

論文の内容の要旨

論文題目 メソ細孔構造を制御した無機有機ハイブリッド材料の合成

氏 名 瀬尾 静

多孔性材料は高表面積、大細孔容量を有し、吸着・イオン交換・触媒材料などとして日常から工業用途まで幅広く応用されている材料である。ゼオライトや活性炭など古くから利用されているものに加え、近年は有機物のみ、もしくは無機有機ハイブリッド材料からなる多孔性材料の合成も盛んに行われている。無機有機ハイブリッド材料とは無機成分と有機成分がナノレベルで複合化しているものを指し、両成分の特徴を併せ持つことが期待され、触媒やセンサーなど様々な応用も研究されている。このようなハイブリッド材料から多孔性を有する材料の合成方法の一例として、無機有機ハイブリッドナノビルディングブロックを設計、合成、連結する手法があり、ビルディングブロックとしてかご型シロキサン化合物の Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) ($\text{RSiO}_{1.5}$)_n が注目されている。特に $n = 8$ の場合はゼオライトの基本骨格構造にも含まれる二重四員環構造となり、対称性の高い無機構造に様々な有機官能基の導入によって機能性を付与したビルディングブロックとして、多孔性材料の合成に利用する報告が多くある。

ゼオライトや活性炭は主にミクロ孔(細孔径 < 2 nm)を有する材料であり、メソ孔(細孔径 2~50 nm)を有する材料としては界面活性剤のミセルを鋳型として得られるメソポーラスシリカ、およびそれを鋳型に作られる炭素や金属などの材料が知られている。メソサイズの細孔は生体分子や薬剤など比較的大きな分子を取り込むことが可能であり、ドラッグデリバリーシステムなど、新たな用途への展開が期待される。しかしなが

ら、前述のように合成手法が限られており、新たな合成手法の開発が望まれる。

本博士論文は、シロキサンは無機骨格と有機成分の間に結合を有するハイブリッド材料をビルディングブロックや中間材料として用いた、メソ孔を有する多孔性材料の合成と細孔構造の解析についてまとめたものである。

第1章では序章として本研究の背景を述べる。多孔性材料の種類や応用、合成法および多孔性材料の主要な評価方法であるガス吸着法、特にメソ孔の構造解析法などについて紹介されている。

第2章では環状シロキサン化合物をビルディングブロックとして用いた無機有機ハイブリッドポーラスポリマーの合成について述べる。かご型シロキサン化合物では各頂点のシリコン原子に導入できる官能基の数は1つであるが、環状シロキサン化合物の場合には各シリコン原子に2種類の官能基を導入することが可能である。三員環または四員環の環状シロキサン骨格とメチル基、フェニル基を有する無機有機ハイブリッドビルディングブロックを、Friedel-Crafts反応によってポリマー化し、メチレン基で架橋されたポリマーが得られた。固体NMRとFT-IRの測定結果より、反応の過程でビルディングブロック中のSi-Ph結合の選択的な開裂が起こることが確認された。またアルゴン吸脱着等温線の測定結果より、いずれのポリマーも低相対圧での吸着量の増加とヒステリシスが見られたことからマイクロ孔とメソ孔を有し、BET比表面積は800~1100 m² g⁻¹、全細孔容量は0.6~1.8 cm³ g⁻¹程度といずれも大きな値であることが示された。また置換基の組み合わせによってヒステリシスの形状に違いが生じた。ビルディングブロックがメチル基、フェニル基を有する場合にはType H3のヒステリシスであることからスリット型、フェニル基のみを有する場合にはType H2(a)のヒステリシスであることからインクボトル型、という異なる2種類の形状のメソ孔が形成可能であることが示された。細孔構造についてアルゴンと窒素の吸脱着等温線の比較などにより詳細に検討した結果、インクボトル型の細孔はキャビテーションが見られるような、入り口の狭い構造であることがわかった。置換基の種類によって、Si-Ph結合の開裂、Si-O-Si結合の形成など、ポリマー化反応中に起こるビルディングブロックの構造の変化に違いが生じ、そのことが形成されるメソ孔の形状の違いに影響していることが示唆された。

第3章では無機有機ハイブリッドビルディングブロックを用いることで形成されるメソ孔形状を活かした有機ポーラスポリマーの合成について述べる。芳香族化合物をモノマーとする有機ポリマーの多くはマイクロ孔材料であり、メソ孔材料の報告例は少ない。本章では第2章で合成した無機有機ハイブリッドポリマーを中間材料とし、適切な条件でアルカリ水溶液処理することによりシロキサン骨格を除去した有機ポーラスポリマーが得られた。アルゴン吸脱着等温線の測定結果より、これらの有機ポリマーはマイクロ孔とメソ孔を有し、BET比表面積、全細孔容量ともハイブリッドポリマーと同等の値を示した。ヒステリシスはそれぞれ元になるハイブリッドポリマーと同様の形状を示し、2種類の異なるメソ孔形状を持つ有機ポーラスポリマーの合成が可能となった。環状シロキサン化合物の存在が、無機有機ハイブリッドポリマー中でメソサイズの細孔を作り出すことに寄与し、またフェニル基同士が3次元的に連結しているため、シロキサン骨格を除去しても細孔構造が維持されると考えられる。

第4章では均一な細孔径と2D-hexagonal構造の規則的な配列の細孔を有するメソポーラスシリカSBA-15の特徴を活かした、無機有機ハイブリッド材料を経由するポーラスコンポジット材料の合成について述べる。メソポーラスシリカは様々なメソ孔材料合成の鋳型として利用されており、細孔内への原料の導入手法も種々検討されている。本章ではシリカ表面のシラノール基に着目し、炭素源となるアルコールとの間で結合を形成してメソスケールでハイブリッド化した中間材料を経由するコンポジット材料の合成の検討を行った。この方法により、炭素源を含浸によって導入する従来の合成法に比べ、より少ない炭素量で均一な炭素層をメソポーラスシリカの細孔内に形成することができ、規則的な細孔構造で疎水的な細孔内表面のメソ孔を有するコンポジット材料が得られることが示された。

第5章では全体の総括と今後の展望について述べる。第2章および第3章では環状シロキサン化合物を無機有機ハイブリッドビルディングブロックとし、高比表面積、大細孔容量および異なる形状のメソ孔を有する多孔性材料の合成が報告された。第2章では無機有機ハイブリッドポリマーを合成し、ビルディングブロックの置換基の種類がメソ孔形状に影響することが示された。第3章では無機有機ハイブリッドポーラスポリマーを中間材料とすることで、その細孔構造を活かした有機ポーラスポリマーが合成可能ことが示された。第4章ではメソポーラスシリカを用い、表面シラノール基と炭素源の

間に結合が形成されたハイブリッド中間材料を経由する手法により、少量の炭素源を細孔内に均一に導入したコンポジット材料の合成が述べられている。

本研究の無機有機ハイブリッド材料を利用した多孔性材料の合成手法は、界面活性剤の鋳型を必要としない新規な方法である。環状シロキサン化合物が多孔性材料を形成する無機有機ハイブリッドビルディングブロックとして利用可能であることが示された。またシロキサン骨格と有機成分の間の結合形成や開裂がメソ孔の形成に影響を与えることが示された。本論文の成果により、かご型以外の種々のシロキサン骨格を利用したビルディングブロックの設計、シロキサン以外の無機骨格の無機有機ハイブリッド材料や機能性を有する官能基からなる有機材料への展開、ハイブリッド材料をメソ孔の形状の作り分けに利用することが可能となったものとする。