

「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・シニアフェロー

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を狙いとする。材料設計においては、太陽光利用を意識した有機シラン前駆体の設計を行い、ポルフィリンあるいはペリレンビスイミドを架橋有機基とすることにより、メソポーラス有機シリカ材料 (PMO) の吸収長波長化 ($> 500 \text{ nm}$) を実現した。また、ルテニウム錯体架橋有機シランを合成し、ゾルゲル重縮合後も錯体構造を保持することを確認した。更に、PMO への新たな吸着・認識能付与を狙い、ピリジン基架橋 PMO を創生すると共にその優れた金属イオン吸着能を見出した。一方、昨年度見出した新規ゾルゲル重合反応によりシラノール基フリーのシリカおよび有機シリカゲルを得ると共に、そのメソポーラス薄膜化 (シリカ) にも成功した。光触媒系構築においては、PMO 骨格から細孔内ビオロゲンへの電子移動を利用した水素生成光触媒系の構築に成功した。また、昨年度報告した Re 錯体担持 PMO (二酸化炭素光還元触媒) において、PMO 骨格が光捕集機能に加え細孔内 Re 錯体の安定化効果を有することを明らかにした。更に、ルテニウム(II)-レニウム(I)異種多核錯体の PMO の細孔内への導入法を確立し、その光物性解明を行った。そして、ホストである PMO を光励起したとき、捕集された光エネルギーがレニウム(I)錯体部を經由して、ルテニウム(II)錯体部へと順次的に集約されることを明らかにした。一方、可視光動作化に関しては、可視光吸収性 PMO から細孔内 Ru 錯体への高効率励起エネルギー移動まで確認でき、今後これをベースに光触媒反応系を構築する予定である。光電変換素子構築においては、PMO ホール移動度を昨年度よりも 1 桁向上 ($10^{-5} \rightarrow 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) できたが、有機シリカを p 型材料として試作した光電変換素子は既存共役系高分子を p 型材料とした素子よりも遙かに低性能であり、今後多様な切り口からの性能改善検討が必要である。光物性解析においては、フェニル基架橋 PMO 薄膜中のゲスト分子の動きを単分子追跡し、マイクロ領域での拡散係数等の定量解析及びメソ構造の空間的不均一性の可視化・評価を達成した。また、ビフェニル基架橋 PMO 薄膜に対してフェムト秒過渡吸収・過渡二色性測定を行い、数ピコ秒内に励起エネルギー移動、もしくは壁の構造変化に由来した早い励起状態の緩和過程

が起こることを明らかにした。計算設計においては、芳香族二量体の量子化学計算による電子状態解析を実施し、二分子間の基底・励起状態における相互作用を適切に記述できる計算手法を確立した。今後、シリカ骨格による分子運動制限を考慮した計算モデルを検討し、PMO 内での有機基間相互作用を解明し材料設計にフィードバックする。

2. 研究実施内容

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)ナノ材料設計 今年度は、有機シラン前駆体（モノマー）の機能拡張を基軸として、有機シリカの高機能化・新機能発現を検討した。ジビニルピリジン型架橋基を有するモノマー合成に成功し、その重縮合によって骨格内にピリジン環を密に含有する結晶性 PMO を得た（特許 No. 3）。このピリジン環含有メソ多孔体が、優れた金属イオン吸着特性を発現することを示した。一方、太陽光利用を意識した光エネルギー変換系の構築に向け、波長 500 nm 以上の可視光を吸収できる新規ペリレンビスイミド誘導型モノマーを開発した。そのモノマー溶液をディップコートすると、ペリレン環のスタックにより引き上げ方向に一軸配向したカラム状分子集合体が形成され、その配向を維持したまま重合・有機シリカ膜化できた。長距離秩序形成による新機能発現が期待される。それに加え、そのモノマーから規則メソ多孔構造の形成（PMO 化）にも成功した（特許 No. 4）。また、メチルアクリドン（可視光吸収）、トリフェニルアミン（ホール輸送）、ポルフィリン（可視光吸収、酸化還元能）等の架橋有機基を有するモノマーを設計し、PMO 合成を行った。更に、架橋有機基の更なる拡張を狙い、フェニルボロン酸を合成原料とする新たなモノマー合成ルートを開拓した。その一方、PMO が有する骨格内有機基の炭素核スピン緩和時間の測定を行い、シリカ骨格内に共有結合によって固定された有機基の運動性について新しい知見が得られるようになった。また、ビフェニル架橋 PMO の特異な光物性を理解すべく種々のビフェニル系材料における過渡吸収、蛍光寿命評価・解析を実施した。更に、現在メソ構造形成の鋳型となる界面活性剤への機能付与にも取り組んでいる。なお、昨年度までの成果である芳香族架橋 PMO 光学物性（論文 A-1）、オリゴフェニレンビニレン架橋 PMO（論文 A-2）、アントラセン架橋 PMO（論文 A-3）、ナフタレン架橋 PMO（論文 A-4）、PMO の発光機能（論文 A-5）、PMO の光捕集機能（論文 A-6）、テトラフェニルピレン架橋 PMO（特許 No. 1, 2）を今年度論文化あるいは特許出願した。

(2)新機能の創出 今年度は、(I) 昨年度報告したビフェニル（Bp）架橋 PMO の光捕集機能を利用した二酸化炭素光還元触媒の詳細な解析、(II) Bp-PMO からの電子移動を利用した新規光触媒系の構築、(III) これら光触媒の可視光動作化、を検討した。(I) では、同位体 ($^{13}\text{CO}_2$) を用いたトレーサ実験により Re 錯体担持 Bp-PMO への光照射によって生成する一酸化炭素が気相二酸化炭素由来であることを実証した。更に、Re 錯体均一溶液系では光照射（280 nm）による Re 錯体分解（CO 配位子脱離）が起こるのに対して、Re 錯体担

持 Bp-PMO ではそれが 1/100 程度に抑制され、Bp-PMO 骨格が光捕集機能に加え細孔内 Re 錯体の安定化効果を有することを明らかにした。次に (II) では、ビオロゲン (Vio) 固定 Bp-PMO の細孔内に白金微粒子を担持し、Vio-Bp-PMO の光誘起長時間電荷分離を利用した水素生成光触媒系を構築した。犠牲試薬存在下、光照射 (400 nm) による水素生成を確認した (反応量子収率 0.011%)。また、Vio なし、Bp-PMO なしの比較実験より、この反応が骨格 Bp 基から Vio を経由した白金への電子注入により進行することを明らかにした。更に、白金微粒子担持 Bp-PMO と多量の遊離 Vio との混合系において反応量子収率が約 40 倍 (0.39-0.56%) に向上すること、即ち CT 錯体形成 and/or Vio から白金への電子移動の促進により光触媒活性を向上できる可能性を示した。一方 (III) では、Ru 錯体を細孔内に固定した可視光型アクリドン架橋 PMO を作製し、骨格アクリドン基が可視光を吸収 (吸収端 450 nm) すると共に、その励起エネルギーが Ru 錯体に高効率に移動することを確認した。

(3) ナノデバイス設計 今年度は、(I) PMO のホール輸送特性向上の検討、(II) 光電変換素子の試作を行った。(I) では、材料合成チームと連携してトリフェニルアミン (TPA)、テトラフェニルピレン (TPPy) 架橋有機シリカ薄膜を作製し、それらのホール輸送能を Time-of-Flight 法により評価した。その結果、TPPy 架橋有機シリカ薄膜のホール移動度が作製条件最適化により $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで向上することを確認した (昨年度レベル: $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。一方 (II) では、まずメソ構造のない TPPy 架橋有機シリカを p 型材料、フラーレン誘導体 (PCBM) を n 型材料として p-n 積層型光電変換素子を試作した。しかしながら、その波長 400nm 付近における外部量子効率 3×10^{-4} 程度であり、共役系高分子を p 型材料とした素子 (0.4) よりも遥かに低性能であった。今後、ホール輸送能向上、キャリアトラップサイト低減、素子構成最適化等、多様な切り口から性能改善を検討する必要がある。

(4) 計算設計 今年度は、有機シリカの分子構造、電子状態および有機基間相互作用解明の一環として、有機基間相互作用を表現可能な最小系である芳香族二量体の量子化学計算による電子状態解析を実施した。ベンゼンおよびピレンを対象に計算を行った結果、励起二量体 (エキシマー) 形成に対応する、励起状態での短い平衡分子間距離と引力的な分子間相互作用が得られた。また、蛍光波長は実験値と直接比較可能な定量的精度 (誤差 $\pm 10\%$ 以内) であった。即ち、二分子間の基底・励起状態における相互作用を適切に記述できる計算手法を確立した。今後は、有機シリカ中の有機基間相互作用を忠実に再現すべく、シリカ骨格による分子運動制限の影響を考慮した計算モデルを検討する。一方、有機シリカの原料である有機シランモノマーに対しても電子状態解析を実施した。シリル基導入による光物性 (吸収・蛍光波長、吸収強度) の変化を理論的に明らかにし、実験結果と対応させると共に、その機構を分子軌道形状や遷移双極子モーメント方向で解釈できることを示した。

B. 有機・無機ハイブリッド材料の新展開 (嶋田グループ)

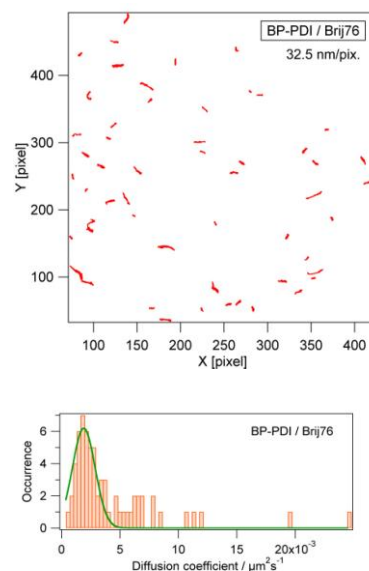
昨年度アシルシランゾルゲル前駆体を合成するためのアシルシランビルディングブロック (MBAS) を開発し報告した。本年度アルデヒド基をもつ MBAS からポルフィリンゾ

ルゲル前駆体を合成することに成功した。これを、酸性条件下縮重合し、ポルフィリン前駆体のみ細孔壁から構成された規則的細孔径を持つメソポーラスポルフィリン薄膜の合成を達成した。また、ピピリジンの軸方向両末端（5，5′位）にアリルシリルフェニルエチニル基をもつゾルゲル前駆体をルテニウムと錯形成した錯体を用いて縮重合させたところ、錯体の構造が保持されたゲルが得られた。また、界面活性剤存在下で重合を行うことにより XRD でシャープなピークを示すメソポーラス薄膜を得ることに成功した。

一方、メーヤワイン試薬を触媒に用いてアルコキシシランを縮重合させる新規反応を見出した。テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ(t-ブトキシ)シラン、ビス(トリエトキシシリル)ビフェニルを基質に用い、ゲル表面にシラノール基の存在しない究極の疎水性表面を有するシリカゲルおよび有機無機ハイブリッドの合成を達成した。さらにテトラエトキシシランを基質に用いて界面活性剤存在下、同様にアセトニトリル中非水系で反応を行ったところ規則的な細孔径を有するシラノール基のないメソポーラス薄膜を得ることに成功した。その後、エタノールを用いて界面活性剤の除去を行ったがメソ細孔は保持されたシラノール基のない極めて興味深い新規材料が得られた。

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材料等の光物性を、時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。平成20年度はフェニル基を骨格に有するメソポーラス材料中のゲスト分子の動きを単分子追跡し、マイクロ領域での拡散係数等の定量解析、及びメソ構造の空間的不均一性の可視化・評価を達成した。シリカモノマーとして 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzene を用い、界面活性剤の種類・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、及びラメラ構造のメソポーラスシリカ薄膜をスピンコート法により清浄ガラス基板上に作製した。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及びテリレンジイミド誘導体を極微量添加し、メソ細孔中のホスト蛍光分子の並進／回転拡散運動を高感度蛍光イメージングにより追跡した。詳細な画像解析により、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（図 C-1）。一連の計測・解析よりゲスト分子の拡散係数は、界面活性剤の種類やゲスト分子のサイズに依存することが明らかとなった。加えて、ビフェニル基を骨格に有するメソポーラス固体フィルムを対象に、フェムト秒過渡吸収測定・過渡二色性測定を行っており、数ピコ秒内に励起エネルギー移動、もしくは壁の構造変化に由来した迅速な励起状態の緩和過程が起こることを明らかにした（図 C-2）。



図C-1 メソ孔内を並進拡散する単一蛍光分子の軌跡（上）と拡散係数のヒストグラム（下）。各分子の運動の軌跡は材料のナノ構造を反映する。

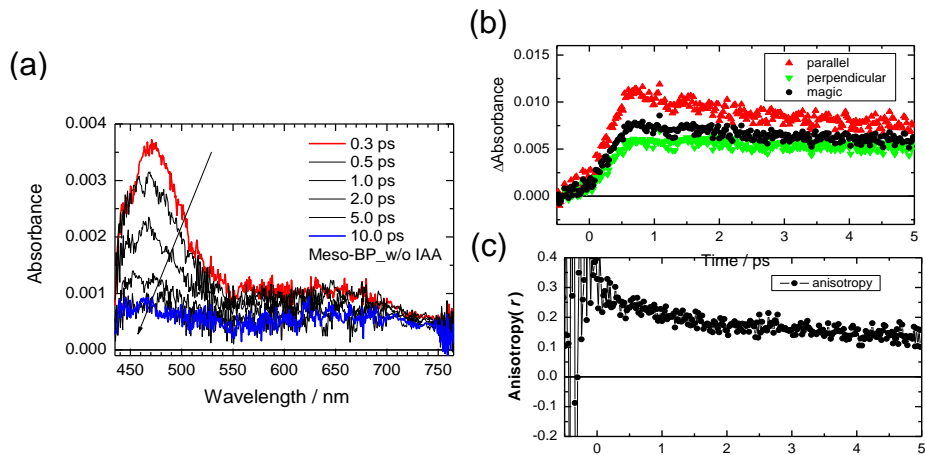


図 C-2 ビフェニル基を骨格に有するメソポーラス固体フィルムの(a)過渡吸収スペクトル、(b)470 nmにおける過渡吸光度の時間変化、(c)470 nmにおける過渡二色性測定の結果。10 ps 以内に早い緩和過程の様子が観測された。過渡二色性測定からも数ピコ秒の緩和過程が観測されている。

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）

今年度は、当研究室で合成に成功したルテニウム(II)-レニウム(I)異種多核錯体のメソポーラス有機シリカの細孔内への導入法の確立とその光物性の解明を行った。

(D-1)ルテニウム(II)-レニウム(I)異種多核錯体の光物性

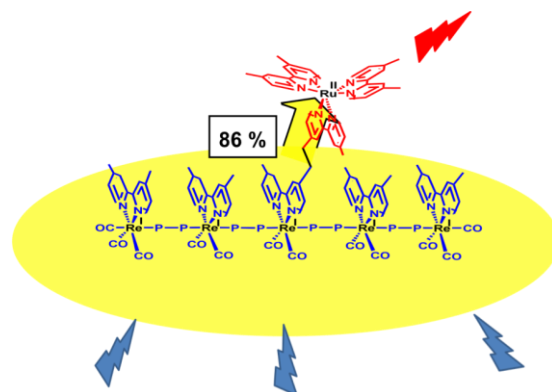
我々は、光配位子交換反応を応用することにより直鎖状レニウム(I)ジイミン5核錯体の合成に成功している。この5核錯体の中心部に、エネルギーアクセプターであるルテニウム(II)ポリジイミン錯体が結合したルテニウム(II)-レニウム(I)異種多核錯体の合成に成功した(図 D-1)。この異種多核錯体は、レニウム錯体部で吸収した光エネルギーがルテニウム錯体部へ効率よくエネルギー移動することが分かった。また、この異種多核錯体は均一系で二酸化炭素還元光触媒能を有することがわかった。

(D-2)メソポーラス有機シリカルルテニウム(II)-レニウム(I)異種多核錯体複合系の合成

ルテニウム(II)-レニウム(I)異種多核錯体と中性の界面活性剤(Brij-30)を共存させたアセトニトリル溶液中でメソポーラス有機シリカを懸濁攪拌することで、その細孔内に多核錯体を導入することに成功した。また、ルテニウム(II)-レニウム(I)異種多核錯体の各錯体部のモデル錯体を導入したメソポーラス有機シリカ錯体複合系も同様の方法でそれぞれ合成した。

(D-3)複合系光物性の解明

メソポーラス有機シリカルルテニウム(II)-レニウム(I)異種多核錯体複合系のホストであるメソポーラス有機シリカを光励起したとき、メソポーラス有機シリカによって捕集された光エネルギーがレニウム(I)錯体部を経由して、ルテニウム(II)錯体部へと順次的に集約されたことがわかった。また、この異種多核錯体の



図D-1ルテニウム(II)-レニウム(I)異種多核錯体

含有量を変化させることにより、どの程度の基本単位で吸収された光エネルギーが異種多核錯体へ集約されるかを明らかにした。同様な測定を、モデル錯体を導入した複合系についても行った。

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(株式会社豊田中央研究所、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

- ・有機シリカメソポーラス材料の励起移動ダイナミクス計測
- ・有機シリカメソポーラス材料のミクロ構造評価
- ・有機シリカメソポーラス材料中ゲスト分子の運動ダイナミクス計測

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

1. A-1: Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani and S. Inagaki, "Synthesis of Mesoporous Aromatic Silica Thin Films and Their Optical Properties", Chem. Mater. 20 (2008) 4495-4498.
2. A-2: N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani and S. Inagaki, "Highly Fluorescent Mesoporous Films Consisting of Oligo(phenylenevinylene)-Silica Hybrid Frameworks", Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 3699-3705.
3. A-3: Y. Goto, K. Nakajima, N. Mizoshita, M. Suda, N. Tanaka, T. Hasegawa, T. Shimada, T.

- Tani and S. Inagaki, "Synthesis and Optical Properties of 2,6-Anthracene-Bridged Periodic Mesoporous Organosilicas", *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 535-540.
4. A-4: N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani and S. Inagaki, "Fluorescence Emission from 2,6-Naphthylene-Bridged Mesoporous Organosilicas Having Amorphous or Crystal-Like Framework", *Chem.-Eur. J.* 15 (2009) 219-226.
 5. A-5: T. Tani, N. Mizoshita and S. Inagaki, "Luminescent Periodic Mesoporous Organosilicas", *J. Mater. Chem.*, published online (DOI: 10.1039/b820691k).
 6. A-6: S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani and T. Okada, "Light-Harvesting of a Periodic Mesoporous Organosilica Bearing Framework Chromophores", *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.

B. 嶋田グループ

なし

C. 宮坂グループ

7. C-1: K. Tani, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Kobatake, and M. Irie, "Dynamics of Cyclization, Cycloreversion, and Multiphoton Gated Reaction of a Photochromic Diarylethene Derivative in Crystalline Phase.", *J. Phys. Chem. C*, 112 [30] (2008) 11150-11157.
8. C-2: Y. Nagasawa, T. Itoh, M. Yasuda, Y. Ishibashi, S. Ito and H. Miyasaka, "Ultrafast Charge Transfer Process of 9,9'-Bianthryl in Imidazolium Ionic Liquids.", *J. Phys. Chem. B*, 112, (2008) 15758-15765.
9. C-3: Y. Ishibashi, M. Mukaida, M. Falkenström, H. Miyasaka, S. Kobatake, and M. Irie, "One- and Multi-photon Cycloreversion Reaction Dynamics of Diarylethene Derivative with Asymmetrical Structure, as Revealed by Ultrafast Laser Spectroscopy.", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 2640.
10. C-4: Y. Ishibashi, T. Katayama, C. Ota, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, and H. Miyasaka, "Ultrafast Laser Spectroscopic Study on Photochromic Cycloreversion Dynamics in Fulgide Derivatives: One-Photon and Multiphoton-Gated Reactions.", *New J. Chem.*, (2009) (in press)

D. 石谷グループ

なし

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 6 件 (CREST 研究期間累積件数 : 11 件)