二重六員環型シロキサン分子をビルディングブロックとし たナノ多孔体の作製^[1]

シロキサン系ナノ多孔体は,高い熱的・化学的安定性に 加えて,高い比表面積・大細孔容積を有する。これらの特 徴から,触媒・吸着剤・分離剤等として利用されてきた。 その性能は,細孔構造や細孔径・組成・電荷・表面官能基 に依存するため,これらの精密な制御が重要である。その 手法として,シロキサン分子をビルディングブロックとし て用いたボトムアップ的な合成手法が注目されている。こ れまでに,二重四員環(double-4-ring:D4R)型に連結した SiO4 四面体からなるシロキサン分子を用いたナノ多孔体 の合成が多く研究されてきた。

本研究では、D4R構造よりも骨格内部に大きな空間を 有する二重六員環 (double-6-ring: D6R) 型シロキサンに 着目した。D6R型シロキサンを用いることで、内部空 間へのイオン種やガス分子の包接能や、ガス分離能の発 現が期待できる。まず、D6R型シリケート (D6R-aCD, Scheme 1) をビルディングブロックとして利用するため、 頂点にジメチルシリル (DMS) 基またはジメチルビニルシ リル (ViDMS) 基を修飾した (D6R-DMS, D6R-ViDMS, Scheme 1)。さらにヒドロシリル化反応により分子間を架 橋することでナノ多孔体 (D6R-HS, Scheme 1) を作製し た。



Scheme 1 D6R型シロキサンの有機シリル化とナノ多孔 体の合成。

D6R-aCDをクロロジメチルシランまたはクロロジメチ ルビニルシランと反応させることで、D6R-DMSとD6R-ViDMSが得られたことを¹H,²⁹Si NMRおよび質量分析 より確認した。Pt触媒存在下でD6R-DMSとD6R-ViDMS のヒドロシリル化反応を行ったところ、不溶性の白色固 体が得られた。²⁹Si MAS NMRスペクトル (Figure 1A) において、D6R骨格に帰属されるQ⁴シグナルおよび-SiCH₂CH₂Si-に帰属される新たなM¹シグナルを観測した ことから、D6R骨格を保持したままヒドロシリル化反応 が進行したことを確認した。また、未反応のDMS基およ びViDMS基に帰属されるシグナルも観測した。これらの シグナルの積分比から,反応率は66%と算出された。窒素 級脱着測定(Figure 1B)およびSEM(Figure 1C), TEM分 析より, D6R-HSはミクロ孔およびメソ孔を有する多孔体 であることが分かった。



温線と(C) SEM 像。

窒素吸脱着測定より,D6R-HSのBET面積は701 m² g⁻¹ と算出され、同様の手法で作製したD4R型シロキサンか らなるナノ多孔体 (D4R-HS)のBET面積 (573 m² g⁻¹) よ りも高かった。この差は、かご型シロキサン1分子あた りの比表面積の違いに起因すると考えられる。また、²⁹Si MAS NMRより、1gあたりの未反応の有機シリル基の数 はD4R-HSよりもD6R-HSの方が多いことが分かった。残 存した有機シリル基は、さらなる機能性官能基の導入サイ トや還元サイトとしての利用が可能であり、D6R-HSの方 がより高密度に反応点を有していることが示された。

DFT計算により得られたD6R型シロキサンの静電ポテ ンシャルマップ (Figure 2) より,D6R骨格の内部は負に 帯電しており,カチオン種の包接が進行すると考えられ る。カチオン種としてLi⁺,Na⁺,K⁺,Rb⁺,Ag⁺,Cu⁺を選 択し,D6R骨格の外部から内部に包接される際のエネル ギー変位を計算したところ,Li⁺,Na⁺,Ag⁺が骨格内部に 包接される可能性が示された。



Figure 2 D6R型シロキサンの (a) 最適化構造および (b) 静電ポテンシャルマップ。Reproduced from Ref. 1 Copyright 2024 John Wiley & Sons, Inc.

 T. Hayashi, M. Kikuchi, N. Murase, T. Matsuno, N. Sugimura, K. Kuroda, and A. Shimojima, *Chem. Eur. J.* 2023, *30*, e202304080. 層状オクトシリケート層表面への孤立ジメチルスズ種の固 定化^[2]

シリカ表面に固定化された単原子金属種は高い活性を持 つ不均一触媒として様々な反応に利用されている。触媒活 性の向上やメカニズムの理解に向けて,金属種の担持量や 配位環境などを精密に制御することは重要である。孤立金 属サイトの効率的な利用のために,アモルファスシリカの 表面シラノール基やゼオライト中のシラノールネストへ金 属種が固定化される。しかし,これらのシリカ系担体に は,固定化された金属種の局所構造制御や導入量に課題が ある。

層状ケイ酸塩は結晶性のケイ酸塩骨格から成るナノシー トと層間カチオンが交互に積層した物質である。層表面に はシラノール(SiOH)基及びシラノレート(SiO⁻)基が規 則的に配列しており、シリル化反応によりシリル基の精密 な固定化が検討されてきた。特に向かい合ったSiOH/SiO⁻ 基を有している層状ケイ酸塩(層状オクトシリケートなど) に対しては、2~4官能性の有機クロロシランを反応させ ることで2座のシリル基が固定化されてきた。そのため、 層状ケイ酸塩は明確に定義された単原子金属種を固定化す る担体として期待されており、Si-O-M(Mは金属原子)を 介した孤立金属種の形成も試みられてきた。しかし、これ まで金属種として主に反応点の数の制御が困難なTiが利用 されており、局所構造は十分に解明されていない。

本研究では向かい合ったSiOH/SiO⁻基を有する層状オ クトシリケート (組成式: Na₈Si₃₂O₆₄(OH)₈・32H₂O) とジ クロロジメチルスズ Me₂SnCl₂の反応により層表面に孤立 ジメチルスズ種を形成した (Scheme 2)。まず、イオン交 換により層間にヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチ オンを導入した層状オクトシリケート (C₁₆TMA-Oct) を 作製し、DMF溶媒中でMe₂SnCl₂と反応させた。この時、 オクトシリケートの反応サイト1つに対してMe₂SnCl₂を 0.1, 0.25, 0.5, 10等量添加することで、修飾率を制御した (試料名:Me₂Sn-Oct_X, X=0.1, 0.25, 0.5, 10)。Me₂SnCl₂ はSiOH基に対する反応性が高いSn-Cl結合と比較的安定 なSn-C結合を2個ずつ有するため、層表面の向かい合っ たSiOH/SiO⁻基に2座でSn種を固定化できると考えられ る。また、このようなシリカ担体に固定化されたスズ種は ルイス酸点として作用し、様々な反応の触媒となることが 知られている。



Scheme 2 Me₂SnCl₂ による層状オクトシリケートの表面 修飾。Reproduced from Ref. 2 Copyright 2023 The Royal Society of Chemistry.

得られた試料の粉末XRDパターンより、Me₂SnCl₂の添加量の増大に伴い、層間隔が減少する傾向が観測された。 一方で、面内方向の規則性に由来する回折ピークは残存 することから、シリケート層の結晶性は保持されているこ とが示唆された。FT-IRスペクトル及び固体¹³C NMRス ペクトルより、C₁₆TMAカチオンの脱離及びジメチルスズ 種の導入が進行していることから、層間隔の減少は層間の C₁₆TMAカチオンが脱離したことに由来すると考えられる。

元素分析より, Me₂SnCl₂の添加量の増大に伴い, 試料 中の窒素量の減少とSn量の増大が確認されたことから, C₁₆TMAカチオンの脱離とスズ種の導入が示唆された。Sn/ Si比は10等量添加時においても0.14であり, すべての反応 サイトにスズが2座で導入されたと仮定した際のSn/Si比 (0.25)と比較することで, 修飾率は56%と算出された。ま た, TEMを用いたEDSマッピング (Figure 3)より, オクト シリケートの板状結晶のエッジから徐々にSnの分布が広が ることが観察され, 層間へのスズの導入が示唆された。



Figure 3 (a) Me₂Sn-Oct_0.1, (b) Me₂Sn-Oct_0.25, (c) Me₂Sn-Oct_0.5, and (d) Me₂Sn-Oct_10の SEM 像, TEM像, EDSマッピング像 (Si, Sn)。 Reproduced from Ref. 2 Copyright 2023 The Royal Society of Chemistry.

Snの局所構造の分析のためにXAFS測定を行った。各試 料のSn-K端FT-EXAFSスペクトルのカーブフィッティン グより,周辺元素(CまたはO)からの距離が2.0 Åで4配 位状態のSn種が観測された。一方で第二配位圏にはピー クが観測されなかったことからSn-Sn結合の散乱は存在せ ず,スズ同士の凝集はほとんど存在しないことが示唆され る。以上の結果より,層状オクトシリケートの層表面への 2座のジメチルスズ種の固定化が確認された。

[2] M. Yatomi, T. Hikino, S. Yamazoe, K. Kuroda, and A. Shimojima, *Dalton Trans.* 2023, 52, 18158-18167. 著書・論文

M. Koike, I. Grosskreuz, Y. Asakura, R. Miyawaki, H. Gies, H. Wada, A. Shimojima, B. Marler, K. Kuroda Bridging the Gap between Zeolites and Dense Silica Polymorphs: Formation of All-Silica Zeolite with High Framework Density from Natural Layered Silicate Magadiite <i>Chem. Eur. J.</i> , 29 (2023), e202301942.
S. Sakamoto, T. Houya, T. Matsuno, A. Shimojima Scalable and Stable Manufacture of Molecular-Sized Silica Nanoparticles by Evaporation-Induced Self-Assembly <i>Chem. Mater.</i> , 35 (2023), 5838-5844.
Y. Hattori, T. Hayashi, T. Hikino, R. Miwa, Y. Oka, K. Fujino, N. Sato, T. Matsuno, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima Formation of a molecularly and mesoscopically ordered structure from cage siloxanes with a long alkyl chain and dimethylsilanol groups <i>J. Sol-Gel Sci. Technol.</i> , 108 (2023), 392-400.
M. Suzuki, T. Hayashi, T. Hikino, M. Kishi, T. Matsuno, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima Integrated Extrinsic and Intrinsic Self-Healing of Polysiloxane Materials by Cleavable Molecular Cages Encapsulating Fluoride Ions <i>Adv. Sci.</i> , 10 (2023), 2303655.
D. Sruamsiri, A. Shimojima, M. Ogawa Novel Floating Adsorbent for Water Treatment: Organically Modified Layered Alkali Silicate by Facile Mechanochemical Reaction <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 15 (2023), 41130-41140.
M. Yatomi, T. Hikino, S. Yamazoe, K. Kuroda, A. Shimojima Immobilization of isolated dimethyltin species on crystalline silicates through surface modification of layered octosilicate <i>Dalton Trans.</i> , 52 (2023), 18158-18167.
N. Sato, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima Preparation of silyl-functionalized double six-ring (D6R) siloxanes and unique assembly by hydrogen bonding of silanol groups <i>Chem. Lett.</i> , 53 (2024), upad048.
T. Hayashi, M. Kikuchi, N. Murase, T. Matsuno, N. Sugimura, K. Kuroda, A. Shimojima Hexagonal Prismatic Siloxanes Functionalized with Organosilyl Groups as Building Blocks of Nanoporous Materials <i>Chem. Eur. J.</i> , 30 (2024), e202304080.
M. Yatomi, K. Kuroda, A. Shimojima Swelling Ability and Lewis Acidity of Layered Octosilicate Modified with Isolated Dialkyltin Species <i>Chem. Lett.</i> , 53 (2024), upae020.
T. Hayashi, T. Matsuno, K. Kuroda, A. Shimojima Utilization of cage germoxanes as templates for tuning pore characteristics of siloxane-based materials <i>Chem. Lett.</i> , 53 (2024), upae025.
M. Kikuchi, T. Hayashi, T. Matsuno, K. Kuroda, A. Shimojima Direct cross-linking of silyl-functionalized cage siloxanes via nonhydrolytic siloxane bond formation for preparing nanoporous materials <i>Dalton Trans.</i> , 53 (2024), 6256-6263.
松野敬成,高岡滉平,黒田一幸,下嶋 敦 メソポーラスゼオライト合成研究における細孔構造制御の展望 <i>ゼオライト</i> ,40 (2023),103-108.
講演・発表
Controlled Assembly of Building Blocks for the Design of Siloxane-based Nanomaterials

2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, 2023. 5. 15, 招待 Preparation of Siloxane-Based Elastomers Using Mesoporous Silica Nanoparticles as Cross-Linkers 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, 2023. 5. 15, 一般 Self-healing Lamellar Organosiloxane-Block Copolymer Thin Films 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, 2023. 5. 15, 一般

Hydrothermal Synthesis of Iron containing Mesoporous Zeolites Using Ordered Nanoporous Iron Oxides as a Template 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, 2023. 5. 15, 一般

Design of Nanostructured Organosiloxane-based Materials with Dynamic Functions 10th EUROPEAN SILICON DAYS, 2023. 7. 11, 招待

Preparation of porous networks by cross-linking cage siloxane with Al species 10th EUROPEAN SILICON DAYS, 2023. 7. 11, 一般

 Preparation of Cage Germoxane-Cage Siloxane Composites and Selective Removal of Cage Germoxane Units

 10th EUROPEAN SILICON DAYS, 2023. 7. 11, 一般

 メソポーラスシリカナノ粒子で架橋されたシリコーンエラストマーの作製

 日本ゾルーゲル学会
 第21回討論会, 2023. 7. 13, 一般

 規則性ナノ細孔を有する有機シロキサン系エラストマーの作製

 日本ゾルーゲル学会
 第21回討論会, 2023. 7. 13, 一般

内部空間を有するカゴ型シロキサンを用いたナノ多孔体の構築 日本ゾル-ゲル学会 第21回討論会,2023.7.13,一般

シロキサン系材料の分子~ナノレベル構造制御と機能創出 日本ゾル-ゲル学会 第21回討論会, 2023.7.14, 招待

Ordered Assembly of Cage-like Building Blocks for the Creation of Siloxane-based Nanomaterials The 4th International Conference on Nanomaterials for Health, Energy and the Environment (ICNM2023), 2023. 8. 28, 招待

Synthesis of Mesoporous Zeolite inside Three-Dimensionally Ordered Nanoporous Cobalt Oxides The 4th International Conference on NanoMaterials for Health, Energy and the Environment (ICNM2023), 2023. 8. 28, 招待

Self-Healable polysiloxane-based elastomers cross-linked by fluoride-encapsulated cage germoxanes The 4th International Conference on NanoMaterials for Health, Energy and the Environment (ICNM2023), 2023. 8. 31, 一般

Preparation of titania aerogel and nanosized zeolite composites The 4th International Conference on NanoMaterials for Health, Energy and the Environment (ICNM2023), 2023. 8. 31, 一般

ナノ多孔質酸化鉄内でのゼオライトの水熱合成 第30回ゼオライト夏の学校,2023.9.4,一般

層状ケイ酸表面へのSn修飾によるルイス酸触媒の合成 第30回ゼオライト夏の学校,2023.9.4,一般

カゴ型シロキサンおよびゲルモキサン系元素ブロックの連結制御によるナノ材料創製 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 2023.9.6, 招待

アゾベンゼン修飾シルセスキオキサン薄膜の光照射による秩序-無秩序転移 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 2023.9.6, 一般

シラノール基を有するオリゴシロキサンをビルディングブロックとしたアルミノシリケートの合成 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 2023.9.6, 一般

ニオブ酸リチウムナノ多孔体の合成とその圧電触媒活性 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 2023.9.7, 一般

層状ケイ酸塩層表面へのSi-H基の固定化による金属イオンの還元 第66回粘土科学討論会,2023.9.12,一般

SiOH基修飾かご型シロキサンのSn架橋による多孔体合成とその触媒活性 第132回触媒討論会,2023.9.13,一般

Ti-O-Ti結合を有するチタノシロキサン系化合物の構造と触媒特性 第132回触媒討論会,2023.9.14,一般

分子配列制御に基づくシロキサン系ナノ構造材料の設計 第72回高分子討論会,2023.9.26,招待

Nanoporous Aluminosilicates from Siloxane-based Molecular Building Blocks 8th International Sol-Gel Society Workshop SUSGEM 2023, 2023. 10. 3, 一般

Synthesis of Sn-incorporated Layered Silicates as Lewis Acid Catalysts 8th International Sol-Gel Society Workshop SUSGEM 2023, 2023. 10. 3, 一般

Ti-O-Ti結合を有するチタノシロキサン系化合物の構造と触媒特性 第10回 ZAIKEN Festa, 2023.10.5, 一般

内部空間を有するかご型シロキサンをビルディングブロックとしたナノ多孔体の合成 第10回 ZAIKEN Festa, 2023. 10.5, 一般

ナノ多孔質酸化鉄を鋳型とした規則的なメソ細孔を有する鉄含有ゼオライトの作製 第13回 CSJ 化学フェスタ, 2023. 10. 18, 一般
有機シリル基で修飾した層状ケイ酸塩の超音波処理による剥離挙動 第13回 CSJ 化学フェスタ, 2023.10.18, 一般
アゾベンゼン修飾シルセスキオキサン薄膜の光誘起秩序 – 無秩序転移 第13回 CSJ 化学フェスタ, 2023.10.19, 一般
Ti-O-Ti 結合を有するかご型シロキサン系分子の合成と触媒特性 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
有機シリル基で修飾した層状ケイ酸塩の剥離挙動 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
規則性メソ細孔を有する有機シロキサン系エラストマーの作製 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
アゾベンゼン修飾シルセスキオキサン薄膜の光照射によるメソ構造変化 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
かご型ドデカシリケートをビルディングブロックとして用いたナノ多孔体の作製 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
かご型ゲルモキサンの有機架橋による無機有機ハイブリッド材料の作製 第42回無機高分子研究討論会,2023.11.16,一般
メソポーラス結晶性シリカおよびメソポーラスゼオライトの合成 第39回ゼオライト研究発表会, 2023.12.1, 一般
ナノ多孔質酸化鉄内での鉄含有メソポーラスゼオライトの合成 第39回ゼオライト研究発表会, 2023.12.1, 一般
層状ケイ酸表面 SiOH 基への Sn 修飾による配位不飽和 Sn サイトの構築 第39回ゼオライト研究発表会, 2023.12.1, 一般
Design of Organosiloxane-based Materials with Unique Properties through Precise Structural Control International Sol-Gel Society (ISGS) eSeminar, 2024. 2. 28, 招待
有機シロキサン系エラストマーからなるメソ多孔体の作製とナノ粒子分離への利用 日本セラミックス協会 2024年年会, 2024.3.14, 一般
ナノ多孔質ニオブ酸リチウムへの微小圧力印加による圧電触媒活性の発現 日本セラミックス協会 2024年年会, 2024.3.15, 一般
結晶性ナノシートをビルディングブロックとしたナノ多孔体の作製 日本セラミックス協会 2024年年会, 2024.3.15, 一般
Synthesis of Porous Catalysts by Condensation Reaction of Silanol-modified Cage Siloxanes with Metal Species 日本化学会 第104春季年会, 2024.3.18, 一般
ビス (トリエトキシシリル)ベンゼンの加水分解・縮合により得られる有機架橋型シロキサンオリゴマーの構造制御 日本化学会 第104春季年会, 2024.3.18, 一般
アルキルアンモニウム基を有するアルコキシシランを用いた有機シロキサン系メソ構造体薄膜の作製 日本化学会 第104春季年会,2024.3.20,一般