

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750169

研究課題名 (和文) 分子設計に基づく結晶性シリカメソ多孔体材料の創製

研究課題名 (英文) Synthesis of Crystalline Mesoporous Silica Materials based on Molecular Design

研究代表者

下嶋 敦 (SHIMOJIMA ATSUSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：90424803

研究成果の概要：本研究課題では、有機シラン系、あるいは有機系構造規定剤の分子設計により、メソスケール(2-50 nm)の細孔と結晶性の骨格をもつシリカ系多孔体の合成について検討を行った。1)二重四員環構造のシリカクラスターの有機誘導体、2)非イオン性界面活性剤のシリル化誘導体、3)ベンゼン環をコアとするディスク状界面活性剤を用いた各系より、ユニークな構造的特徴を有する新規多孔体の合成に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	270,000	3,670,000

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：メソ多孔体・ゼオライト・自己組織化

1. 研究開始当初の背景

無機多孔体は、触媒、触媒担体、吸着・分離剤、低誘電率膜、センサーなど幅広い応用の可能性から無機合成化学の主要なターゲットの一つである。ゼオライトは結晶性の骨格を有するシリカ (SiO₂) 系のマイクロ多孔体であり、天然に産出するほか、近年では有機塩基などを構造規定剤とした水熱反応によって多様な結晶構造のものが得られている。しかし、細孔径は通常 2 nm 以下であり、分子の拡散性の向上や生体分子など大きな分子への対応という観点から、より大口徑

(>2nm)のゼオライトの合成が強く求められてきた。一方、界面活性剤などの分子集合体を構造規定剤としたシリケート種の重合により、メソスケールで均一な細孔をもつシリカメソ多孔体(ヘキサゴナル、キュービック構造など)が合成される。しかし、その骨格は例外なくアモルファスであり、水熱安定性、機械的強度、酸性度はゼオライトのそれには及ばず、結晶性の骨格を有するメソポーラスシリカの合成は基礎応用の両面から重要な課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、有機シラン系、あるいは有機系構造規定剤の分子設計により、メソスケール(2-50 nm)の細孔と結晶性の骨格をもつシリカ系ナノ材料を合成することを目的とした。

3. 研究の方法

以下の3つのアプローチについて検討を行った。

1) 自己集合性のかご形シロキサンユニットの設計

分子レベルでデザインされた骨格をもつメソポラスシリカの創製へ向け、ゼオライトの構造単位の一つである二重四員環(D4R)のシロキサンユニットに疎水性有機鎖が結合した二種類の分子 (Fig. 1) を新しく設計し、自己組織化によるナノハイブリッドの合成とその多孔体化について検討した。アルキル鎖が Si-C 結合により直接 Si に結合した分子 1 を用いた場合、多孔体化には焼成が必須であるため、熱によるシロキサン骨格の再配列が予想される。そこで、エステル結合を有する分子 2 を用いることにより、加水分解による穏和な条件下での多孔体化についても検討した。

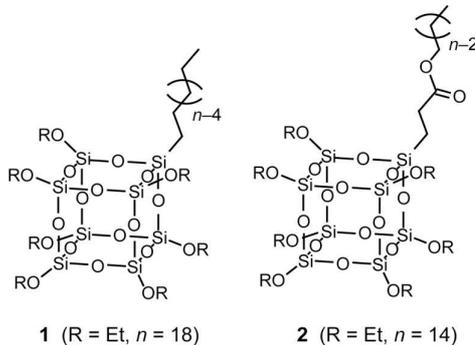
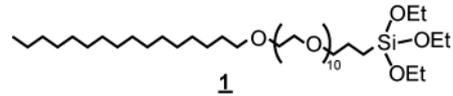


Figure 1. Structures of the precursors consisting of cage-like siloxane units and organic chains.

2) 非イオン性界面活性剤のアルコキシシリル化誘導体をメソ孔形成剤として用いたゼオライト合成

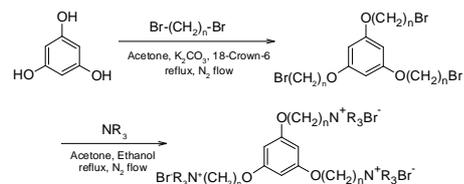
ゼオライトナノ粒子間にメソ孔を形成させるための構造規定剤として、非イオン性界面活性剤のシリル化誘導体の利用について検討した。アルキルポリエチレンオキサイド(CnEOm)は代表的な非イオン性界面活性剤であり、安価であることに加えて低毒性、生分解性などの特徴がある。そこで、C16EO10のシリル化誘導体(下図)を合成し、工業的に重要なゼオライトの一つである MFI 型ゼオライト(ZSM-5, silicalite-1)のメソ多孔体化について検討した。



3) ベンゼン環をコアとするカチオン性界面活性剤の合成

両親媒性分子の集合体を鋳型とするシリカ多孔体の合成においては、用いる鋳型分子の種類や添加量などによって、構造および細孔径の制御が達成される。特に分子の幾何学的形状は生成するメソ構造と強い相関があることが知られている。一般に「モノマー型」界面活性剤が用いられるが、「オリゴマー型」へと拡張することによってさらに多彩なメソ構造体形成が期待される。すでに、ジェミニ型界面活性剤については比較的多くの報告¹⁾があり、ユニークな結果が報告されている。また、特定のコアの周囲に複数のヘッドグループが配置された分子も、その対称性や設計性の高さから関心を集めている。これまでに、共役系のディスク状コアからメチレン鎖を介してポリオキシエチレン基が分岐した分子を用いたメソ構造体の合成が報告されているが、まだ研究例が少ないのが現状である²⁾。

ベンゼン環をコアとし、そこから分岐した3本のアルキレン鎖(-C_nH_{2n}-, n = 6, 10)の末端にカチオン性のトリメチルアンモニウム基(-NMe₃)が結合した新規の鋳型分子(1 in Scheme 1)を用い、シリカ多孔体の合成を試みた。このとき、同鎖長のアルキルトリメチルアンモニウムを用いた系との比較も行った。



Scheme 1 Synthesis of tricationic surfactants with a benzene core (n = 6 or 10, R = Me)

4. 研究成果

1) 自己集合性のかご形シロキサンユニットの設計

分子 1 の加水分解過程を溶液の ²⁹Si NMR により追跡した結果、Si-OEt 基の加水分解がシロキサン結合の開裂や分子間の縮合を伴わずに進行することが確認された。加水分解後の分子は D4R ユニットをヘッドグループとする両親媒性分子と見なすことができる。ほぼすべての Si-OEt 基を加水分解させた後の溶液をキャストして得た試料の粉末 XRD

パターンには、約 4 nm の d 値に対応する回折ピークと、その高角度側に弱いピークが観測された。TEM 観察の結果、d 値に対応する縞状及びハニカム状の周期構造が観察されたことから、2D ヘキサゴナル構造を有することがわかった。また、固体 ^{29}Si MAS NMR 測定の結果、 T^3 , Q^3 , Q^4 環境の Si に帰属されるシグナルが主として観測され、D4R ユニット間でのシロキサン骨格の形成が確認された。 T^2 , Q^2 シグナルもわずかに観測されたが、その相対強度は低く、D4R ユニットの崩壊はほとんど起こっていないと考えている。焼成による有機成分の除去後もメソ構造は保持され、窒素吸着測定より、比表面積 $730 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔径約 3 nm のシリカメソ多孔体が形成されたことが明らかとなった。

一方、エステル結合を介してアルキル鎖と D4R ユニットが結合した分子 2 を用いた場合、加水分解過程で若干のエステル結合の開裂が確認され、生成物の構造規則性もやや低下した。酸処理前の試料の XRD パターンには、約 4.5 nm の d 値に対応するブロードな回折ピークが観測され、TEM によってワームホール状の構造が観察された。また、分子 1 を用いた場合と同様、 ^{29}Si MAS NMR 測定によりシロキサン骨格の形成が確認された。この試料を酸処理した結果、大部分のエステル結合が開裂し、アルコールが脱離したことが ^{13}C CP/MAS NMR および IR により確認された。酸処理後も構造の規則性は保持されており、窒素吸着測定により、メソ細孔の形成が明らかとなった。Si-C 結合は酸処理でも開裂せずに残存するため、得られた多孔体は細孔表面に COOH 基を有するハイブリッド多孔体となる。

以上、D4R ユニートをベースとしたオルガノアルコキシシランの設計により、分子レベルで規定された骨格をもつ新規シリカメソ多孔体材料の合成が達成された。

2) 非イオン性界面活性剤のアルコキシシリル化誘導体をメソ孔形成剤として用いたゼオライト合成

分子 1 は、C16EO10 の OH 末端にアリル基を結合させた後、ヒドロシリル化反応により $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ を付加させて合成し、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR により同定した。

ゼオライトの合成は次のように行った。水、TPAOH (NPr_4OH)、TEOS ($\text{Si}(\text{OEt})_4$)、アルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) (ZSM-5 の合成時のみ) を所定のモル比で混合して得られた溶液に分子 1 を添加し、 80°C で 6 時間攪拌した。その後テフロン容器に移し、オートクレーブ中で 120°C で 3 日間水熱処理を行い、白色沈殿を得た。この沈殿を遠心分離により回収、洗浄、乾燥後、 550°C で 8 時間焼成した。生成物の評価は X 線回折

(XRD)、電子顕微鏡 (SEM, TEM)、固体 NMR、窒素吸脱着測定などにより行った。

ZSM-5、silicalite-1 の合成過程に分子 1 を添加して得られた各生成物の XRD パターンを図 2 に示す。いずれの試料も、MFI 結晶に帰属される回折ピークと、低角度側にメソスケールの規則性に由来するブロードなピークを示した。SEM および TEM 観察の結果、これらの生成物はゼオライトの微細な結晶の集合体で、かつ粒子間に空隙を有することが確認された。さらに、窒素吸脱着測定により、ゼオライトのミクロ孔への吸着による等温線の立ち上がりに加え、より高相対圧側でメソ孔に由来する立ち上がりも観測された。BJH 法により平均 5 nm 程度のメソ孔が形成されていることがわかった。以上の結果から、メソ孔を有する MFI 型ゼオライトの合成に成功したと考えられる。

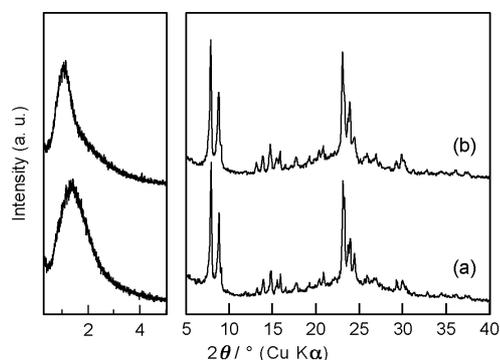


Fig. 2 分子 1 を添加して得られた生成物の粉末 XRD パターン : (a) ZSM-5, (b) silicalite-1.

- $\text{Si}(\text{OEt})_3$ 基を持たない C16EO10 を添加してもこのようなメソ孔をもつゼオライトは得られなかった。反応過程におけるシリル基と (アルミノ) シリケート種との結合がメソ構造形成に必須であることがわかる。また、Silicalite-1 のメソ多孔体化は従来のカチオン性の有機シランを用いた場合は達成されないことから、非イオン性の PEO 部も重要な役割を果たしていると推定された。

3) ベンゼン環をコアとするカチオン性界面活性剤の合成

分子 1 の合成は Scheme 1 に従って行った。まず、1,3,5-トリヒドロキシベンゼンと α - ω -ジブプロモアルカン を K_2CO_3 および 18-Crown-6 存在下、アセトン中で還流させた。さらにトリアルキルアミンを反応させることによって、4 級アンモニウム塩とした。反応生成物の ^{13}C NMR スペクトルより、ベンゼン環に酸素を介して結合したアルキレン鎖に帰属されるシグナル、さらにアンモニウム基の窒素に隣接する二種類のメチレン炭素のシグナルが観測され、分子 1 の合成が確認できた。

シリカ多孔体の合成は以下のように行った。分子1を溶解した水酸化ナトリウム水溶液に、攪拌しながらテトラエトキシシラン (TEOS) を加え、室温で24時間攪拌した。生成した沈殿をろ過により回収、洗浄・乾燥した後、450°Cで8時間焼成し、白色粉末を得た。合成時のモル比は1 TEOS : 140 H₂O : 0.35 NaOH : 0.02 分子1とした。

生成物の焼成前後の粉末 XRD パターンには、低角度側にブロードな一本の回折ピークのみが観測された。明確な周期構造を持たない、規則性の低いメソ構造体が形成されたと考えられる。このとき分子1のアルキレン鎖炭素数 (*n*) に応じて *d* 値が変化した。焼成後試料の窒素吸着測定により、I 型の等温線が得られ、ミクロ多孔体が形成されたことが確認された。NLDFT 法により、細孔径は1~3 nm 程度と算出された。

分子1のアルキレン鎖と同炭素数のアルキルトリメチルアンモニウムを用いて同条件で反応させた結果、メソ構造体生成が起こらないことがわかった。分子1の特異な構造がメソ構造体の形成に寄与しているといえる。さらなる分子設計、合成条件の最適化による高規則性のメソ構造体の合成や、大口径ゼオライト合成も期待される。

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3件)

1) A. Fukuoka, Y. Sasaki, A. Shimojima, and Tatsuya Okubo, "Control of Silica-Alkyltrimethylammonium Bromide Mesophases with 1,3,5-Trialkylbenzenes under Acidic Conditions", *Langmuir*, in press.

2) R. Goto, A. Shimojima, H. Kuge' and K. Kuroda, *Chem. Commun.*, "A Hybrid Mesoporous Material with Uniform Distribution of Carboxy Groups Assembled from a Cubic Siloxane-Based Precursor", 6152-6154 (2008).

3) A. Shimojima, R. Goto, N. Atsumi, and K. Kuroda, "Self-Assembly of Alkyl-Substituted Cubic Siloxane Cages into Ordered Hybrid Materials", *Chem. Eur. J.*, 14, 8500-8506 (2008).

[学会発表](計3件)

1) 下嶋 敦・Rino R. Mukti・平原悠智・菅原彩絵・大久保達也、"非イオン性界面活性剤の

シリル誘導体を用いた MFI 型ゼオライトのメソ多孔体化"、化学工学会第74年会、2009.3.20、神奈川

2) 下嶋 敦・平原悠智・大久保達也、"非イオン性界面活性剤のアルコキシシリル誘導体を用いたメソ孔を有する MFI 型ゼオライトの合成"、第24回ゼオライト研究発表会、2008.11.27、東京

3) 深澤有紀・平原悠智・下嶋 敦・大久保達也、"ベンゼン環をコアとする構造規定剤を用いたシリカ多孔体の合成"、第24回ゼオライト研究発表会、2008.11.27、東京

[産業財産権]

○出願状況(計3件)

1) 名称: メソポーラスゼオライトの製造方法

発明者: 大久保達也・下嶋 敦・平原悠智・上本賢治

権利者: 大久保達也・日本化学工業(株)

種類: 特許願

番号: NK0801

出願年月日: H20.2.7

国内外の別: 国内

2) 名称: ベンゼン化合物

発明者: 大久保達也・下嶋 敦・深澤有紀

権利者: 大久保達也・日本化学工業(株)

種類: 特許願

番号: NK0803

出願年月日: H20.2.14

国内外の別: 国内

3) 名称: かご型シロキサン化合物

発明者: 大久保達也・下嶋 敦・深澤有紀

権利者: 大久保達也・日本化学工業(株)

種類: 特許願

番号: NK0804

出願年月日: H20.2.14

国内外の別: 国内

○取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

下嶋 敦 (SHIMOJIMA ATSUSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 90424803

