

## 論文の内容の要旨

論文題目    Functions of Novel Mesoporous Silica Composites  
(新規メソ構造シリカ複合体の機能)

氏 名    大 谷    亘

### 【緒言】

メソポーラスシリカは直径数 nm の規則正しく並んだ孔を有するシリカである。孔径がゼオライトと比較して大きく分子に近いサイズであり、数 nm から数十 nm の間で制御可能であること、かつ均一で周期構造を形成していること、および広い表面積をもつこと、など材料として魅力的な要素を数多く備えている。このような点から、その機能性材料への応用はこれまでに多くの研究者によって幅広い分野で研究されてきた。

メソポーラスシリカは規則正しく自己組織化した棒状ミセルをテンプレートとして合成される。そこで予め両親媒性分子に機能性部位を付与し、これをテンプレートとしてシリカを合成することで機能性分子が細孔内に集積したメソ構造シリカ複合体を合成することが可能である。この手法の最大の利点は、得られる複合体において機能性官能基が配向しながら集積していることが保証される点、および集積状態が均一である点である。この利点を活かすことにより、当相田研究室では過去にテンプレート重合の重合場としてメソ構造シリカを利用することを検討している。[1]

本研究では機能性分子が配向した状態で集積することによって発現する現象および機能に着目し、機能性部位を付与したテンプレートを用いる手法による新規機能性メソ構造シリカ材料の合成および応用を検討した。

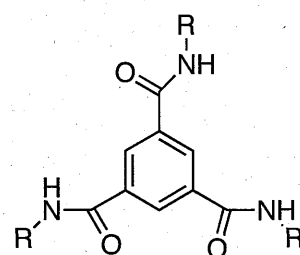
### 【実験・結果・考察】

#### 1. 水素結合を介した一次元カラム状集積体をテンプレートとしたメソ構造シリカの合成

自己集合体の固定化は超分子化学における重要な課題である。カラム集合体の固定化は緻密に制御された構造を安定化し、修飾や加工のようなさらなるプロセスを可能とする。近年、一次元に自己組織化する両親媒性分子は、メソポーラスシリカのような無機ナノ構造体合成のテンプレートとして用いられている。このような一次元集合体をテンプレートとして用いることで、一次元超分子集積体をメソ細孔内に固定化および配向さ

せることができ、新規機能材料の創製が可能である。例えば、オリゴエチレングリコール鎖に置換したトリフェニレンに基づいたカラム状電荷移動集合体を用いた例、メタロフタロシアニン、ヘキサ-ペリ-ベンゾコロネンといったディスク状分子の $\pi$ - $\pi$ スタッキングを介した集積体を用いた秩序性ポーラスシリカの合成が報告されている。これらはいずれも相互作用としては弱い部類に入り、超分子相互作用の代表格で強い結合力を有する水素結合を介して形成される集積体をテンプレートとした例はない。

筆者は両親媒性側鎖を有するベンゼントリカルボキシアミド (**1**) が水素結合を介して形成する一次元集積体をテンプレートとして、ヘキサゴナル構造を有するメソポーラスシリカ **1-MS** を調製した。IR スペクトルから複合体において、**1** が分子間水素結合を形成していることが確認された。また温度上昇時の IR スペクトルの変化および DSC 測定の結果、複合体中の集積体は明確な相転移点を有さないことがわかった。このことから、一次元集積体がメソ細孔内に閉じこめられていることが示された。さらに TGA の結果から、焼成後のメソポーラスシリカが十分な表面積を有していることを見積もることができた。



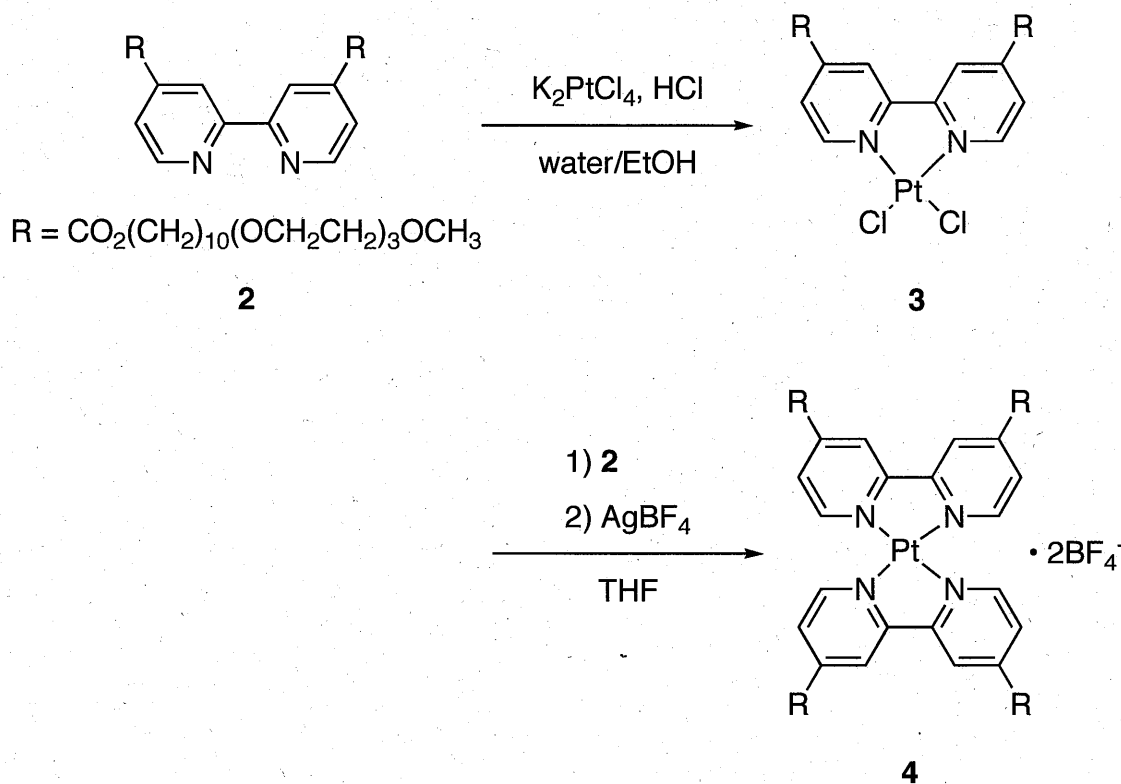
**1**

Figure.1 Structure of **1**

## 2. 白金錯体のメソ細孔への集積化

集積した金属錯体が、興味深い物性を示すことが近年注目を浴びている。伝導性、磁性、光機能などの分野において、錯体の金属同士が直接もしくは配位子を介して相互作用することで、新たな物性を発現することが可能だからである。その集積方法は配位子や金属の種類に大きく依存しているが、今後集積させる配位子および金属のバリエーションを増やすためにはその種類によらない簡便な集積方法の開発が望まれる。そこでメソ構造シリカ合成のテンプレートとして両親媒性の官能基をもつ金属錯体を用いることで、錯体をメソ細孔内に集積すると同時に、シリカの周期構造に沿って配列することによりその配向をより精密に制御できるのではないかと考えた。

本研究では、両親媒性側鎖を有するピピリジン (**2**) を合成し、それを配位子とする2種の白金錯体  $\text{Pt}(\mathbf{2})\text{Cl}_2$  (**3**) および  $\text{Pt}(\mathbf{2})_2 \cdot 2\text{BF}_4$  (**4**) を合成した。錯体 **3** および **4** が形成するミセルをテンプレートとしてメソポーラスシリカを合成したところ、周期構造の生成が XRD により確認された。さらに IR および UV-Vis スペクトルから、メソ細孔内に各錯体が均一に充填されていることが確認された。さらに錯体 **3** を  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  と混合して、一次元集積体 (**5**) を得た。得られた一次元集積体 **4** をテンプレートとしてメソポーラスシリカを合成した。この操作により、**5** をシリカ壁によって孤立化し、周期的なメソ構造に沿って配向させることに成功した。



**Scheme 1.** Synthetic scheme of an amphiphilic ligand (**1**) and Pt complexes (**2**, **3**).

さらに一次元集積体( $[Pt(bpy)_2][Pt(CN)_4]_n$ )は 485 nm の光で励起すると、610 nm に強い発光を生じること、また水中で光増感反応を起こして水素を発生することが報告されている。得られた複合体は集積体が孤立化、配向した状態にあり、メソ細孔の配向を制御することで新たなフォトニクス、触媒材料へつながることが期待される。

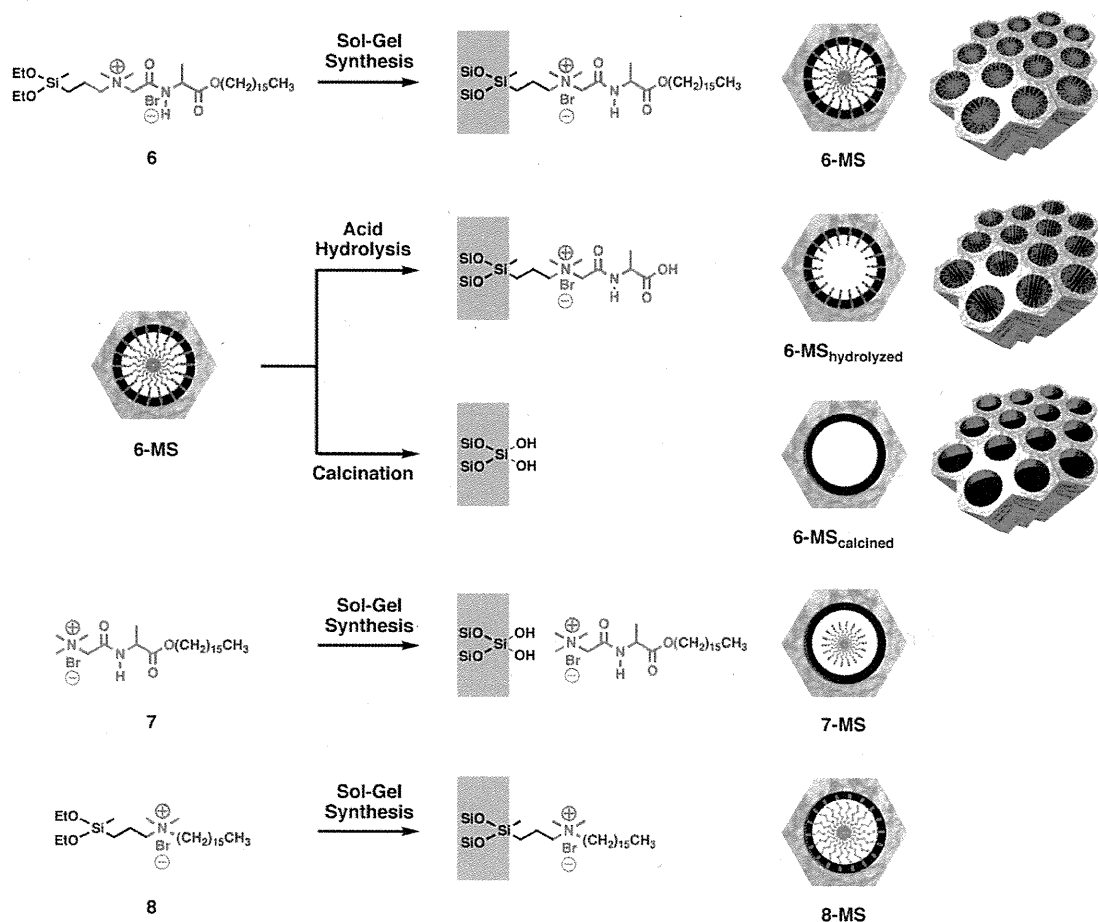
### 3. メソポーラスシリカ細孔内に共有結合を介して固定化されたペプチド含有ミセル集合体の触媒作用：両親媒性空間設計の重要性

ミセル集合体の触媒作用は、水中における有機物質の変換を促進させるのみならず、酵素反応のモデルとしても多くの注目を集めてきた。酵素と同様に、ミセルは基質となる有機物を疎水性内部空間に捕集・濃縮することができる。ミセルの表面に集合した複数の官能基間の相互作用により、基質の活性化が期待される場合もある。ミセルは非共有結合により形成されるため、触媒活性官能基の導入は容易である。一方で、この利点に対し、ミセルの熱力学的性質は触媒という観点からは不利な点である。実際、非高分子両親媒性分子から成るミセルの安定性は、極性、イオン強度、温度といった環境的要因に大きく依存している。さらに、一般の両親媒性分子は有機溶媒中ではミセルを形成しないことも触媒という観点からは不利である。これらの解決すべき問題と関連して、両親媒性ポリマーや重合可能な両親媒性分子が「固定化」ミセルの前駆体として、大きな可能性を秘めていると考えられてきた。

今回、筆者はミセル触媒の固定担体としてメソポーラスシリカを用いるという新たな

戦略を提案する。メソポーラスシリカは棒状ミセルを型剤として水熱合成によりアルコキシシランを縮合させ、得られるシリカ/有機物ナノ複合体を高温で焼成することによって調製される。最近 Aida らより、ペプチドおよび縮合可能なアルコキシシリル基を頭部に有する両親媒性分子 (6) をナノ複合体 (6-MS) の水熱合成に用いる研究が報告されている [2]。この複合体において 6 から成るペプチド含有棒状ミセルはシリカ細孔の内部に共有結合を介して固定化されている。

本研究において筆者は、シリカと縮合可能なアルコキシシリル基を有するアミノ酸含有両親媒性分子 6 をテンプレートとして調製した、メソ構造シリカ/有機物複合体 6-MS はエタノール中、25 °C においてシクロヘキサノンのようなケトンのアセタール化の触媒として働くことを見出した (50%、12 時間) [3]。一方、未修飾のメソポーラ



**Scheme 2.** Schematic representation of synthesis of mesostructured silica composites **6-MS–8-MS** with amphiphiles **6–8**.

スシリカを用いた場合には、反応は全く進行しなかった。対照的に、後処理によって固定化ミセルの C16 アルキル鎖を除去した場合には触媒作用を示さなかったことから、疎水性内部領域の重要性が示唆された。同様の条件下でシリカ壁に固定化されていない両親媒性分子 7 を用いたところ、メソポーラスシリカの有無にかかわらず、アセター

ル化に対する触媒能は低いものであった（有：7%、無：2%、24 時間）。またシリカとの縮合部位を持たない両親媒性分子 **7** をテンプレートとして調製したメソ構造シリカ/有機物複合体 **7-MS** もほとんど触媒能を持っていなかった（1%、24 時間）。これらの結果から、ペプチド棒状ミセルを共有結合によってシリカ空孔内に固定化することが触媒作用にとって重要であることが示された。ペプチドを持たないアンモニウムイオン両親媒性分子 **8** を用いて調製した複合体 **8-MS** は中程度の触媒活性を示したが、アセタールの収率は **6-MS** を触媒として用いた場合と比較して低かった（12%、24 時間）。この結果から、ペプチド部位が有効な触媒として働いていることがわかった。表面に **1** を担持したアモルファスシリカは **6-MS** と比較して触媒活性が低かった（5%、24 時間）。

#### 【総括】

本研究では機能性両親媒性分子をテンプレートとして合成したメソ構造シリカ複合体において、機能性分子が配向した状態で集積することに着目し、(1) 超分子ポリマーの配向・孤立化、(2) 金属錯体の集積・配向、(3) 触媒機能について検討した。その結果、この手法によって合成される複合体が幅広い分野で応用できることを示した。

#### 【参考文献】

- [1] a) T. Aida and K. Tajima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3803 (2001).  
b) M. Ikegame, K. Tajima and T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2154 (2003).
- [2] Q. Zhang, K. Ariga, A. Okabe, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 988 (2004).
- [3] W. Otani, K. Kinbara, Q. Zhang, K. Ariga, and T. Aida, *Chem. Eur. J.*, **13**, 1731 (2007).