

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成 18 年度採択研究代表者

稲垣 伸二

(株豊田中央研究所 先端研究センター 主席研究員)

「有機シリカハイブリッド材料のナノ構造制御と機能創出」

1. 研究実施の概要

本研究では、有機シリカ材料の構造と機能の拡張・最適化を図り、高効率で安定な光エネルギー変換、分子認識、吸着・触媒システムを構築するための基盤技術確立することをねらいとする。初年度は、有機シリカ材料の高性能化を重点的に取り組み、新しい有機シランモノマの合成により、可視光域(400nm<)に吸収を持ったメソポーラス有機シリカ材料を合成した。また、有機シランモノマの新しい合成法の確立により、これまで合成が困難であった多様な有機基を含む有機シランの合成が可能となり、有機シリカ材料の高性能化に向け大きく前進したと言える。光・電子物性解析については、ピコナノ秒の電子移動測定、単一分子発光測定、キャリアー移動度測定などの測定装置の立ち上げと予備測定を行い、本格的な測定のための準備が整った。機能化については、ビオロゲン/BP-HMM の長寿命電荷分離現象を見出し、高効率な光エネルギー変換系への応用の可能性が示された。また、Ru と Re 錯体を細孔内に固定した BP-HMM の合成にも成功し、BP-HMM の優れた光捕集アンテナ機能に基づいた高効率な光反応系への応用が期待される。今後は、有機シリカ材料の高次構造制御による高機能化、それらの光・電子物性解析による特徴の明確化、そして有機シリカ材料を用いた CO₂ の光還元反応や水の光分解による水素発生反応への応用を重点的に取り組む。

2. 研究実施内容

初年度は、研究環境のすみやかな整備と研究の早期着手を心がけ、設備の導入と研究員の採用をほぼ計画通りに行った。また、研究の早期着手により、幾つかの大きな進展が見られた。(1)高性能有機シリカ材料の合成、(2)光・電子物性の解析、(3)機能創出、の3つの研究課題について実施内容を紹介する。

(1) 高性能有機シリカ材料の合成

ゾルゲル前駆体の重合により得られる有機—無機ハイブリッドは、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性など有機化合物のみからなる高分子化合物と比較して多くのメリットがあり、今後大きな展開が期待される。しかし、多様な有機—無機ハイブリッド材料を得るためには、ゾルゲル前駆体をいかに合

成するかには依存している。これまで、用いられてきたゾルゲル前駆体はアルコキシシリル基やハロシリル基などの加水分解されやすい有機シラン化合物であるため、シリカゲルクロマトグラフィーなどの一般的精製法が利用できない。それに加えて、アルコキシシリルアレーンの合成はアリールハライドのリチオ化に続くシリル化を行わなければならない、種々のゾルゲル前駆体合成はかなり制限されていた。我々は、メソ細孔を有するゾルゲル前駆体合成に特に有効である架橋型アルコキシシランをロジウム触媒を用いるシリル化により達成した。これは有機化合物部分の選択幅が拡大し官能基耐性が増大する有効な合成法である。この手法により、クワテルフェニル、ナフタレン、2,6-アントラセン、1,6-ピレン、1,8-ピレン、フルオレン、アクリジン、アクリドン、N,N'-ジドデシルキナクリドン、N,N'-ジイソペンチルキナクリドン、カルバゾール、メチルカルバゾール、オクチルカルバゾールを含む架橋型有機アルコキシシラン[(EtO)₃Si-R-Si(OEt)₃]を新たに合成した。さらに、従来のアルコキシシランに代わるアリルシランをゾルゲル前駆体とする新規反応を見出した。以下の図1に示す新規に開発したアリルシランビルディングブロックをクロスカップリング反応により組み込みゾルゲル前駆体を合成する汎用性に富む合成法の開発も達成した。

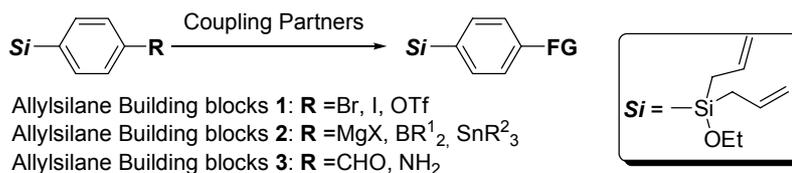


図1. 有機シラン(アリルシラン)の新規合成法

この新しい合成法の確立により、これまで合成が困難とされてきた π 共役系の高機能有機基を含む架橋有機シランの合成が可能となり、高性能有機シリカ材料の合成に向けて大きく前進したと言える。

次に、新たに合成した有機シラン原料からのメソポーラス有機シリカの合成を行った。有機シランと界面活性剤の相互作用、及び有機シランの縮合反応を精密に制御することにより、ナノスケールの細孔構造を有する有機シリカ固体を得た。有機シリカ固体としては、界面活性剤水溶液中で有機シランを縮合させて得た粉末試料と、有機シランと界面活性剤のエタノール溶液をガラス基板にディップコートして得た薄膜試料の2種類を合成し、それぞれの光物性を評価した。これらの有機シリカ固体は、有機基の種類に応じた種々の吸収波長を示し、400nm以上の可視光域に吸収を有するものも4種類あった。可視光を利用した光エネルギー変換材料の設計において重要な進展であるが、いずれも蛍光量子収率が低いか光劣化が大きいことから、更に新しい有機基の探索が必要であることが分かった。

(2) 光・電子物性の解析

構造制御されたメソポーラス有機シリカ材料等の光物性を時間・空間分解分光法を駆使し解析することを目的とし、平成18年度は既存ダイナミクス装置の改良・応用、及び単

一分子レベル計測のための新規装置の作製・確立を行った。まず有機シリカ分子系のピコ秒ーナノ秒電子移動反応ダイナミクスを測定し、有機シリカモノマー系の電荷分離エネルギーレベル、再配向エネルギーなどの基礎的な電子移動に関する物性値を得た。また、単一分子の発光計測（単一分子の蛍光寿命測定、発光光子のコインシデンス計測）システムを、励起用レーザーの購入、光学系、制御系の設計、作製を行い構築した。標準試料系を用い、製作した装置の特性評価を行った結果、初期目標（蛍光ブリンキング、単一分子蛍光寿命測定、放出光子コインシデンス測定）の達成を確認し、次年度のメソポーラス材料における単一分子発光測定条件の最適化についての基礎的な知見も得た。

更に、メソポーラス有機シリカ薄膜のキャリア移動度を測定するため Time of Flight 測定装置の立ち上げを行った。装置確認のため、有機 EL に用いる低分子有機材料 (CBP) の薄膜のホール移動度の電界強度依存性を測定した。メソポーラス有機シリカ薄膜材料の合成には塩酸溶液を使用する。通常キャリア移動度測定に使われる Indium Tin Oxide (ITO) /glass 基板上に有機シリカ溶液をキャストすると ITO のパターンが溶解することが分かった。メソポーラス有機シリカ材料の移動度測定の前に、蒸着法で作製した有機シランモノマー (TTEStStB) 薄膜のキャリア移動度の測定を行った。膜厚 $3.5 \mu\text{m}$ に 100V を印加した場合のホール移動度は $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることが分かり、電気伝導体として高い可能性を有することが確認された。

(3)機能創出

メソポーラス有機シリカの架橋有機分子を利用した光誘起電荷分離材料を設計した。具体的には、BP-HMM の架橋有機基 (BP 基) を電子ドナーと考え、細孔表面に電子アクセプターとしてビオロゲン (Vio) を化学修飾することで、Vio-BP-HMM を合成した(図2)。修飾した Vio は、細孔骨格の BP 基と CT 錯体を形成した。この CT 錯体を光励起すると、BP 基-Vio 間で電子移動が起こり、電荷分離状態が形成されることを過渡吸収スペクトルから確認した。詳細な電荷分離種 ($\text{Vio}^{\cdot+}$, $\text{BP}^{\cdot-}$) の再結合過程は不明であるが、最も長い電荷分離寿命は数十秒に達した。これらの結果から Vio-BP-HMM は長寿命な光誘起電荷状態を形成できることが示唆された。今後は長寿命電荷分離機構の解明及び電荷分離機構を利用した新機能の付与について研究を進める。

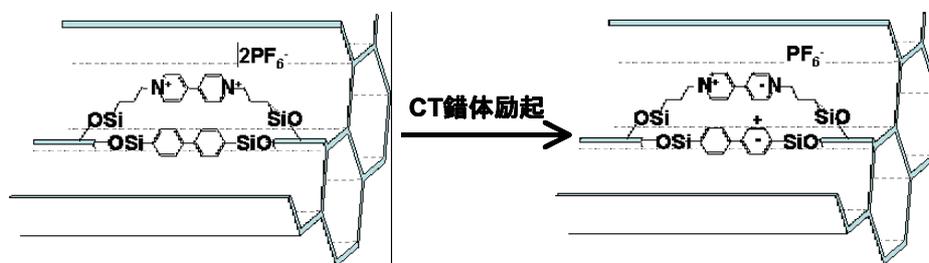


図2. Vio-BP-HMMのCT錯体励起による、電荷分離状態の形成

BP-HMM の光捕集アンテナ効果を利用した二酸化炭素還元光触媒の構築を試みた。具体

的には、BP-HMM の細孔内に SO₃H 基及びピペリジン誘導体を化学修飾し、二酸化炭素還元触媒機能を持つ金属錯体 (Ru 錯体：光増感剤、Re 錯体：触媒活性部位) を細孔内部に化学固定した。得られた ReBiPy'-Ru(dmb)SO₃-BP-HMM の蛍光スペクトル測定から、細孔骨格 (BP 基) から Ru 錯体及び Re 錯体への励起エネルギー移動を確認した。今後は、ReBiPy'-Ru(dmb)SO₃-BP-HMM の二酸化炭素還元触媒としての活性評価を進める。

3. 研究実施体制

(1)「豊田中央研究所」グループ

①研究分担グループ長:稲垣 伸二(株豊田中央研究所 主席研究員)

②研究項目

- ・有機シリカハイブリッド材料の合成と機能設計

(2)「奈良高専」グループ

①研究分担グループ長:嶋田 豊司(奈良工業高等専門学校 教授)

②研究項目

- ・新規有機シランの合成

(3)「大阪大学」グループ

①研究分担グループ長:宮坂 博(大阪大学大学院 教授)

②研究項目

- ・ハイブリッド材料の光物性解析

(4)「東工大」グループ

①研究分担グループ長:石谷 治(東京工業大学大学院 教授)

②研究項目

- ・有機シリカハイブリッドおよびその金属錯体複合体の光触媒特性

4. 研究成果の発表等

(1)論文発表(原著論文)

- Satoru Fujita, Hideyuki Nakano, Masahiko Ishii, Hiroshi Nakamura and Shinji Inagaki, Preparation of hierarchical porous silica and its optical property, *Microporous Mesoporous Mater.*, 96,(2006)205-209.
- Mahendra P. Kapoor, Yuuki Kasama, Takuji Yokoyama, Masaaki Yanagi, Shinji Inagaki, Hironobu Nanbu, and Lekh R. Juneja, Functionalized Mesoporous Dendritic Silica hybrids as Base Catalyst with Volatile Organic Compound Elimination Ability, *J. Mater. Chem.*, 48(2006)4714-4722.
- Mahendra P. Kapoor, Yuuki Kasama, Masaaki Yanagi, Takuji Yokoyama, Shinji Inagaki, Toyoshi

Shimada, Hironobu Nanbu, Lekh R. Juneja, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101(2007)231-239.

- Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, T. Shimada, A useful procedure for diiodination of carbazoles and subsequent efficient transformation to novel 3,6-bis(triethoxysilyl)carbazoles giving mesoporous materials *Tetrahedron Lett.* 47(2006)6957-6960.
- Hirohisa Matsuda, Syoji Ito, Yutaka Nagasawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Seiya Kobatake, Masahiro Irie, and Hiroshi Miyasaka, Higher-order Multiphoton Imaging by Femtosecond Near-Infrared Laser Microscope System, *J. Photochem. Photobio. A., Chem.* 183[3] (2006) 261-266.
- Fuyuki Ito, Yukihide Ishibashi, Sazzadur Rahman Khan, Hiroshi Miyasaka, Kazuya Kameyama, Mitsuhiko Morisue, Akiharu Satake, Kazuya Ogawa, Yoshiaki Kobuke, Photoinduced Electron Transfer and Excitation Energy Transfer in Directly Linked Zinc Porphyrin/Zinc Phthalocyanine Composite, *J. Phys. Chem. A*, 110 [47] (2006) 12734-12742.
- Yukihide Ishibashi, Masataka Murakami, Hiroshi Miyasaka, Seiya Kobatake, Masahiro Irie, Yasushi Yokoyama, Laser Multiphoton-gated Photochromic Reaction of a Fulgide Derivative, *J. Phys. Chem. C*, 111 [6] (2007) 2730-2737.
- Syoji Ito, Takashi Sugiyama, Genki Katayama, Naoki Toitani, Hiroshi Miyasaka, Application of Fluorescence Correlation Spectroscopy to the Measurement of Local Temperature in Solutions under Optical Trapping Condition, *J. Phys. Chem. B*, 111 [9] (2007)2365-2371.
- Yukihide Ishibashi, Kensuke Tani, Hiroshi Miyasaka, Seiya Kobatake, and Masahiro Irie, Picosecond Laser Photolysis Study of a Photochromic Diarylethene Derivative in Crystalline Phase: Multiphoton-Gated Reaction, *Chem. Phys. Lett.*, 437 (2007) 243-247.
- Syoji Ito, Takashi Sugiyama, Naoki Toitani, Genki Katayama, Lingyun, Pan, Naoto Tamai, Hiroshi Miyasaka, Molecular Translational Diffusion in Solution under Radiation Pressure of Near Infrared Laser Light, *Proc. SPIE*, 6326 (2006) 632605-632608.

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願: 2件 (CREST 研究期間累積件数: 2件)