

早稲田大学 理工学術院／先進理工学部 応用化学科
下嶋敦 教授

分子設計と自己組織化プロセスなどを駆使してケイ素、酸素を中心としたありふれた元素からなる無機、あるいは無機-有機複合系の精緻な構造体を構築し、ユニークな機能を有する新材料の創出を目指している。2006年度に日本セラミックス協会進歩賞、2017年度に早稲田大学リサーチアワード(国際研究発信力)を受賞している。

無機骨格の新しい構造制御手法の確立とナノ空間材料への展開

持続可能かつ安心・安全な社会の実現に向けて、無機材料の貢献できる領域は数多くあります。分子設計に基づく化学的手法により無機物の構造を精密かつ階層的に制御して新しい高機能材料を生み出す。端的に言えば、私たちの研究はこれに尽きます。私たちの研究室では、シロキサン(Si-O-Si)骨格からなる新材料創製に特に力を入れています。シリカ(SiO₂)は地殻中に石英などとして多く含まれており、その高い熱的・化学的安定性や透明性などの特徴から、窓材やガラス器具、乾燥剤などとして身の回りで幅広く利用されています。こうした資源量の豊富な物質を主成分として新しい機能性材料を生み出すことは元素戦略的な観点からも意義があります。そのためには、分子レベルから新たに構造を設計することが有力なアプローチです。

シリカ系の無機物の構造制御によって機能が発現する例として、ナノ空間材料が挙げられます。多孔質結晶であるゼオライトは、三次元的なシロキサン骨格からなる直径0.2~1.0ナノメートル程度の均一な細孔構造ゆえに、分子ふるい効果、触媒能、吸着能といった機能を有し、工業的に広く利用されています。所望の機能を得るためには、骨格構造を自由自在に設計することが重要です。しかしながら、ゼオライトの合成は一般に原料を密閉容器に入れて高温高压の過酷な条件下で行うため、構造制御にはトライアンドエラー的な要素が少なからずありました。そこで、私たちは温和な条件下で、分子をボトムアップ的に組み上げる新しい手法を開拓しています。最近では、ゼオライトの部分構造でもあるカゴ型構造のシロキサン化合物をビルディングブロックとして用い、それらを規則的に配列・連結する手法を確立(図1)。その結果、熱や塩基に弱い有機基による無機骨格の修飾や、従来の手法では得られない新しい骨格構造の構築なども可能になりました[1]。数ナノメートルサイズのゼオライト類似の環状構造体の合



成にも成功しており[2]、その環径の可変性や有機溶媒への溶解性を利用した新たな応用を模索しています。このような精密なボトムアップ手法は、用いるビルディングブロックの構造や組み合わせ、連結様式によって多様な構造体が得られる、まさに高い設計性を誇る手法といえます。

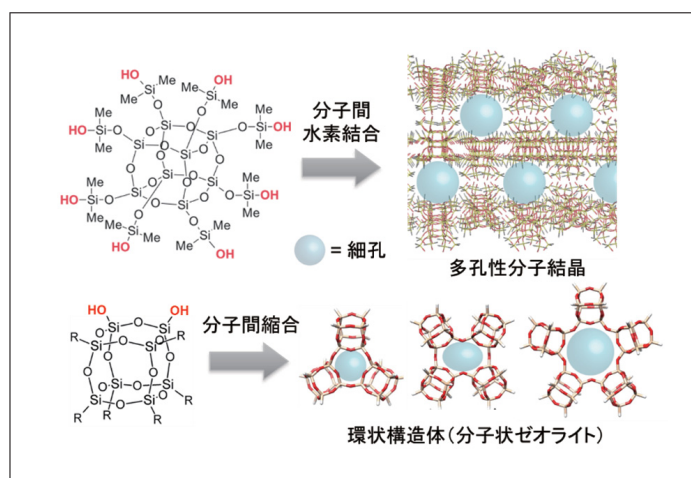


図1 カゴ型シロキサン化合物をビルディングブロックとしたナノ空間材料の構築

割れたガラスが元に戻る？

自己修復機能を備えたシリカ系ナノ材料

ひび割れ(クラック)などの損傷を自発的に修復する能力を持つ自己修復機能材料。私が今注力している研究対象のひとつです。比較的柔らかいポリマー系の自己修復材料の研究は世の中で進んでいますが、セラミックスやガラスのような硬い無機材料では、たとえ微細なクラックであっても修復には高温が必要で、常温常圧での自己修復は困難です。クラック発生時には原子間の結合が分断されるわけですので、再び結合を形成することが本質的な修復となります。しかしなが



ら、クラックによって生じる隙間では、原子からすると再結合すべき相手は遙か彼方にあることとなります。そのため、修復にはまずその隙間を狭める必要があります。最近私たちは、シリカのナノ構造制御がその有効な方法であることを発見しました。ケイ酸種と界面活性剤の自己組織化を利用して多層構造のシリカ薄膜を作製すると、応力によって生じた

クラックが室温・高湿度下で自発的かつ速やかに修復されます(図2)[3]。吸湿による膜の膨張がクラック閉塞の駆動力となっており、ナノ構造が重要な役割を果たしています。単純なシリカではなく骨格中にSi-C結合を含む有機シリキサンを用いると、自己修復能が格段に向上することも最近見出しました。

自己修復材料は安心・安全、長寿命、メンテナンスフリーなどの観点から世界的に注目されている材料です。まだ基礎的な研究成果ではありますが、自己修復性と優れた材料物性を両立させることで、将来的には革新的な保護コーティングなどとして実用化を目指していきたいですね。

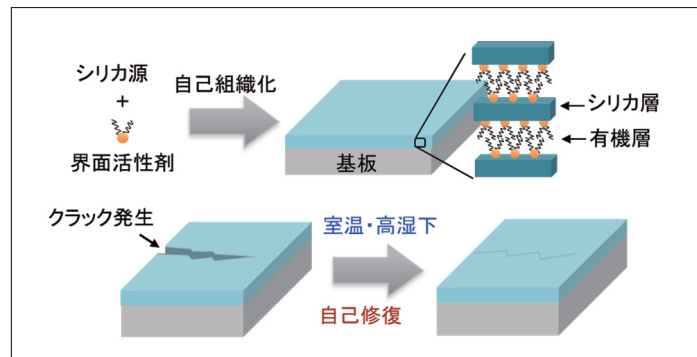


図2 多層シリカ有機ナノ複合体薄膜におけるクラックの自己修復

光で曲がる!

無機-有機複合系に展開したフォトメカニカル材料

ナノスケールの構造制御による、新しい動的機能材料の開発にも力を入れています。その成果のひとつが、光照射によって変形する有機シリキサン材料の創出です。

光応答性有機化合物の一種であるアゾベンゼンには、特定の波長の光が当たると異性化し、分子の形が可逆的に変わる性質があります。そこで、アゾベンゼンとケイ素アルコキシドが直接結合した分子を合成し、特定の条件を満たした環境を整えると、分子が重縮合反応過程で自己組織化して、薄いシリキサン層とアゾベンゼンの配列した層が積み重なった多層構造のフィルムが形成されます(図3)[4,5]。こ

のフィルムのシリキサン層の間では、アゾベンゼンが高密度かつ整然と配列しています。ここに紫外線や可視光を照射すると、表面近傍のアゾベンゼンの光異性化によってフィルム表面が膨張/収縮して、フィルム全体が曲がります。また最近では、光応答性分子としてジアリールエテンを用い、カゴ型シリキサン化合物と連結することによって、光照射によって屈曲する分子結晶の作製にも成功しています。このようなフォトメカニカル材料は有機材料では多数報告されていますが、無機-有機複合系に展開することで、弾性率や耐熱性の向上などが確認されており、光駆動アクチュエータなどの有力な候補材料のひとつとして期待されます。

ナノ構造材料の研究は世界的に盛んであり、応用分野も多岐にわたっています。精密な構造制御によってユニークな機能が今後も多く見出されると期待しています。学術的な無機合成化学の進歩も強く意識して、新しい領域を切り拓いていきたいと考えています。

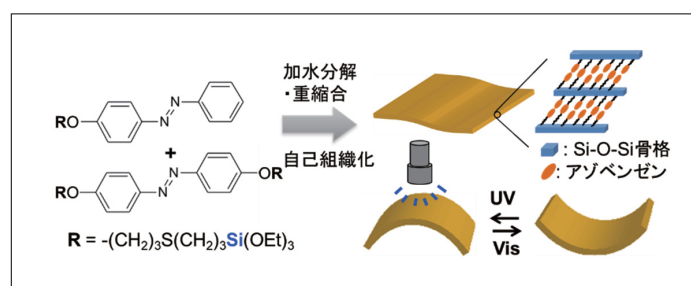


図3 光応答性多層有機シリキサンフィルム

参考文献

- [1] N. Sato, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima*, K. Kuroda*, "Preparation of Siloxane-Based Microporous Crystals from Hydrogen-Bonded Molecular Crystals of Cage Siloxanes", *Chem. Eur. J.*, 24, 17033-17038 (2018).
- [2] S. Saito, H. Wada, A. Shimojima*, K. Kuroda*, "Synthesis of Zeolitic Macrocycles Using Site-Selective Condensation of Regioselectively Difunctionalized Cubic Siloxanes", *Inorg. Chem.*, 57, 14686-14691 (2018).
- [3] S. Itoh, S. Kodama, M. Kobayashi, S. Hara, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima*, "Spontaneous Crack Healing in Nanostructured Silica-Based Thin Films", *ACS Nano*, 11, 10289-10294 (2017).
- [4] S. Guo, K. Matsukawa, T. Miyata, T. Okubo, K. Kuroda, A. Shimojima*, "Photoinduced Bending of Self-Assembled Azobenzene-Siloxane Hybrid", *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 15434-15440 (2015).
- [5] S. Guo, A. Sugawara-Narutaki, T. Okubo, A. Shimojima*, "Synthesis of Ordered Photoresponsive Azobenzene-Siloxane Hybrids by Self-Assembly", *J. Mater. Chem. C*, 1, 6989-6995 (2013).