

メソポーラスシリカの 均一内部修飾反応と、 その重合場としての応用

芝崎 祐二*
野村 淳子

Homogeneous Chemical Functionalization of the Mesoporous Silica Interior and the Utilization as the Polymerization Sites

Yuji Shibasaki* and Junko N Kondo

Preparation, surface modification of mesoporous silica, and its application to the polymer synthesis were reviewed. The template synthesis of mesoporous materials by using surfactants and block copolymers were first introduced. The surface modification within the mesoporous interior was classified into two type reactions: Cocondensation of tetraalkoxysilane with functional molecules having silane coupling parts. The Grignard reagent-utilized functionalization of mesoporous material was also introduced with the analysis of the functionalization efficiency by IR spectroscopy. The application of the functionalized mesoporous materials to the polymer synthesis, especially controlled synthesis, was introduced.

Key words: mesoporous material, silica gel, functionalization, pore size control, Grignard reagent, polymerization, xyleneol, cresol

はじめに

多孔体はその空隙の多さにより、外形寸法から計算した表面積と比べ、実際の表面積は非常に大きい。多孔体の空隙の形態やサイズは、材料やその調製法により異なり、それらが発現する機能や性質も独自のものとなる。従って、入手可能な多孔体は非常に多く、その応用範囲も極めて広い¹⁾。例えば、孔の両端が開いた、いわゆる開孔は吸着、分離などの機能を果たす一方で、孔の片側が閉じている閉孔は断熱、吸音などに重要となる。また、孔の存在は材料の特性に大きく影響を与えるため、強度、熱伝導性、靱性、物質移動度なども多孔体の種類により異なる。

ゼオライトは代表的な無機多孔質材料であり、その孔径は1 nm以下である。ゆえに、分子ふるいとして古くから用いられている。一般に、2 nm以下の細孔をミクロ孔、2 nmから50 nmの細孔をメソ孔、これ以上の孔をマクロ孔と呼ぶ(表1)。従って、ゼオライトより大きな細孔を有する多孔体はメソポーラス材料と呼ばれている。

1990年代初頭に米 Mobil 社により、M41S(MCM-41, MCM-48, MCM-50)が²⁾、また早稲田大学、豊田中

Table 1 Classification of porous materials.

Diameter (nm)	Classification
~ 2.0	microporous
2.0 ~ 50	mesoporous
50 ~	macroporous

央研究所の研究グループにより、FSM-16と呼ばれるメソポーラス材料が開発された³⁾。これらの材料は均一なメソ孔(2.0-50 nm)を有する非晶質の二酸化ケイ素(シリカ)で、高比表面積および大きな細孔容積を有し、熱的に安定で、同一構造で孔径を変化させることができる。また骨格内や表面に、金属イオンや有機官能基を導入することができ、有機反応に対して不活性なシリカを機能化することも可能である。

本稿では、このメソポーラスシリカに焦点を絞り、代表的合成法、内壁への均一な化学修飾反応、さらに、メソポーラスシリカを重合場として用いた事例を挙げ、その有用性について紹介する。

1. メソポーラスシリカの合成

ゼオライトは天然に存在し、その空隙は1 nm程度である。化学反応場、重合場として用いるには、この大きさは適当ではなく、さらに大きな規則的な空隙を有する材料が望まれていたが、もちろん天然には存在しない。

界面活性剤はある濃度で、溶液中でミセルを形成する

* 岩手大学工学部応用化学科

(020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Iwate University (4-3-5 Ueda, Morioka, 020-8551, Japan)

ことが知られている。ミセルの形状は、その濃度によって安定な構造体へ動的に変化する。一般には、球状、シリンダー状、ラメラ状、ジャイロイド状、そしてベシクル状の形態をとる⁴⁾。従って、このミセルにテトラアルコキシシランを添加し、その縮合重合を行えば、テトラアルコキシシランはミセルの表面に吸着した状態でシリカゲルになる。界面活性剤は油性であるので、有機溶媒で洗浄、もしくは高温焼却することで純粋なシリカゲル構造体のみを取り出すことが可能となる。このシリカゲルには、ミセルの形態がそのまま転写されており、そのため、様々な形態のメソ空隙を有するメソポーラスシリカを合成することができる(図1)。

シリカゲル以外のメソポーラス材料の開発も積極的に行われている。しかし、シリカゲルが非金属であり、その加水分解、シラノールの脱水縮合が比較的緩やかに進行するのに対し、遷移金属であるチタン、ジルコニウム、タンタル、スズなどは加水分解、縮合が非常に速い。そのため、均一な長周期性のメソポーラス構造体を得ることが困難であった。最近では、各元素に対する加水分解、縮合速度の制御が検討され、例えば、アセチルアセトンなどの強力な配位子を用い、ゾルゲル反応を適切な条件に設定することで、メソポーラス材料を得ることが可能となっている(表2)¹⁾。

2. メソポーラスシリカの細孔制御

多孔体中の細孔空間を反応場として利用することにより、基質選択的な有機合成反応や高分子合成などへの展開が可能と考えられる。特にゼオライトを用いた有機合成反応の制御は、多孔質材料に特有の細孔構造を利用した固体触媒反応として知られている。しかし、実際に細孔内空間を有機反応の制御場として用いるには、細孔径を精密に調節する方法の確立が大変重要となる。

一般的なマイクロ/メソポーラス材料の細孔径の調節法は次のとおりである。1つは構造鋳型剤として用いられる界面活性剤ミセルを膨張させることによって、細孔径を制御する方法である。例えば反応温度を上げるこ

で、ある範囲内でミセルが膨張する⁵⁾。また、用いる界面活性剤のアルキル鎖の長さを変えることでも、ミセルの直径を調節することができる⁶⁾。他にも1,3,5-トリメチルベンゼンなどの有機分子を、ミセル内部に取り込ませることで細孔径を制御できる(図2)⁷⁾。しかし、界面活性剤ミセルは溶液の濃度や温度に対して動的平衡にあり、上記の手法では望みのミセル構造を完全に維持することは困難である。

そこで細孔径の微細制御法として表面修飾法が開発された。丹羽らは、アルコキシケイ素化合物をゼオライト表面に化学蒸着法によって固定化し、細孔の入り口を縮めることに成功している⁸⁾。

筆者らは、オルトケイ酸テトラメチル(TMOS)をメソポーラスシリカ表面に存在するシラノールと反応させて新たにシリカ薄層を析出させ、メソポーラスシリカの細孔径の微細制御に成功している(図3)⁹⁾。この反応は表面シラノールに対して過剰量のTMOSを用いた場合で

Table 2 Structures of mesoporous materials.

Structure	2D-hexagonal	<i>P6mm</i>
	3D-hexagonal	<i>P6₃mmc</i>
	cubic	<i>Ia3d</i>
	cubic	<i>Pm3n</i>
	cubic	<i>Im3m</i>
	lamellar	<i>La</i>
	worm-hole	
Component	SiO ₂ SiO ₂ -MO _{n/2} (M=Al, Ti, V, B, Mn, Fe, Ga, Zr)	
	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , SnO ₂ , HfO ₂ , AlPO ₄ , Ga ₂ O ₅ , SnS ₂ , CdS, Sb ₂ S ₃ , Ge ₃ S ₇ , CdSe	
Appearance	Powder, sphere, fiber, film, free-standing film, transparent film, oriented film	

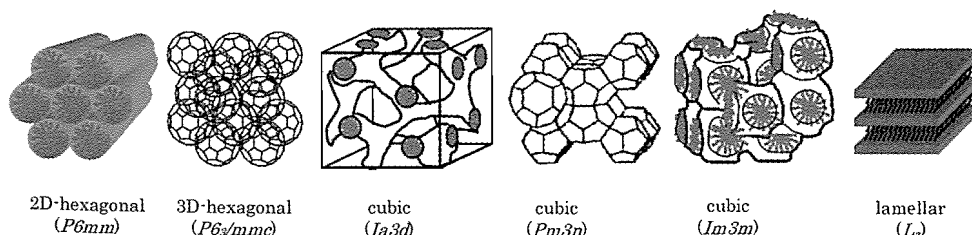


Fig. 1 Structure of mesoporous material.

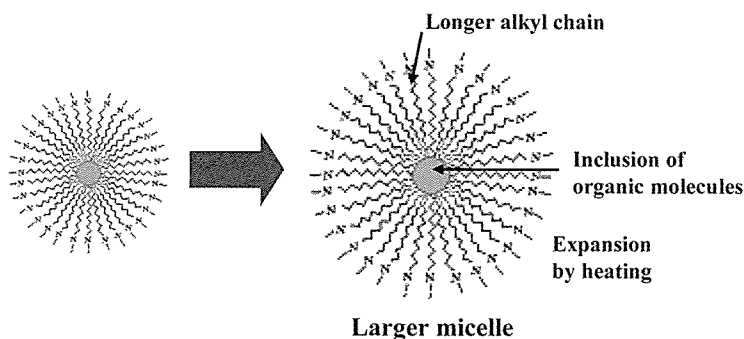


Fig. 2 Control of the size of a micelle.

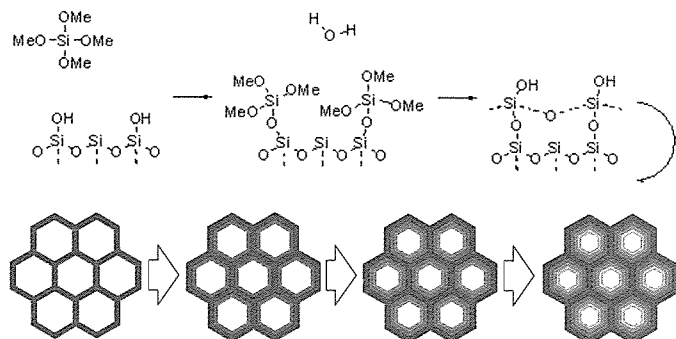


Fig. 3 Surface modification of mesoporous silica, and the step-wise shrinkage in diameter.

も、完全に脱水した系中では修飾されたメソポーラスシリカ表面がメトキシ基の状態で停止する。そして、その後の加水分解・脱水縮合により、表面のアルコキシシリル基はシリカ層へと変換される。つまり、この処理では常にシリル基一層分だけ細孔径を小さくさせることができる。また、新たに形成されたシリカ層にはシラノール基が形成されるため、再度同じ処理を繰り返すことが可能となる。

この手法により、段階的に修飾を行った SBA-15 の窒素吸着等温線を見ると、TMOS を用いて修飾した各試料の等温線は、いずれもメソポーラス構造体に特有な型(IV型)を示し、ヒステリシスにも大きな変化は見られない(図 4)。そのため、修飾反応は細孔表面で均一に進行していると考えられる。また、メソ孔に由来する窒素吸着量が修飾を繰り返すにつれて減少している。これは、新たにシリカ層が形成されることにより、メソ孔容積が減少することに起因している。低圧部に現れるマイクロ孔の窒素吸着量についても、同様に減少している様子が確認され、マイクロ孔も同時に修飾されていることが明らかである。しかし、修飾剤である TMOS はマイクロ孔内ではメソ孔内よりも分散しにくいいため、修飾される割合は小さい。また、等温線により計算した BET 比表面積は、修飾前の SBA-15 が $700 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのに対し、修飾回数に伴い、 610 , 530 , $389 \text{ m}^2/\text{g}$ と低下している。メソ孔容積も、修飾前の SBA-15 が 1.2 mL/g であるのに対し、修飾毎に、 1.1 , 0.9 , 0.7 mL/g と約 0.2 mL/g ず

つ減少している。修飾による細孔径と細孔容積の変化量が比例関係にあることから、細孔の奥行(長さ)がほぼ一定であるといえる。修飾前の SBA-15 の平均細孔径は 7.3 nm であるのに対し、TMOS で化学修飾することによって段階的に 6.9 , 6.5 , 6.0 nm と約 0.5 nm ずつ縮小している(図 4, 表 3)。また、これらの細孔径分布の幅は、修飾によって広がることなく、ピークトップのみが孔径の小さい側へそのままシフトしている。このことから、均一な修飾が進行しているといえる。

XRD パターンでは、修飾前後で $d(100)$ の値はほとんど変化しない。これは細孔配列の距離が一定に保たれているためであり、シリカ骨格の収縮による細孔径の変化ではないことを示している。

未修飾および TMOS で化学修飾された SBA-15 の TEM 像を見ると、TMOS で 3 回修飾を行った場合でも、規則性の高い均一な細孔を維持していることがわかる(図

5)。細孔径はどちらも 5.0 nm 程度で、窒素吸着等温線や XRD パターンから得られた数値を支持している。またシリカ層の不均一な堆積などは確認されていない。

XRD パターンから SBA-15 が 2D-hexagonal 構造であると判断できるため、 $d(100)$ 値により計算される細孔の中心間距離(9.8 nm)と細孔径(7.3 nm)を考慮すると、細孔壁の厚みは 2.5 nm と計算される。

MCM-41 は SBA-15 より細孔径の小さいメソポーラス材料であるため、上記表面修飾法を用いることで細孔 1 nm 程度のスーパーマイクロポーラスシリカを合成することができると考えられる。TMOS により表面修飾された MCM-41 の窒素吸着等温線を見ると、TMOS で 2

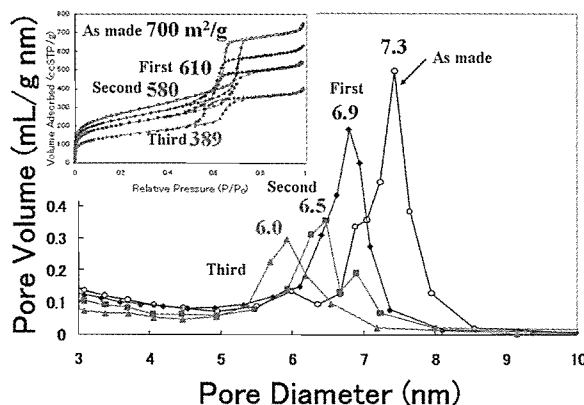


Fig. 4 N_2 gas adsorption-desorption isotherms (inset) and pore size distribution of (a) as made, (b) the first functionalized, (c) the second functionalized, and (d) the third functionalized SBA-15. Pore size distribution was calculated using BJH analysis.

Table 3 Properties of SBA-15.

Sample	N ₂ absorption			XRD	
	BET	Pore	Pore	2θ	d (1 0 0)
	surface	size	volume	(°)	(nm)
	(m ² /g)	(nm)	(mL/g)		
As made	700	7.3	1.2	1.05	8.40
First	610	6.9	1.1	1.03	8.57
Second	530	6.5	0.9	1.03	8.57
Third	380	6.0	0.7	1.05	8.40

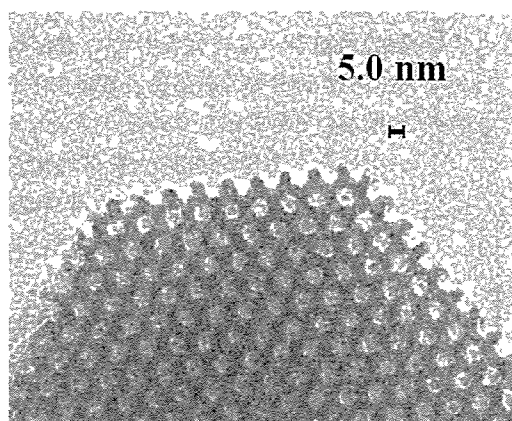


Fig. 5 Representative TEM image of the SBA-15 functionalized with TMOS in three times.

回修飾を行った場合でも、規則性の高い均一な細孔を維持していることがわかる(図6)。

MCM-41はSBA-15の場合とは異なり細孔径が小さいため、入り口付近が修飾されると、TMOSが細孔内に分散し難くなり、均一に細孔が縮まらなくなる可能性がある。しかし、MCM-41の表面積や細孔容積の低下量がSBA-15の場合と同じかまたは大きく、TEM像からも均一な細孔が確認できることから、MCM-41の場合も同様にTMOSによる表面修飾により、細孔径を均一に縮めることができ、目的とするスーパーマイクロポラスシリカを簡易的に合成することできたといえる(図7)。

メソポラスシリカMCM-41の細孔径は、その開発当初より、界面活性剤のアルキル鎖の長さを変化させることで、自在に細孔径を調節できると考えられてきた。代表的な界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムブロミド(C₁₆TMAB)は、16個の炭素原子からなる直鎖状の炭素鎖を有していて、これによって調製されるMCM-41は、2.5 nm程度の細孔径をもつ。一方、C₈、C₁₂、C₁₄、C₁₈の直鎖状の炭素鎖を有する界面活性剤は、C₁₆TMABなどの界面活性剤とミセル形成挙動が異なる

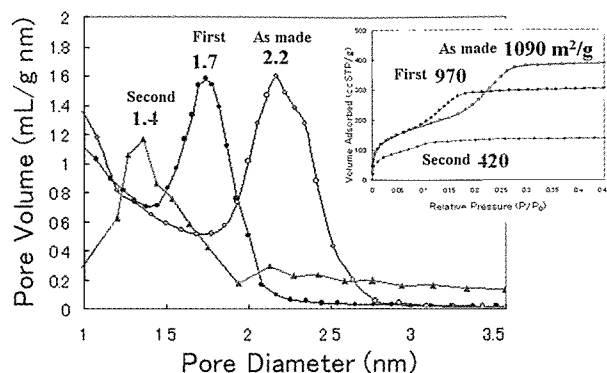
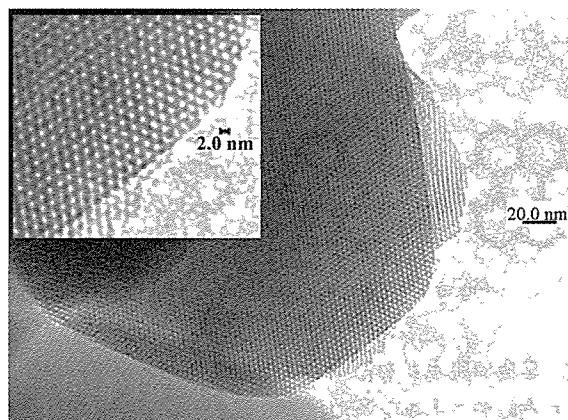
Fig. 6 N₂ gas adsorption-desorption isotherms (inset) and pore size distribution of (a) as made, (b) the first functionalized, and (c) the second functionalized MCM-41.

Fig. 7 Representative TEM image of the MCM-41 functionalized with TMOS in two times.

り、従来のMCM-41の合成法を単純にトレースしても、細孔径を制御することはできない。

最近、界面活性剤とシリカ原料の組み合わせによりスーパーマイクロポラスシリカ(細孔1.2–1.7 nm)が合成された¹⁰⁾。これは原料となるアルコキシシランのアルキル基を変えることで細孔径を1.2, 1.5, 1.7 nmと精密に調節でき、高い表面積(800–1,000 m²/g)と、規則性の高い均一な細孔を有している。

基質選択的な有機触媒反応を達成するためには、その反応に対して最適な細孔径を求める必要がある。しかし、界面活性剤とシリカ原料の選択による細孔径の調節は、細孔径だけでなく、粒子の形状やサイズなどにも影響を及ぼしてしまう。例えば、MCM-41の粒子は不均一な小さい粒子であるのに対し、SBA-15の粒子は細長く繊維状の形をしている。これに対し、筆者らの表面修飾法では、メソポラスシリカの凝集構造は維持したまま孔径のみを変えることが可能であり、有機反応などへの検討に都合がよい。

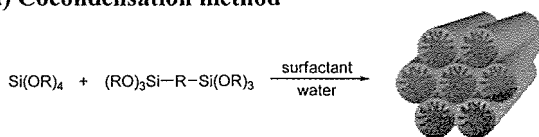
3. 有機修飾したメソポラスシリカの合成

近年、メソポラス材料はシリカやアルミナの他に、チタン¹¹⁾やニオブ¹²⁾、タンタル¹³⁾などの遷移金属酸化物

や、それらの複合酸化物を骨格とする材料が合成されている。しかし、基質選択的な有機合成反応を達成するためには長周期で高度に制御された細孔空間を必要とする。よって、MCM-41 や SBA-15 など合成経路の確立したメソポーラスシリカがもっぱら使用されている。有機反応に対して不活性なメソポーラスシリカ表面を活性な触媒として利用するには、表面の官能基化が必要である。目的の官能基を導入する手法としては、有機アルコキシケイ素化合物を、TMOS と混合して骨格内に導入する共縮合法、メソポーラスシリカの表面シラノール基と反応させる表面修飾法とが存在する(図 8)。

共縮合法では、初期に 1,2-ビス(トリアルコキシシリル)エタン¹⁴⁾、1,2-ビス(トリアルコキシシリル)エチレン¹⁵⁾、1,4-ビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン¹⁶⁾、2,5-ビス(トリアルコキシシリル)チオフエン¹⁶⁾などが TMOS との共縮合剤として報告されており、これ以降、有機・無機ハイブリッドメソポーラスシリカの合成が多数報告された。共縮合法では、メソポーラスシリカの内表面だけでなく、内部構造もまた有機複合体となる。上述したとおり、MCM-41 や SBA-15 にみられるようなメソポーラスシリカの凝集形態は一般に制御困難であるが、共縮合法で得られるメソポーラスシリカは、サイズ、形状共に均一なヘキサゴナル凝集体や 18 面体得られやすい¹⁷⁾。

a) Cocondensation method



b) Surface modification method

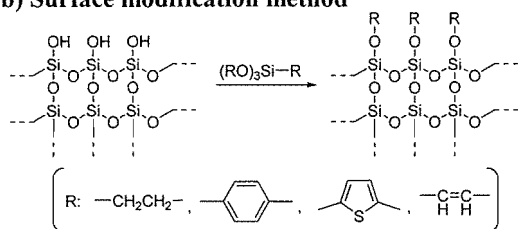


Fig. 8 Functionalization method of mesoporous silica.

共縮合法によりベンゼン核を有機基として、構築した有機・無機ハイブリッド型のメソポーラスシリカでは、有機反応によりメソポーラス構造体のすべての芳香核の化学修飾が可能である。例えば、発煙硫酸との反応でスルホン酸基を導入することが可能であり、イオン交換材料として期待される¹⁴⁾。

一方、表面修飾法では、シランカップリング部位を有する有機化合物を合成すれば、目的とする官能基をメソポーラス表面のみに対して直接固定化することができる。比較的単純な有機官能基の導入は、この表面修飾法

により、容易に達成することができる。しかし、有機アルコキシケイ素化合物の合成が複雑化する場合や、その精製が困難になる場合には、この手法は無効である。

そこで開発されたのがメソポーラスシリカの表面をアルコキシ基に変換した後、これと Grignard 試薬と反応させる多段階法である(アルコール法)(図 9)¹⁸⁾。この手法は、反応が多段階となるものの、前述のシランカップリング剤を用いる方法に比べ、高効率で反応が進行し、しかも修飾の適用範囲が広い。

さらに最近では、アルコールを用いない Grignard 試薬のみによる表面修飾法が開発された(高温脱水法)¹⁹⁾。この手法では、最初にメソポーラスシリカを真空排気しながら高温加熱することで、表面シラノールの脱水反応により、歪みのある 4 員環シロキサン構造体が形成する。これに Grignard 試薬を反応させると、開環付加することでアルキル基を導入することができる(図 10)。この手法では 4 員環の開環反応により新たにシラノール基が生成するため、ここに異なる有機基をさらに導入することで、ヘテロ修飾されたメソポーラス構造体を合成することができる。

筆者らは、アルコール法と高温脱水法による表面修飾の挙動を、窒素吸脱着実験、FT-IR、および元素分析を用いて詳細に調べた²⁰⁾。図 11、および図 12 は、アルコール法および高温脱水法により、エチルマグネシウムブロミドで表面修飾した SBA-15 の窒素吸着等温線である。

アルコール法および高温脱水法どちらの方法においても、エチル基修飾した各試料の等温線はいずれも IV 型を示し、ヒステリシスにも大きな変化は見られない。また、どちらの方法においても、メソ孔に由来する窒素吸着量が修飾によって減少している。従って、修飾反応は細孔表面で均一に進行していると考えられる。なお、低圧部に現れるマイクロ孔の窒素吸着量についても同様に減少している様子が確認されており、マイクロ孔も同時に修飾されていることがわかる。しかし、アルコール法と高温脱水法の等温線を比較すると、明らかに脱水法の吸着量の減少が大きい。特にメソ孔に由来するヒステリシスが 2 分の 1 程度まで低下しているのに対し、マイクロ孔に由来する立ち上がりは約 3 分の 1 まで落ち込んでいる。これは、高温脱水法がメソポーラスシリカを 900 °C という高温で処理するため、シリカ骨格自体が収縮し、特にマイクロ孔が減少しているためであると考えられる。

実際、等温線から求めた修飾前後の BET 比表面積は、アルコール法で 1,100 から 900 m²/g に、高温脱水法では 970 から 410 m²/g まで低下している(表 4)。これはメソ孔容積の減少にも表れている。アルコール法では 0.1 mL/g 程度低下しているのに対して、高温脱水法

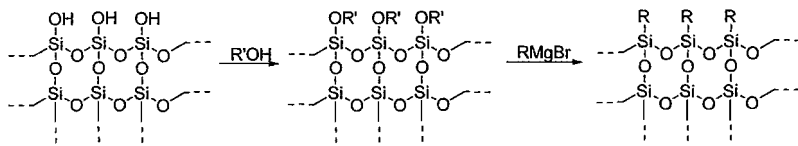


Fig. 9 Surface modification of mesoporous silica (alcohol method).

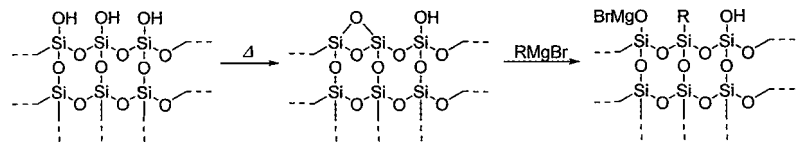


Fig. 10 Surface modification of mesoporous silica (high-temperature dehydration method).

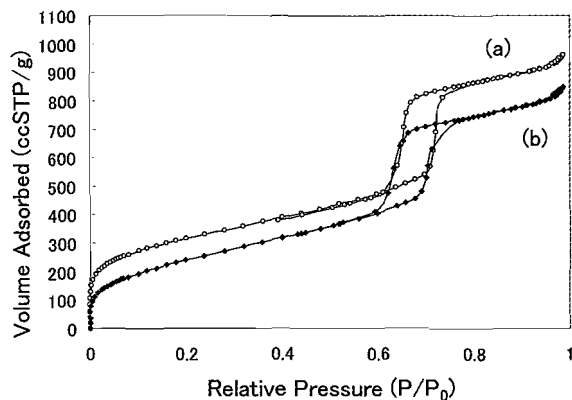


Fig. 11 N_2 gas adsorption-desorption isotherms of (a) as made, and (b) functionalized SBA-15 by alcohol method.

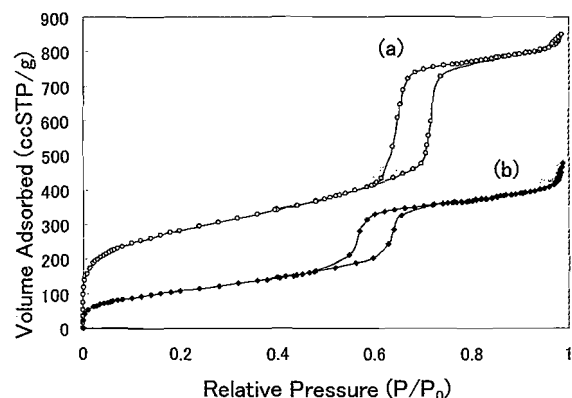


Fig. 12 N_2 gas adsorption-desorption isotherms of (a) as made, and (b) functionalized SBA-15 by high-temperature dehydration method.

では 0.5 mL/g も低下していた。

等温線から計算した修飾前の SBA-15 の平均細孔径は、アルコール法では 7.5 nm であるのに対し、エチル基を修飾することによって 7.1 nm と約 0.4 nm 縮んでいる。C-C 結合を 0.15 nm とし、折れ曲がった構造を考慮すれば、細孔径が 0.5 nm 縮むことが考えられ、妥当な値といえる。一方、高温脱水法では、修飾前の細孔径が 7.3 nm であるのに対し、修飾後では 5.7 nm と 1.6 nm 縮んでいる。このことは、細孔の縮小がエチル基による表面修飾以外に起因していることを示している。

アルコール法および高温脱水法により得られたエチル基修飾前後の SBA-15 の FT-IR スペクトルをみると、修飾前では、 $3,700\text{ cm}^{-1}$ 付近に表面シラノール基由来の O-H 伸縮振動による強い吸収が観測され、さらに、 $1,300\text{ cm}^{-1}$ 以下の Si-O 伸縮振動による吸収が観測されている (図 13)。アルコール法および高温脱水法のどちらのスペクトルにおいても、 $3,300\text{--}3,700\text{ cm}^{-1}$ 付近に幅広な吸収が観測されており、さらに、 $1,600\text{ cm}^{-1}$ 付近の水の変角振動による吸収がないことから、この吸収がシラノール基に関するものであると断定できる。

また、どちらのスペクトルにも、 $2,900\text{--}3,000\text{ cm}^{-1}$ 付近に C-H 伸縮による吸収と、 $1,450\text{ cm}^{-1}$ 付近に Si-C 伸縮、C-C 伸縮振動による吸収が観測されるが、その吸収強度から、高温脱水法の方がアルコール法に比べ吸収が弱く、修飾率が低いといえる。これは高温脱水法が架橋シロキサン構造を経由し、その片側の Si 基のみにエチル基が導入されるとする反応機構 (図 10) を支持している。

元素分析により、表面に導入されたエチル基の定量を行ったところ、アルコール法では、全ケイ素量の 23%、高温脱水法では 7% 程度がエチル基と結合している。SBA-15 の全ケイ素量に対する表面シラノール基ケイ素の比率は、20% 程度であるため、アルコール法による修飾率はほぼ定量的である。一方、高温脱水法では非常に低い。

これは、表面シラノール二分子の脱水環化により形成した 4 員環に、一分子の求核剤が作用するため、全シラノール基の半分しか修飾されないこと、これに加えて、隣接した表面シラノール基同士が、必ず 4 員環構造体を形成できる距離に存在するとは限らないためである。

前述したように、高温脱水法では異種の有機基をシリカゲル表面に導入することが可能である。そこで、高温脱水法によってエチル基を導入した SBA-15 を、さらに 3-アミノプロピルトリメトキシシランで 2 次修飾し、その反応挙動を FT-IR により調べた (図 14)。 $3,300\text{--}3,700\text{ cm}^{-1}$ 付近の表面シラノール基に関する吸収と、 $2,900\text{--}3,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の C-H 伸縮に関する吸収が、2 次修飾前後でピーク強度が逆転している。これはプロピルアミン基を導入することによって、C-H 結合の量が増加し、それに伴って表面シラノール基が減少するためである。

さらに、修飾によって新たに $1,670\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収が観測されている。これは、新たに導入されたアミノ基に

Table 4 Properties of SBA-15.

Method	Sample	BET	Pore size	Pore
		surface	(nm)	volume
		(m ² /g)		(mL/g)
Alcohol method	As made	1100	7.5	1.6
	Functionalized	900	7.1	1.5
Dehydration method	As made	970	7.3	1.4
	Functionalized	410	5.7	0.9

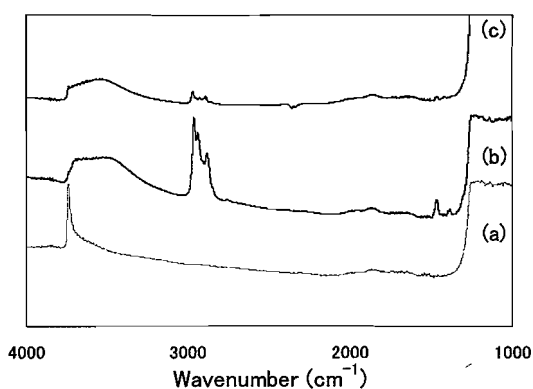


Fig. 13 IR spectra of (a) as made, (b) EtMgBr-functionalized (by alcohol method), and (c) EtMgBr-functionalized SBA-15 (by high-temperature dehydration method).

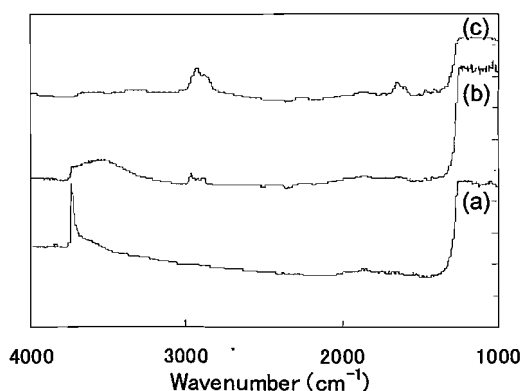


Fig. 14 IR spectra of (a) as made SBA-15, (b) functionalized with EtMgBr (by high-temperature dehydration method), and (c) further functionalized with 3-aminopropyltrimethoxysilane.

よる吸収である。

2次修飾後の定量を元素分析により行ったところ、全ケイ素量の8.6%がアミノプロピル基により修飾されていた。これは、高温脱水法の1次修飾により導入されたエチル基が全ケイ素量の6.7%であるので、3:4程度の

比で異なる置換基を表面に導入できることを意味する。

4. 内部修飾したメソポーラスシリカを用いた高分子合成

固相触媒により有機反応を行うと、均一系の触媒では得られないような活性が得られることがある²¹⁾。また、触媒が固相担持型の場合、反応後に生成物と触媒を簡単に分離できるという長所もある。高分子合成においても古くから固相担持型触媒が研究されてきた。特に、多孔体を担持母体とする場合、重合が細孔の内部で進行するため、1段で、有機無機ハイブリッド材料を得ることができる、もしくは、重合反応の制御に有効であると期待される。

多孔質材料を利用した重合反応は、メソポーラス材料開発以前に、ゼオライトを用いて行われている。ゼオライトの固体酸性を利用したオレフィンのカチオン重合²²⁾に始まり、遷移金属カチオンでイオン交換したゼオライトによって、配位重合²³⁾も検討されている。これらの方法では、ゼオライトの細孔内で重合反応が進行するサイズ効果により、均一系の重合では達成し得ないほどの分岐の少ない、従って高融点、高結晶性のポリマーが得られる。

メソポーラス材料を利用した重合に関しては、モービルのBruceらの特許がある²⁴⁾。彼らの新規なメソポーラス担持型触媒(ジルコニウム、チタン、クロム、希土類金属錯体等)を用いることで、特異な α -オレフィンポリマーを合成することが可能である。すなわち、通常の重合では分岐構造体となるのに対して、低分岐度(重量平均分岐数0.19未満)で高粘度のオリゴマーが得られる。また、相田らはチタノセン担持型MCM-41が超高分子量(数平均分子量>600万)、完全伸びきり鎖結晶性

ポリエチレンを与えるとは報告している²⁵⁾(図15)。一般的なポリエチレンのラメラ層の厚みが270Åであるのに対して、メソポーラス細孔の空隙が27Åと極端に小さいためラメラ形成ができず、このような特異的な立体構造を形成すると考えられている。

シクロヘキシルビニルエーテルのカチオン重合が紫外可視光分析により調べられている²⁶⁾。重合は、加えられた開始剤から進行するものと、細孔内の酸性シラノールから開始されるものがあることがわかった。アセチレンの重合では、ロジウム錯体担持型MCM-41触媒を用いた時、高分子量のポリアセチレンが得られ、その立体構造はシストラソイドであった²⁷⁾。この他、開環メタセシス重合の検討も行われており、重合活性は溶液系と同等もしくは低い²⁸⁾。

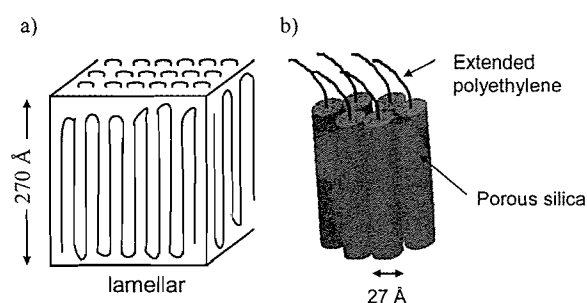


Fig. 15 Lamellar and mesoporous silica containing polyethylene.

上記のようにして、メソポーラス細孔に触媒を担持して重合を行うと、細孔内に有機ポリマーが充填されるため、1段で有機・無機ハイブリッド材料が得られる。これらは細孔径の違いにより、ポリマーの運動性に差異が生じ、バルク高分子に比べるとポリマーのガラス転移温度は110Kほど高くなる²⁹⁾。

以上、述べた付加重合と異なり、縮合重合ではポリマー鎖同士の反応が鍵となる。すなわち、連鎖重合ではポリマー鎖の成長末端にモノマーが衝突すれば重合は進行するため、メソポーラス細孔のナノ空間でも十分な大きさである。一方、逐次重合では最初の段階でモノマーがすべてなくなり、分子サイズの非常に大きいオリゴマー、もしくはポリマー同士が互いに反応しなければならないため、ナノ空間では十分に大きな反応場とはいえない(図16)。従って、付加重合より逐次重合は、空隙の大きさに大きく影響を受ける。

縮合系の多孔質材料中での重合はBeinらのポリピロールに端を発する³⁰⁾。ピロールの大きさは約4.4Åであるため、これよりも孔径の大きいY型ゼオライトやモ

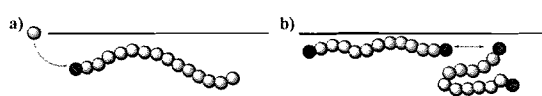


Fig. 16 Polymerization within a mesoporous material: a) addition polymerization, b) step-growth polymerization.

ルデナイトを用いないと重合は進行しない。Y型ゼオライトはケイ素とアルミニウムの二重構造が6個の環状構造をとり、約8Åの孔径を作り出している。これを硝酸銅水溶液でイオン交換し、ピロール(py)の蒸気にさらすと黄色錯体[Cu₁₅Na₂₆Y(py)₅₀]が生成し、ついで緑色ポリマーとなる。重合速度は溶液系に比べて2桁ほど小さく、得られる有機無機複合体は導電性を全く示さない。このことは、導電性がポリマー鎖方向ではなく、ポリマー分子が凝集した芳香環を電子がホッピングすることで発現することを意味している。

一方、孔径のより大きなMCM-41(40Å, Si/Al=1/8)を用いて、同様のイオン交換法で触媒を調製してもポリマーは得られない³¹⁾。これは、MCM-41内部に負電荷がほとんど存在せず、イオン交換による鉄や銅イオンの導入が不十分であるためである。

同様に、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレンビニレンの合成についても検討されている。例えば、キシレンビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)をMCM-41に導入すると、表面シラノールにより直ちに重合が進行し、黄緑色粉が得られる。これを減圧下、200℃で処理すると、明るい黄色のポリパラフェニレンビニレン(PPV)が得られる(図17)³²⁾。興味深いことに、このポリマーの蛍光寿命はバルクに比べて長い。これは、ポリマー鎖がメソチャンネルにより絶縁され、他のポリマー鎖との大きな凝集が抑制されるためである。

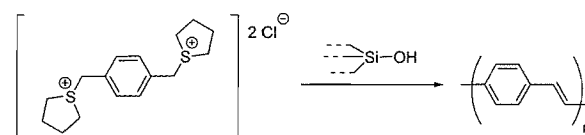


Fig. 17 PPV synthesis within mesoporous interior.

メソポーラス材料の空隙を利用して選択的に環化物を合成する方法が開発されている。例えば、エチレングリコールとテレフタロイルクロリドからエチレンテレフタレート(PET)環状オリゴマーを合成する方法が開発された³³⁾。

ピロールのN位に長鎖アルキル基を、その末端にアンモニウム塩を導入したモノマーは、水溶液中で中心部にピロールが並んだロッド状のミセルを形成する³⁴⁾。この塩酸水溶液にTMOSを加えると、ピロールを内包したメソポーラス構造体が得られる。この有機・無機ハイブリッド構造体に塩化第二鉄を接触させると、迅速に重合が進行しポリピロールが得られる。この場合、モノマーは、すでにシリカで覆われた有機分子の中心部に並べられているので重合速度は非常に大きく、得られる複合体中でポリピロール鎖は孤立しているので、ドーピングによりポラロンは形成されるがバイポラロンは形

成されがたい。

メソ空間に有機ゲルを生成させ、無機担体を溶解させることによる3次元有機ナノ構造体の構築が報告されている。Malloukらはフェノール樹脂をMCM-41中で合成し、メソポーラスシリカをHFで溶解することで有機メソ構造体を構築している(図18)³⁵⁾。ジビニルスチレン、エチレングリコールジメタクリレートなどをメソ空間に充填し、それらの重合によりナノロッドの合成も行われている³⁶⁾。メソポーラスシート中に酸二無水物とジアミンを拡散させ、ポリアミド酸を経て300℃の加熱処理でポリアミドを内包するメソ構造体フィルムが合成されている³⁷⁾。メソポーラスシリカ構造体は続くHFによるエッチングで除去され、ナノ結晶ポリアミドが単離されている。ポリアクリロニトリルの重合をメソ空間内で行い、これを熱異性化させることで、マイクロ波導電度が 0.1 S cm^{-1} と高いカーボンナノファイバーが構築されている³⁸⁾。

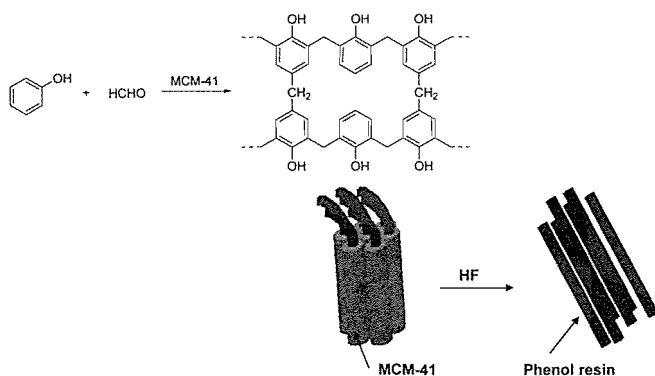


Fig. 18 Preparation of phenol resin rod template by mesoporous material.

有機分子への選択的な金属イオン吸着を利用した金属1次元ナノ構造体が構築されている。例えば、シリカフェロセノファンをMCM-41中に昇華により吸着させ、140℃に加熱すると開環重合する。これをさらに900℃に加熱すると有機ポリマーが焼却され、鉄のナノパーティクルがメソ構造体中に析出する³⁹⁾。

以上の系は重合をメソポーラス中で行った例であり、得られる有機無機ハイブリッド材料としての特徴に焦点が当てられている。縮合重合においてメソポーラス構造体の規則的なナノ空間を積極的に利用した例は、Linらによるポリインの合成のみである⁴⁰⁾。すなわち、銅イオンを担持したMCM-41により、ジアセチレンを酸化重合することで完全伸びきり鎖で、しかも欠陥の全くないポリインが合成される。伸びきり鎖が得られるということは、相田らのポリエチレン合成で見られた結果、すなわち、ポリマーラメラの厚さがメソポーラス材料の細孔径より十分に大きい場合、と同様である。また、従来の溶液重合でみられる構造欠陥がこの系では全く見られな

いのは、重合反応が高分子鎖同士の相互作用をほぼ無視して進行するためである。いずれにせよ、Linらの見出した系はメソ構造体の規則的なナノ空隙をうまく重合の制御に利用した点で非常に興味深い。

酸化重合は、触媒量の酸化剤存在下、空気もしくは酸素雰囲気下で反応を行う重縮合である。一般的な重合法と比較すると、触媒プロセスや高温高压を必要としないため経済的で、環境に優しい。

2,6-キシレノールの酸化カップリング重合によって合成される、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(PPE)はエンジニアプラスチックとして知られ、優れた機械特性、耐薬品性、耐候性を有する^{41,42)}。溶解性が低いので、実際にはポリスチレンと混ぜ、変性PPEとして用いられている。2,6位(o位)に置換基を有する原料が用いられるのは、選択的にp位で反応を進行させ、直鎖状の生成物を得るためである。一般的に、これらo位に置換基を持たないモノマーを重合すると、高度に分岐や架橋が進み、十分な分子量のポリマーが得られない(図19)。しかし、ある種の触媒を用いた2,5-キシレノールの位置選択的な酸化重合が報告されていて、得られたポリマーは融点が高く、ガラス転移点を持たないため、2,6-キシレノールの重合生成物よりも高い耐熱性が得られている⁴³⁻⁴⁵⁾。そのため、これらo位に置換基を持たないモノマーを位置選択的に重合することは、優れた材料開発につながる重要な反応である。

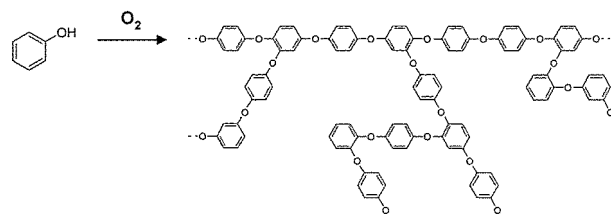


Fig. 19 Oxidative polymerization of phenol.

筆者らは、メソポーラスシリカ内に銅イオンを担持、これを用いたキシレノールの重合を検討した⁴⁶⁾。キシレノールの酸化重合では、二核錯体の銅イオンが重合に活性であることが知られており、メソポーラスシリカ内壁に銅イオンを担持する手法が重要となる。

MCM-41とSBA-15に、[3-(N,N',N'-トリメチルエチレン)プロピルトリメトキシラン](以後プロピレンジアミンと略す)で表面修飾した生成物の窒素吸着等温線を図20、図21に示す。

MCM-41では修飾前後どちらもIV型の等温線を示し、相対圧0.2付近に、毛細管凝縮に由来する吸着量の急激な立ち上がりがあることから、約2.5nm程度のメソ孔が存在すると考えられる。修飾によって、吸着量が低下し、その位置も低圧部にシフトしていることから、メソ孔が縮まっている。

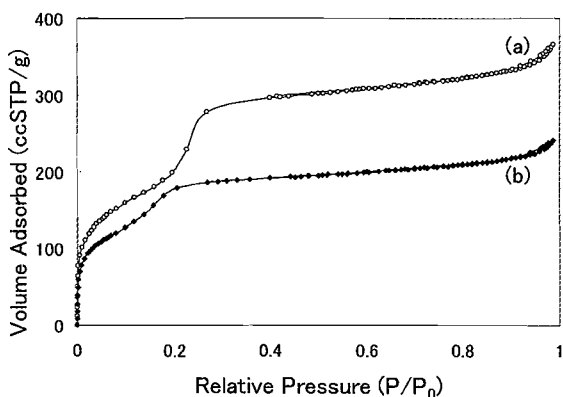


Fig. 20 N₂ gas adsorption-desorption isotherms of (a) as made, and (b) functionalized MCM-41.

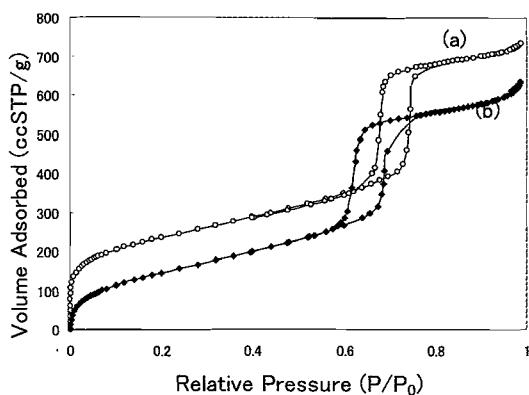


Fig. 21 N₂ gas adsorption-desorption isotherms of (a) as made, and (b) functionalized SBA-15.

また、等温線により計算した BET 比表面積は、修飾前の MCM-41 が 1,020 m²/g であるのに対し、修飾により、780 m²/g と低下していた。このことからプロピルジアミンが、均一に導入されていることが確認される。

元素分析の結果から、全ケイ素量の 9% 程度がプロピルアミノ基により修飾されていることがわかった。

また、ICP による銅イオンの定量結果から、銅イオンが全ケイ素量に対して 10.3% 程度導入されている。表面に導入したプロピルジアミノ基のモル比と塩化銅 (I) のモル比は、どちらも 10% 前後であるため、定量的に銅錯体が形成していると考えられる。

SBA-15 の場合も、修飾前後の窒素吸着等温線は、いずれも IV 型を示し、相対圧 0.6 付近に毛細管凝縮に由来する吸着量の急激な立ち上がりがあることから、メソ孔の存在が確認できる (図 20)。BJH 細孔径分布から、修飾前後で SBA-15 の細孔径が 8.2 nm から 6.7 nm と約 1.5 nm 縮まっていることが確認された。

また、等温線により計算した BET 比表面積は、修飾前の SBA-15 が 810 m²/g であるのに対し、修飾により 600 m²/g と低下していた。このことから SBA-15 の場合も同様に、プロピルジアミノ基が均一に導入されていることが確認される。

元素分析の結果から、炭素、水素、窒素のモル比は

2.0 : 12.1 : 22.9 である。従って、MCM-41 の場合とほぼ同様に、全ケイ素量の 10% 程度がプロピルアミノ基により修飾されていることがわかる。得られたプロピルジアミノ基の導入量 19.2 wt% (新しく形成したシリカ 8.04 wt%) から、修飾によって 38% 質量が増加したことになる。修飾前の SBA-15 の比表面積に質量の増加量を考慮すると、修飾後の表面積は 590 m²/g になるため、窒素吸着等温線から得られた結果とほぼ一致する。また ICP の定量結果では、銅イオンの量が 6.90 wt% 観測され、この結果から、全ケイ素量の 8.6% 程度導入されていることがわかった。SBA-15 の場合も、表面に導入したプロピルジアミノ基と塩化銅 (I) の量は、メソポーラスシリカの全ケイ素量に対してモル比で、10% 前後導入されていて、ほぼ定量的に銅錯体が形成していると考えられる。

上述したように、キシレノール類の酸化重合においては、銅の二核錯体が触媒作用を示していると考えられている。以上の結果から、SBA-15 の表面に銅-ジアミン錯体が形成している可能性は非常に高いが、これらの錯体が触媒作用を示すためには、二核錯体を形成する必要がある。そこで、上記得られた値から、導入した銅錯体の隣接基間距離を計算したところ、約 0.86 nm であることがわかった。

C-C 結合、C-N 結合を 0.15 nm、Si-O 結合を 0.25 nm とした場合、シリカゲル壁面から直立したプロピルジアミノ基の全長は 1.25 nm である。一方、BJH 細孔径分布によると、修飾によって縮まる細孔径は 1.5 nm であるため、プロピルジアミノ基 1 つあたりの直径は 0.75 nm と計算される。従って、プロピルジアミノ基はある程度折れ曲がった状態で存在する。このジアミン基の壁からの距離およびジアミン基同士の距離から、隣接したジアミン基同士が二核錯体を形成することが可能であることがわかる (図 22)。

銅-プロピルジアミノ錯体を固定化した MCM-41 と

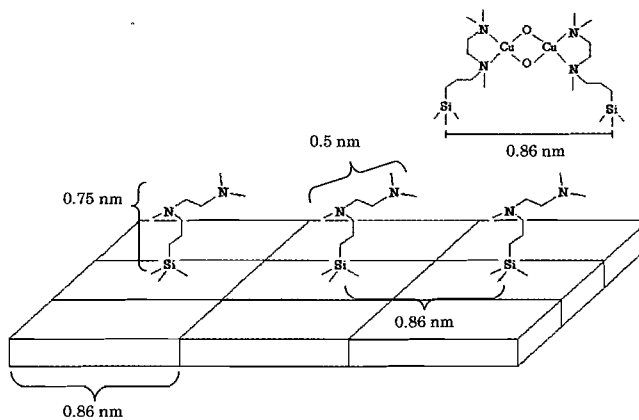
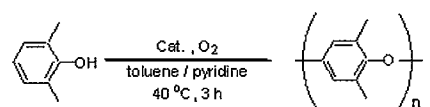


Fig. 22 Calculated special relation of functional molecule within mesoporous interior.

SBA-15 を触媒として、2,6-キシレノールの酸化カップリング重合を行った結果を表5に示す。均一系の銅アミン触媒が分子量6万のポリマーを与えたのに対して、メソポーラスシリカ担持型触媒では3-4万の分子量を有するポリマーが得られた。メソポーラス内で重合を行うと、得られるポリマーの分子量分布は、均一系触媒と比べて小さくなる傾向がある。理論的には分子量分布は2になることから、メソポーラスシリカ担持型触媒を用いて重合した方が、理想的な重合系であるといえる。

また、メソポーラスシリカでも、細孔径の違いにより、到達分子量に差が生じている。これは、細孔径が小さいほど、モノマー、オリゴマー、ポリマーが重合活性点となる触媒に近づきがたくなることを意味している。

Table 5 Oxidative coupling polymerization of 2,6-xyleneol by mesoporous-supported catalyst.



entry	Catalyst (mol%)	yield ^a (%)	M_n^b	M_w / M_n^b
1	CuCl (0.67)	98	63,000	4.3
2	CuCl (0.67) + SBA-15 (0.05 g)	51	7,400	1.8
3	MCM-41 Cu-Diamine (2.0)	72	31,000	2.3
4	SBA-15 Cu-Diamine (2.0)	81	41,000	1.7

^aIsolated yield after filtration and precipitation in MeOH.

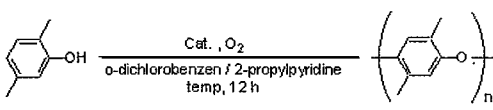
^bDetermined by GPC.

*o*位の両方に置換基のないフェノールとして、2,5-キシレノールの重合がメソポーラス担持型触媒により検討されている^{47,48}。この場合、均一系銅アミン触媒が分子量6千のポリマーを非常に大きな分子量分布、かつ低収率で与えるのに対して、メソポーラスシリカ担持型触媒では、分子量4-7千のポリマーが60%ほどで得られている。このポリマーはDSCによる熱分析から、融点310℃を有する半結晶性ポリマーであることがわかった。また、ポリマーの構造解析をFT-IR, NMRで行ったところ、IRからは、均一系触媒で得られたポリマーとは異なり、各原子の振動による吸収が鋭く現れていた。NMRをみると、均一系、メソポーラス担持型触媒のどちらで得られたポリマーのスペクトルにおいても、2.2 ppm付近にメチル基の水素原子に由来するシグナルが、6.8 ppmにフェニル基の水素原子に由来のシグナルが観測される(図23)。ところが、SBA-15に銅イオンを担持した固体触媒で得られたポリマーのスペクトルの方が、全体的にピークが鋭くなっている。ポリマーが分岐または架橋構造を持てば、主鎖にある水素原子の周囲の状況が複雑化するため、それぞれの水素原子に由来するシグナルにずれが生じ、結果スペクトルが幅広に観測

される。これに対し、分岐や架橋の少ない直鎖状の生成物は、これらの水素原子の状況がほぼ一律になるため、鋭いピークが得られる。以上の結果は、メソポーラスシリカ担持型触媒が、2,5-キシレノールの位置選択的な酸化カップリング重合を誘起したと結論づけられる。

メソポーラスシリカ担持型触媒を用いる一置換フェノールである*o*-クレゾールの酸化重合も検討されている。*p*位でのカップリング位置選択性は最大で90%である⁴⁹。

Table 6 Oxidative coupling polymerization of 2,5-xyleneol by mesoporous-supported catalyst.



entry	Catalyst (mol%)	temp (°C)	yield ^a (%)	M_n^b	M_w / M_n^b
1 ^c	CuCl (3.0)	40	34	6,300	17.0
2	CuCl (3.0)	70	gel		
3	SBA-15 Cu-Diamine (2.0)	70	22	4,300	1.6
4	SBA-15 Cu-Diamine (2.0)	90	56	4,400	2.3
5	MCM-41 Cu-Diamine (2.0)	90	60	6,900	4.2

^aIsolated yield after filtration and precipitation in MeOH.

^bDetermined by GPC. ^cPolymerization time 1 h.

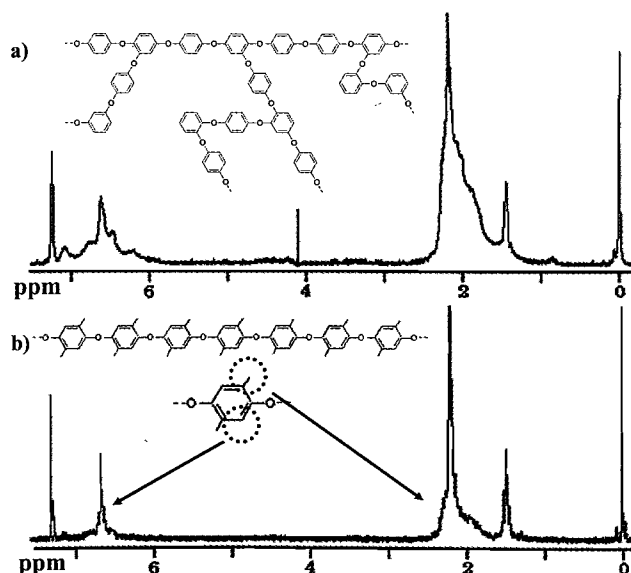


Fig. 23 ¹H NMR spectra (CDCl₃) of poly(2,5-xyleneol) by the polymerization with a) CuCl-pyridine and b) CuCl supported within SBA-15.

おわりに

以上、本稿ではメソポーラスシリカの合成法、内部修飾・分析法、および高分子合成への展開についてまとめた。メソポーラス材料の作る特異な空隙が、有機反応、高分子合成、その形状などに大きく影響することがわかっている。自己集積により作られるミセルを鋳型とし

て、さらに形状が多様で、構成物質の異なるメソポーラス構造体が現在も開発され続けており、今後、鋳型重合がさらに発展を続けることを期待する。

謝辞 本研究は新エネルギー産業技術総合開発機構の平成15年度産業技術研究助成事業の助成によって行われた。

(2008年8月30日受理)

文献

- 1) 多孔質体の性質とその応用技術, 竹内雍, フジ・テクノシステム, 1999
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359, 710 (1992)
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 680
- 4) S. Biz, M. L. Occelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 40, 329 (1998)
- 5) T. Yamada, H. Zhou, K. Asai, I. Honma, *Mater. Lett.*, 56, 93 (2002)
- 6) S. Namba, A. Mochizuki, M. Kito, *Chem. Lett.*, 27, 569 (1998)
- 7) S. K. Jana, R. Nishida, T. Kugita, S. Namba, *Micro. Meso. Mater.*, 68, 133 (2004)
- 8) M. Niwa, M. Kato, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 90, 6233 (1986)
- 9) R. Ishimaru, Y. Shibasaki, M. Hara, M. Ueda, K. Domen, J. N. Kondo, *Chem. Lett.*, 34, 596 (2005)
- 10) M. Kato, T. Shigeno, T. Kimura, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 17, 6416 (2005)
- 11) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 2014 (1995)
- 12) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35, 426 (1996)
- 13) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, 8, 874 (1996)
- 14) J. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9611 (1999)
- 15) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, 11, 3302 (1999)
- 16) C. Y. Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, 1999, 2539
- 17) S. Guan, S. Inagaki, *Micro. Meso. Mater.*, 44, 165 (2001)
- 18) K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Lett.*, 29, 624 (2000)
- 19) J. E. Lim, C. B. Shim, J. M. Kim, B. Y. Lee, J. E. Yie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 3839 (2004)
- 20) J. N. Kondo, K. Ito, E. Yoda, F. Wakabayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, 109, 10969 (2005)
- 21) 触媒設計, 齊藤泰和, 溝呂木勉, 安盛岩雄, 山口光男, 米田幸夫, 日本化学会, 1982
- 22) R. M. Barrer, A. T. T. Oei, *J. Catalysis*, 30, 460 (1973)
- 23) 松浦保, 化学工業, 24, 90 (1973)
- 24) P. Bruce, *US patent*, 5270273 (1993)
- 25) K. Kageyama, J. Tamazawa, T. Aida, *Science*, 285, 2113 (1999)
- 26) S. Stefan, G. Annett, R. Petra, J. Christian, S. Marcus, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 146 (2000)
- 27) H. Balcar, J. Sedláček, J. Čejka, J. Vohlídal, *Macromol. Rapid Commun.*, 23, 32 (2002)
- 28) F. Paula, *Trend. Inorg. Chem.*, 7, 89 (2001)
- 29) K. Moller, T. Bein, R. X. Fischer, *Chem. Mater.*, 10, 1841 (1998)
- 30) T. Bein, P. Enzel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28, 1692 (1989)
- 31) C.-G. Wu, T. Bein, *Science*, 264, 1757 (1994)
- 32) P.-A. Andras, *Can. Mater. Res. Soc. Sym. Proceed.*, 560, 291 (1999)
- 33) T. Ochi, K. Honda, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 2003082081 (2003)
- 34) M. Ikegame, K. Tajima, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2154 (2003)
- 35) S. A. Johnson, D. Khushalani, N. Coombs, T. E. Mallouk, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, 8, 13 (1998)
- 36) I. Moriguchi, Y. Koga, R. Matsukura, Y. Teraoka, M. Kodama, *Chem. Commun.*, 2002, 1844
- 37) M. Groenewolt, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules*, 37, 4360 (2004)
- 38) C.-G. Wu, T. Bein, *Science*, 266, 1013 (1994)
- 39) M. J. MacLachlan, P. Aroca, N. Coombs, I. Manners, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, 10, 144 (1998)
- 40) V. S. Lin, D. R. Radu, M. K. Han, W. Deng, S. Kuroki, B. H. Shanks, M. Pruski, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9040 (2002)
- 41) D. M. White, in "Comprehensive Polymer Science" G. Allen, Jr., C. Bevington, eds, Pergamon Press, 1989, vol. 5, p 473
- 42) A. S. Hay, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 36, 505 (1998)
- 43) H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, S. Namekawa, M. Kubota, A. Shiga, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 1121 (2000)
- 44) Y. Shibasaki, Y. Suzuki, M. Ueda, *Macromolecules*, 40, 5322 (2007)
- 45) Y. Suzuki, Y. Shibasaki, M. Ueda, *Chem. Lett.*, 36, 1234 (2007)
- 46) Y. Shibasaki, M. Nakamura, R. Ishimaru, J. N. Kondo, M. Ueda, *Chem. Lett.*, 34, 662 (2005)
- 47) Y. Shibasaki, M. Nakamura, R. Ishimaru, J. N. Kondo, K. Domen, M. Ueda, *Macromolecules*, 37, 9657 (2004)
- 48) Y. Shibasaki, *Kobunshi Ronbunshu*, 64, 475 (2007)
- 49) Y. Shibasaki, M. Nakamura, J. N. Kondo, M. Ueda, *Macro. Sympo.*, 245, 87 (2006)

PROFILE



芝崎祐二 岩手大学工学部応用化学科・准教授

〔経歴〕1997年東京工業大学大学院総合理工学研究科修士課程修了, 2000年同博士課程修了, 博士(工学), 2000年東京工業大学大学院理工学研究科助手, 2005-06年米国ミネソタ大学化学科客員研究員, 2007年より現職。〔専門〕高分子合成, 高分子反応, 高分子ミセル, 高分子材料。〔連絡先〕e-mail: yshibasa@iwate-u.ac.jp



野村淳子 東京工業大学資源化学研究所・准教授

〔経歴〕1988年東京工業大学大学院総合理工学研究科修士課程修了, 1991年同博士課程修了, 工学博士, 1991年東京工業大学資源化学研究所助手, 2001年東京大学物性研究所嘱託研究員, 2006年同助教授, 2007年立教大学理学部化学科兼任講師, 2007年より現職。〔専門〕触媒化学, 無機材料合成, 赤外分光法。〔連絡先〕e-mail: jnomura@res.titech.ac.jp