

《 解 説 》

有機基を主骨格に導入したメソポーラス物質

稲垣伸二, 関土友

株式会社豊田中央研究所

有機基が表面に結合した従来型のメソポーラス物質とは異なる, 新しいタイプの有機-無機ハイブリッド型メソポーラス物質について紹介する。この新規メソポーラス物質は1999年の10月に初めて報告されたが, 三つの研究グループがほぼ同じ時期にその合成を報告する等, 研究が活発化している。本物質は, 有機基を主骨格内に導入した初めてのメソポーラス物質であり, 有機と無機成分の両方が露出した特異な表面を有することから, 触媒, 吸着・分離剤, クラスタ合成のマイクロ容器等, 様々な応用が期待されている。エチレン基を主骨格に導入したメソポーラス物質は, 1次元細孔の2D-hexagonal, 3次元細孔構造のcubic Pm-3nと3D-hexagonalの多様なメソ構造を形成することが分かった。更に, それらの粒子外形は, 細孔配列の対称性を反映した六角柱状, 球状, そして18面体の明瞭な形態を示した。有機基の両側にSiアルコキシド基が結合した特異な有機シランを用いる合成は, 欠陥の少ない高品位なメソポーラス粒子の生成と, 特定の界面活性剤では通常生成しない多様なメソ構造体の生成を可能にした。

1. はじめに

界面活性剤を利用した均一孔のメソポーラス物質の合成が, 早稲田大学の黒田先生により初めて報告¹⁾されてから10年以上が経過した。この間, MCM-41²⁾やFSM-16³⁾に代表される規則性の高いメソポーラス物質の合成をきっかけに, この物質を研究対象とする研究者は急増し, 報告される論文数も年間1000報を超えるまでになった。メソポーラス物質だけを対象とする国際会議が2000年には2回開催され, 国際組織も発足された様に, メソポーラス物質は今や一つの研究分野を形成するに至った。

この間, 合成面での進展には特に目覚ましいものがあり, 様々な組成, 構造, 形態のメソポーラス物質が合成できるようになった。特に, 組成については, 触媒・吸着機能, あるいは電磁機能などの物性に直接に影響することから, SiO₂以外の組成への拡張が精力的に取り組まれた。その結果, 種々のヘテロ原子を含むメタロシリケート, 非Si系酸化物⁴⁾, 硫化物⁵⁾, リン酸塩⁶⁾, そして白金⁷⁾等, 組成は無機物質全般へと拡張された。更に, 1996年頃から組成は無

機物質だけでなく, 有機成分を含む系へと拡張されて行った⁸⁻¹⁴⁾。有機物のもつ多様で特異な機能を, 均一でしかも安定な無機のナノ空間内で利用可能になったことで, メソポーラス物質の機能は飛躍的に拡張されたと言ってよい。しかし, 従来の有機表面修飾型のメソポーラス物質は, 無機物質の主骨格の表面を有機基が覆った構造をしており, 分子レベルでは無機と有機が分離した不均一構造をしている(図1(b))。この構造では, 表面特性は有機基の特性に支配される一方, 無機骨格は単に構造を支える役割しか果たしていない。そこで, 有機基と無機種が完全に均一に分散した有機-無機ハイブリッド型のメソポーラス物質の研究が1999年から始まった¹⁵⁻¹⁸⁾。このメソポーラス物質は, 有機基をその主骨格の中に有する(図1(c)), つまり有機基の両側が骨格中に固定されている点が, 従来の有機表面修飾型メソポーラス物質と異なる¹⁹⁾。この新規なメソポーラス物質は, 有機と無機の両方の特性, あるいはそれらを分子レベルで複合化したことによる新奇な物性の発現が期待されている。

このメソポーラス物質の合成は1999年の10月に我々が最初に報告¹⁵⁾することができたが, その後のわずか2ヶ月間に, 他の2グループから3報の同様の論文が公表された(表1)。ミネソタ大(米国)の

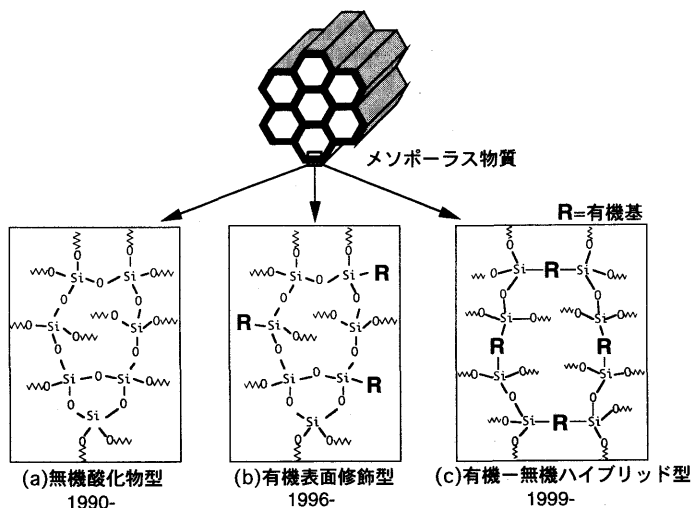


図1 メソポーラス物質の細孔壁構造の分類

表1 有機基を主骨格に導入したメソポーラス物質に関する報告

1998年 7月	豊田中研 (特許出願)
1999年 10月	豊田中研&東北大 (-C ₂ H ₄ -) ¹⁵⁾
11月	Univ. Minnesota (-C ₂ H ₄ -, -CH=CH-) ¹⁶⁾
12月	Univ. Toronto (-C ₆ H ₄ -, -C ₂ H ₂ S-) ¹⁷⁾
	Univ. Toronto (-CH=CH-) ¹⁸⁾
2000年 1月	Chemical & Engineering News (Topics) ²⁰⁾
5月	Univ. Toronto (-CH ₂ -) ²¹⁾
6月	Sandia National Labs. (薄膜) ²²⁾
	豊田中研&東北大 (cubic Pm-3n) ²³⁾
8月	Univ. Toronto (Review) ²⁴⁾
10月	Univ. Minnesota (Review) ²⁵⁾
2001年 1月	Kent State Univ.&豊田中研 (表面特性) ²⁶⁾

Prof. Steinら¹⁶⁾とトロント大(カナダ)のProf. Ozinらのグループである。我々の論文は、別の二つの著名な雑誌に拒絶された後の掲載だったが、最初に報告できたのは幸いだった。我々はこの物質特許を1998年の7月に提出しており、特許についても我々が最初と思われる。これらの研究については、米国化学会誌であるChemical & Engineering News²⁰⁾(2000年1月号)にトピックスとして紹介された。その後、サンディア研究所のDr. Brinkerらが薄膜の合成を報告²²⁾する等、この物質に関する研究が活発になってきた。

ここでは、有機基を主骨格に導入したメソポーラ

ス物質(HMM, Hybrid Mesoporous Materials)について、これまで報告された研究と最新の結果を紹介する。

2. 合成と機能

HMMは有機基に2個以上のSiアルコキシド基が結合した有機シラン原料から合成される。図2に有機基の両側にSiアルコキシド基が結合した有機シラン[(R²O)₃Si-R¹-Si(OR²)₃]からの合成スキームを示した。これらの有機シランを縮合させると、有機基が自動的にシロキサンネットワーク中に組み込まれる。それに対し、1個のSiアルコキシドを有する有機シラン[R¹-Si(OR²)₃]を原料に用いると、有機基がシリカ骨格の表面に1点で結合した表面修飾型メソポーラス物質となる。ただし、表面修飾型メソポーラス物質は、100%のR¹-Si(OR²)₃からは合成できず、TEOS[Si(OC₂H₅)₄]あるいはTMOS[Si(OCH₃)₄]を75%以上混合しないと合成できない。それに対し、HMMは100%の(R²O)₃Si-R¹-Si(OR²)₃から合成できるため、多量の有機基をHMM中に導入可能である。もちろん、(R²O)₃Si-R¹-Si(OR²)₃とTEOSあるいはTMOSとの混合物からの合成も可能で、混合比率を変えることによりHMM中への有機基の導入量を調整することもできる。

これまでにHMM中に導入された有機基を図2に示した。メチレン(-CH₂-)²¹⁾、エチレン(-CH₂CH₂-)¹⁵⁻¹⁷⁾、ビニレン(-CH=CH-)^{16,18)}、フェニレン(-C₆H₄-)¹⁷⁾

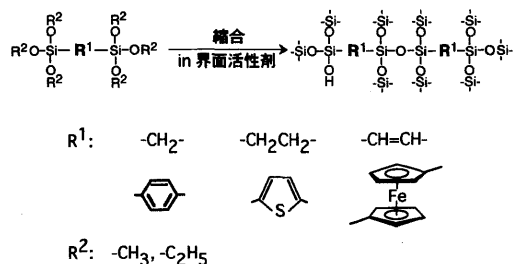


図2 HMMの合成スキーム

等の有機基以外に、チオフェン ($-\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-$)¹⁷⁾やフェロセ ($-\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4-$)¹⁷⁾等の官能基の導入が報告されている。有機基の導入により細孔表面の疎水性は向上する。水蒸気吸着等温線は、低圧での吸着をほとんど示さず、メソ孔への毛管凝縮による急激な立ち上がりを高圧部に示した。液体クロマトグラフの充填剤としての性能を評価した結果、エチレン基導入HMMのナフタレンとアントラセンの分離機能がメソポーラスシリカ (FSM-16) よりもはるかに高いことが分かった。更に、フェニレン基導入HMMは、フラーレン ($\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$) を分離する特性に優れていることも分かった。このことから、HMM中の有機基は細孔壁内に埋もれているのではなく、表面に露出していると考えられる。有機基が表面に露出していることは、導入したビニレン基が容易にプロモ化できることから確認される¹⁶⁾。しかし、有機基が細孔壁内でどのように分布しているかについてはまだよく分かっていない。一方で、HMMの²⁹Si NMRスペクトルには、T³種のシリコン [$\text{SiC}(\text{OSi})_3$] 以外に、T²種のシリコン [$\text{SiC}(\text{OH})(\text{OSi})_2$] が見られることから (図3)、相当量のシラノール基 (Si-OH) が表面に露出している。このことから、HMMは疎水サイトと親水サイトが分子レベル混在した特異な表面を有していると考えられる。疎水サイトと親水サイトの比率は、有機シランとTEOSあるいはTMOSとの混合比率を調整する¹⁸⁾ことにより、変化させることが可能である。メチレン基の場合、加熱処理によりSi-CH₂-Siの片方のSi-C結合が切れ、表面に多数のSi-CH₃基が形成できるとの報告²¹⁾もある。

また、チオフェンやフェロセンの様な官能基を細孔壁に導入する¹⁸⁾ことにより、官能基の有する多様な機能をナノ空間内で安定に利用することも可能と

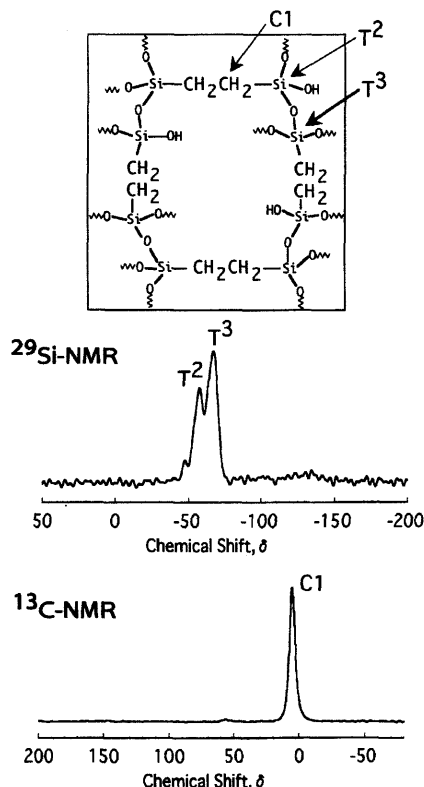


図3 エチレン基導入HMMの固体NMRスペクトルと細孔壁構造

なった。官能基は細孔空間ではなく細孔壁に組み込まれているため、反応基質は細孔内をすみやかに拡散できる。表面修飾型の場合は、導入した有機基が細孔空間を狭めるため基質の拡散を妨げるが、HMMの場合はその様な心配がなく、均一な反応空間を確保できることも特長の一つである。更に、光学機能や不斉機能を有した有機基や官能基の導入も検討されている²⁴⁾。あまり複雑な有機基を含む有機シランからは、規則性の高いメソポーラス物質が直接は合成しにくい。その場合はビニレン基やフェニレン基を導入した後に、反応で他の有機基や官能基を結合する方法が有効と考える。一方で、有機シラン原料に少量のAlやTi成分を添加することにより、無機部分に固体酸点や部分酸化活性点の付与も可能である。無機と有機の機能をうまく組み合わせることで、これまで不可能であった触媒機能の設計が可能となった。

これらの有機基は、その両側がシリカ骨格中に固

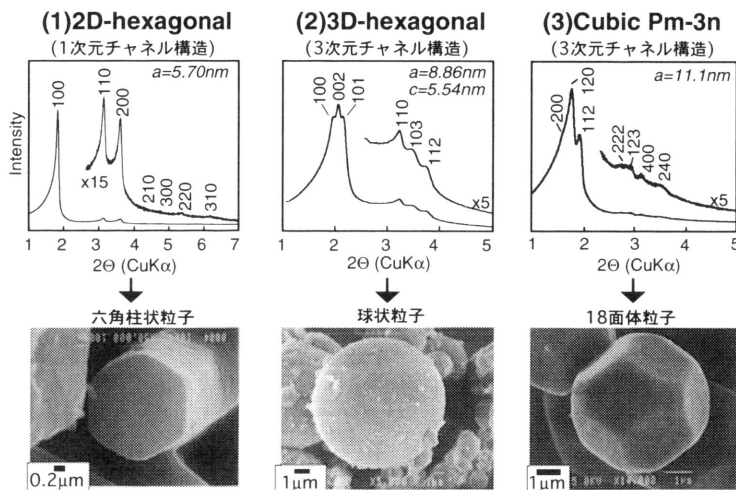


図4 エチレン基導入HMMのXRDパターンとSEM写真
 合成条件：(1) $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=18$, (2) $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=18$, (3) $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=16$
 (t =合成温度, n =界面活性剤のアルキル鎖長 $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$)

定されているので、表面修飾型メソポーラス物質の有機基と比較して安定である。例えば、HMM中に2点で固定されたエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) の熱分解温度は約 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ であるが、表面に1点で結合した表面修飾型のエチル基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) の熱分解温度は $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、HMM中の有機基の方が安定である¹⁹⁾。また、HMM中に導入されたフェニレン基については $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで安定に保持されていた。有機基を含む触媒は、比較的低温で行われる液相反応でしか利用できないと考えられていたが、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の耐熱温度があれば、気相反応触媒への応用も可能である。

3. メソ構造と形態制御^{15,23)}

当初、無機の主要骨格に有機成分を導入すると、規則性の高いメソポーラス物質は得にくいと考えられた。しかし予想に反し、HMMは有機基の種類と合成条件によっては極めて高い規則性と多様なメソ構造を形成することが分かった。図4に、異なる条件で合成した3種類のエチレン基導入HMMのXRDパターンとSEM写真を示した。XRDパターンから、これらのメソポーラス物質はMCM-41と同じ一次元チャンネル構造の2D-hexagonal、SBA-2と同じ三次元チャンネル構造の3D-hexagonal、そしてSBA-1と同じ三次元チャンネル構造のcubic Pm-3nの対称性を有することが分かった^{15,23)}。XRDパターンには高

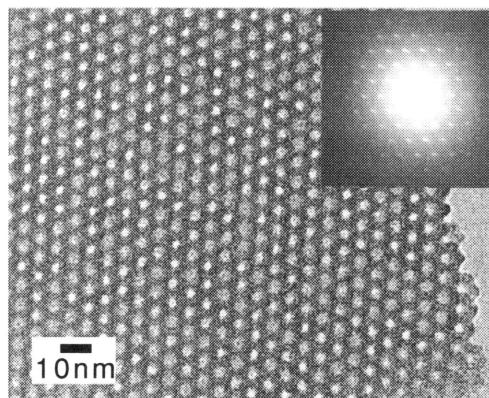


図5 エチレン基導入HMMの透過電子顕微鏡写真

次の反射が見られ、通常よりも高い構造規則性を有することを示す。更に、構造規則性が高いことは、各メソポーラス物質が明瞭な粒子形態を示すことから確認される。2D-hexagonalが六角柱状、3D-hexagonalが球状粒子、そしてcubicが18面体の粒子形状を示した。それぞれ、粒子内部の構造の対称性を反映した理想的な形態を示しており、欠陥構造が極めて少ない高品位な結晶が生成してことを示す。図5には、六角柱状粒子の内部を更に拡大して観察したTEM写真と電子線回折を示した。細孔が規則的に配列した構造が観察される。電子線回折には、

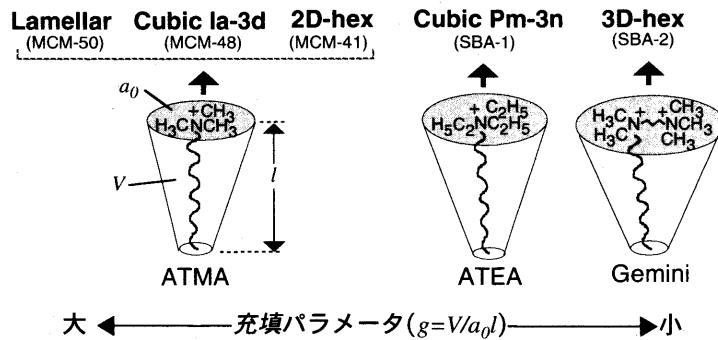


図6 界面活性剤の分子形状とメソ構造の関係

hexagonalの対称性を示す高次のスポットが観察され、細孔配列の規則性が高いことを示している。このような構造規則性の高いメソポーラス物質の生成は、シリカ等の無機物だけのメソポーラス物質では極めて珍しい。最近では、単結晶状のメソポーラスシリカ粒子の合成も報告されるようになった^{27,28)}が、合成条件の精密な制御を必要とする。HMMの方が単結晶粒子の生成が容易と考える。これは、無機物だけでなく柔軟性の高い有機物を構造内に導入した方が、格子中に発生する歪が解消され、欠陥の少ない結晶が生成し易いためと考える。有機基を構造内に導入する合成法を更に発展させることで、デバイス等に利用可能なメソポーラス物質の巨大結晶の合成が実現できるかも知れない。

一方で、有機基を導入したメソポーラス物質の薄膜の合成が既に報告²²⁾されている。シリカのメソポーラス物質については、ゾルゲル法による透明薄膜の合成を中心に多くの報告がある。この手法を応用してエチレン基を導入したメソポーラス薄膜が合成された。細孔が膜面に対し平行に配列した2D-hexagonalのメソ構造しか報告されていないので、膜面に垂直に細孔が貫通した3D-hexagonalあるいはcubic Pm-3nのメソ構造の合成ができれば、分離膜や電解質膜としての用途が期待できる。

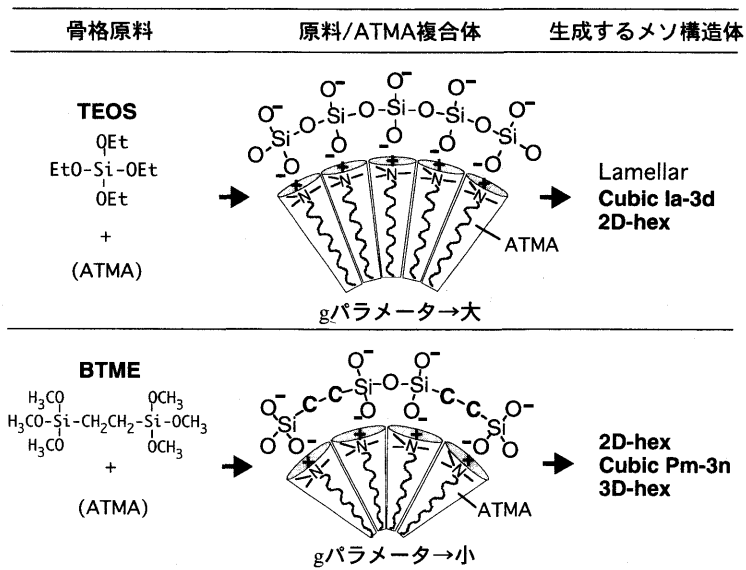
4. 各メソ構造体の生成条件と機構

無機系のメソポーラス物質では、これまで様々な界面活性剤が用いられ、多様な構造のメソポーラス物質が合成されてきた。そして、界面活性剤の分子形状と生成するメソ構造との関係が明確にされ、それらの関係は界面活性剤の充填パラメータ (packing

parameter) で説明されてきた²⁹⁾。充填パラメータ ($g = V/a_0l$) とは、ミセル中の界面活性剤分子の充填形状を、親水基の面積 (a_0)、疎水基の体積 (V)、そして疎水基の長さ (l) で規定したものである。 g パラメータが小さい界面活性剤分子は曲率の比較的大きい球状ミセルから成るcubic Pm-3nや3D-hexagonalのメソ構造体を、逆に g パラメータが大きいと曲率の小さい層状ミセルや柱状ミセルから成るlamellar, cubic Ia-3d, 2D-hexagonalのメソ構造体を形成し易くなる。図6に示した様に、親水基部 (a_0) が大きいalkyltriethylammonium [$C_nH_{2n+1}N(C_2H_5)_3$; ATEA]^{30,31)}やgemini界面活性剤 [$C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3N(CH_3)_3Br_2$]³²⁾を用いると、cubic Pm-3n (SBA-1) や3D-hexagonal (SBA-2) のメソ構造体が生成し、親水基部が比較的小さいAlkyltrimethylammonium ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3$; ATMA) を用いるとlamellar (MCM-50), cubic Ia-3d (MCM-48), 2D-hexagonal (MCM-41) のメソ構造体が生成する。ところが、今回のエチレン基導入HMMの場合は、界面活性剤にATMAを用いているにも関わらず、2D-hexagonal以外に、cubic Pm-3nや3D-hexagonalのメソ構造体も生成した。ATMAを用いた系でcubic Pm-3nや3D-hexagonalのメソ構造体が生成したのは、界面活性剤-水のリオトロピック液晶と界面活性剤-無機のメソ構造を含め、これが初めてである。なぜ、通常は生成しないメソ構造体が形成されたのか？その原因は、骨格原料となる有機シランの特異な分子構造にあった。

Stuckyらは、合成過程での無機種と界面活性剤の電荷密度はその境界で一致すべきであるとし、そのことがメソ構造を決める上で重要であると指摘した³³⁾。

表2 骨格原料の分子構造とメソ構造の関係



例えば、TEOSとATMAの複合体の境界では、 $-\text{SiO}^- \cdots +\text{N}(\text{CH}_3)_3-$ のイオンペアが形成されており、TEOSの縮合体中の SiO^- の密度が比較的大きいため、ATMAの親水基面積 (a_0) は小さくなる (表2)。その結果、 g パラメータの大きい2D-hexagonal, cubic Ia-3d, lamellarのメソ相が生成する。ところが、TEOSの代わりに $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ [1,2-bis(trimethoxysilyl)ethane: BTME]を原料にすると、BTMEの縮合体中の SiO^- の密度は有機基 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ を含む分だけ小さくなり、イオンペアの相手であるATMAの見掛けの親水基面積 (a_0) は大きくなる (表2)。その結果、 g パラメータの比較的小さい2D-hexagonal, cubic Pm-3n, そして3D-hexagonalのメソ構造体が生成したと考えることができる。これまでメソポーラスシリカの原料としては、1個のSiを有するシラン原料 (TEOS, TMOS等) や水ガラス等しか用いられておらず、2個のSiが有機基で架橋された原料は用いられてこなかった。このような特異な構造の有機シラン原料を用いることにより、メソ構造を決定する因子が界面活性剤の分子形状だけでなく、骨格原料の分子構造にもあることが初めて明らかとなった。

エチレン基導入HMMは、BTME-ATMA-NaOH- H_2O の4成分系で合成されるが、この4成分系での合成条件を幅広く検討した結果、2D-hexagonal,

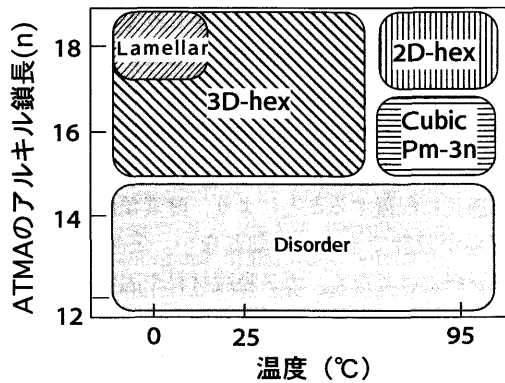


図7 BTME-ATMA-NaOH- H_2O 系での各メソ構造体の生成条件

cubic Pm-3n, 3D-hexagonalの各メソ構造の生成条件を決定することができた (図7)。合成温度とATMAのアルキル鎖長の組み合わせにより、生成するメソ構造が決まる。例えば、合成温度が95℃とアルキル鎖長が18 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ の $n=18$)の組み合わせの時は2D-hexagonalが、95℃とアルキル鎖長が16の組み合わせ時にはcubic Pm-3nが生成した。3D-hexagonalは、25℃-16, 25℃-18, 0℃-16の各組み合わせで生成することが分かった。一方で、BTMA/ATMA比やATMAの濃度をいくら変化させても、他のメソ構造は生成せず、温度-ア

ルキル鎖長の組み合わせで生成するメソ構造が決まることが分かった。しかし、各組み合わせ条件で、構造規則性の高いメソ構造体を得るためには、BTME/ATMA/NaOH/H₂Oの組成を最適に設定することが必要になる。メソポーラスシリカ (M41S) の場合は、ATMA/TEOS比を変化させることで、MCM-41(2D-hexagonal), MCM-48(cubic Ia-3d), MCM-50(lamellar)のメソ構造が制御できた³⁴⁾。HMMとM41Sで、メソ構造を制御できる条件が異なる理由はよく分からない。しかし、HMMの場合、合成温度が高くなるに従い、またATMAのアルキル鎖長が長くなるに従い、ATMAの g パラメータが小さくなるので、生成するメソ構造が、3D-hexagonal→cubic Pm-3n→2D-hexagonalと変化するのは合理的である。

5. おわりに

この有機基導入型のメソポーラス物質の研究は始まったばかりで、今後の展開が楽しみである。応用面では、種々の有機官能基を導入したメソポーラス物質の合成が検討され、均一で安定なナノ細孔と官能基の組み合わせにより、特異な触媒作用の発現が期待される。将来的には、ナノ空間に有機基や官能基を適正に配置することにより、酵素類似の特異な反応場が設計できるかも知れない。応用としては、触媒材料だけでなく、ガス吸蔵材料や固体電解質としても可能性がある。基礎的な面では、合成に関しいろいろ検討すべき課題が残っている。有機基を細孔壁内部に組み込むと、なぜメソ構造の規則性が飛躍的に向上し明瞭な形態を示すのか？この辺りは、バイオメナリゼーションと関係があると思われるが、何か本質的な問題を含む様な気がする。

謝 辞

HMMの電子顕微鏡による構造解析は、東北大学の砂先生と寺崎先生に行って頂いた。改めて謝意を表します。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992); J. S. Beck *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993); S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 4) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998).
- 5) M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **397**, 681 (1999).
- 6) U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, and F. Scuth, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, **35**, 541 (1996).
- 7) G. S. Attard *et al.*, *Science*, **278**, 838 (1997).
- 8) S. L. Burkett, S. D. Sims, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1362 (1996).
- 9) D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1961 (1996).
- 10) M. H. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4090 (1997).
- 11) C. E. Fowler, S. L. Burkett, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1769 (1997).
- 12) X. Feng *et al.*, *Science*, **276**, 923 (1997).
- 13) W. M. V. Rhijin, D. E. D. Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert, and P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 317 (1998).
- 14) M. E. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **10**, 467 (1998).
- 15) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
- 16) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
- 17) C. Y. Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, and G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, 2539 (1999).
- 18) T. Aefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
- 19) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **129**, 155 (2000).
- 20) M. Freemantle, *C&EN*, January 24, 33 (2000).
- 21) T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondey, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1808 (2000).
- 22) Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, and C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5258 (2000).
- 23) S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5660 (2000).
- 24) M. J. MacLachlan and T. Asefa, *G. A. Ozin, Chem. Eur. J.*, **6**, 2507 (2000).
- 25) A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **12**, 1403 (2000).

- 26) M. Kruk, M. Jaroniec, S. Guan, and S. Inagaki, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 681 (2000).
- 27) J. M. Kim, S. K. Kim, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 259 (1998).
- 28) Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature*, **408**, 449 (2000).
- 29) Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
- 30) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
- 31) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- 32) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
- 33) A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **267**, 1138 (1995).
- 34) J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6**, 2317 (1994).

Synthesis of Mesoporous Materials Containing Organic Groups within the Main Frameworks

Shinji Inagaki and Shiyou Guan
Toyota Central R&D Laboratories, Inc.

The reports on mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in the frameworks are summarized. The material is the first mesoporous material containing an organic component within the main inorganic framework, which is distinct from conventional organic-grafted mesoporous material. As the mesoporous materials have unique surface exposing both of organic and inorganic components, they expected to be applied to various catalysts, adsorbents and hosts for nano-cluster synthesis. The ethylene-containing mesoporous material formed a variety of mesophases, 2D-hexagonal, cubic Pm-3n and 3D-hexagonal, which could be easily controlled by synthesis temperature and alkyl-chain length of surfactant. Furthermore, they showed highly ordered pore-arrangement symmetries with well-defined external morphologies of hexagonal rod, spherical and decaoctahedral particles, respectively. The use of organosilane compound possessing two alkoxy-silyl groups on the both sides of organic fragments enables us to prepare such a highly ordered mesoporous materials, and to form unusual mesophases of cubic Pm-3n and 3D-hexagonal, which have never been formed when alkyltrimethylammonium was used as a surfactant.

Keyword: mesoporous material, MCM-41, organic-inorganic hybrid, external morphology, 3D-hexagonal, cubic