

|      |            |
|------|------------|
| 報告番号 | 乙 第 7302 号 |
|------|------------|

## 主論文の要旨

論文題目 **Synthesis of Highly-designed Functional Periodic Mesoporous Organosilicas and Their Applications**  
(高機能性メソポーラス有機シリカの合成とその応用)

氏 名 前川 佳史

## 論文内容の要旨

1999年、規則的な細孔構造と、有機基とシリカが均一に分散したハイブリッド骨格を有するメソポーラス有機シリカ(Periodic Mesoporous Organosilica: PMO)が報告された。PMOは、単純なシリカ( $\text{SiO}_2$ )から形成されるメソポーラスシリカとは異なり、有機基を導入した骨格構造を持つため、様々な有機機能の発現が可能である。この特長を活かし、光学材料、電子デバイス、ドラッグデリバリー、光触媒、固体触媒など、様々な研究分野において、応用研究が行われている。

PMOは、界面活性剤を鋳型に用いて架橋型有機アルコキシシラン前駆体( $\text{R}[\text{Si}(\text{OR}')_3]_n$ ,  $n \geq 2$ , R:有機基, R':Me, Et)を加水分解・重縮合することで合成される。高機能性PMOを合成するには、機能設計された有機基を導入した架橋型有機アルコキシシラン前駆体が必要となる。しかし、架橋型有機アルコキシシラン前駆体の合成法は限られており、これまで主流だった有機金属試薬を用いた古典的なシリル化反応では、官能基や $\pi$ 共役系有機基の導入が困難である。また、アルコキシシリル基は、加水分解性と難揮発性を示すため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーや減圧蒸留による精製が適応できず、粗体から架橋型有機アルコキシシラン前駆体を分離精製できない場合が多い。有機化合物と同じように分子設計の自由度に富み、高機能な架橋型有機シラン前駆体を様々なアプローチにより合成でき、一般的な精製法により安定に単離することができれば、高機能性PMOの合成が可能になり、これらを基盤材料とする応用研究の発展に大きく貢献できると考えられる。

本研究では、PMO に代表される有機シリカハイブリッド材料の応用展開を見据え、高機能化に向けて重要となる、機能性に富んだ有機基を導入した架橋型有機シラン前駆体の合成法を確立することを第一の目的とした。そして、機能設計した架橋型有機シラン前駆体から高機能な PMO や有機シリカハイブリッド材料を合成し、その機能を評価し、応用研究に繋げることを第二の目的とした。具体的には、可視光吸収性の光捕集機能を示す PMO 薄膜、可視光吸収性とホール輸送性を有する PMO 薄膜を用いた有機薄膜太陽電池、ならびに金属配位性を示す PMO 粉末を固定化担体に用いた固体触媒に関する応用研究について取り組んだ。本博士論文は、全六章により構成されており、以下にその概要を示す。

第一章では、研究の背景および対象となる研究分野について概説する。本論文で取り上げた PMO ならびに関連する有機シリカハイブリッド材料についての既存研究について述べ、PMO の潜在的な有用性とこれまでの関連する応用研究について概説する。また、架橋型有機シラン前駆体の高機能化の重要性と新しい合成法の必要性について言及し、これまでの合成報告例と克服すべき課題を述べる。さらに、本博士論文の構成および目的を述べる。

第二章では、高機能な PMO の合成に必要な機能設計した架橋型有機シラン前駆体の合成法について報告する。第一節では、一般的なトリエトキシシリル基を持つ架橋型有機シラン前駆体の合成法について述べる。ロジウム触媒を用いたアリールハライドのトリエトキシシリル化を、ジハロゲン化した基質に適用したところ、高機能な架橋型有機アルコキシシラン前駆体の合成に応用できることを見出した。古典的な合成法では困難だったカルバゾールやメチルアクリドン(第三章にて報告)で架橋した有機アルコキシシラン前駆体を合成することに成功した。第二節と第三節では、シリカゲルカラム精製が可能な架橋型有機シラン前駆体の合成法について述べる。架橋型有機トリエトキシシラン前駆体は、PMO や有機シリカハイブリッド材料の合成に多用されるが、加水分解性と難揮発性を示すため、一般的な精製法を適応できないという技術的課題がある。この課題解決に向け、本研究では、シリカゲルカラム精製が可能な架橋型有機シラン前駆体の合成を検討した。シリル基の加水分解性を制御するため、ケイ素上の置換基に着目し、第二節ではジアリルトキシシリル基、第三節ではトリイソプロポキシシリル基を持つ架橋型有機シラン前駆体を合成した。高機能な架橋型有機シラン前駆体を効率的に合成するアプローチとして、上記のシリル基を持つ種々のビルディングブロックを合成し、パラジウム触媒によるクロスカップリング反応を行うことで、シリル基の導入と架橋有機基の構築を同時に達成する独自の合成方法を提案した。本手法により、分子設計された高機能な架橋型有機シラン前駆体を合成できることを実証した。第四節では、位置選択的なヒドロシリル化による分子側鎖長が短い架橋型有機アルコキシシラン前駆体の合成法について述べる。有機シリカ骨格に含まれる芳香族有機基の高密度化は、光学および電子デバイスの性能向上にとって重要である。高密度化に向けて、芳香族有機基にシリル基を直結する分子設計が理想的であるが、シリル基を直接導入することが困難な場合がある。ここでは、ビニル基もしくはアリル基を導入した芳香族有機基に対し、位置選択的ヒドロシリル化を行うことで炭素数 1 および 3 の

分子側鎖長を持つ架橋型有機シラン前駆体の合成を達成した。第五節では、有機アシルシラン前駆体の加水分解反応における溶媒効果について述べる。アシルシラン基の加水分解は、アルコキシシラン基と比べて過酷な条件を必要とするため、官能基の分解や、シラン基と架橋有機基間の Si-C 結合の開裂が競合するという課題がある。より穏和な条件でアシルシラン基の加水分解を可能にするため、本研究では、溶媒効果を利用した反応促進に着目した。単純なモデル化合物を用いて、酸触媒によるアシルシラン基の加水分解挙動を様々な有機溶媒中で調べた結果、溶媒塩基性の指標となる溶媒パラメータ SB (solvent basicity) が小さいほど、アシルシラン基の加水分解が促進されることを見出した。本知見は、高機能な架橋型有機アシルシラン前駆体の加水分解にも適用でき、スピロビフルオレンで架橋した有機アシルシラン前駆体からの強発光性有機シリカ薄膜の合成に応用できることを実証した。

第三章～第五章では、機能設計した架橋型有機シラン前駆体から高機能性 PMO を合成し、可視光捕集アンテナ、有機薄膜太陽電池、固体触媒への応用を検討した。

第三章では、可視光吸収性のアクリドン (Acd) およびメチルアクリドン (MeAcd) 基で架橋した有機アルコキシシラン前駆体を合成し、ノニオン性界面活性剤を用いた酸性ゾルゲル法を行い、有機アルコキシシラン前駆体 100% から可視光吸収型 PMO 薄膜を合成した。Acd 基の場合、N-H 基と C=O 基の分子間水素結合が作用し、ゾル溶液の調製および成膜時に凝集物が析出し、半透明の PMO 薄膜が得られた。一方、MeAcd 基の場合、窒素上に Me 基を導入したことにより水素結合性サイトが消失し、分子間水素結合による凝集物が析出せず、透明な PMO 薄膜を作製できた。MeAcd-PMO 薄膜は、可視光吸収特性と優れた光捕集機能を有し、光捕集アンテナとして応用できることを見出した。すなわち、メソ細孔内に色素をドーブした MeAcd-PMO 薄膜に可視光照射すると、細孔壁内の MeAcd 基から色素への励起エネルギー移動が効率的に起こり、MeAcd 由来の発光が消光する代わりに、色素からの発光が観察された。色素を 2 mol% ドーブしたとき、励起エネルギー移動効率は約 94% に達することを明らかにした。

第四章では、可視光吸収性とホール輸送性を有するジチエニルベンゾチアジアゾール (DTBT) で架橋した有機シラン前駆体を合成し、ブロック共重合体を鋳型に用いた酸性ゾルゲル法により、球状細孔が三次元的に連結した DTBT-PMO 薄膜を合成した。この DTBT-PMO 薄膜は、400～650 nm の可視光を吸収し、DTBT を主骨格とする分子結晶やポリマーと同等レベルのホール輸送性を示すことを確認した。p 型の DTBT-PMO 薄膜の空孔内に n 型材料のフラーレン誘導体を充填することで p-n 接合界面を形成させ、これを活性層とする有機薄膜太陽電池を作製した。疑似太陽光照射下における光電変換特性を調べた結果、DTBT-PMO 薄膜は、p 型活性層として機能することを確認した。既報の PMO 薄膜を用いた光電変換素子の性能と比べ、DTBT-PMO 薄膜を用いた有機薄膜太陽電池は、約 500 倍の外部量子効率を示し、架橋有機基の高機能化により、光電変換素子の性能を向上できることを実証した。

第五章では、金属イオンに対して優れた配位能を示すビピリジン(BPy)基が結晶状に配列したBPy-PMO粉末の合成と、それらを固定化担体に用いた固体触媒の合成ならびに触媒特性を述べる。BPy基の5,5'-位にシリル基を導入した有機シラン前駆体を新規に合成し、カチオン性界面活性剤の存在下、塩基性条件で加水分解・重縮合することで、細孔壁内にBPy基が結晶状に組み込まれたBPy-PMOを合成した。BPy-PMOは固体配位子として機能し、細孔表面にルテニウム、イリジウム、レニウム、パラジウム、モリブデン錯体を直接固定化できた。X線吸収分光法などの分光学的な構造解析により、固定化された金属錯体の局所構造は、均一系金属錯体と類似していることを明らかにした。

BPy-PMOに固定化した金属錯体の触媒特性を明らかにするため、第一節と第二節では、イリジウム錯体による芳香族およびヘテロ芳香族化合物のC-Hホウ素化反応、第三節では、モリブデン錯体によるオレフィン類のエポキシ化反応を実施した。BPy-PMOの細孔表面に直接固定した金属錯体は、均一系触媒に匹敵する活性を示し、分子リンカーを用いて固定化した不均一系触媒に比べて高い活性を示した。また、PMO触媒は、ろ過により簡便に回収でき、反応収率を大きく低下させずに繰り返し利用できることを確認した。さらに、反応中に金属種の溶出が起こらないことも確認した。これらの結果から、BPy-PMOは金属錯体の固定化担体として優れており、本技術により、均一系触媒の性能を低下させずに、高活性な不均一系触媒を創製できる可能性を示した。

最後に第六章では、第二章から第五章までで得られた知見まとめ、今後の課題と展望について述べ、本論文の総括とした。