

「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を確認することをねらいとする。昨年度は、有機シランモノマーの拡張に基づき、幾つかの可視光吸収型メソポーラス有機シリカ(Periodic Mesoporous Organosilica: PMO)を合成した。また、PMOの優れた光捕集機能を利用した光触媒系の構築とエネルギー移動・電荷分離の確認、更に光・電子物性の評価装置（蛍光寿命測定装置、単分子分光装置、電荷移動度計測装置）の立ち上げと予備検討を実施した。今年度は、紫外から可視域($\lambda_{\max}=360-400\text{nm}$)に吸収をもつ PMO の更なる拡張を行い、①鑄型の除去、②高効率発光（量子収率：65%以上）、③高耐久化、において着実な進展が見られ、可視光応答型の光触媒・光電変換素子の設計が可能になってきた。光触媒系の構築については、特に Re 錯体を固定した PMO において大きな進展が見られ、紫外光照射による CO_2 の光還元反応を初めて確認することができた。光電変換系の構築については、ホール伝導性を示す PMO の合成に初めて成功し、TOF 法による正確な伝導度の決定を行った。ただし、光電変換素子の設計・構築については若干の遅れが見られる。一方、今年度の新たな展開としては、エネルギー移動を利用した高感度金属イオン認識、低シラノールシリカ材料の合成、メソ細孔中の蛍光分子の単分子追跡法の確立、を行った。今後は、光触媒・光電変換系の構築において、PMO を利用するメリット及び高効率化の指針を明確にする。また、有機シリカ材料のナノ構造制御を継続し更に新規な材料創製と新機能の発現を狙うとともに、既に見出された新しい展開についてその可能性を見極める。

2. 研究実施内容

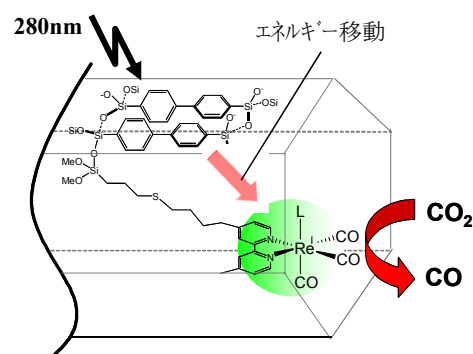
(文中にある参照番号は4.(1)に対応する)

A. 有機シリカ材料のナノ構造制御と機能創製 (稲垣グループ)

本グループでは、有機シリカ材料のナノ構造制御による特異な光・電子物性の発現と、その機能を活用した光触媒系や光電変換系など新しいナノ材料システムを創製することを目的とする。

(1) 高性能有機シリカ材料の合成 太陽光を利用した光触媒系や光電変換系の構築には、可視光を効率的に吸収できるメソポーラス有機シリカ(PMO)の合成が不可欠である。今年度は、可視光を吸収可能な有機基としてオリゴフェニレンビニレンとテトラフェニルピレンを細孔壁内に導入した新規 PMO 薄膜を合成した。いずれも 400nm 以上の可視域に吸収極大を示し、その吸収エネルギーは細孔内の色素へ効率的に移動され、可視光に対する優れた光捕集機能を確認することができた。いずれの PMO も高い蛍光量子収率を示し(65%, 73%)、更にテトラフェニルピレン-PMO は光耐久性にも優れていた。また、可視光吸収型のアクリドンモノマーからの PMO 粉末の合成条件を精査し、鑄型除去後も規則的な細孔構造を保持する PMO 粉末合成が可能となった (吸収極大: 約 400nm)。これらの材料を利用した可視光応答型の光触媒への応用を開始した。一方、ナフタレンモノマーから結晶状の分子配列構造をもつ PMO 粒子の合成に成功し、ナフタレン基が結晶骨格内で孤立したモノマー発光を示す新しい知見も見出された。更に、高純度の不斉基 (純度: 95% ee) の骨格内導入(A-3)、骨格有機基の更なる化学修飾(A-4)、規則型有機シリカ材料(A-5)にも成功し、分子認識材料などへの応用が期待される。また、分子軌道法に基づく電子状態計算を用いて、有機シランモノマーの Si-C 結合の酸・塩基耐性の理論計算を行い実験結果とのよい相関性を得た。今後、安定性の高い有機シランモノマーの設計に活かして行く。更に、フェニル-及びビフェニル-PMO の蛍光寿命と過渡吸収スペクトル測定により、それぞれの励起初期過程及び、色素へのエネルギー移動過程を明らかにすることができた(A-2)。

(2) 新機能の創出 PMO の優れた光捕集機能を利用した光触媒系の構築を行い、CO₂ の光還元作用を確認した。ビフェニル-PMO 粒子の細孔内に、Re(I) ビピリジン錯体 [Re(bpy)(CO)₃PPh₃] を共有結合により固定し、ビフェニル骨格から Re 錯体への効率的なエネルギー移動を確認した (右図)。本試料の光触媒能を調べたところ、犠牲試薬 (トリエタールアミン) の存在下で CO₂ の光還元による CO 生成が確認された (励起波長: 280nm)。初期 5h の反応量子収率は 1.4% であったが、その後は配位子交換 (-PPh₃ → -OCHO)により活性が低下し、24h 後の CO 生成のターンオーバーは 2.2 となった。ビフェニル骨格



Re錯体を固定したビフェニル-PMOから成る CO₂光還元触媒系

を励起(280nm)した際の反応活性は、Re 錯体直接励起(365nm)の場合の4倍となり、ビフェニル骨格による光捕集効果を確認できた。しかしながら、現状での効果はビフェニル骨格/Re 錯体の存在比から予想される値(20倍)の1/5であった。一方、ビフェニル-PMOの細孔表面にビピリジン誘導体を固定した金属イオン認識材料を合成した。ビフェニル-PMOからのエネルギー移動により増強されたビピリジン誘導体の蛍光が、金属イオンの配位により長波長シフトすることが確認された(Zn^{2+} : +4nm, Ag^+ : +45nm, Cu^{2+} , Eu^{3+} , Pd^{2+} : +46nm)。

(3)ナノデバイス設計 PMOを利用した光電変換系の構築には、有機シリカ骨格中での電荷輸送特性の発現が必要である。今回、新規に設計した1,3,5-トリ(トリエトキシシリル)スチレン-PMO薄膜において、ホール伝導性を確認した。測定は、Time-of-Flight(TOF)法により行い、ホール伝導度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となった。PMO骨格のホール伝導(p型)の発現により、PMOのナノ界面構造を利用したp-n接合型光電変換素子の構築が可能となった。ヘテロ接合界面で重要となるメソポーラス薄膜の最表面の構造に関する知見も得られた(A-1)。

B. 有機・無機ハイブリッド材料の新展開 (嶋田グループ)

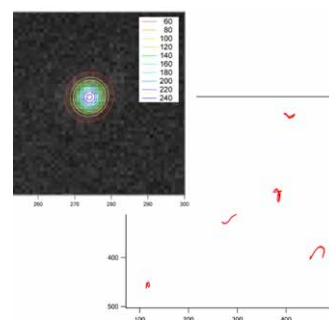
本グループでは、メソポーラス有機シリカ(PMO)に導入する機能性有機基の拡張を検討している。これまで、ロジウム触媒を用いるシリル化により、架橋型トリエトキシシリルカルバゾールゾルゲル前駆体の合成とそれを用いたカルバゾール-PMO合成を達成した。また、トリアルコキシシリル基をジアルコキシシリル基に変換することによりシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製可能なジアルコキシシラン誘導体を前駆体とする新規ゾルゲル法を見出した。さらに、幅広い有機基群を容易にPMO中に組み入れることができるアリルシランビルディングブロック (MBAS: molecular building blocks for allylsilane sol-gel precursors) の開発にも成功した(B-1)。

今年度、スピロビフルオレンの直交する嵩高い構造に注目し、末端にアリルシリル基を有するスピロビフルオレンゾルゲル前駆体合成を行った。この前駆体を、界面活性剤 (Brij 76) の存在下、酸性条件でゾルゲル重合を行うことにより5.5 nmの周期構造をもつスピロビフルオレン-PMO薄膜を得た。得られた薄膜に360nmの光を照射したところ442nmに強い蛍光発光が観測され、その蛍光量子収率は0.59と薄膜としては非常に高い値を示した。また、PMOの細孔壁にキラリティを導入するため、フェニルアセチレンを出発物質として白金触媒によるヒドロシリル化、続いてキラル配位子を有するパラジウム触媒を用いる触媒的不斉ヒドロシリル化をone-potで行い得られたゾルゲル前駆体のみを用いて目的のキラルPMO合成に成功した(A-3)。さらに、これまで用いられてきた酸・塩基存在下でのゾルゲル法では達成できないシラノール基フリーシリカゲルおよびビフェニルシリカの新規合成法の開発に成功した。

これら、①アリルシランゾルゲル前駆体を用いるゾルゲル法、②キラル細孔壁を有するPMO合成、③酸・塩基を用いない新規ゾルゲル法の確立は、有機・無機ハイブリッド材料の今後の大きな展開に寄与する画期的な成果で、大きく注目されるであろう。

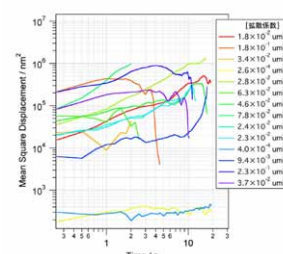
C. ハイブリッド材料の時空間分解光物性解析（宮坂グループ）

構造制御されたメソポーラス有機シリカ（PMO）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研究を展開している。本研究で用いる時間分解分光システムの改良(C-5)及び微小領域のゲスト分子の速い拡散と分子ダイナミクスを検出・解析可能な蛍光相関分光装置は既に開発しており(C-7)、今年度はメソポーラス材料中一つ一つのゲスト分子の拡散運動の検出と拡散係数等の定量解析が可能な方法論の確立及びそのための試料作製条件の決定を主眼に研究を遂行した。シリカモノマーとしてテトラメトキシシラン（TMOS）を用い、界面活性剤の濃度を変化させ、1次元の細孔群が平行にバンドルした構造、及び球状の細孔が3次元に最密充填した構造のメソポーラスシリカ薄膜をスピコート法により清浄ガラス基板上に再現性良く作製可能な条件を決定した。得られたメソポーラスシリカ薄膜中にゲスト分子としてペリレンジイミド誘導体を極微量添加し、メソ細孔中のゲスト蛍光分子の並進拡散挙動を高感度 CCD によりイメージシーケンスとして保存した。2次元ガウス関数による画像解析により 10 nm 程度の精度で分子の位置を決定し、個々のゲスト分子に対して拡散の軌跡を追跡し、併せて平均自乗変位の時間発展から個々の分子の拡散係数を決定した(右図)。このように、本年度の研究によりハイブリッド材料中のゲスト分子の動的挙動を 10 nm 程度の分解能で追跡可能な計測・解析手法が確立できた。



D. 有機シリカハイブリットおよびその金属錯体複合体の光触媒特性（石谷グループ）

メソポーラス有機シリカ(PMO)と複合化するための多核金属錯体の創製を目指し、独自に見出した光配位子交換反応を活用し(D-1, D-2)、直鎖状レニウム(Ⅰ)オリゴマーにルテニウム(Ⅱ)錯体が架橋した新たな複合多核錯体群の合成法の確立に成功した。この複合多核錯体群は、レニウム錯体部で吸収した光エネルギーをほぼルテニウム錯体部へ集約する機能を持つことがわかった。本研究により、レニウム錯体やルテニウム錯体を用いた多核錯体の多様な分子設計が可能になり、用途に合わせた複合多核錯体群の合成が可能になった。この成果は、J. Am. Chem. Soc に投稿する論文として作成中である。



2次元ガウス関数による高精度で分子位置決定と各分子の軌跡(上)、各分子ごとに測定した平均自乗変位(下)

直鎖状レニウム(Ⅰ)オリゴマーやルテニウム(Ⅱ)錯体等を PMO へ導入することを試みた。導入には界面活性剤が不可欠であることが分かった。しかし、PMO 合成時に用いられる界面活性剤(C18-TMACI)を共存させた場合、レニウム(Ⅰ)多核錯体が分解した。例えば、直鎖状レニウム 3 核錯体を用いて実験を行った結果、界面活性剤が錯体の分解を招き、分解後、界面活性剤に含まれる Cl⁻が配位して中性になった錯体のみが PMO 外に排出されている

ることが分かった。そこで、中性の界面活性剤(Birj-56 等)を用いて同様の実験を行ったところ、分解させずに PMO 内へ導入された。また、この界面活性剤を用いて直鎖状レニウム 3 核錯体の導入量を調整した PMO の発光量子収率を測定した結果、レニウム 3 核錯体 1 つへ、約 180 個のビフェニルが吸収した光エネルギーが集約されることがわかった。

3. 研究実施体制

A. 稲垣グループ

①研究分担グループ長:稲垣 伸二((株)豊田中央研究所、主任研究員)

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

B. 嶋田グループ

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

C. 宮坂グループ

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

D. 石谷グループ

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ト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)

A. 稲垣グループ

A-1: T. Inoue, I. Gunjishima, Y. Kumai, S. Inagaki, and A. Okamoto, "Structural characteristic of outermost surface of cubic mesoporous silica film", *Chem. Lett.* 36 (2007) 862-863.

A-2: B. Camarota, B. Onida, Y. Goto, S. Inagaki, and E. Garrone, "Hydroxyl species in large-pore

phenylene-bridged periodic mesoporous organosilica”, *Langmuir* 23 (2007) 13164-13168.

- A-3: S. Inagaki, S. Y. Guan, Q. Yang, M. P. Kapoor, and T. Shimada, “Direct synthesis of porous organosilicas containing chiral organic groups within their framework and a new analytical method for enantiomeric purity of organosilicas”, *Chem. Commun.* (2008) 202-204.
- A-4: M. Ohashi, M. P. Kapoor, and S. Inagaki, “Chemical modification of crystal-like mesoporous phenylene-silica with amino group”, *Chem. Commun.* (2008) 841-843.
- A-5: S. Fujita and S. Inagaki, “Self-organization of organosilica solids with molecular-scale and mesoscale periodicities”, *Chem. Mater.* 20 (2008) 891-908.

B. 嶋田グループ

- B-1: Y. Maegawa, T. Nagano, T. Yabuno, H. Nakagawa, and T. Shimada, “Preparation of functionalized aryl(diallylethoxy)silanes and their palladium-catalyzed coupling reactions giving to sol-gel precursors”, *Tetrahedron* 63 (2007) 11467–11474.

C. 宮坂グループ

- C-1: 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 [3,4] (2007) 243-247.
- C-2: Syoji Ito, Toshiaki Mizuno, Hiroyuki Yoshikawa, and Hiroshi Masuhara, “Laser Ablation of Individual Gold Nanoparticles in Solution”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 [10] (2007) L241-L243.
- C-3: Sen-Ichi Ryo, Yukihide Ishibashi, Masataka Murakami, Hiroshi Miyasaka, Seiya Kobatake, and Masahiro Irie, “Multiphoton Gated Photochromic Reaction of Diarylethene Derivatives in PMMA Solid Film”, *J. Phys. Org. Chem.* 20 [11] (2007) 953-959.
- C-4: Minoru Kubo, Yukie Mori, Masana Otani, Masataka Murakami, Yukihide Ishibashi, Masakazu Yasuda, Kohei Hosomizu, Hiroshi Miyasaka, Hiroshi Imahori, and Satoru Nakashima, “Ultrafast Photoinduced Electron Transfer in Directly-Linked Porphyrin-Ferrocene Dyads”, *J. Phys. Chem. A* 111 [24] (2007) 5136-5143.
- C-5: Yusuke Satoh, Yukihide Ishibashi, Syoji Ito, Yutaka Nagasawa, Hiroshi Miyasaka, Haik Chosrowjan, Seiji Taniguchi, Noboru Mataga, Daisuke Kato, Azusa Kikuchi, and Jiro Abe, “Laser Photolysis Study on Photochromic Reactions of a Hexaarylbiimidazole Derivative”, *Chem. Phys. Lett.* 448 (2007) 228-231.
- C-6: Takahiro Kaji, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Yoichiro Hosokawa, Hiroshi Masuhara, Chisa Shukunami, and Yuji Hiraki, “Nondestructive micropatterning of living animal cells using focused femtosecond laser-induced impulsive force”, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 023904.
- C-7: Syoji Ito, Naoki Toitani, Lingyun Pan, Naoto Tamai, and Hiroshi Miyasaka, “Fluorescence Correlation Spectroscopic Study on Water-soluble Cadmium Telluride Nanocrystals: Fast

Blinking Dynamics in μs - ms Region”, *J. Phys.: Condensed Matter* 19 (2007) 486208.

- C-8: Olaf Karthaus, Satoshi Nagata, Yuji Kiyono, Syoji Ito, and Hiroshi Miyasaka, “Control of Crystal Morphology of a Fluorescent Charge Transfer Complex by Dewetting on a Mica Surface”, *Colloids and Surfaces A* 313-314 (2008) 571-575.
- C-9: Soonchul Kang, Masakazu Yasuda, Hiroshi Miyasaka, Hironobu Hayashi, Mitsuo, Kawasaki, Tomokazu Umeyama, Yoshihiro Matano, Kaname Yoshida, Seiji Isoda, and Hiroshi Imahori, “Light-Harvesting and Energy Transfer in Multiporphyrin-Modified CdSe Nanoparticles”, *ChemSusChem* 1 [3] (2008) 254-261.

D. 石谷グループ

- D-1: S. Sato, A. Sekine, Y. Ohashi, O. Ishitani, A. M. Blanco-Rodríguez, A. Jr. Vlček, T. Unno, and K. Koike, ”Photochemical Ligand Substitution Reactions of fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] and Derivatives”, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3531-3540.
- D-2: S. Sato, T. Morimoto, and O. Ishitani, “Photochemical Synthesis of mer-[Re(bpy)(CO)₃Cl]”, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 9051-9053.

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:3 件 (CREST 研究期間累積件数:5 件)