シリカナノチューブの創製とその応用へ向けた展望

小野 善之^{*1}・鄭 鍾 和^{*1}・新海 征治^{*1,2}

(受理2000年3月29日, 掲載決定2000年7月1日)

Creation and Future Prospect of Silica Nano-Tubes

Yoshiyuki ONO^{*1}, Jong Hwa JUNG^{*1} and Seiji SHINKAI^{*1,2}

^{*1}(Chemotransfiguration Project, Japan Science and Technology Corporation (JST),
2432 Aikawa, Kurume, 839-0861 Fukuoka)

^{*2}(Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University,
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, 812-8581 Fukuoka)

(Received March 29, 2000, Accepted July 1, 2000)

1. はじめに

火山灰中に見出されるイモゴライトは内径1 nm, 外径2.4 nm, 長さ数千 nm の中空糸形状を有し, 自然界の生成したナノチューブとして知られている¹⁾. その内側はシラノール基に覆われ, その外側を水酸化アルミニウムが包み込んだ構造をしており, これまでにイモゴライトの人工合成と吸着剤, 触媒などへの応用が計られている²⁾. 一方, 有機物の特性を巧みに生かし, 材料特性の付与, もしくは向上を目的として無機材料の調製を行う最も成功した方法は鋳型重合であろう. 国武, 坂田等³⁾が二分子膜に応用したこの方法では, 両親媒性化合物が作る分子集合体をゾルゲル法の出発溶液中で生成し, 鋳型である集合体の形態と同じ構造を有する無機化合物が得られている. この後, 同じくゾルゲル法を用いて, 黒田⁴⁾やモービルのグループ⁵⁾がそれぞれ両親媒性化合物が作る液晶構造を鋳型にハニカム状の無機メソ多孔体を得たのは周知のことである. 即ち, 無機化合物に形態を付与するにはあらかじめ有機化合物で望みの形態を作り, それを鋳型に無機材料を配列すればよいのである. しかしながら, 上記のような両親媒性化合物を用いる方

法では分子構造の多様性が限られ, それと同時に媒質が水に限定されてしまう.

そこで我々は有機低分子ゲルを鋳型重合に応用する新規なシリカナノチューブの創製を試みた. 有機低分子ゲルは微量の添加で有機溶媒をゲル化する性質があり, またゲル中に生成する分子集合体の形態に対する興味もあって, 近年, 超分子化学の進展と共に注目を集めている⁶⁾. 有機低分子ゲルはファンデルワールス力や水素結合などの分子間相互作用により分子が一次元方向に配列し, 生成した繊維状集合体が網目状に絡み合う結果, その網目構造の中に溶媒が保持されたものである. 即ち, 高分子ゲルの網目構造が分子スケールの大きさであり, 分子間の共有結合に基づく構造であるのとは異なり, 有機低分子ゲルは物理結合による分子集合構造であり, ゲルとゾルの状態間を可逆的に転移することができる. また, その繊維構造はゲル化剤の分子構造と溶媒に依存して変化する. 従って有機低分子ゲルの繊維構造を鋳型に無機材料を調製すれば多様な無機材料の形成が期待でき, 溶媒として水以外の有機溶媒を用いることもできる.

一方, 水晶のキラル触媒としての機能が注目されている. 水晶の結晶構造には右水晶と左水晶と呼ばれる鏡像関係の構造があり, 自然界にはそれが同数存在している. これを触媒に用いた場合のエナンチオ選択性が長年議論を呼んでいたが, 最近, 不斉自己触媒反応を利用し

^{*1} 科学技術振興事業団 分子転写プロジェクト (〒839-0861 福岡県久留米市合川町2432)

^{*2} 九州大学大学院工学研究科物質創造工学専攻 (〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1)

表1 イオン性、非イオン性ゲル化剤 (1a, 1b) のゲル化能

Solvent	1a	1b ^a
n-Hexane	I	G
Toluene	I	S
Dichloromethane	S	S
Chloroform	S	S
Diethyl ether	I	S
Tetrahydrofuran	I	S
Acetone	I	G
Methyl ethyl ketone	I	G
Acetonitrile	I	SG ^b
Methanol	G	SG
Ethanol	G	SG
Acetic acid	G	SG
n-Propylamine	I	S
Diethylamine	I	S
Benzylamine	G	—
TEOS	I	Gf ^c
Water	I	I

The solution (5 mass%) was warmed and then cooled to 4°C to grow the gel: G=stable gel formed at room temperature, S=solution, I=insoluble.
^a from refs. 8).

^b Super-gelator in which the gel was formed at the concentration <1 mass%.

^c Gel formed when cooled in a refrigerator (at -6°C) and stable at room temperature.

た巧みな方法によってその不斉触媒作用が証明された⁷⁾。有機低分子ゲル化剤の中には分子構造中にキラリティーを有するものがあり、その分子集合体を用いて鋳型重合を行い、無機材料にキラリティーの影響を残すことができるなら、キラル認識の機能を有する吸着剤として、更に、新しい無機のキラル触媒として興味深い展開が期待できる。

本稿では我々が行ってきた有機低分子ゲル化剤を鋳型に用いた多様な形態を有するシリカナノチューブの製法と、無機化合物に鋳型重合で始めて導入したキラリティーについて紹介する。

2. イオン性コレステロール系ゲル化剤

イオン性コレステロール系ゲル化剤 1a は表 1 に示すようなゲル化能を有する^{8,9)}。シリカの前駆体である TEOS (Tetraethyl orthosilicate) をゲル化することはないが、ゾルゲル反応における触媒の一つである酢酸をゲル化する。従って、酢酸を主体に TEOS と水を少量加えて出発溶液とすれば、始めにゲル化剤によって系がゲル化し、次いで TEOS の加水分解、重縮合が生じてゲ

a)

b)

図1 ゲル化剤 1a から生成した中空糸状シリカ。
a)は SEM 像, b)は TEM 像。

図2 中空糸状シリカに対する窒素の吸脱着曲線と孔径分布 (挿入図)。

ル繊維を鋳型にしたシリカ構造を得ることができる⁹⁾。

図1はゲル化剤 1a の繊維状分子集合体を鋳型として生成したシリカであるが、明らかに中空糸構造を有している。繊維の大きさは外径50~300 nm, 内径10~200 nmであり、この大きさは窒素の吸脱着曲線から BJH 法により求めた孔径分布とほぼ一致する (図2)。また BET 法から求めた比表面積は270 m²/gである。

このようなシリカ構造が生成するメカニズムは次のように考えられる。系が有機低分子ゲルによってゲル化すると溶媒中にゲル繊維構造が生成する。溶媒は酢酸と少量の水からなるため、ゲル中のイオン性部位は媒質側に向くと考えられる。系内の TEOS は次第に加水分解、重縮合し、オリゴマー程度の大きさに凝集する。シリカの等電点は pH 2~3 であるので¹⁰⁾、酢酸中でシリカはアニオンとして振る舞い、カチオン電荷を帯びた有機低分子ゲル繊維表面に吸着する。その結果、繊維状のゲル繊維を取り囲むようにシリカオリゴマーが取り巻き、それらが融合して中空糸状シリカになったと考えられる(図 3)。

3. ク라운環を有するコレステロール系ゲル化剤

以上のような機構が正しければ、鋳型となる有機化合物は電荷を帯びた分子集合体であればよいことになる。一方、クラウン化合物は選択的に各種金属イオンを包接する。従ってクラウン化合物を末端に有する 2, 3, 4 を用いて、金属カチオンを包接させれば、これらの化合物はカチオン性ゲル化剤となる。これによってゾルゲル反応の出発溶液をゲル化し、シリカの重合が進めば前述のような中空繊維状のシリカ構造が生成するはずである。

図 3 有機ゲル繊維を鋳型とするシリカ中空糸の生成機構。

表2 クラウン環を有するゲル化剤 (2, 3, 4) のゲル化能

Solvent	2 ^b	3	4
Methanol	I	G	G
Ethanol	G	G	G
1-Butanol	G	G	G
1-Hexanol	G	G	G
1-Octanol	G	G	G
Acetone	R	I	I
Acetonitrile	R	G	G
Dimethylformamide	Gf'	G	G
Tetrahydrofuran	S	S	S
Dichloromethane	S	S	S
Benzylamine	S	S	S
Cyclohexane	G	PG (G ^a)	PG (G ^a)
n-Hexane	Gf'	I	I

The solution (5 mass%) was warmed and then cooled to 4°C to grow the gel: G=stable gel formed at room temperature, PG=partially gelled, Gf'=gel formed when cooled in a refrigerator (at -6°C) but not stable at room temperature; Gel not formed because of crystallization (R), solubilization (S), or insolubilization (I).

^a [Gelator]=10.0 mass%

^b Cited from refs. 8).

表2に示すように2, 3, 4は類似のゲル化能を示すが、分子構造の違いに対応してその超分子構造が異なり、得られるシリカ構造もそれに対応したものとなる。即ち、化合物2は繊維状のゲル構造を示すものの、3, 4は湾曲したフィルム状もしくは巻紙のような分子集合体を形成する。シリカ構造もこれに対応して図4, 5に示すように2は中空繊維（外径~50 nm, 内径~10 nm）を生成し、3, 4はフィルムが多重に巻き上がった巻紙構造となる。

化合物2中の18-クラウン-6はK⁺イオンに対する錯体生成能が特に大きく、他の金属イオンではシリカに構造が付与できないにも拘わらず、1-ブタノールを主な溶媒とするゾルゲル出発溶液（1-ブタノール/水/ベンジルアミン/TEOS）にKClO₄を溶解した場合にはゲル繊維構造を反映した中空繊維構造のシリカとなる。また表3に示すようにKClO₄の濃度によってシリカ構造が変化することは、K⁺イオンの包接に伴うゲル繊維とシリカとの静電引力がシリカ構造の主な生成機構であることを示している¹¹⁾。

化合物3はCsClO₄またはKClO₄などと共に、ゾルゲル出発溶液（同上）に溶解すると、金属イオンがモノアザクラウンに包接され、上記の機構により図5に示すような中空の巻紙構造のシリカを生成する。化合物4もKClO₄により同様な構造を生成する。しかし、化合

a)

b)

図4 ゲル化剤2から生成したシリカ中空糸。a)はSEM像、b)はTEM像。

表3 ゲル化剤2から作られるシリカ構造

Gelator ^a	Major solvent	[KClO ₄]/mmol dm ⁻³	Silica structure ^b
2	1-Butanol	40	Tubular
2	1-Butanol	20	Tubular
2	1-Butanol	10	Granular
2	Aniline	0	Granular
None	1-Butanol	40	Granular

^a [Gelator]=40 mmol dm⁻³.

^b The tubular structure was observed both by TEM and SEM whereas the granular structure was observed only by SEM.

物3, 4の場合には、金属イオンを添加しない場合でも類似のシリカ構造が得られる（図5）。これはゲル化剤中のアザクラウンのpKaが比較的高いため、ゾルゲル反応溶液に触媒として添加したベンジルアミンが媒質を塩基性にしても、アミノ基が依然プロトン化されていてカチオン性を有するためと理解される。ベンジルアミンの代わりに強塩基であるテトラエチルアンモニウムヒドロキッドを加えると化合物3により生成するシリカ構

図5 クラウン環を有するゲル化剤から生成する巻紙状シリカ構造のTEM像。a)はゲル化剤3から金属イオンを添加せずに得たシリカ構造, b)はゲル化剤3に過塩素酸セシウムを添加した場合のシリカ構造。c)はゲル化剤4から金属イオンを添加せずに得たシリカ構造, d)はゲル化剤4に過塩素酸カリウムを添加した場合のシリカ構造。

造は粒子状となり、ゲル構造を反映した形態が消失する。これは系のpHが上昇し、化合物3のモノアザクラウンが中性になるため、シリカの吸着が生じなかった結果と考えられる。しかしながら化合物4のジアザクラウンはモノアザクラウンよりpKaがさらに高いため、この場合でも巻紙状シリカ構造を生成する¹²⁾。

以上のような包接化合物を分子構造内に有するゲル化剤を用いれば、シリカの多層構造間に触媒活性を有する多様な金属を分散させることができると考えられる。実際、化合物3はカチオンとして銀イオンを包接することができるので、硝酸銀をゾルゲル反応溶液に溶解して巻紙構造のシリカを生成したところ、焼成後の多層構造の層間に銀粒子の残ることが確認された¹³⁾(図6)。従って、この手法を用いれば担体となる無機材料の形態制御と共に、触媒の活性点の配置を同時に行うことができ

ることになる。

4. ヘリカルシリカ

キラリティーを有するコレステロール系ゲル化剤を用いていることから、当初より、上記のシリカ構造に何らかのキラリ効果の残ることを期待したが、得られた構造に何らその兆候は見られなかった。この原因をゲル繊維上に分布する過剰なカチオンにあるのではないかと考え、ノニオン性ゲル化剤を用いてイオン性ゲル化剤を希釈することにした。即ち、一分子毎に存在するカチオンによる強い静電相互作用がシリカの激しい吸着を引き起こし、ランダムなシリカ構造になるのではないかと推定したのである。

ノニオン性ゲル化剤1bの添加量をカチオン性ゲル化剤1aに対して比率を変えて加えていくと、生成するシ

図6 銀微粒子を担持したシリカの巻紙構造 (TEM 像).

リカ中空繊維の直径は次第に小さくなり、1a が10~15 mol%の領域で最も小さくなると共に、得られたシリカ繊維は図7に示すようなヘリカル構造を有する中空繊維となる¹⁴⁾。この構造は焼成前の段階で既に生じており、シリカの熱収縮などに起因するものではない。ヘリカル構造の機構を考えるため鋳型であるゲル繊維の構造を観察したが、図8に示すようにゲル繊維自体にヘリカル構造は見られない。但し、観察を容易にするため溶液にはTEOSの代わりにリンタングステン酸ナトリウムを入れており、またゲルの濃度を1/10にして試料を調製した。しかしながら、この電子顕微鏡写真により束状構造を有するゲル繊維の構成単位が約10 nmの繊維であることが分かり、これはヘリカル中空繊維の内径とほぼ一致している。図9はヘリカルシリカの生成をTEOSの反応時間と対比した電子顕微鏡写真である。反応初期においてヘリカル構造は見られず、時間を追うに従ってヘリカル構造が生成する。即ち、この構造はシリカの吸着段階だけで生じたものではなく、吸着後のシリカの成長および重合の進展に伴う収縮に異方性があることも原因と考えられる。ゲル繊維の表面ではイオン性ゲル化剤のカチオン部位がキラリティーに応じて統計的にヘリカルな並び方をしているはずであるから、始めに付着したシリカもヘリカルに吸着するはずである。もちろんこの配列の秩序は極めて短距離的なもので結晶のような長距離秩序はないと考えられる。またこの時、繊維表面のカチオンが過剰にあると、カチオンの分布に方向性が無くなり、シリカはゲル繊維表面を均一に覆うこととなるため、吸着の異方性は生じないと思われる。次いで、付着

a)

b)

図7 ヘリカル構造を有するシリカ中空糸の a) SEM 像および b) TEM 像。1a/1b=10/90 (mol 比)。

図8 ヘリカルシリカの鋳型となった有機ゲル繊維の TEM 像。TEOS を染色剤（リンタングステン酸ナトリウム）で代替。

したシリカを核に TEOS が重合していくので、その方向は既にヘリカルに付着しているシリカ粒子の配列方向に従うであろう。また重合に伴うシリカの収縮方向にも核の配列が異方性を与えることになる。このようにシリ

図9 ヘリカルシリカの生成過程. a) 反応時間 1 h 後の TEM 像, b) 6 h 後, c) 3 日後.

表4 鏡像異性体から生成するヘリカルシリカの調製条件

Nonionic/Ionic gelator (mass%)	Gelators: R-Enantiomer	Gelators: S-Enantiomer	Silica structure
90/10	5a/5b	—	Granular
	—	6a/6b	Granular
70/30	5a/5b	—	Left-handed
	—	6a/6b	Right-handed
50/50	5a/5b	—	Left-handed
	—	6a/6b	Right-handed
40/60	5a/5b	—	Left-handed
	—	6a/6b	Right-handed
30/70	5a/5b	—	Left-handed
	—	6a/6b	Right-handed
15/85	5a/5b	—	Left-handed
	—	6a/6b	Right-handed
0/100	5a/5b	—	Granular
	—	6a/6b	Granular

カのヘリカル構造にはゲル化剤のキラリティーが何らかの影響を与えていると考えられるがその機構には不明な点が多い。

詳細な機構はさておき、キラリティーがシリカ構造を制御していることを確認するため、鏡像異性体であるジアミノシクロヘキサン化合物 5a, 6a とその 4 級アンモニウム塩 5b, 6b を用いてシリカを調製した¹⁵⁾。即ち、R-エナンチオマーである 5a と 5b を加えて、ゾルゲル出発溶液（アセトニトリル/水/ベンジルアミン/TEOS）をゲル化した後、TEOS の重合を進行させ、シリカ構造を生成した。他方 S-エナンチオマーである 6a と

6b を用いて同様な操作を行った。その結果、図10および表4に示したように、R-エナンチオマーを用いて得たシリカ構造は左手系のヘリカル構造を有し、S-エナンチオマーを用いて得たシリカ構造は右手系のヘリカル構造を有していることが明らかとなった。またこの捻れの方法は鋳型となっているゲル繊維構造の形態（図11）および CD（図12）と対応しており、R-エナンチオマーである 5a と 5b の混合物が作るゲルは左手系のヘリカル構造と負のコットン効果を示し、S-エナンチオマーである 6a と 6b の混合物は右手系のヘリカル構造と正のコットン効果を示した。これらの結果よりゲル化剤の

図10 右手系および左手系ヘリカル構造を有するシリカ中空糸の電子顕微鏡像。a) 左手系 SEM 像 (R—エナンチオマー : 5a+5b), b) 右手系 SEM 像 (S—エナンチオマー : 6a+6b), c) 右手系 TEM 像。

図11 ヘリカルシリカの鋳型となった有機ゲル繊維の電子顕微鏡像。a) 左手系の SEM 像 (R—エナンチオマー : 5a+5b), b) 右手系の SEM 像 (S—エナンチオマー : 6a+6b)。

キラリティーがシリカの作るキラル構造に何らかの寄与をしていることが確認された。

また先のクラウン環を有するコレステロール系ゲル化剤を用いてもキラルなシリカ構造を誘起することができる。用いたゲル化剤は化合物7で、これによってゾルゲル出発溶液 (1—ブタノール/水/ベンジルアミン/TEOS/AgNO₃またはCsClO₄) をゲル化し、TEOSのゾルゲル反応を進行させた。得られたシリカ構造を図13に示す¹⁶⁾。AgイオンとCsイオンとによって得られる構造の詳細は異なるがいずれも右手系のヘリカル構造を有している。尚、この場合にもTEMによる観察からシリカ繊維が中空繊維となっていること、CD測定の結果から化合物7のゲルのキラリティーと生成物であるシリカのキラリティーが一致することが確認された。

図12 ヘリカルシリカの鋳型となった有機ゲル繊維のCDスペクトルa)とUV吸収スペクトルb).

5. おわりに

以上有機ゲル化剤の超分子構造から生成した様々な形態のシリカナノチューブについて紹介した。また、有機物のキラリティーが無機物に転写されうることを明らかにし、鋳型重合が新しい局面を迎えたことを述べた。形態付与がそのまま特性に結びつくとは限らないが、材質の最適化などを通じて吸着剤、触媒としての特性発現に結びつけたい。

〔文 献〕

- 1) N. Yoshinaga and S. Aomine: *Soil Sci. Plant Nutr.*, **8** (1962) 114.
- 2) V. C. Farmer, A. R. Fraser and J. M. Tait: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 462.
S. Imamura, Y. Hayashi, K. Kajiwara, H. Hoshino and C. Kaito: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993) 600.
- 3) K. Sakata and T. Kunitake: *Chem. Lett.*, (1989) 2159.
- 4) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 988.
- 5) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck: *Nature*, **359** (1992) 710.
J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker: *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834.

図13 ゲル化剤7から生成したヘリカルシリカのSEM像。a)硝酸銀を添加した系, b)過塩素酸セシウムを添加した系。

- 6) 英 謙二, 白井汪芳: *表面*, **36** (1998) 291.
P. Terech and R. G. Weiss: *Chem. Rev.*, **97** (1997) 3133.
- 7) K. Soai, S. Osanai, K. Kadowaki, S. Yonekubo, T. Shibata and I. Sato: *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 11235.
- 8) K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komori, F. Ohseto, K. Ueda and S. Shinkai: *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 6664.
- 9) Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo and S. Shinkai: *Chem. Commun.*, (1998) 1477.
- 10) C. J. Brinker and G. W. Scherer: *Sol-Gel Science*, (Academic Press, San Diego, 1990) 97.
- 11) Y. Ono, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo and S. Shinkai: *Chem. Lett.*, (1999) 23.
- 12) J. H. Jung, Y. Ono and S. Shinkai: *Langmuir*, **16** (2000) 1643.
- 13) J. H. Jung, Y. Ono and S. Shinkai: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1999) 1289.
- 14) Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, J. Hojo and S. Shinkai: *Chem. Lett.*, (1999) 1119.
- 15) J. H. Jung, Y. Ono and S. Shinkai: *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 5008.
- 16) J. H. Jung, Y. Ono and S. Shinkai: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 1862.