

内21-10

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

Synthesis of Ordered Silica-Based
Inorganic-Organic Hybrids from Organosilanes

有機シラン化合物を用いた秩序構造を有する
シリカ系無機-有機ハイブリッドの合成

申 請 者

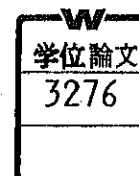
下嶋 敦

Atsushi SHIMOJIMA

応用化学

無機合成化学

2001年 10月



理 2646 (3276)

無機-有機ナノ複合体は、無機物、有機物単独では得られない新しい構造、物性発現の可能性を有する物質系として注目されている。様々な合成法があるなかで、有機シラン化合物 (R_nSiX_{4-n} , $X = Cl, OR'$) は無機成分と有機成分が共有結合した分子レベルのハイブリッドを提供することから有用であり、光・電子・生体機能材料の合成など幅広い応用が期待されている。 $Si-C$ 結合を介して導入する有機基の選択により多様なハイブリッドの設計が可能であるが、生成物は一般に無秩序なシロキサン ($Si-O-Si$) 骨格からなり、その構造を制御することは難しい。一方、近年の超分子化学の発展に見られるように、高度に組織化された材料の構築は基礎応用両面において重要である。しかしながら、有機シラン化合物を用いたハイブリッド合成に関してこのような研究はほとんどなされておらず、新しい合成プロセスの探索および設計指針の確立が強く求められている。

ナノレベルの秩序構造を有するシリカ系材料を合成する有力な手法の一つとして、両親媒性分子の自己集合能の利用が挙げられる。界面活性剤などの有機分子集合体存在下でのアルコキシシランの重合に関して近年活発に研究がなされている。これに対し、疎水性の有機基を有するオルガノアルコキシシランは、加水分解により両親媒性分子となることから単独での自己組織化が可能である。したがって自己組織化により形成される集合構造がシロキサン骨格により固定化されることで、有機分子集合体を用いた系では得られない高度な組織を持った新しい構造体の創出が期待できる。このような観点からの研究は、これまで気液、固液界面における単分子膜形成など二次元の組織体形成に関するものが中心であり、三次元 of 材料設計への展開は全く例がなく非常に興味深い。

本研究では、このような背景から、有機シラン化合物を構造単位とした無機-有機ハイブリッド材料の合成に着目し、高次の秩序構造を構築するための新しい合成法の確立をおこなうとともに、その構造や形成メカニズムについて詳細に検討することを目的とした。

本論文は全七章で構成されている。第一章では、オルガノアルコキシシランを用いた無機-有機ハイブリッド合成に関する概略を示し、また構造制御に関する従来の取り組みについて紹介することで、本研究の意義・目的を示した。

第二章から第五章では、オルガノアルコキシシランの自己組織化を利用した新規ハイブリッド材料の合成について検討した。第二章では、アルキルトリアルコキシシランの均一溶液中での加水分解・縮重合反応による組織体形成について述べた。アルキル鎖炭素数 12 ~ 18 のアルキルトリエトキシシラン (C_nTES) を出発物質とし、 C_nTES -エタノール-水-HCl 系の反応により固体生成物が得られた。構造評価の結果、生成物は層状構造のシロキサンポリマーであることを明らかとした。また、アルキル鎖炭素数と基本面間隔との間には直線関係が見られ、炭素数の増加にともなう面間隔の増加から、アルキル鎖はシロキサ

ン層に対して垂直配向の二分子層を形成していることがわかった。このような層状組織体の形成メカニズムについて検討した結果、まず加水分解により生じたアルキルシラントリオールの自己組織化が起こり、その後の乾燥過程において徐々に縮合反応が進行しシロキサン骨格が形成されることを明らかにした。以上、表面修飾剤などとしてすでに広く利用されている分子について、均一溶液中における自己組織化現象を初めて見いだし、高度な秩序構造を有する無機有機ハイブリッドの合成が可能であることを示した。

第三章では、アルキルトリアルコキシシランからの組織体形成過程に四官能性のテトラアルコキシシランを共存させ、生成物の構造および形態の多様化について検討した。無機-有機ハイブリッドの薄膜化は材料への展開という観点から意義がある。上述の層状組織体は粉末状であるが、アルキルトリメトキシシラン-テトラメトキシシラン ($TMOs$) 系の共加水分解・縮重合反応により得られる溶液をガラス基板上にスピコートすることで、層状組織体の透明薄膜化に成功した。さらに、アルキル鎖の炭素数 (6 ~ 12)、あるいは $TMOs$ の添加量を変化させることによって有機層とシリカ層それぞれの厚みが制御可能であることを示した。また、テトラアルコキシシランの導入は組織体の形態・構造制御だけでなく、熱的安定性の向上にも寄与していることを示した。

一方、反応に関与する因子について検討し、アルキル鎖の炭素数および成膜時の溶液温度が層状組織体の形成に大きく影響することを示した。室温で合成した場合、アルキル鎖の炭素数が 14 以上では均質かつ秩序性を有する薄膜は形成されないが、溶液温度を制御することによって、炭素数が 8 ~ 18 の広い範囲において透明な層状組織体薄膜が得られた。生成物の基本面間隔とアルキル鎖炭素数の間には明確な直線関係が見られず、これは主として層間におけるアルキル鎖の凝集状態の変化に起因するものと考えられた。じゅうよ

第四章では、オルガノアルコキシシランの分子設計という観点からアルコキシ基の数の異なるアルキルモノアルコキシシランおよびアルキルジアルコキシシランを用いた層状組織体薄膜の合成について述べた。これらの分子はトリアルコキシシランと比較してシロキサン骨格の形成能が低く、単独では高次の組織体を構築することは困難である。この問題を克服するためテトラアルコキシシランを共存させた系で反応を試み、層状組織体薄膜の形成を実現した。これは一、二官能性のアルコキシシランを構造単位としたナノ組織体の合成に関するはじめての報告である。また、前駆体溶液中に存在する分子種の構造について調査し、アルキルアルコキシシラン-テトラアルコキシシラン間の共重合反応によるオリゴマー種の形成が自己組織化に大きな役割を果たしていることを明らかにした。このように、複数の有機置換基を有するオルガノアルコキシシランについても自己組織化を誘起できることを示した。

第五章では、本手法を重合可能な有機官能基を有するオルガノトリアルコキシ

シランに適用し、有機層間での重合による新しい物性付与について検討した。C_nTESのアルキル鎖末端にC=C結合を導入し、テトラエトキシシラン存在下での反応により層状組織体薄膜を合成した。得られた薄膜に紫外光を照射した結果、IR分析によりビニル基に起因するピークの大幅な減少が確認され、層間における有機基の重合が確認された。一方、同組成で秩序構造をもたない薄膜においては、光重合はほとんど進行しなかった。このことから層状組織体における有機基の規則的な配列が末端ビニル基の効率的な重合に寄与しているものと考えられた。得られた層状シリカ/有機ポリマー複合体薄膜について、膜断面の電子顕微鏡(TEM)観察により、基板面から膜表面の全体にわたってシリカ層と有機層がガラス基板に平行に配向して積み重なっていることを確認した。また、膜硬度が重合前のそれと比較して大幅に増加していることを示し、コーティング材料としての応用の可能性を示した。

第六章では、無機層状物質を利用した無機-有機ナノ構造体構築の試みとして、層状ケイ酸塩の一種であるカネマイトの各種アルキルクロロシランによるシリル化について検討した。層状ケイ酸塩の層表面にはシラノール($\equiv\text{SiOH}$)基が存在するため、シリル化反応によるオルガノシリル基の固定化が可能である。これにより層状構造の無機-有機ハイブリッドが得られるだけでなく、ホストの結晶構造にもとづく精密な材料設計が期待できる。しかしながら、層状ケイ酸塩はその結晶構造が未だ不明確なものも多く、従来の研究では有機誘導体の構造についてホストの結晶構造と関連づけた議論はなされていない。一方、カネマイトは六員環を基本構造とする単一層のケイ酸塩シートを有しており、このような明確な結晶構造を有するケイ酸塩を用いることにより、従来困難であった精密な材料設計、構造評価が可能となる。二官能あるいは三官能性のアルキルクロロシランを用いてシリル化をおこなった結果、五、六、七員環を含む新しいオルガノシリケート骨格が形成されることを示した。さらに、アルキルトリクロロシランで修飾して得られた生成物については、アルキル鎖炭素数が4以下のとき比較的大きな比表面積を示し、層間の有機基がピラーとなって多孔体化しているものと考えられた。以上、二次元の層状シリカから三次元の骨格構造をシリル化により構築し、新規な多孔質ケイ酸塩合成にもつながる新しい設計概念を示した。

第七章では、本研究で得られた結果を総括した。本論文は、アルキルトリアルコキシシランの自己組織化にもとづくナノ構造ハイブリッドの新規合成法を提案し、出発物質の選択により構造・物性の多様化が可能であることを示した。また、明確な結晶構造を有する無機層状物質のアルキルクロロシランによるシリル化により、環状構造からなるオルガノシリケート骨格の構築が可能であることを示した。これらの知見は、新しい機能、物性を有するハイブリッド材料の創製に大きく貢献するものとする。