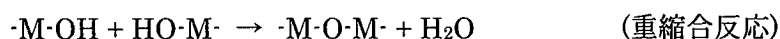


## 1. 加水分解反応の抑制と塩触媒

無機化合物である金属酸化物を繊維へと応用するためには、金属酸化物を3次元的に成長させるのではなく、低次元成長させる合成法の確立が必要である。2つの手をもつ、すなわち反応性官能基が2つのモノマーを用いれば低次元成長させることは容易である。しかし、金属酸化物は複数の手をもつために3次元的に成長しやすい。このため、低次元成長させるためには、使える手を限定して成長させる必要がある。

金属酸化物合成における、モノマーは金属アルコキシドや金属塩であり、反応性官能基は水酸基である。モノマーに水酸基を付与する反応が加水分解反応であり、2つの水酸基が脱水縮合する反応が重縮合反応である。さらにこのような反応手法をゾルーゲル法と呼んでいる。使える手を限定して成長させるということは、加水分解反応を抑制して重縮合反応させることになる。一般に加水分解反応を抑制して反応性官能基である水酸基の濃度を減少させると重縮合反応は著しく遅くなる。そこで、重縮合反応を促進させる必要がある。



我々は、金属酸化物合成における2つの水酸基の脱水重縮合反応に、塩触媒<sup>1)</sup>が有効であることを見出している。脱水重縮合反応は、片側の水酸基からはプロトン、もう片側の水酸基からは水酸基自体を引き抜く必要がある。前者の反応を促進する塩基触媒と、後者の反応を促進する酸触媒が共存する触媒が有効に働くと予想される。一般に、塩基と酸が共存すると中和して塩となる。これまで、塩は中和してできるものであるから、酸や塩基の性質が残らないと考えられてきた。我々は、酢酸アンモニウムのような弱酸、弱塩基の中和によって生成した塩は、中和後も酸や塩基の性質を有することを明らかにした。弱酸から生じたアニオンは酸へ戻ろうとするがゆえに塩基として働き、弱塩基から生じたカチオンは塩基へ戻ろうとするがゆえに酸として働くのである。



塩触媒を利用して加水分解反応を抑制した条件で重縮合反応することによって低次元成長した金属酸化物の合成が可能になる。

## 2. 金属酸化物自立膜と疎水場ゾルーゲル法

金属酸化物を低次元成長させて繊維材料の応用分野である自立膜の合成を試みた。自立膜を合成するためには、分子量を大きくする必要がある。分子量が大きいほど自己支持膜の強度は高くなると予想される。しかし、分子量の大きい金属酸化物を合成するのはたいへんむずかしい。反応性を高くするといろいろな場所で反応が起こり、かえって分子量は小さくなってしまう。

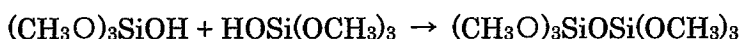
加水分解を抑制して反応する場所を限定したうえで、重縮合を促進するのが望ましい。そこで、疎水性溶媒中で反応を行うことを考えた。疎水性溶媒中では水の量が制限されるため、加水分解が著しく抑制される。原料であるアルコキシドを疎水性溶媒中に分散させるために、イソステアリン酸を配位させて原料を疎水化した。また、塩触媒には、イソステアリン酸とヘキシルアミンを中和したものをを用いた。両者は炭素の鎖が長いために、生成した塩も疎水性溶媒中に分散する。疎水場における酸化物合成では

重縮合反応が遅くなるため塩触媒が鍵となる。この手法は疎水場ゾルーゲル法として我々独自のものである。生成した疎水性のゾルを水の上に分散させることにより自己集合化し自己支持膜が得られる。この方法はチタニア系にもアルミナ系にも適用可能であった。なお、チタニア系のゾルは透明かつ紫外線を吸収するため、現在、日焼け止め材料として化粧品に用いられている。

### 3. ゾルーゲル法によるマイクロ多孔体合成

加水分解を抑制した状態で重縮合すると、金属酸化物のマイクロ孔が生成することを明らかにした。これまで、水熱条件下ではゼオライトのようなマイクロ多孔体が合成されているが、反応温度が室温に近いゾルーゲル法ではマイクロ多孔体の合成はむずかしかった。

部分的に加水分解された種には何種類か存在する。水酸基が1つの種と、2つの種の重縮合反応について考えてみる。水酸基が1つの種が重縮合反応すると水酸基は消失する。したがって、ふたたび重縮合反応するためには、加水分解反応が必要である。一方、水酸基が2つの種が重縮合反応すると水酸基は2つのままである。したがって、ふたたび重縮合反応するために加水分解反応は必要ない。



(水酸基が1つの種の重縮合反応)



(水酸基が2つの種の重縮合反応)

水酸基が1つの種の場合、加水分解反応と重縮合反応が繰り返して分子成長するのに対して、水酸基が2つの種の場合、最初に加水分解反応が進行したあとは重縮合反応が連続的に進行して分子成長する。後者は一般的な分子成長でゾルやゲルを生成する。一方、前者は特殊であり、加水分解反応で取りこんだ水分子を重縮合反応で放出し、その水分子を再び加水分解反応でとりこむというように反応する。このため、マイクロ多孔体のような新しい構造の金属酸化物が生成すると考えられる。

水酸基が1つの種を調製するのは難しい。シリカ系の場合においては、水酸基のない種を加水分解して水酸基1つの種とするより、水酸基1つの種をさらに加水分解して水酸基2つの種とする方が反応が速い。このため水の量を限定しても水酸基が1つの種はできにくい。また、塩触媒を用いず重縮合反応が遅い場合には分子量が大きくなり、マイクロ多孔体になりにくい。我々は、シリコンアルコキシドの加水分解反応に時間をかけて水酸基が1つの種を調製し、その後塩触媒を用いて重縮合反応を促進することによって、シリカマイクロ多孔体を収率よく調製できた。この多孔体にはアルコキシ基が残存している。我々は後加水分解処理を行って有機物を除去してから焼成を行うことにより、有機物を含まないマイクロ多孔体の合成法を開発した。

加水分解を抑制した状態で重縮合する手法を用いると、チタニアマイクロ多孔体<sup>2)</sup>やアルミナマイクロ多孔体<sup>3)</sup>も合成できる。チタニアマイクロ多孔体やアルミナマイクロ多孔体はこれまで合成されていなかった。我々の提案するマイクロ多孔体合成法は、種々の金属酸化物マイクロ多孔体の合成法としても期待できる。

#### 参考文献

- 1) Y. Murakami, T. Matsumoto, Y. Takasu, J. Phys. Chem. B., 103, 1836 (1999).
- 2) K. Tanaka, Y. Murakami, T. Imai, T. Matsumoto, S. Furuno, W. Sugimoto, Y. Takasu, Chem. Lett., 1280 (2001).
- 3) K. Tanaka, T. Imai, Y. Murakami, T. Matsumoto, W. Sugimoto, Y. Takasu, Chem. Lett., 110 (2002).