

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750183

研究課題名（和文）異方性構造ユニットからの結晶性シリカー有機ハイブリッド多孔体の創製

研究課題名（英文）Synthesis of Crystalline Porous Silica-Organic Hybrids from Anisotropic Structural Units

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（和文）：

本研究課題では、ケージ構造のシロキサンユニットを構造単位として用い、有機基を介して三次元的に連結することによって新しい無機-有機ハイブリッド型多孔体の合成を行った。有機基の種類や、用いる反応の選択によって、ある程度の規則構造を有するミクロ多孔体や、非常に高い比表面積のミクロ/メソ多孔体の合成に成功した。これらの多孔体は触媒や吸着剤など様々な応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：

This research has focused on the synthesis of a new type of inorganic-organic hybrid porous materials through three-dimensional connection of cage-like siloxane units via organic linkers. Depending on the type of organic groups and reaction, various materials such as a microporous material having certain crystallinity and a micro/mesoporous material with extremely high surface area have been achieved. These materials have many potential applications, including catalysis and adsorption.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料

キーワード：多孔体、無機有機ハイブリッド

## 1. 研究開始当初の背景

シリカ系ナノ多孔体は触媒、吸着剤、光学材料、薬剤キャリアなど幅広い応用があり、その構造制御は物性制御・機能発現の観点から重要な課題となってきた。規則構造を有するシリカ系多孔体としてはゼオライトやメソポーラスシリカが知られており、特に後者は骨格中に Si-C 結合を介して有機基を導入

することが容易であることから組成・構造の幅広い制御が可能であるが、生成物は例外なくアモルファスな骨格を有している。

この課題を克服するアプローチとして、複数の Si からなる明確な構造ユニットの利用が挙げられる。特定の構造を有するユニットをボトムアップ的に連結することによって、単純なモノマーを原料とした系と比較して、

分子レベルでより精緻にデザインされた多孔体の構築が期待できる。種々のシロキサンオリゴマーがユニットの候補となりうるが、ゼオライトなどの結晶性多孔体の「二次構造単位」として知られる剛直なシロキサンケージが特に重要である。近年、二重四員環(以下 D4R と略)構造のシロキサンケージの構造単位としての利用については多くの研究がなされ、多孔質シリカゲル、ハイブリッド材料、メソ多孔体等の合成が報告されている。しかし、これらの材料は局所的には D4R 骨格を有するものの、その配列に明確な周期性を持つものは存在せず、表面積や細孔径などもモノマーを原料として用いた系と大きな違いは示されていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、シロキサン系ナノ構造ユニットを設計し、それらの規則配列に基づきユニットの構造的特徴を反映したシリカ系多孔体を構築する方法論を確立することを目的とする。特に、D4R ユニットの有機基で連結したものを基本ユニットとし、その連結法や配列制御法について検討を行った。

## 3. 研究の方法

本研究は、有機基で修飾された D4R ユニットの合成と、それらの連結による 3 次元構造体の構築の二つの柱からなる。有機基は、長さや剛直性に注目して選択し、構造や細孔特性に与える影響について検討した。得られた生成物について、粉末・単結晶 X 線解析、固体 NMR、高分解能電子顕微鏡、ガス吸着などによる構造解析を行った。

## 4. 研究成果

本研究では、構造単位の連結法の確立に特に注力し、様々な炭素-炭素結合形成反応について検討を行った。当初は、D4R ユニットの二つ連結した異方性の構造単位を用いた結晶性の多孔体合成を目的としていたが、単一の D4R ユニットの用いた場合でも、以下に示す二つのアプローチによってユニークな多孔体の創出に成功したので、これらの詳細について以下に報告する。

第一のアプローチとして、ブromoフェニル基がビニレン基を介して D4R ユニットの結合した化合物 (BrPh-D4R, 図 1) をナノ構造単位として用い、エチニル基を有する各種有機リンカーとのクロスカップリング反応、あるいは、ブromoフェニル基同士の直接反応について検討した。

BrPh-D4R は、ビニル基で修飾された D4R ユニットの  $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{Si}_9\text{O}_{12}$  とブromoスチレンとの Grubbs 触媒を用いたクロスメタセシス反応により合成した。Route I として、BrPh-D4R と図 1 に示す 3 種類のエチニル化

化合物との Pd/Cu 触媒を用いた Sonogashira カップリング反応を行った。また、Route II として、BrPh-D4R 単独での Ni(0)錯体を用いた Yamamoto 反応も行った。それぞれの反応によって析出した固体を濾過により回収した後、有機溶媒で洗浄、減圧乾燥して粉末状の生成物 (PSN-1~4, 図 1) を得た。

Route I, Route II より得られた生成物の  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルにおいて、それぞれ  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$  に帰属されるシグナルが観測された。また組成分析 (XRF) の結果、Br/Si 比が BrPh-D4R と比べて大幅に減少 (0.04~0.13) していたことから、図 1 に示す反応の進行が確認された。固体  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR により、PSN-1, 2, 3 では BrPh-D4R に由来する  $\text{T}^3$  環境の Si によるシグナルに加え、Si-O-Si 結合の開裂を示す  $\text{T}^1$ ,  $\text{T}^2$  シグナル ( $\text{T}^n$ :  $\text{CSi}(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$ ) も観測された。一方、PSN-4 は主に  $\text{T}^3$  シグナルを示したことから、D4R 構造が大部分保持されていることが示唆された。

窒素吸着測定により、PSN-1~4 は高比表面積 ( $830\sim 1250\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) および大細孔容積 ( $0.81\sim 1.18\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ) を有する多孔体であることがわかった (表 1)。実際、TEM により試料全体にわたってマイクロ孔が観察された。特に PSN-4 は平均  $1.2\text{ nm}$  の比較的狭い細孔径分布 (NLDFIT 法) を有し、さらに粉末 XRD 測定の結果、PSN-1~3 が非晶質であるのに対して PSN-4 は低角側にブロードな回折ピーク ( $d=1.8\text{ nm}$ ,  $0.9\text{ nm}$ ) を示した。これらの結果から、PSN-4 の骨格中においては図 1 に示す理想的な構造モデルのように、D4R ユニットの規則性をもって配列していると推定された。

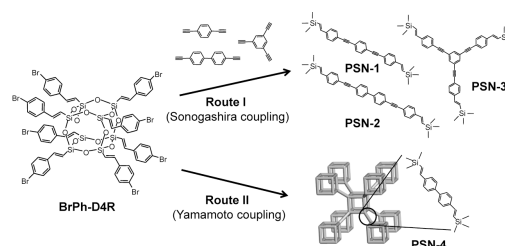


図1 BrPh-D4R を用いた多孔体 (PSN-1, 2, 3, 4) の合成スキーム

表 1 PSN-*n* の細孔特性

サンプル	BET比表面積 / $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	細孔容積 / $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$
PSN-1	830	0.81
PSN-2	960	0.83
PSN-3	1250	1.18
PSN-4	1050	1.01

第二のアプローチでは、クロロベンジル基

がビニレン基を介して二重四員環 (D4R) 構造のシロキサンユニットに結合した化合物 (C1Bn-D4R, 図2) を新たな構造単位として用いた。有機基同士をフリーデル-クラフツ反応によって高度に架橋することによって剛直な骨格を形成し、高比表面積の多孔体を得ることを目指した。

C1Bn-D4Rは、ビニル基で修飾されたD4Rユニット ( $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ) と4-ビニルベンジルクロリドとのGrubbs触媒存在下での反応により高収率(〜90%)で得られた。C1Bn-D4R の架橋反応は、ジクロロエタン溶媒中、ルイス酸触媒 ( $\text{AlCl}_3$ または $\text{FeCl}_3$ ) を用いたフリーデル-クラフツアルキル化反応により行った。反応により析出した褐色固体を濾過により回収した後、各種有機溶媒で洗浄・乾燥して粉末状の生成物 (PSN-5, 図2) を得た。

生成物のXRF分析より、 $\text{FeCl}_3$ を触媒として用いた場合、約50%の塩化ベンジル基が未反応のまま残存していたのに対して、 $\text{AlCl}_3$ を用いた場合、Clはほとんど検出されなかったことから、反応がほぼ完結していることが示唆された。これと $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR測定の結果より、図2に示すような架橋反応の進行が確認された。しかしながら、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRスペクトルにおいては、C1Bn-D4Rに由来する $\text{T}^3$ 環境のSiによるシグナルよりも $\text{T}^2$ シグナルが相対的に大きく ( $\text{T}^3/(\text{T}^2 + \text{T}^3) = 0.34$ ) 観測されており、有機基の反応にともなう $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合の開裂が起こったことが明らかとなった。この理由として、有機基の反応による骨格の歪みや、反応に用いたルイス酸の影響が考えられる。XRD測定の結果、生成物はアモルファスであり、その理由として結合の開裂によるユニットの構造崩壊が挙げられる。

生成物のSEM像からは不規則な形態を有する3〜10  $\mu\text{m}$ のサイズの粒子が観察され、またTEM像からは粒子全体にわたってマイクロ孔が分布していることが示された。実際、窒素吸着測定により、 $\text{AlCl}_3$ を触媒として得られた生成物は極めて高い比表面積 ( $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) と大細孔容積 ( $3.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) を有する多孔体であることが確認された。NLDTF法によって求めた細孔径分布からは、1.4〜1.7 nm程度の比較的サイズの揃った細孔の存在のほかに、3〜10nm程度のブロードな細孔の存在が示された。一方、反応率の低い $\text{FeCl}_3$ を用いた系では、比表面積、細孔容積ともに大幅に低下 ( $1580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $1.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) したことから、有機基の高度な架橋が多孔体化に有効に働いていると考えられた。

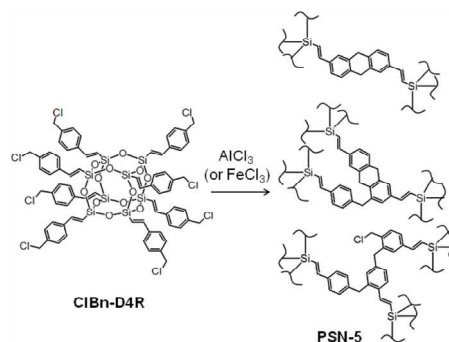


図2 C1Bn-D4R を用いた多孔体 (PSN-5) の合成スキーム

## 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2件)

1) Watcharop Chaikittisilp, Masaru Kubo, Takahiko Moteki, Ayae Sugawara-Narutaki, Atsushi Shimojima, Tatsuya Okubo, Porous Siloxane-Organic Hybrid with Ultrahigh Surface Area through Simultaneous Polymerization-Destruction of Functionalized Cubic Siloxane Cages, J. Am. Chem. Soc., 査読有、133 巻、2011、13832-13835, DOI: 10.1021/ja2046556.

2) Watcharop Chaikittisilp, Ayae Sugawara-Narutaki, Atsushi Shimojima, Tatsuya Okubo, Microporous Hybrid Polymer with a Certain Crystallinity Build from Functionalized Cubic Siloxane Cages as a Singular Building Unit, Chem. Mater., 査読有、22 巻、2010、4841-4843, DOI: 10.1021/cm1017882.

[学会発表] (計5件)

1) 和田友布子, 伊與木健太, 久保 優, 大久保達也, 下嶋 敦, カゴ型シロキサンのジオール架橋による多孔体の構築, 日本セラミックス協会2012年会, 2012年3月20日, 京都大学

2) Watcharop Chaikittisilp, 久保 優, 茂木堯彦, 下嶋 敦, 鳴瀧彩絵, 大久保達也, フリーデル-クラフツ反応を利用した高表面積有機シリカの合成, 第27回ゼオライト研究発表会, 2011年12月2日, 関西大学

3) 下嶋 敦, ナノ構造単位の連結による有

機シリカ多孔体の構築，化学系学協会東北大会ナノマテリアルコロキウム，2011年9月17日，東北大学

4) Atsushi Shimojima, Watcharop Chaikittisilp, Ayae Sugawara-Narutaki, and Tatsuya Okubo, Covalent Linking of Siloxane Cages via Rigid Organic Groups: Toward Crystalline Hybrid Porous Materials, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2011), 2011年9月14日, Montpellier, France

5) 下嶋 敦, Watcharop Chaikittisilp, 菅原彩絵, 大久保達也, プロモフェニル基を有するD4Rユニットからのシリカー有機ハイブリッドナノ多孔体の合成, 高分子討論会, 2010年9月16日, 北海道大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.zeolite.t.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

下嶋 敦 (SHIMOJIMA ATSUSHI)

東京大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90424803

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：