

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 高度に制御されたナノ空間材料の創成

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

黒田 一幸 (早稲田大学、理工学術院・教授)

主な共同研究者

菊地 英一 (早稲田大学、理工学術院・教授)

松方 正彦 (早稲田大学、理工学術院・教授)

小川 誠 (早稲田大学、教育・総合科学学術院・教授)

木村 辰雄 (産業技術総合研究所・研究員)

寺崎 治 (ストックホルム大、教授)

大砂 哲 (早稲田大学 材料技術研究所・客員教授)

稲垣 伸二 (トヨタ中研・主席研究員)

福岡 淳 (北海道大学 触媒化学研究所 教授)

北川 進 (京都大学、工学研究科・教授)

3. 研究内容及び成果

黒田グループは、「無機多孔体材料の創製」を研究テーマに掲げ、無機有機ハイブリッドの一部、高配向性メソポーラスシリカ薄膜の作製、二次元空間を利用した新規機能材料の設計、メソポーラス金属および階層構造を有するナノ構造体の合成を担当した。高配向性メソ多孔体薄膜の合成では、基板全体で、面内で6回対称構造を有し、積層、面内方向ともに高い配向性を有していることがわかった。さらに、形成メカニズムの解明のため、合成初期段階の分析を行った結果、反応初期は一軸配向性 2次元ヘキサゴナル構造を形成しており、その後シリカ骨格の縮合に伴い、3次元ヘキサゴナル構造へと相転移することがわかった。一方で、加熱過程に伴う構造転換に着目し、メソポーラスチタニアが垂直配向したアナターゼ柱に構造転移することを見出した。自己組織化能を有するオルガノアルコキシシラン単独の組織化の展開として、アルキルシランに3つの $-OSi(OMe)_3$ 基が結合した構造の新規シロキサンオリゴマー $[C_nH_{2n+1}Si(OSi(OMe)_3)_3, n=6\sim 18]$ を合成し、アルキル鎖炭素数の違いにより集合構造が変化することを示した。また、層状ケイ酸塩へのアルコキシシリル基の規則的な導入により新規ケイ酸骨格構造を構築した。さらにシリル化生成物に対し、加水分解を行い、新たな二次元ケイ酸骨格を形成し、その後、生成したSi-OH基が隣接層間で縮合させ、新たな三次元結晶構造の構築に成功した。金属を骨格とするメソ多孔体の合成では、液晶存在下における金属析出を行う際、還元剤種と金属種との選択により高規則性のメソ構造の合成を報告し、様々な金属・合金系や、デバイスの選択的部位への合成を展開した。また、黒田グループと木村グループとの共同研究により縮合ケイ酸塩骨格を基本構造とするマイクロ・メソ多孔体の合成を担当した。縮合ケイ酸塩骨格を基本構造とするメソ多孔体の合成においては、有機シラン化合物と表面水酸基との反応により、層状ケイ酸塩由来の規則性ケイ酸骨格を設計、構造安定化することで、結晶性メソポーラスシリカ合成を実現した。黒田グループの菊地・松方らが中心となって、無機多孔体を応用展開し、メソ多孔体スルホン化誘導体の触媒反応を推進し、メソポーラスシリカ細孔内部に液体超強酸として知られるスルファミド酸を固定化する方法を検討し、新規固体超強酸合成の可能性を見出した。

小川グループは、応用面における展開として無機層状物質を用いた選択吸着を検討した。層状結晶の層間に適当な官能基を、空間分布を設計しつつ、挿入することにより分子篩機能を有するナノ空間材料を設計した。フェニル基とオクチル基を層状アルカリチタネートの層間に固定した層間化合物を合成し、前者がノニルフェノールの芳香環と、後者がノニル基と相互作用することにより、協奏的な効果で水溶液からの吸着が有効におこることを報告した。

稲垣グループは、無機有機ハイブリッドメソ多孔体の合成を担当した。無機有機ナノハイブリッド多孔体の合成に関しては、メソポーラスフェニレンシリカ(Ph-HMM)の架橋フェニレンへ触媒機能や化学修飾の基点となる官能基を導入し、結晶性細孔壁構造を持つ無機有機ハイブリッド多孔体の合成を目指した。具体的には、(1)架橋フェニレンのアミノ化による固体塩基触媒の合成、(2)アミノ基の化学修飾による生体模倣質反応場の構築、(3)2種類の化学修飾法を組み合わせた二官能基導入多孔体の合成を行った。これらの物質系の新たな展開

として、有機基が細孔の周りにリング状に配列したメソポーラス有機シリカを合成し、この物質が光合成に近い優れた光捕集アンテナ機能を示すことを明らかにした。

北川グループは、ナノポーラス金属錯体材料の開発を担当した。多孔性配位高分子の合理的合成法と機能評価法を確立し、合目的な高性能の機能性物質の創製を進めた。ゲスト分子にフィットしうる動的かつ機能的な多孔質空間の実現を目指して、多孔性配位高分子の合理的合成法と機能評価法を確立し、合目的な高性能の機能性物質の創製を目的として展開した。配位高分子の骨格を構成し、かつ内孔空間を機能的に修飾する新規架橋配位子を設計・合成し、種々の多孔性配位高分子を合成した。

福岡グループは、マイクロ・メソ多孔体の環境触媒化学としてセルロース分解反応の検討を行った。バイオマスの触媒変換反応を目的としてセルロース分解反応を検討した。担持白金またはルテニウム触媒を用いたときにセルロースの加水分解と還元が起こり、ソルビトールなどの水溶性糖アルコールが生成することを見いだした。

寺崎グループが、合成グループが作製した新ナノ材料の構造評価を担当し、その過程で電子線結晶学の体系化を行った。電子顕微鏡(電顕)を用いて新規な多孔体結晶系の構造を目的に、陰イオン界面活性剤を用いて合成に成功した新規なシリカメソ多孔結晶(AMS-n)の内、n=8,9,10 結晶についてその構造を電顕像の解析により求めた。合成条件の関数として多数の構造が見いだされ、決定されたシリカメソ多孔体の様々な構造から lyotropic liquid crystals の相図と構造についても重要な知見を得た。

今後の展望: 本研究成果により得られたナノ空間制御は、選択吸着、触媒、触媒担体としての環境貢献のみならず、規則性ナノ空間の物理的特性を生かした電子・光材料への展開が期待される。高度に制御された空間サイズとその規則配列は、生物・生命系のデリバリーシステムなどの基礎素材としての役割も今後期待されよう。シリカ系で多くの成果が得られたことは、元素戦略を前提にした材料開発の観点からも非常に重要と考えられる。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全 部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	0	196	185	122	57	75	14	1

新聞報道など

トピックス	ナノチューブ構造のイモゴライト - 階層持つ薄膜を合成		
報道日	2006年4月	掲載新聞名	化学工業日報
トピックス	Catalyst cracks tough cellulose		
報道日	2006年7月	掲載新聞名	Chemistry World
トピックス	触媒でセルロース分解		
報道日	2006年9月	掲載新聞名	化学工業日報
トピックス	This catalyst converts cellulose into sugar alcohols		
報道日	2006年11月	掲載新聞名	Chemical Engineering Magazine in USA

論文発表、口頭発表ともに質量ともに十分である。投稿先もNature, Nature Materials, Scienceなど評価の高いジャーナルに投稿されている。新聞発表は、チューブ状薄膜の形成、セルロースの接触分解の2件であるが、4紙に掲載された。

4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

有機合成における分子科学的な手法を無機合成分野に展開活用して、多様な新規無機ポーラス材料、無機有機ハイブリッドメソポーラス材料を合成し、さらに、その構造を制御することにより、多彩な機能を持つ材料を開発した。構造科学の面でも精緻な解析が施されており、今後の同分野に重大なインパクトを与える成果であり、国内外で高い評価を得ている。例えば、一軸配向性メソポーラスシリカ薄膜の開発は、環境技術としてだけでなく、異分野とくに電子的な機能を有する材料の開発に重要な示唆を与えるものである。

環境問題への直接的な貢献が期待される成果に、利用効率の低い天然資源であるセルロースの触媒分解に

よる効率的な化学品合成があり、今後の資源問題、環境問題解決に資する研究である。すなわち、固体触媒によるセルロースの水素化分解反応の研究は、新聞発表が大きな話題を呼び、企業との共同研究および公的なプロジェクトへの組み込まれる予定となっている。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

受賞者	稲垣 伸二	授与機関	日本化学会	受賞日	2005年3月27日
賞の名称	平成16年度日本化学会 学術賞				
受賞者	稲垣 伸二	授与機関	文部科学省	受賞日	2005年4月20日
賞の名称	平成17年度文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門				
受賞者	北川 進	授与機関	錯体化学会	受賞日	2006年9月26日
賞の名称	平成19年度 錯体化学会賞				
受賞者	寺崎 治	授与機関	International Zeolite Conference	受賞日	2007年8月16日
賞の名称	2007 IZA Award				

稲垣氏(トヨタ中研)の日本化学会学術賞と文部科学大臣表彰は、企業の研究者としては珍しく、特筆すべきである。

昇任・昇格など

・福岡 淳:北海道大学 准教授 教授