

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288108

研究課題名(和文)有機修飾された酸化物共重合体による機能性ハイブリッド材料の創出

研究課題名(英文)Organic-inorganic hybrid materials constituted of alternating oxo-copolymers

研究代表者

高橋 雅英 (takahashi, Masahide)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20288559

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：側鎖を有機修飾した酸化物交互共重合体からなる有機-無機ハイブリッド材料による機能性材料の創出を目的として研究を進めた。特に、架橋構造が厳密に制御されたオキソオリゴマーの合成に注力し、中距離構造が制御された非晶材料の実現を目指した。その結果、オキソ多面体が連結したオリゴマーにおいて、架橋構造を完全制御することに成功した。また、構造が規定されたオリゴマーを用いて、高分子材料を合成することで、中距離構造が制御された非晶固体を実現した。ネットワーク構造が制御された非晶固体は、従来の構造がランダムな非晶個体を比べて、優れた熱的特性を示すことを実験的に示し、非晶体の中距離構造制御の重要性を実証した。

研究成果の概要(英文)：Organic-inorganic hybrid materials of alternating oxo-copolymers with organic-functional group as side group have been prepared. Special attention was paid to synthesis of oligomers with well-defined network structures. As a results, designed main chain structures of oxo-polyhedrons were prepared. The polymers prepared from the oligomers with well-defined structures were prepared in which the network structures are completely designed. These oxo-copolymers showed better thermal properties compared with the polymers with a random main chains.

研究分野：無機材料合成

キーワード：有機-無機ハイブリッド材料

### 1. 研究開始当初の背景

ガラス材料は、一般的には出発原料混合物を 1000 以上の高温で融解し、急冷することにより構造を凍結して作製される。ガラスには粒界等が存在せず、機能を損なうことなく様々な形態に均質加工できることから、実用上きわめて重要な材料である。しかしながら、高温融解過程を凍結する事により、第一配位圏の構造は構成ユニットによりほぼ決定するが、中距離構造とされる第二配位圏以上の超分子構造あるいは基本ユニットの連結性の制御は仕込みの組成によってのみ可能であり、中距離構造 - 物性相関による機能創出が困難な原因となっている[A.C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, 123, 129(90)] (図 1)。出発組成設計による経験的な材料設計はほぼ限界に達しており、その特性はほぼ飽和している。単結晶系材料でのみ実現されているような優れた機能性を有した非晶質材料の実現が熱望されている。

数オングストロームから数百 nm の空間スケールが、中距離構造とされるが、この空間領域は、「拡散」や「スピンの相関」制御に重要な領域であり[H. Akamatsu, *Phys. Rev. B* 82, 224403 (10)]、電子的な応用、イオン等の拡散現象の利用、光の波長レベルでの構造制御による相互作用の制御など、実用上きわめて重要な空間領域である。それにもかかわらず、上述したように、現状では中距離構造設計・機能制御は困難である。中距離構造を制御したガラス系を創出することにより、結晶方位、粒界等に束縛されないガラス系材料のブレークスルーの達成が期待できる。分子レベルから非晶質材料を構築する手法の一つとして、ゾル - ゲル法があげられる。出

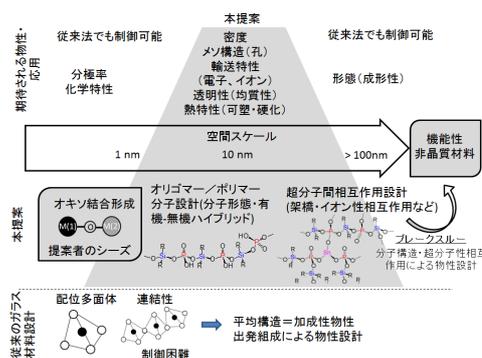


図 1 本提案により新たに制御可能となる中距離構造と物性を灰色部で示す。これまでの加成的材料設計から分子化学的な材料設計へのブレークスルーにより、新しいガラス/非晶質材料の展開が期待される。

発試薬の加水分解重縮合反応を用いるため、反応の制御による異種ユニット間の連結性制

御がある程度可能とされている。しかしながら、異種試薬間の反応速度差等により、本質的な中距離構造制御は、やはり経験的な材料探索アプローチに依存せざるを得ない[J. Brinker, *Sol-Gel Science*, Academic press (90)]

### 2. 研究の目的

酸化物ガラスあるいは有機-無機ハイブリッド非晶質材料は、均質で粒界がなく加工性にも優れていることから、構造材料から先端電子材料まで広い分野で利用されている。本研究では、分子化学的なアプローチにより、サブ nm ~ 数十あるいは数百 nm の空間 (中距離構造) での分子構造設計および分子間相互作用設計 (超分子性相互作用) により、中距離構造を制御した非晶質材料の創出を行う。低温の溶液反応を駆使し、実用的にきわめて重要な非晶質材料の新しい機能創発を目指す。特に、中距離構造により大きな機能向上が期待できる、熱可塑/軟化性材料(低融点ガラス)、電子・イオン導電性材料、光機能性材料の実現を目指す。経験的なトライアンドエラーにより機能向上をしてきたガラス系材料に、分子化学的な視点による機能設計を実現する。

### 3. 研究の方法

酸塩基強度の概念に基づいた直接反応を用いることで、連結性、分子量、分子構造、超分子間相互作用を制御した酸化物あるいは有機修飾酸化物オリゴマー/ポリマーを設計・作製する。それらを用いて、中距離領域の構造を制御したガラスを創出する。中距離構造に大きく依存する物性として、熱特性、プロトン/イオン伝導性、光学的特性に着目し、その効率化を達成する。研究目標を以下のように設定する; (1)酸化物オリゴマーあるいは有機修飾無機ハイブリッドオリゴマー/ポリマー (特に酸化物交互共重合体) を用いた中距離構造制御ガラスの創出、(2)中距離構造に依存した機能の向上および応用開拓 (イオン伝導、機能中心添加、熱的特性制御 (無鉛低融点ガラス))、(3) 有機物と無機物間の超分子的相互作用を制御したシナジーハイブリッド材料の創製。

### 4. 研究成果

酸化物オリゴマーあるいは有機修飾無機ハイブリッドオリゴマー/ポリマー (特に酸化物交互共重合体) を用いた中距離構造制御非晶質材料の創出について特に詳細に記述する。

#### 4.1 Si-H を持つ三脚ケイリン酸分子の作製

$\text{Ph}_2\text{HSiCl}$  を出発原料として用いた場合、白色の高粘性体が得られた。試料の  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルでは  $\text{Q}^3$  種のみが検出され、 $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルでは  $\text{D}^2$  種のみが検出された。この

結果から、リン酸と  $\text{Ph}_2\text{HSiCl}$  が交互に反応した高分子量分子が得られたと考えられる。そのため、より反応を抑制する必要があると考えられる。

$\text{Me}_2\text{HSiCl}$  を出発原料として用いた場合、透明な高粘性体を得られた。試料の  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルを図 2 (a), (b) にそれぞれ示す。 $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルでは、 $\text{Q}^3$  種のピークのみが検出された。 $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルでは、 $-5$  ppm 付近と  $-10$  ppm 付近にピークが検出され、それぞれ  $\text{D}^1$  種と  $\text{D}^2$  種と同定される。これらの結果から、試料の分子内末端は  $\text{Me}_2\text{HSiCl}$  の  $\text{Si-H}$  あるいは  $\text{Si-Cl}$  が形成していると考えられる。 $^1\text{H}$  NMR 結果において、 $\text{Si-H}$  は検出されず、試料の分子構造の末端は  $\text{Si-Cl}$  であることが明らかになった。このことから、 $\text{Si-H}$  がリン酸と反応し、オキソ架橋構造を形成していると結論付けられる。そのため酸塩基反応中でリン酸と有機塩化シランを反応させる場合、 $\text{Si-H}$  を不活性官能基として利用することは困難であることが明らかになった。

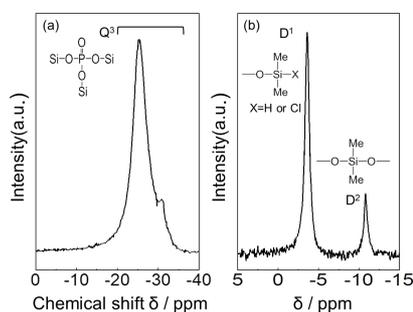


図 2 (a)  $^{31}\text{P}$  and (b)  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of the sample prepared from  $\text{Me}_2\text{HSiCl}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$

#### 4.2 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$ を用いた有機ケイリン酸かご型分子の作製

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  を出発原料に用いた場合、やや褐色透明な高粘性体を得た。 $x=1.5$  (量論組成) の条件で  $25$ – $150$  °C で合成した試料の  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルでは 4 つのピークが検出され、それぞれ  $\text{Q}^0$ – $\text{Q}^3$  種と同定される。合成温度が上昇するほどリン酸のオキソ架橋数が増加していることが観察された。特に  $150$  °C で合成した試料では  $\text{Q}^2$  種と  $\text{Q}^3$  種のみのピークが得られた。このため、 $150$  °C で得られた試料ではリン酸側に末端構造がなく、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  を架橋していることがわかる。また、試料の各ピークの面積比は  $\text{Q}^2$  種が 37.3%、 $\text{Q}^3$  種が 62.7% であった。分子内分岐である  $\text{Q}^3$  種が 6 割以上存在している。 $^{29}\text{Si}$

NMR スペクトルでは、2 本のピークが検出された。各ピークは  $\text{M}^0$  種と  $\text{M}^1$  種と同定される。また、 $100$  °C 以上では  $\text{M}^1$  種のピークのみが得られた。このため、 $100$  °C 以上では  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  はすべて反応している。この結果から、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  は両端の  $\text{Si-Cl}$  がリン酸と反応しており、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  はリン酸を架橋している。以上の結果から、 $150$  °C 以上で合成した試料はリン酸と  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  が末端構造を持たず、互いに架橋している。そのため、環状の分子が存在していることが示唆される。また、その環状内に分子内分岐となる  $\text{Q}^3$  種が存在するため、環状構造を繋いだかご型構造分子が存在することが示唆される。

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  とリン酸を  $150$  °C で組成比  $x=0.5, 1.0$  の条件で合成した場合、THF に不溶性な透明な粘性体を得られた。これはリン酸の自己縮合が起こったためであると考えられる。そのため、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  とリン酸の直接反応では、量論組成比以上の  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  が必要であると考えられる。 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  とリン酸を  $150$  °C で組成比  $x=1.5, 1.68, 2.0, 2.5, 3.0$  の組成比で合成した試料の  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルから、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  が増加するにつれ、 $\text{Q}^3$  種が増加し、ピークが分裂していく様子が観察された。これはオキソ架橋を 3 つ形成したリン酸が増加し、多様な分子構造を形成していると考えられる。 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  とリン酸を  $150$  °C で  $x=3.0$  の組成比で合成した試料の  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルでは、2 本のピークが検出された。各ピークは  $\text{M}^0$  種と  $\text{M}^1$  種と同定される。この結果から未反応種である  $\text{M}^0$  種が得られ、得られた試料の分子構造は  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2\text{C}_6\text{H}_4$  の  $\text{Si-Cl}$  が末端を形成している。

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  とリン酸を  $150$  °C で組成比  $x=1.5, 3.0$  の条件で合成した試料の GPC 測定結果を図 3 (a), (b) に示す。ここで  $\text{M}_{\text{PS}}$  はポリスチレン換算分子量である。組成比が  $x=1.5$  のとき、高分子量分子は得られず、ポリスチレン換算で  $1000$  g/mol 以下の低分子量の範囲にピークが検出された。そのため、試料は低分子量のリング状分子あるいはかご型分子であると考えられる。組成比が  $x=3.0$  のとき、低分子量範囲から  $10000$  g/mol まで幅広い分子量でピークが検出された。そのため、試料中には  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$  とリン酸の重合度が異なる分子が多数存在しており、高分子量分子も存在していると考えられる。

$C_6H_4(Me_2SiCl)_2$  とリン酸を 150 °C で組成比

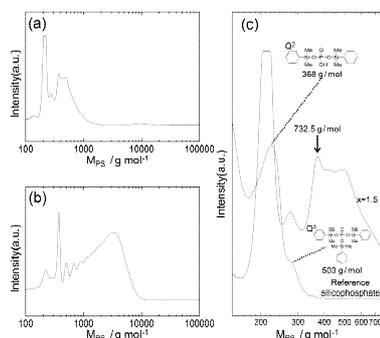


図 3 Gel permeation chromatograms of the samples prepared from  $(Me_2SiCl)_2C_6H_4$  and  $H_3PO_4$  at 150 °C (a)  $x=1.5$ , (b)  $x=3.0$  and (C)  $x=1.5$  and reference of silicophosphate

$x=1.5, 3.0$  の条件で合成した試料の詳細な分子量測定を行うため、ケイリン酸リファレンス分子の合成と GPC 測定を行った。 $Me_2PhSiCl$  とリン酸を反応させ、 $Q^2$  と  $Q^3$  種のリファレンス分子を得た。試料の GPC 測定結果よりこれら  $Q^2$  と  $Q^3$  種のポリスチレン換算の分子量が得られた。

$C_6H_4(Me_2SiCl)_2$  とリン酸を 150 °C、組成比  $x=1.5$  で合成した試料およびケイリン酸リファレンス分子の GPC 解析結果を図 3(c) に示す。 $M_{ps}=380$  g/mol 程度に検出されたピークが、分子量 732.5 g/mol の分子量を示すピークであることがわかった。これは  $C_6H_4(Me_2SiCl)_2$  3 つとリン酸 2 つから成るかご型分子の分子量 766.5 g/mol に近い。GPC の測定精度を考慮すると、このピークがかご型分子に由来すると考えられる。この結果は得られた試料内にかご型分子が存在することを示唆している。

以上の結果から、 $C_6H_4(Me_2SiCl)_2$  とリン酸が量論組成( $x=1.5$ )の場合、100 °C 以下の合成では、リン酸あるいは塩化シラン、またその両方に末端構造を有するオリゴマーを得ることができる。150 °C の合成では、 $C_6H_4(Me_2SiCl)_2$

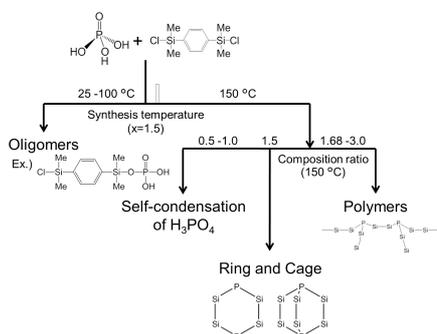


図 4 Summary of obtained molecules under various synthetic conditions

とリン酸の両方に末端構造が存在せず、低分子量のリング状およびかご型構造を形成した分子の存在が示唆された。同温度下でリン酸が過剰の条件( $x=0.5, 1.0$ )では、リン酸同士が自己縮合し、酸塩基反応によるリンとケイ素のオキソ架橋の形成が阻害された。 $C_6H_4(Me_2SiCl)_2$  が過剰の条件( $x=1.68-3.0$ )では、ほぼすべてのリン酸が  $C_6H_4(Me_2SiCl)_2$  3 つとオキソ架橋をしており、 $C_6H_4(Me_2SiCl)_2$  の Si-Cl が末端となる様々な分子量を持つ分子が得られた。(図 4)

#### 4. 結言

Si-H を末端に持つ 3 脚ケイリン酸オリゴマーを作製し、ヒドロシリル化反応によりかご型分子の作製を試みた結果、反応の 1 段階目 (Fig. 3 (1.1)) である酸塩基反応で Si-H が活性官能基として反応するため、目的のオリゴマーの作製が困難であることが明らかになった。Si が炭素骨格で架橋された架橋有機塩化シランを用いることでかご型分子の作製を試みた結果、150 °C で  $C_6H_4(Me_2SiCl)_2$  とリン酸が量論組成( $x=1.5$ )の条件で合成した場合に、末端構造を持たない低分子量分子が得られることが明らかになった。またその試料内に、かご型分子が含まれていることが明らかになった。

#### 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 30 件)

- Hara T., Nishimura S., Ozawa S., Abe R., Tokudome Y., Takahashi M., “Graphene Oxide Incorporation in Lamellar Organosiloxane Film for Improved Water Vapor Barrier Property”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 79, 405-409 (2016). 査読有り
- Shimogaki T., Tokoro H., Tabuchi M., Koike N., Yamashina Y., Takahashi M., “Large Scale Preparation of Morphology-Controlled Microporous Silica Particles via Gradual Injection of Reactants with Different Surfactant”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 74 (1), 109-113 (2015). 査読有り
- Innocenzi P., Malfatti L., Carboni D., Takahashi M., “Sol to gel silica transition in fast evaporating systems observed by in situ time resolved infrared spectroscopy” *ChemPhysChem*, 16(9), 1933-1939 (2015). 査読有り

ほか

〔学会発表〕(計 19 件)

招待講演の抜粋

- Einladung zum MINI-SYMPOSIUM

M Design, characterization and facilitating technologies for porous materials, (Graz, Austria, 27/February/2017).

M. Takahashi (Keynote Lecture)  
Metal-organic framework films from inorganic precursors

2. Fundamentals and Application of Advanced Porous Materials(Keynote)  
Epitaxial growth of 'single-crystal-like' MOF on metal hydroxides M. Takahashi (Plenary lecture)  
University of Adelaide, 8-10/Dec/2016
3. Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC)  
Metal hydroxides as platform for interfacial functionalities  
M. Takahashi  
São Paulo, 25-30/Sep/2016
4. 2<sup>nd</sup> international conference on Nano Materials (ICNM2016)  
Thermoresponsive Wrinkles on Hydrogels for Micro Soft Actuators  
M. Takahashi  
Mauritius, 8-10/Sep/2016
5. 13th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCPS-13)  
Metal hydroxides as platform for functional nano materials  
M. Takahashi  
(Nara, Japan, 8-11/May/2016)
6. iCeMS International Symposium on Processing and Engineering of Porous Materials  
M. Takahashi  
"Metal Hydroxides as a New Platform for Functional Nano Materials"  
Kyoto University, 27/Nov/2015

ほか

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

高橋雅英 (Takahashi Masahide)  
大阪府立大学・工学研究科・教授  
研究者番号：20288559

### (2)研究分担者

徳留康明 (Tokudome Yasuaki)  
大阪府立大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：50613296