

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651104

研究課題名（和文） ソフト化学的手法による革新的ゼオライト合成ルートの開拓

研究課題名（英文） Development of innovative synthetic routes to zeolites by soft-chemical method

研究代表者

大久保 達也 (OKUBO TATSUYA)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：40203731

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、かご型シロキサン化合物 (Si_8O_{12} ; D4R) のアルコール修飾と、それらの固相での加水分解に基づく規則性シリカ多孔体の合成について検討し、以下の成果を得た。1) D4Rの1つの頂点がメタノール、残り7つの頂点がアダマンタノールで修飾された新しい化合物を合成した。この化合物は室温で分子結晶として得られ、酸処理とその後の焼成を経て、高比表面積のシリカ多孔体を与えた。2) D4Rのすべての頂点をアダマンタノールで修飾することによって、無孔質ではあるが、高い熱安定性を有する有機シリカ系分子結晶を得ることに成功した。3) D4Rをプロパンジオールで架橋して得られたゲルを水処理することによって、アルコキシ基の加水分解と脱離が進行し、多孔体が得られた。以上の成果は、構造制御されたナノ多孔体合成の新しい合成ルートを拓くものである。

研究成果の概要（英文）：

This research focuses on the syntheses of ordered porous silica based on alkoxy-modification of a cubic siloxane unit (Si_8O_{12} ; D4R). 1) and their solid-state hydrolysis. The following results have been obtained: 1) a new D4R compound that is modified with seven methoxy groups and one adamantoxy group was synthesized. The molecular crystal of this compound was treated with acidic water and subsequently calcined, giving highly porous silica. 2) a new type of organo-silica molecular crystal with high thermal stability was obtained by modifying D4R with eight adamantoxy groups, although it was found to be non-porous. 3) porous silica was obtained by cross-linking of $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ with propanediols, followed by hydrolysis to remove organics. These results provide a new pathway to nanoporous materials with controlled architectures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：ナノ材料創製、多孔体

1. 研究開始当初の背景

結晶性無機多孔体であるゼオライトは、イオン交換剤、触媒、吸着剤、低誘電率材料、低屈折率材料など幅広い応用が期待されるナノテクノロジーの基幹材料の一つである。その骨格は、基本単位である TO_4 ($T = Si$ or Al)四面体が3次的に連結することで構成されており、通常、高温、高圧、高pHの水熱条件下で形成される。しかしそのメカニズムは十分に理解されておらず、ゼオライト合成は試行錯誤に頼っているのが現状である。ゼオライトの骨格中には、 TO_4 四面体がリング状やケージ状に連結した「二次構造単位」が存在し、それらの組み合わせや連結の仕方によって構造が規定されている(図1)。そこで、骨格の自在な設計を実現するために、特定の二次構造単位をボトムアップ的に、規則的に3次元集積するための方法論の確立が強く望まれてきた。

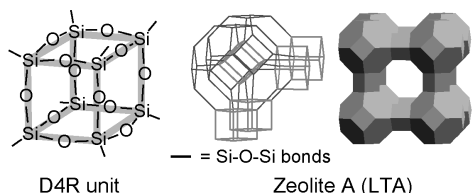


図1 二重四員環(D4R)ユニットとA型ゼオライト(LTA)の構造

2. 研究の目的

本研究では、ケージ構造を有するシリカクラスターをナノ構造単位として用い、それらの3次元配列・連結制御により、常温常圧下、結晶性シリカ骨格をボトムアップ的に構築する革新的なアプローチを開拓し、新規ゼオライトを創製することを目的とする。

研究代表者らは、長年にわたりゼオライトをはじめとする多孔体材料の合成と応用に関する研究を推進してきた。これらの研究の蓄積をもとに、二重四員環型(D4R)構造(図1左)に代表されるケージ状シロキサンオリ

ゴマー(以下、シリカクラスターと呼ぶ)を3次的に配列・連結させるアプローチとして、有機修飾シリカクラスターの分子結晶形成に基づく固相重合法(図2)について主に検討する。これにより従来の高温高圧の水熱法では不可能であった分子レベルからのシリカ骨格の設計・構築を実現し、無機多孔体の合成化学および応用の両面で新たな可能性を切り開く。

本アプローチは、クラスターの組み合わせや連結様式により、多様な骨格を有する新規ゼオライトの創出が期待されることから、基礎化学的に意義深く、また工業的なインパクトも大きい。また、これらのアプローチは従来の水熱条件下におけるゼオライト合成とは本質的に異なるソフト化学に基づいており、省エネルギー、低環境負荷なプロセスであることも重要である。

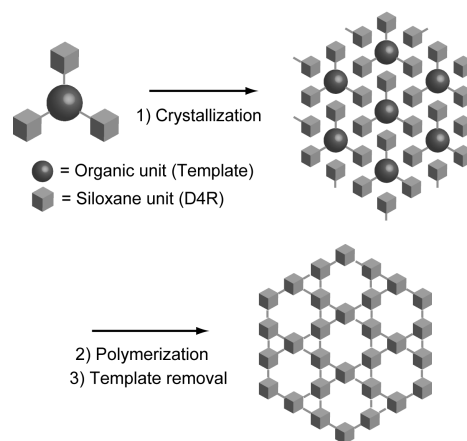


図2 分子結晶の固相反応による多孔体合成のイメージ

3. 研究の方法

本研究で主に検討する“固相重合法”とは、シリカクラスターの分子結晶を形成し、その分子配列を維持したまま固相重合させることによって3次元化するものである。D4Rユニットなどのシリカクラスターはその剛直

性ゆえ頂点 Si 間の反応が立体的に制限され、またその誘導体の多くが常温で分子結晶を形成する。適切に有機修飾されたシリカクラスターを用いることで、その分子配列を維持したまま Si-O-Si 結合により分子間を連結することが可能であると考えられる。有機基は細孔形成の鋳型としての役割も担い、最終的に化学処理により除去することによって、結晶性のシリカ多孔体を与える (図 2)。

D4R ユニットは LTA 型や ACO 型ゼオライトの構造単位としてゼオライト中に見出される他、アルコキシシランやクロロシランの加水分解によりシルセスキオキサン ($R_8Si_8O_{12}$, R = H, CH₃, Ph など) もしくはケイ酸塩 ($Si_8O_{20}^{8-}$) として得ることも可能である。また、Si-H 末端の D4R は不飽和炭素へのヒドロシリル化やアルコールとの反応等により、様々な有機官能基を導入することが可能である。

これら有機修飾 D4R は安定な分子結晶として得られ、D4R ユニットが規則的に配列しているが、基本的に無孔質である。本研究では鋳型としてかさ高い有機基を修飾した D4R ユニットを用いた系や、D4R 間を有機基で架橋した系について検討を行い、多孔体を得ることを試みた。

4. 研究成果

Si-H末端のD4R ($H_8Si_8O_{12}$)と各種アルコールとの反応によりアルコキシ誘導体を合成し、固相で加水分解を進行させることで有機基の除去とSi-O-Si骨格を形成する手法について検討した。詳細を以下に記す。

1) かさ高いアルコキシ基を鋳型として用いた固相反応による多孔体の合成

窒素雰囲気下で $H_8Si_8O_{12}$ と1-アダマンタノール (AdOH) を当量比1: 1で反応させた後に、

メタノール (MeOH) を加え、前駆体分子 ($Si_8O_{12}(OR)_8$, R = Ad or Me, Ad:Me = 1:7) を白色結晶粉末として得た (図 3 上)。前駆体分子の粉末を塩酸中に分散させ、室温下、固相での加水分解・縮重合反応を行なった。さらに、焼成により有機物を完全に除去することで、最終生成物とした (図 3 下)。

生成物の固体NMR測定の結果、酸処理によりMeO基が大幅に減少し、縮合反応が進んでいたのに対し、AdO基は残存しており、焼成を行うことで完全な除去と多孔体化が達成された。得られた各サンプルについて、窒素吸脱着等温線を行った結果、酸処理に続いて焼成を行ったサンプルは高いBET比表面積 (740 m²/g) を示した (図 4)。焼成によりマイクロ孔容積が顕著に増加しているほか、メソ孔を有することが分かった。マイクロ孔は細孔径が約1 nm であり分布が狭いのに対し、メソ孔はブロードな分布を示した。メソ孔は酸処理により、マイクロ孔は焼成によるAd基の除去により形成されたと考えられた。XRD測定より、酸処理、焼成と反応を進めるにつれて前駆体の長周期構造が失われることが確認された。

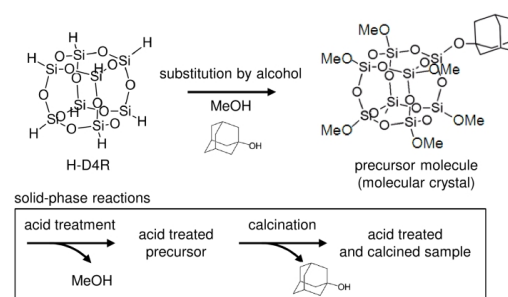


図 3 前駆体分子の合成と反応スキーム

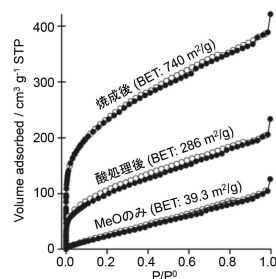


図4 生成物の窒素吸着等温線

2) 高さ高いアルコキシ基の導入による結晶性有機シリカの合成

上記1)の研究の過程において、 $H_8Si_8O_{12}$ の8つの頂点をアダマンタノールで修飾したところ、結晶性の沈殿が得られた。分子結晶であるにも関わらずアルコール、エーテルなどの有機溶媒に不溶であり、また高い熱的安定性(300度以上)など特異な性質を示した。加水分解耐性が高く有機基の除去は困難であったが、非共有結合に基づく新しいタイプの結晶性有機シリカと見なすことができる。

3) D4Rのジオール架橋と固相加水分解による多孔体の合成

$H_8Si_8O_{12}$ と1,3-プロパンジオールをトルエンに溶解し、触媒(Et_2NOH)存在下、窒素雰囲気中で反応させた。得られたゲルを乾燥して白色粉末状の試料を得た。固体NMR分析の結果、Si-H基とジオールとの反応により、Si-O-C結合が形成されたことがわかった。また、生成物のXRDパターンにおいて低角領域にブロードなピークが見られ、D4Rユニットの配列にある程度の周期性があることが示唆された。この試料を水中に1日浸漬すると、Si-O-C結合の加水分解とジオールの脱離が固相で進行し、新たにSi-O-Si結合が形成された。窒素吸着測定より、BET比表面積 $530\text{ m}^2/\text{g}$ のマイクロ多孔体であることが確認された。

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2件)

① Kenta Iyoki, Ayae Sugawara-Narutaki, Atsushi Shimojima, Tatsuya Okubo, Hierarchical porous silica via solid-phase hydrolysis/polycondensation of cubic siloxane-based molecular units, 査読有り, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 671-676 (2013), DOI:

10.1039/c2ta00024e

② Yuko Wada, Kenta Iyoki, Ayae Sugawara-Narutaki, Tatsuya Okubo, Atsushi Shimojima, Diol-linked Microporous Networks of Cubic Siloxane Cages, 査読有り, *Chemistry-A European Journal*, 19, 1700-1705 (2013), DOI: 10.1002/chem.201202883

[学会発表] (計6件)

1) 伊與木健太, 下嶋敦, 大久保達也, ケージ状構造単位の固相反応によるシリカナノ多孔体の合成, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月16日, 名古屋工業大学

2) 伊與木健太, 下嶋敦, 大久保達也, ケージ状シロキサン化合物の固相反応によるシリカナノ多孔体の合成, 第1回CSJ化学フェスタ, 2011年11月15日, 早稲田大学

3) 伊與木健太, 下嶋敦, 大久保達也, ケージ状構造単位の固相反応による多孔性シリカの合成, 第27回ゼオライト研究発表会, 2011年12月2日, 関西大学

4) 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

5) 和田友布子, 伊與木健太, 久保優, 大久保達也, 下嶋敦, シロキサンケージのジオール架橋によるナノ多孔体の構築, 日本ゾルゲル学会第10回討論会, 2012年7月27日, 慶応義塾大学

6) Yuko Wada, Kenta Iyoki, Masaru Kubo, Tatsuya Okubo, and Atsushi Shimojima, "Hybrid Porous Materials by Covalent Linking of Siloxane Cages with Diols", International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2012), 2012/7/29, Hiroshima, Japan

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔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

大久保 達也 (OKUBO TATSUYA)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：40203731

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：