

《 解 説 》

ナノ空間中の化学種の配置を設計した
メソポーラスシリカ修飾水中固体酸触媒

犬丸 啓

広島大学大学院工学研究科

メソポーラスシリカ (SBA-15) の内壁に修飾したアルキル基が疎水的な層を形成し、その中に強酸性プロトン持つヘテロポリ酸分子 ($H_3PW_{12}O_{40}$) を固定したナノ複合構造を設計した。ナノ細孔の中心部には空間が残っており液体の水と反応分子が進入できる。多くの固体酸は水中酸触媒反応にほとんど活性を示さないが、このナノ複合体は酢酸エチルの加水分解に高活性を示した。酸性プロトンあたりの触媒活性は、液酸である H_2SO_4 の約6倍に達する。これは、① アルキル基による疎水的反応場と ② 水溶媒と反応分子、生成物が拡散できるナノチャネルが存在し、それらの界面に、③ 強酸性をもつ無機活性点 (酸性プロトン) があるというナノ構造中の特異な配置が高活性をもたらしたと考えられる。

キーワード：ナノ複合体, 有機-無機複合体, MCM-41, SBA-15

1. はじめに

メソポーラスシリカの発見^{1,2)}以来、その特徴あるナノ構造を利用した機能化が種々試みられてきた。触媒活性種の細孔内への担持や細孔内壁の有機修飾などがよく行われている。官能基をもつ有機基や、触媒機能を持つ錯体分子を細孔内に導入、固定することにより、重金属吸着剤や分子認識材料、高機能触媒などの開発も試みられている³⁻⁵⁾。

我々は、規則性メソ多孔シリカのナノ空間内壁を直鎖アルキル基で修飾した有機無機ナノ構造体が、代表的な内分泌攪乱物質であるノニルフェノールを分子選択的に吸着除去することを報告した⁶⁻⁸⁾。さらに最近、メソポーラスシリカであるSBA-15の内壁にアルキル基のつくる疎水層と強酸性をもつ無機酸化物分子を固定したナノ構造が水中固体酸触媒として高機能を発現することを見出した⁹⁾。本稿では、

有機修飾メソポーラスシリカの吸着機能から水中固体酸触媒へと至る我々の研究を紹介させていただくことにより、ナノ材料研究の一つのコンセプトを提示したい。

2. メソポーラス材料の機能化に関わる「ナノ材料研究」の視点

ユニークなメソポーラス物質の構造を生かした機能化を考えると、従来、大きく分けて、① メソポーラス物質の壁を、機能を持つ物質で構成する、② 機能をもつ化学種を細孔内に導入する、の2種類の方法がとられてきたといつてよい。メソポーラスシリカの発見後、遷移金属酸化物などでメソポーラスシリカと同様のナノ構造を構築する研究が盛んに行われたが、これは①のアプローチの典型であろう。その後、壁自身が規則配列をした有機基で構成されている材料や¹⁰⁾、金属のメソ構造体^{11,12)}なども報告されている。②のアプローチには、細孔内壁に有機基や有機金属を導入することや、活性のある遷移金属微粒子を細孔内に分散担持することが含まれる。

この二つのアプローチはどちらも非常に重要であ

受理日：2009年1月26日

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

広島大学大学院工学研究科

e-mail: inumaru@hiroshima-u.ac.jp

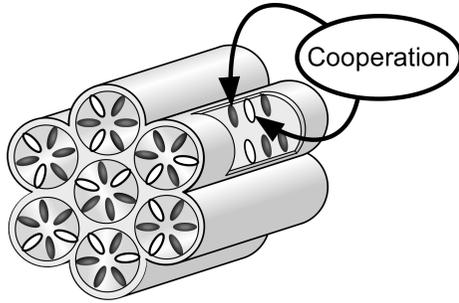


図1 Concept of cooperative function in a configurationally designed nanostructure.

ると考えられるが、さらに機能化を推し進めるためには、②のアプローチに、さらに、「ナノ材料」の持ち味を活かした二つの視点を加えることが有効であると我々は考えている。すなわち、(A) ナノ空間中にナノメートルレベルで制御して「部品」を「配置」すること（ナノメートルレベルでの構造構築）と、(B) 配置した「部品」同士に役割分担させ、それらに協力（cooperate）させることにより、高度な機能をつくりだすこと、である。ナノメートルサイズの空間に、種々の化学種（ここでは「部品」と呼ぶ。）を導入するときに、機能が発現するようにそれらの配置をナノメートルレベルで設計することにより、「部品」同士が協力して機能発現するようにする。図1にそのコンセプトを図示する。以下に紹介するわれわれの研究例は、初歩的ではあるがこのコンセプトに沿ったものであると考えている。

3. アルキル修飾メソポーラスシリカ：有機疎水領域と無機親水表面が配置された分子選択的吸着剤

筆者らの一連の研究の始まりは、2000年ころに、界面活性剤を除去する前のメソポーラスシリカのナノ構造をうまく利用して何か機能を出せないか、と考えたことであった。この材料では、シリカの壁の表面には界面活性剤の親水基が相互作用して、親水的な層を形成している。一方、細孔の中心部は疎水基が集合している。このナノレベルでの疎水領域-親水領域の規則構造を直接利用する目的で、両親媒性の分子であるノニルフェノールの選択除去を思いついた。早速試して見たところ、吸着（あるいは吸収というべきか）はある程度起こるようであったが、細孔中にある界面活性剤がどうしても外部に溶出し

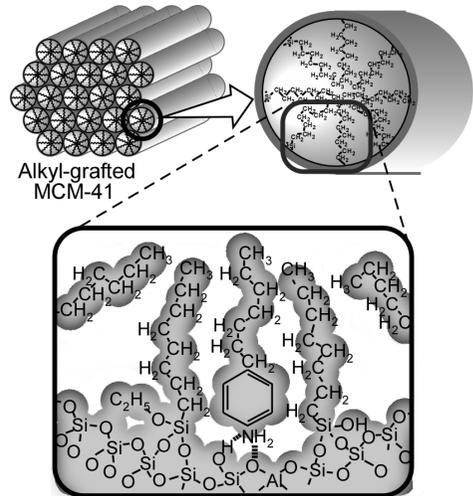


図2 Schematic illustration of 4-n-heptylaniline molecule fitting into the organic-inorganic nanostructure in alkyl-grafted MCM-41^{7,8)}.

てくるのがわかった。これでは、「水の浄化」という機能を前面に出すことはできない。そこで、直鎖アルキル基をメソポーラスシリカのナノ空間内壁に共有結合で固定することにした。このようなアルキル修飾メソポーラスシリカ材料は当時すでに報告があったが、有機物の吸着除去はまったく報告されていなかった。具体的には、オクチルトリエトキシシランを用いメソポーラスシリカの内表面を修飾した材料に着目した。

我々はこのようなナノ材料がノニルフェノールをはじめとするアルキルフェノール、アルキルアニリン類を低濃度水溶液から高い分子選択性で吸着することを見出した。ノニルフェノールは河川などを汚染する代表的な内分泌攪乱物質である。原因物質である非イオン性界面活性剤ノニルフェノールポリエトキシレートは他の物質への代替が進んでいると聞くが、低濃度での分子選択的除去機能を議論する意味でも、この分子の吸着除去の検討は意義がある。この分子は、疎水部としてノニル基、親水部としてフェノール性水酸基を持つ両親媒性分子である。このような分子がナノ構造とどのように相互作用するかがポイントである。

MCM-41タイプのメソポーラスシリカにシランカップリング剤（*n*-オクチルトリエトキシシラン）を用いて修飾した⁶⁾。結論からいうと、図2のように、

ナノ構造に分子がフィットして選択吸着することがわかった^{7,8,13}). 吸着剤は分子吸着に使える十分な体積をもつ疎水ナノ空間とそれを取り囲む無機壁から構成されている。吸着分子は吸着剤の修飾アルキル基(オクチル基)の間にはまり込み, その分子の疎水基は疎水ナノ空間, 親水基は無機壁と相互作用する。ここで描いた吸着分子はヘプチルアニリンであるが, アミノ基が無機親水表面のシラノール基と水素結合する。アミノ基は塩基性であるので, 弱い酸性をもつシラノールとの水素結合は, 弱い酸塩基相互作用を含んでいるとも考えられる。結果として, 分子は, 有機疎水-無機親水(酸塩基)ナノ構造にはまり込んで認識されるように吸着される。ここではシランカップリング剤としてアルキルトリエトキシシランを使ったため, 三つあるアルコキシ基がすべてシラノールと反応することは難しく, シランカップリング剤の分子は「1本足」もしくはせいぜい「2本足」で固定される¹⁴). あまったアルコキシ基が加水分解すれば, シラノール基が再生し, 無機表面の親水性が確保される。

4. 水中固体酸のナノ構造における「部品」の配置の設計⁹⁾

酸触媒反応はさまざまな化学プロセスで重要な位置をしめている。これらを従来の液酸を触媒として用いたプロセスから固体酸に転換することは, 反応容器の腐食や触媒の分離の問題を大幅に軽減し環境にやさしい効率的なプロセスを構築するうえで大きな効果がある。しかしながら, 水や加水分解など, 水溶媒中での酸触媒反応において, 多くの固体酸は活性を示さない。疎水性の高いゼオライト¹⁵⁾や表面疎水性を持つヘテロポリ酸塩^{16,17)}が水中固体酸反応に活性を示すことが報告されている。このことは, 水中固体酸における疎水的な反応場の重要性を示唆している。

本研究では, 修飾メソポーラスシリカのナノ構造を利用して, 水中で固体酸触媒活性を示すナノ構造を設計した。そのためには, 必要な要素をメソポーラスシリカのナノ空間に導入し, それらの配置を制御する必要がある。水中での酸触媒反応について必要な要素は, ① 水溶媒と反応分子, 生成物分子が進入拡散できる経路, ② 酸触媒活性点, および ③ 水による失活を防ぎ酸触媒活性点の活性を保つため

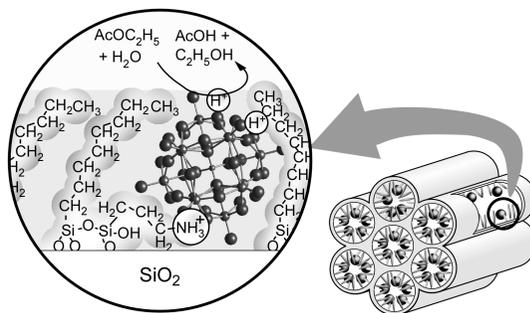


図3 Nano-structured water-tolerant catalyst⁹⁾.

の疎水的反応場, の三つであると考えた。これらを, メソポーラスシリカのナノ空間にどのように配置し組み込めば良いかを考えることになる。結果的に設計したナノ構造を, 図3に示す⁹⁾。

①の溶媒と分子の進入経路は, メソポーラスシリカの構造を考えれば, 細孔に沿った形で確保することがもっとも自然であろう。したがって, 細孔径の大きなメソポーラスシリカを用い, 細孔中心部に残った空間を用いればよい。②の酸触媒活性点としては, 無機酸化物クラスター分子であるヘテロポリ酸(12タングストリン酸, $H_3PW_{12}O_{40}$)を用いた。ヘテロポリ酸は超強酸に匹敵する高い酸性を有し, 分子性であるがゆえにナノ空間での「配置」を設計しやすいと考えた。③の疎水的反応場は, 前項のアルキル修飾メソポーラスシリカの実験から, アルキル基をメソポーラスシリカ内壁に修飾して疎水層をメソポーラスシリカ内壁に構築することにした。高い触媒活性を得るためには, 上記①, ②, ③が互いに接する状況を作る必要がある。したがって, ①の水拡散経路と③の疎水層の界面に②の活性点があればよい。そのためには, 活性点である酸性プロトンをもつヘテロポリ酸分子が疎水層に「ぎりぎり」包まれている状況をつくりだせばよい。ヘテロポリ酸分子の直径が約1 nmであるので, 細孔中心に水溶媒の浸入経路を確保するために, 母構造のメソポーラスシリカにMCM-41より細孔直径の大きいSBA-15を選んだ。

5. 水中固体酸のナノ構造の構築⁹⁾

図4は, 上記の水中固体酸の構築過程の試料について, 水の吸着を測定したものである。母構造のSBA-15には当然, 水の毛管凝縮が観測される(図

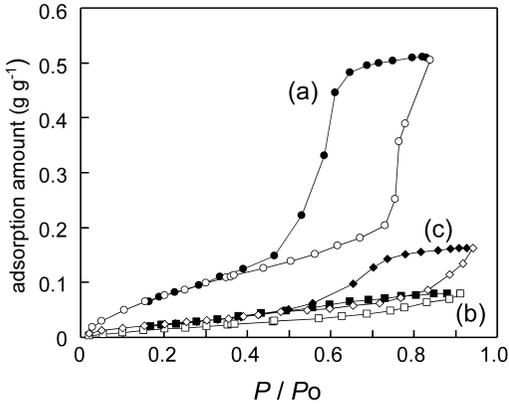


図4 Water adsorption isotherms for the catalyst and its precursors. (a) SBA-15. (b) Octyl- and aminopropyl-grafted SBA-15. (c) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -loaded nanostructured catalyst.

4(a)。一方、SBA-15の内壁に n -オクチル基と、ヘテロポリ酸を固定するためのアミノプロピル基を修飾した試料では、水の凝縮はおこらない(図4(b))。これは、細孔内壁にアルキル基により疎水層が形成されているためである。親水的なアミノプロピル基も修飾してあるが、オクチル基の方が鎖長が長いいため、アミノプロピル基は疎水基に覆い隠されていると考えられる。この試料は、窒素吸着を調べると、元の細孔体積の約半分は残っている。つまり、細孔中心部には、大きな空間が空いている。しかし、疎水層の形成により、水の凝縮は起こらない。

一方、ヘテロポリ酸分子を導入した後の試料では、水の凝縮が観測される(図4(c))。これは、ヘテロポリ酸分子が、アルキル基の疎水層に完全に埋没することなく中心の空間に顔を出していることを示唆している。つまり、水中触媒反応においても中心部の拡散経路により侵入した水溶媒と反応分子がヘテロポリ酸分子に到達できることを示している。一方で、アルキル基による疎水化の効果も水吸着に現れており、ヘテロポリ酸分子はアルキル基の作る疎水場はかなり包まれていると考えられる。

図5は、酢酸エチルの加水分解反応に対する触媒活性を、鎖長の異なるアルキル基をもつナノ触媒について比較したものである。オクチル基の場合が一番活性が高く、それよりアルキル基が短くても長くても活性が大幅に低い。このことは、次のように考

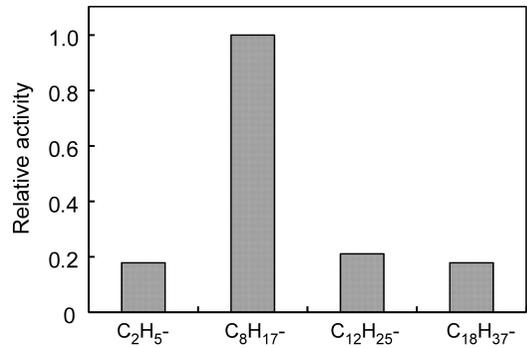


図5 Relative activity of the water tolerant nano-catalysts having different alkyl chains.

えれば説明が可能である。すなわち、アルキル鎖長の長さが短いと、ヘテロポリ酸分子が水相に大きく露出しすぎ、酸性プロトンの活性が低下する。一方、アルキル基が長すぎると、ヘテロポリ酸が疎水層に完全に包まれ埋没してしまうので、水と反応分子が酸性プロトンにアクセスしにくい。アルキル基がオクチル基ぐらいだと、鎖長は約1 nmであり、ヘテロポリ酸分子をちょうど包み込むが、酸性プロトンは水相と疎水層との界面付近に存在できる状況にあると考えられる。もうひとつ、構造モデルを考える上で重要な情報は、酸性プロトンの量である。塩基であるピリジンの化学吸着量から、ヘテロポリ酸1分子あたり、酸性プロトンは正確に2個あることがわかった。つまり、ひとつのヘテロポリ酸分子は、一つのプロピルアンモニウム基により表面に固定されていることが明らかとなった。以上の結果を総合すると、まさに図3のナノ構造を描ける。

6. ナノ構造化触媒の水中酸触媒反応活性⁹⁾

表1に、このナノ構造固体酸触媒の水溶媒中での酢酸エチル加水分解活性を、他の触媒とともに示した。通常の固体酸触媒はこのような水中酸触媒反応にほとんど活性を示さない。例外的にHZSM-5が活性を示すことがNambaらにより早くに報告された¹⁵⁾。Okuharaらはヘテロポリ酸のCs酸性塩が活性を示すことを見出し、水中固体酸触媒の研究分野を開拓した^{16,17)}。本研究で合成したナノ構造化触媒は、ねらい通り水中酸触媒反応に活性を示した。この触媒は複合体である上にヘテロポリ酸の分子量が

表1 Activity of catalysts for ethylacetate hydrolysis in water.

Catalyst (State of catalyst)	Acidity of catalysts ^{a)}	Catalytic activity	
		per cat. Weight ^{b)}	per acidic protons ^{c)}
Nanostructured catalyst (Solid)	0.091(2.0) ^{d)}	25.1	275
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (Homogeneous)	1.0 (3)	78.7	78
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ ^{e)} (Solid)	0.15 (0.5)	30.1	200
Nafion-H resin ^{e)} (Solid)	0.8	161.9	202
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ ^{e)} (Solid)	0.35	25.5	127
H-ZSM-5 zeolite ^{e)} (Solid)	0.39	27.6	70
γ-Al ₂ O ₃ ^{e)} (Solid)	0.47	0	0
HY zeolite ^{e)} (Solid)	2.6	0	0
H ₂ SO ₄ ^{e)} (Homogeneous)	19.8	992	46

a) Acid amount (10⁻³ mol g⁻¹).b) μ mol g-cat⁻¹ min⁻¹.c) mmol mol-acid⁻¹ min⁻¹.d) The figures in parentheses are molar ratios of the acidic protons : [PW₁₂O₄₀]³⁻ polyanions.

e) Ref.17.

大きいこともあり、この触媒は重量あたりの酸点は多くない。そのため、触媒重量あたりの活性はあまり高くない。特筆すべきは、酸性プロトンあたりの活性 (TOF) である。本ナノ構造化触媒は報告されているどの触媒よりも高い値を示した。また、本触媒が固体酸であるにもかかわらず、そのTOFは、水中酸触媒として実用されている液酸である硫酸の実に6倍に達した。このことは、本触媒の酸点の環境が水中固体酸触媒反応に極めて適した状態にチューニングできていることを示している。「部品」の配置を設計するナノ構造の設計 (Configurational Design) が、このようなよい結果をもたらしたと考えている。

7. おわりに

メソポーラス物質などのナノ空間を利用した材料開発は、従来の新物質開発とは別の次元での設計性があると考えている¹⁸⁾。すなわち、種々の化学種を「部品」とみなし、ナノメートルスケールでその配置や環境を意図的に構築することである。たとえ「部品」が機能する原理を完全には理解できずにいたとしても、「部品」にどのような機能があるかを知っていれば、多様な「部品」の機能を組み合わせて協力 (cooperate) させることにより、高度な機能を実現できること、これも「ナノ」の重要な効用のひとつだと思う。本研究は、初歩的ではあるが、ナノ空間で「部品」の配置を設計したことにより高機能を発現したという点でナノ材料設計の重要な指針を提示できたと考えている。本研究は、広島大学の山中昭司教授との共同研究である。また、後半の水中固体酸の研究は、北海道大学の、故奥原敏夫教授、神谷裕一准教授と、当時広島大修士の学生であった石原 亨氏との共同研究である。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990); S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 2) T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. T. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) A. Sayari and S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **13**, 3151 (2001).
- 4) R. Anwender, *Chem. Mater.*, **13**, 4419 (2001).
- 5) A. B. Deschazo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, and K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5924 (2006).
- 6) K. Inumaru, J. Kiyoto, and S. Yamanaka, *Chem. Commun.*, 903 (2000).
- 7) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Chem Lett.*, **32**, 1110 (2003).
- 8) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3133 (2004).
- 9) K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, and S. Yamanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7625 (2007).
- 10) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 11) Y. Yamauchi, T. Ohsuna, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **19**, 1335 (2007); Y. Yamauchi and K. Kuroda,

- Electrochem. Commun.*, **8**, 1677 (2006).
- 12) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliot, and J. H. Wang, *Science*, **278**, 838 (1997).
- 13) K. Inumaru, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 279 (2006).
- 14) K. Inumaru, T. Okuhara, and M. Misono, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4826 (1991).
- 15) S. Namba, N. Hosomura, and T. Yashima, *J. Catal.*, **72**, 16 (1981).
- 16) T. Okuhara, *Chem. Rev.*, **102**, 3641 (2002).
- 17) M. Kimura, T. Nakato, and T. Okuhara, *Appl. Catal. A*, **165**, 227 (1997).
- 18) 犬丸 啓, 科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製, *News Letter*, **3**, 15 (2008).

Design of Mesoporous Silica-based Water-Tolerant Nano-structured Solid Acid Catalysts

Kei Inumaru

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

We have achieved a solid acid catalyst highly active in aqueous media. The catalyst comprises inorganic active species ($H_3PW_{12}O_{40}$ polyoxometalate molecules) surrounded by hydrophobic alkyl groups in the nanospaces of mesoporous silica. The acidic protons in the hydrophobic environment showed the highest activity for the ester hydrolysis reaction. The mesoporous silica nanostructure afforded paths for the efficient approach of reactant molecules and water to the active sites. The acidic protons catalyze the reaction at the interfaces between the liquid water phase and the hydrophobic organic layers in the nanospaces. The hydrophobic environment around the acidic protons at the interfaces is considered to contribute to the exceptionally high activity of the protons compared to other solid acid catalysts. The present study indicates that a promising strategy for novel functional materials is to design a cooperative function on the basis of the mesoporous silica nanostructure.

Keywords: nanocomposite, organic-inorganic composite, MCM-41, SBA-15