデルケースとして Si-OH 基を有するモノマーと Ti-Cl 基を有するモノマーとの反応についても検討した。

4. 研究成果

1) 光機能性有機リンカーを用いたシロキサンケージの連結による多孔体合成

アゾベンゼンは紫外光/可視光照射によってシス/トランス異性化を起こし、異性化の際に分子長が大幅に変化するため、これをリンカーとしてシロキサンユニットを3次元的に連結することによって、光照射によって骨格の可逆的な収縮/膨張と、それに伴う細孔径変化が起こると考えられる。そこで、まずアゾベンゼンの両端に $-OCH_2CH_2CH=CH_2$ 基を有する誘導体を合成し、これとSiH末端のケージシロキサン($H_8Si_8O_{12}$)の間のヒドロシリル化反応をトルエン溶媒中で行った。反応の進行にともなってゲル化が起こり、減圧乾燥により橙色の固体が得られた。NMR分析の結果、シロキサンユニットの8つの頂点のうち7割程度が反応し、Si-C結合を介して有機リンカーと連結していることがわかった。また、トルエンやヘキサンなどの疎水性溶媒中で膨潤する様子が確認され、ケージシロキサンがアゾベンゼンによって3次元架橋された伸縮可能なネットワーク構造が得られた。さらに膨潤状態では光照射によるアゾベンゼンの光異性化も観測できた。

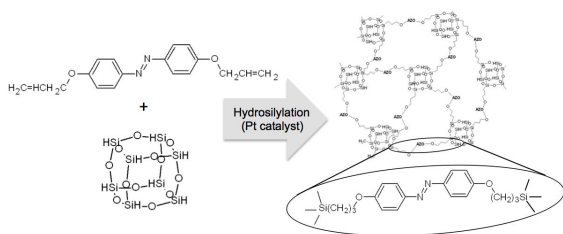


図 1. 光機能性有機リンカーを用いたケージシロキサンの架橋による3次元ネットワーク形成

上記の研究の過程で、アゾベンゼンの両端にモノ、ジ、トリ-アルコキシシリル基が各々結合した3種類のオルガノアルコキシシラン分子の加水分解・重縮合反応による直接的な構造体形成についても検討を行った。酸性条件下でアルコキシ基の加水分解・縮重合反応を行うと、加水分解の段階で自己組織化が起こり、ラメラ構造を有する板状粒子が生成することが確認された。薄膜試料に紫外

光照射を行ってもほとんど cis 体への異性化が起こらず、アゾベンゼンの両末端がシロキサン骨格に固定化されているために、分子運動が抑制されていると考えられた。層間ではアゾベンゼンは密にパッキングしているため多孔体とはならないが、このような高度な分子配列技術は規則性ナノ空間の創出に展開可能と期待される。

2) ケージシロキサンの頂点を位置選択的にSi-OH基に変換する手法の開拓

予備検討の結果、 $H_8Si_8O_{12}$ に対して、触媒(Et_2NOH)存在下、アルコール(ROH)を所定の量論比で反応させることによって、頂点が部分的にSi-OR基となった化合物が得られることがわかった。そこで、 $H_8Si_8O_{12}$ に対して7等量の $tBuOH$ を反応させることによって7頂点をかさ高いSiOtBu基で保護し、1頂点のみにSi-H基を有する化合物($(tBuO)_7(H)Si_8O_{12}$)を合成し、詳細な検討を行った。Si-H基はSi-OH基に変換可能であるため、Si-O-Si結合のみならず、Si-O-Ti結合形成にも利用可能である。 Et_2NOH 触媒存在下で H_2O と反応させることで、SiOtBu基を保持したままSi-H基がSi-OH基に変換され、一つのSi-OH基を有するケージシロキサンがほぼ選択的に得られることを確認した。Si-OH基は高い安定性を有していたが、トルエン溶媒中で加熱することで、徐々に分子間の脱水縮合反応が進行し、Si-O-Si結合で連結されたかご型シロキサン2量体を形成した。また、SiOtBu基の反応性についても調査したところ、 $BiCl_3$ 存在下で $(tBuO)_7(H)Si_8O_{12}$ とオルガノクロロシランを反応させることで、7つのtBuO基をシリル化することに成功した。以上のような、かご型シロキサンの頂点を段階的に反応させるアプローチにより、シロキサン結合が高度に制御された構造体の構築が期待できる。

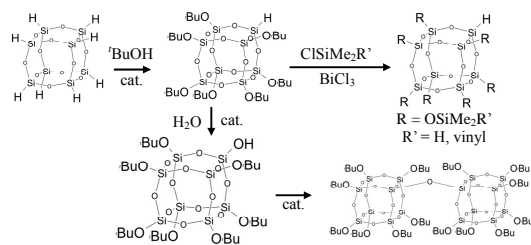


図2. ケージシロキサン位置選択的Si-O-Si形成反応

一方、Si-OH基がSi-O-M結合形成に利用できるかどうかを確認するために、Ti-Cl基を有するチタン種と、Si-OH基を有するアルコキシシランの脱HCl反応によるSi-Ti複合アルコキシド((tBuO)₃Si-O-Ti(OtBu)₃)の合成について検討した。不活性雰囲気下においてTi(OtBu)₄とSiCl₄を混合することにより官能基交換反応が進行し、Ti-Cl結合を一つ有する原料、ClTi(OtBu)₃が高い選択性で得られることを見いだした。得られたClTi(OtBu)₃をトルエン中でHOSi(OtBu)₃と混合することによって脱HCl反応が進行し、(tBuO)₃Si-O-Ti(OtBu)₃が生成することがNMRにより示唆された。この分子は骨格中に分子レベルでTiが導入されたシリカ多孔体合成のビルディングブロックとして有用である。今後、同様の反応を上記のSi-OH基を有するケージシロキサンに適用することによって、ケージ間をヘテロ原子で連結した新しい多孔性材料の合成が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- 1) Hiroataka Ishii, Takaaki Ikuno, [Atsushi Shimojima](#), Tatsuya Okubo, Preparation of Core-shell Mesoporous Silica Nanoparticles with Bimodal Pore Structures by Regrowth Method, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 2015, 448, 57-64. DOI:10.1016/j.jcis.2015.01.057

- 2) Shintaro Hara, Hirokatsu Miyata, Masahiko Takahashi, [Atsushi Shimojima](#), Kazuyuki Kuroda, Si Substrate as a SiO₂-TiO₂ Thin Films, *Chemistry Letters*, 査読有, 2015, 44, 372-374.

DOI:10.1246/cl.141093

- 3) Sufang Guo, Watcharop Chaikittisilp, Tatsuya Okubo, [Atsushi Shimojima](#), Azobenzene-Siloxane Hybrids with Lamellar Structures from Bridge-type Alkoxysilyl Precursors, *RSC Advances*, 査読有, 2014, 4, 25319-25325.

DOI: 10.1039/C4RA01709A

〔学会発表〕(計4件)

- 1) 齋藤祥平, 山末奈央, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋 敦, 二種類の官能基を有するかご型シロキサンの合成と反応性, 日本化学会第95年会, 日本大学(千葉), 2015年3月28日

- 2) [Atsushi Shimojima](#), Silica-Organic Hybrid Nanoarchitectures by Building-block Assembly, The Materials Research Society of Indonesia (MRS-Id) Meeting 2014, Bali(Indonesia), 2014年9月28日

- 3) 下嶋 敦, “オリゴシロキサンの集合によるナノハイブリッド材料創製”, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 鹿児島大学(鹿児島), 2014年9月11日

- 4) [Atsushi Shimojima](#), “New Development of Organosilane and Organosiloxane Assembly Toward Designed Hybrid Materials”, International Conference on Nanostructured Materils for health, energy and environment (ICNM2014), Flic-en-Flac (Mauritius), 2014年8月31日

〔図書〕(計1件)

1) Atsushi Shimojima, “Hollow Inorganic Spheres (Chapter 12)” in “The Sol-Gel Handbook” Eds. Levy, D. and Zayat, M., Wiley-VCH, 2015, 共著、ページ番号未定

〔産業財産権〕
出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等
http://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/

6 . 研究組織

(1)研究代表者

下嶋 敦 (SHIMOJIMA, Atsushi)
早稲田大学・理工学術院・准教授
研究者番号：90424803