

# [研究ノート] 水分や湿度に応じてアルデヒド性分子を放出するシリカゲルの創製

渡邊早貴・森川浩

工学部応用化学科

Preparation of silica gels releasing aldehyde molecules  
upon contact with water and moisture

Saki WATANABE, Hiroshi MORIKAWA

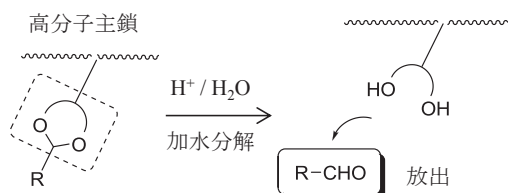
## Abstract

Silica gels bearing imine moieties on its surface were prepared from the corresponding silane coupling agent and unmodified silica gels. The imine moieties effectively hydrolyzed in an aqueous suspension, inducing the release of covalently bound aldehyde molecules such as benzaldehyde from the silica gels. Moreover, the hydrolysis and simultaneous release were observed upon contact with moisture, showing that the modified silica gels were responsive to the surrounding moisture content. These results indicate that the humidity-controlled substance releasing system was achieved, and can find invaluable use in the field of environment-sensitive releasing materials.

Keywords: aldehyde, silica gel, hydrolysis, release, moisture

## 1. まえがき

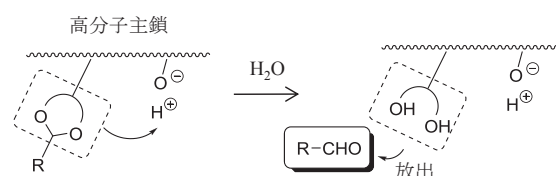
現在でも、様々な高分子を用いて、コントロールリリース技術の研究開発が精力的に行われている。これらは2つに大別される<sup>1)</sup>。1つは、放出されるゲスト分子をカプセルやゲル中に封じ込めて物理的に拡散を抑制したものである。もう1つは、分解可能な共有結合を介して、一旦分子を高分子などの担体に固定化させ、その後、周囲の環境変化に応じて共有結合が切断され、担持させた分子が放出されるものである。著者らは、後者を中心に研究を進めており、pH変化に応じて特定分子を放出する材料を創製してきた<sup>2)</sup>。その模式構造をScheme 1に示す。この高分子を酸性水溶液中に溶解させると、リンカー部位が加水分解されて、固定化させた分子が放出される。



Scheme 1. 酸性条件下での加水分解と分子の放出

近年、著者らは「化学反応が起きるリンカー部位」と「促進する部位」が近接する高分子系を報告した<sup>3), 4)</sup>。具体的

には、触媒作用を示すカルボキシル基やスルホ基などの酸性官能基を高分子に導入した。この系では、隣接基効果が働き、水や湿気に高分子が触れると、分子の放出が起こった (Scheme 2)。

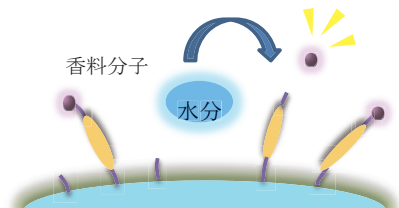


Scheme 2. 高分子内での加水分解と分子の放出

本研究では、いままでの固定担体として用いていた高分子系にかえて、シリカゲルに着目した。シリカゲルは、通常やや弱い酸性を示し、化粧品や塗料、医薬品といった様々な用途で用いられる。シリカゲルに対して、香料分子を単に物理的に吸着させ、化粧品にむけて応用する例も報告されている<sup>5), 6)</sup>。

ここでは、リンカー部位としてイミン結合を選択し、この応用性の高いシリカゲルにアルデヒド性香料分子を固定化することで、湿度による香気の放出制御を試みた。固定化に用いたイミン部位では、水分や空気中の湿気が存在すると、周囲の弱い酸性雰囲気下で加水分解が起こり、香料分子が放出されると期待できる (Scheme 3)。香料分子

のモデルとしてベンズアルデヒド、バニリンを用いた。



Scheme 3. シリカ表面からの香料分子の放出

## 2. 実験装置および測定方法

試薬：無修飾シリカゲルとして、和光純薬製 Wakogel<sup>®</sup> C-200（破砕状、粒子径：75～150  $\mu\text{m}$ 、比表面積：450  $\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}$ ：5.5～7.0）を4時間、80 $^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥させたものを用いた。3-アミノプロピルトリエトキシシラン APTES（東京化成）、ベンズアルデヒド（関東化学）、バニリン（ナカライ）、その他の試薬や溶媒は精製することなく市販品を用いた。

機器：核磁気共鳴スペクトル NMR 測定では、Jeol JNM-ECA/ECX NMR を用いた。重クロロホルムを溶媒として、室温で測定した。ガスクロマトグラフィー GC では、カラムとして Agilent J&W DB-5 を用い、GL サイエンス GC-4000Plus（水素炎イオン化検出器 FID）を使用した。（株）アラビットサイエンスに依頼し、元素分析を測定した。赤外（IR）スペクトルは Jasco FT/IR-4100 を用いて、KBr 錠剤法により測定した。

ベンズアルデヒド由来のシランカップリング剤 NB  
(Scheme 4) の合成：

100 mL ナスフラスコにベンズアルデヒド 1.10 g (10.4 mmol)、トルエン 15 mL、APTES 2.22 g (10.0 mmol) を加え、室温で24時間攪拌した。溶媒留去、引き続きポンプ乾燥後、粘性の淡黄色液体として、NB が 2.88 g (9.31 mmol, 収率 93%) 得られた。

修飾シリカゲル Si-NB の合成：

200 mL ナスフラスコにシリカゲル 5.00 g、トルエン 75 mL、NB 1.46 g (4.72 mmol) を加え、室温で24時間攪拌した（参照物質として、1,3,5-トリメトキシベンゼン 0.472 mmol を加えた）。

その後、上澄みをデカンテーションし、残ったシリカゲル残渣にヘキサンを加え、20分間 80 $^{\circ}\text{C}$ で煮沸した。これを二回繰り返す、放冷後、吸引濾過を行い、濾取した固体を6時間、40 $^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥した。その結果、淡黄色粉末として、シリカゲル Si-NB 4.77 g が得られた。

加水分解試験：

高湿度下での Si-NB の加水分解（典型例）

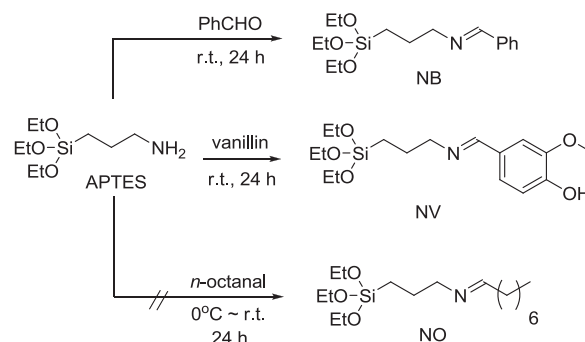
5 L ビーカーに水を入れ、蓋をした状態で室温下に静置し、湿度を 95%RH の条件に保った。このビーカー中に、

Si-NB の粉末をガラスシャーレに一様に広げ、水に触れないように静置した。所定時間後に 100 mg 採取し、この Si-NB 100 mg と攪拌子を 10 mL 試験管に入れ、ヘキサン 1 mL、 $\text{pH}$  1 の塩酸 5 mL を加えて24時間攪拌した（この時、GC の参照物質としてナフタレン 3 mg を加えた）。ヘキサン層から 1  $\mu\text{L}$  を採取し、GC で各測定時間におけるベンズアルデヒドの放出量を測定した。アズワン製のデジタル温湿度計 THI-HP を用いて相対湿度 RH を測定した。

## 3. 実験結果と考察

### 3-1. シランカップリング剤の合成：

三種のシランカップリング剤 NB, NV および NO の構造を Scheme 4 に示す。類似の報告例<sup>7)</sup>に従って、ベンズアルデヒドとシランカップリング剤 APTES を混合し、縮合反応により、高収率（93%）で NB を得た。同様の手法により、バニリン由来の NV を得ることができた（収率 93%）。一方、脂肪族アルデヒドの *n*-オクタナルを用いた場合、酸添加の有無にかかわらず構造不明の生成物を与えたため、対応するシランカップリング剤 NO を得ることはできなかった。



Scheme 4. イミン部位をもつシランカップリング剤の合成

得られた NB の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを Figure 1 に示す。特徴的なイミン部位のピーク h が 8.25 ppm にシングレットで観測された。また、各ピーク a～h の位置とその積分比が、NB の構造とよく対応することから、NB と同定することができた。

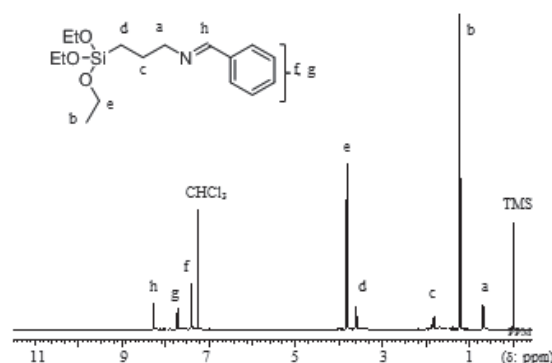
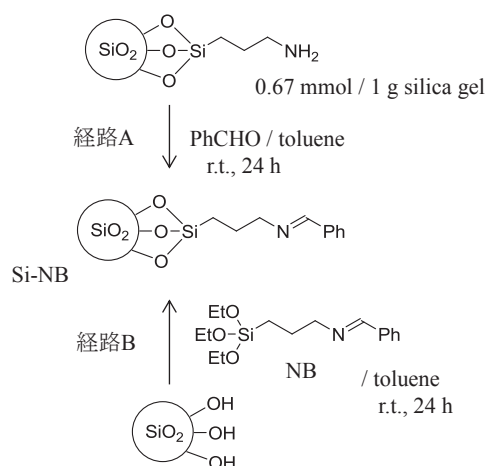


Figure 1. NB の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (in  $\text{CDCl}_3$ )

### 3-2. 修飾シリカゲル Si-NB の合成 :

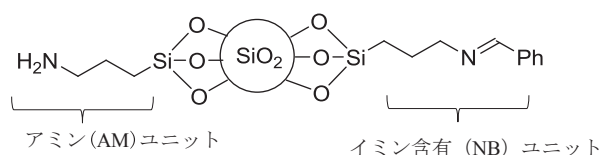
シランカップリング剤 NB を用いてシリカゲルへの固定化を行った。Scheme 5 に示すように、二つのルートで修飾シリカゲル Si-NB の合成を試みた。経路 A では、アミノ基を担持させたシリカゲルとベンズアルデヒドを反応させた。しかし、シリカゲル 1 g あたり 0.67 mmol (元素分析の N 含有量からの計算値) のアミノ基があったのに対し、反応してイミン部位を形成したベンズアルデヒドの量は 0.0017 mmol (1 g シリカゲルあたり) と非常に少なかった。そこで経路 A から経路 B に変更した。すなわち、あらかじめイミン部位を有する NB を用いて、無修飾シリカゲル上に固定化を図り、Si-NB を得ることを試みた。



Scheme 5. シリカゲルへの固定化経路

無修飾シリカゲルに NB を固定化させる段階で、トルエン反応液を抜き取って  $^1\text{H}$  NMR で解析したところ、10 ppm 付近にアルデヒド基由来のピークが見られたため、固定化の際にイミン部位が一部分解していることがわかった。そこで、反応液中に、参照物質として 1,3,5-トリメトキシベンゼンを所定量加え、反応液を  $\text{CDCl}_3$  で希釈して、 $^1\text{H}$  NMR を測定した。1,3,5-トリメトキシベンゼンの 6.1 ppm と放出されたベンズアルデヒド由来の 10.0 ppm のシグナル積分値の比、及び両者の濃度の関係から NB の分解率を見積もった。その結果、原料として加えた NB から 20%前後のベンズアルデヒドが放出されていることが分かった。このことから、約 80%かそれよりも低い値の NB がそのままイミン部位を保ったまま固定化されていると考えられる (Scheme 6)。

乾燥後得られた Si-NB の IR 測定を行った。その結果、 $1647\text{ cm}^{-1}$  の位置にイミン部位由来のピークが、芳香族由来の吸収が  $3000\text{ cm}^{-1}$  付近に観測された。



Scheme 6. 得られた Si-NB の模式構造

また、得られた Si-NB、及び無修飾シリカゲルについて元素分析を行った。その結果を Table 1 に示す。

Table 1. 無修飾シリカゲルと Si-NB の元素分析の結果

試料	C	H	N
	(%)	(%)	(%)
無修飾シリカゲル	0.00	0.70	0.00
Si-NB	2.68	1.15	0.60

無修飾シリカゲルは、炭素骨格をもつ組成を有していないため炭素、窒素の含有はなかった。一方で、Si-NB は固定化させたシランカップリング剤 NB に窒素原子を含むため、0.60%の窒素含有量を示した。この値から、Si-NB の粉末 1 g あたりに 0.0060 g (6.0 mg)、すなわち約 0.43 mmol (6.0 mg / 14) の窒素原子を含有する。さらに、NB ユニットは、その構造単位中に窒素原子を 1 つ含む。したがって、Si-NB 1 g あたり、Scheme 6 のアミンユニットと NB ユニットの合わせて 0.43 mmol 含むことがわかった。

### 3-3. 修飾シリカゲル Si-NB の水中での加水分解 :

合成した Si-NB を水と接触させることで、担持させたベンズアルデヒドが放出されるかを調べた。水または塩酸 (pH=1.0) 中に Si-NB を懸濁させ、ヘキサンを加えて攪拌させた。この 2 相系溶液から、一定時間後に攪拌をいったん止めて上層のヘキサン層を一部抜き取り、GC を用いてベンズアルデヒドの放出量を測定した。その結果を Figure 2 に示す。24 時間後の放出量を 100%として縦軸をノーマライズした。

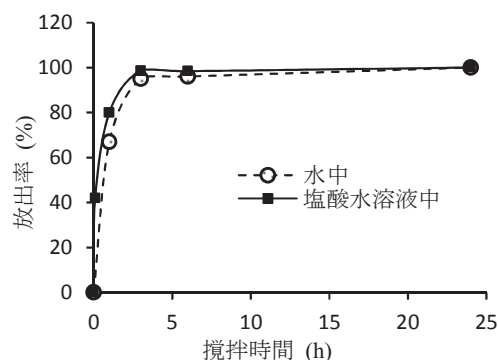


Figure 2. 水中、及び塩酸 (pH=1) 中での Si-NB からのベンズアルデヒドの放出 (室温)

この結果から、水中と塩酸水溶液中の両条件とも、一定時間の下、ほぼ同じ量のベンズアルデヒドが放出されていることが分かった。また、3 時間後には担持しているベンズアルデヒドのほぼ全量が放出されたことがわかる。ナフタレンを基準物質とし、ベンズアルデヒドの量と GC 面積との関係から検量線を作成し、Figure 2 の塩酸存在下での 24 時間後のベンズアルデヒドの放出量を求めた。その結果、 $0.283\text{ mmol} / 1\text{ g Si-NB}$  という値が得られた。Table 1 から求められた AM ユニット + NB ユニット =  $0.43\text{ mmol} / 1\text{ g Si-NB}$  を考慮すると、Scheme 6 中、アミンユニットが

約 30%であり、NB ユニットが約 70%であるといえる。この値は、Si-NB 合成中 (Scheme 5, 経路 B) に分解した量とおよそ一致する。

### 3-4. 修飾シリカゲル Si-NB の一定湿度下での加水分解：

湿度の違いによって、Si-NB からベンズアルデヒドの放出挙動が異なるかを確かめるために、Si-NB の粉末試料を室温下静置した。高湿度下 (95%RH) または大気下 (20% RH) に Si-NB の粉末試料を静置し、所定時間ごとにベンズアルデヒドの放出量を見積もった。

所定時間経過後の Si-NB をヘキサン/ 塩酸中に懸濁させ、ヘキサン層のベンズアルデヒド量を GC により求めた。この実測値を一定時間経過後の Si-NB 中の NB ユニット (= ベンズアルデヒド) の残存量とした。初期担持量 (0.283 mmol / 1g Si-NB) とこの残存量の差を取ることで、一定時間後のベンズアルデヒドの放出量を導き出した。

水中での結果 (Figure 2) と合わせて、その結果を Figure 3 に示す。

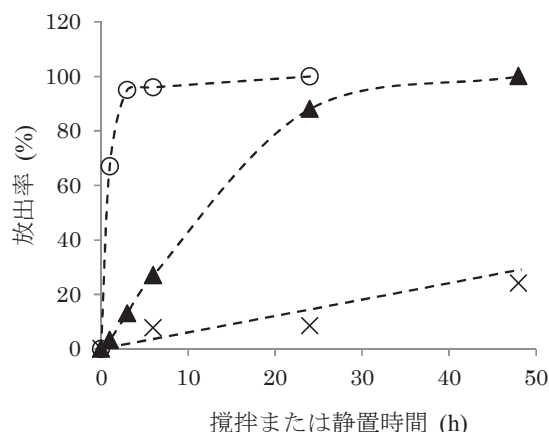


Figure 3. 室温下での Si-NB からのベンズアルデヒドの放出。(○) 水中, (▲) 95%RH, (×) 20%RH.

95%RH では、徐々にベンズアルデヒドが放出され、48 時間後に全量の放出が確認できた。一方、20%RH では、さらにゆっくりと放出し、24 時間後でも放出率 8%であった。さらに二週間静置したところ、その放出率は約 60%に達した。このことから、水分や湿度に応じてベンズアルデヒドを放出するシリカゲルを調製できたといえる。

バニリンを担持させた Si-NV では、ベンズアルデヒドよりもやや緩やかな放出挙動を示したものの、水分や湿度に対して Si-NB とほぼ同様な放出挙動が観測された。

## 4. まとめ

イミン部位を介して、アルデヒド類をシリカゲル上に化学的に固定化させた。イミン部位の加水分解に伴い、固定化されたベンズアルデヒドやバニリンは、水中では数時間以内にほぼ定量的にシリカゲルから放出された。一方、得られた担持シリカゲル粉末を 2 つの異なる湿度雰囲気 (95 or 20%RH) 下に静置すると、異なる放出挙動が観測され、20%RH では徐放的な性質を示し、2 週間後でもその放出

率は 60%であった。

このような研究のコンセプトは、広く我々の身の回りにあるような中性や中性に近い条件下での分子放出、分子放出のプログラム化といった機能へと展開できると考えられる。そのため、本システムを発展させることで、パーソナルケアグッズや化粧品をはじめとして、塗料や顔料分散、硬化接着剤や薬物運搬システム分野などのコントロールリリース技術が必要とされる分野への一助となるものと期待される。

## 参考文献

- [1] 森長久豊、遠藤剛：“香る”高分子材料, *未来材料*, **8**(3), 10, (2008).
- [2] Hisatoyo Morinaga, Hiroshi Morikawa, Yanmei Wang, Atsushi Sudo, and Takeshi Endo: Amphiphilic Copolymer Having Acid-Labile Acetal in the Side Chain as a Hydrophobe : Controlled Release of Aldehyde Thermoresponsive Aggregation-Dissociation of Polymer Micelles, *Macromolecules*, **42**(6), 2229-2235, (2009).
- [3] 森川浩, 茂木大, 梅宮健輔: 自己加水分解反応をおこす高分子の合成と分子放出材料への展開, *日本化学会第 94 春季年会*, 4C3-17, (2014).
- [4] Hiroshi Morikawa, Dai Motegi, Kensuke Umemiya, Saki Watanabe, Hisatoyo Morinaga, and Suguru Motokucho: Water- and Moisture-sensitive Polymeric Releasing System by Hydrolysis of Acetal Moieties Coexisting with Acidic Units, *Chemistry Letters*, **43**(11), 1746-1748, (2014).
- [5] 野田智彦: アモルファス合成シリカゲルの物性調整技術と利用分野, *JETI*, **57**(13), 76, (2009).
- [6] 森寛, 滝沢健一: 徐放性香料単体及びそれを用いた徐放性香料, *日本特許公開公報*, 特開 2005-194308.
- [7] Jason C. Hicks and Christopher W. Jones: Controlling the Density of Amine Sites on Silica Surfaces Using Benzyl Spacers, *Langmuir*, **22**(6), 2676, (2006).