

## 《 解 説 》

メソ多孔体を利用したナノ有機・無機協奏機能の設計  
— 分子選択的な吸着剤および光触媒系の構築 —

犬丸 啓

広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

規則性メソ多孔体の細孔内に有機基を導入した有機・無機ナノ複合材料において、有機部と無機部が機能面で協力して発現する「ナノ有機・無機協奏機能」は新しい機能を設計するうえで未開拓の興味ある研究領域である。ここでは、我々がおこなった、分子選択的吸着剤および分子選択的吸着機能をもつ光触媒系の構築について述べる。メソ多孔シリカをオクチル基で修飾したナノ複合体は、代表的な「環境ホルモン」であるノニルフェノールを分子選択的に吸着除去できた。これは、修飾有機基がつくる疎水ナノ空間と無機多孔体の親水的内表面がつくるナノ構造に比較的大きな極性有機分子がフィットし分子認識的に選択吸着される、有機・無機協奏機能である。さらに無機部分に酸化チタンを導入し、分子選択的吸着機能と光触媒機能を複合化したナノ材料を構築した。これは、ノニルフェノールの原因物質であるノニルフェノールポリエトキシレート分子を効率的に吸着濃縮・分解することがわかった。

## 1. はじめに

FSM-16<sup>1)</sup>やMCM-41<sup>2)</sup>といったナノメートルサイズの細孔が規則配列した多孔体（シリカ、シリカアルミナ）の発見以来、規則性メソ多孔体の合成と機能がさかんに研究されている。最近、これらに特有のナノ構造を利用した有機・無機複合体の研究が増えている。壁部分に有機物を含む多孔体の合成<sup>3)</sup>のほか、ナノ多孔体の細孔内表面に有機基が共有結合で植え付けられた有機・無機のナノ複合体を合成できる<sup>4)</sup>。特に後者の細孔内表面への有機基導入は、多様な有機基の使用が可能となるので、機能設計に有利である。

筆者らは最近、このような複合材料について、ナノ構造中で有機部と無機部が機能面で協力する「ナノ有機・無機協奏機能」に着目し研究を進めている。そして水中有害有機分子の分子認識的吸着や、分子選択性を付与した光触媒の実現が可能であることを見出した。本稿では、有機・無機複合ナノ材料の機能、特にナノ構造中での「有機・無機協奏機能」について、筆

者の私見と最近の研究結果について述べる。既往の研究については筆者の考えに沿った記述をさせて頂くので、必ずしも網羅的でないことをお許し頂きたい。

2. 「ナノ有機・無機協奏機能」のコンセプト<sup>5-7)</sup>

メソ多孔体の発見のおかげで、明確なナノ構造をもつ無機多孔体を得ることができるようになった。さらにこれらの細孔内に有機物の導入が可能である。合成法としてよく用いられるのは、合成後のメソ多孔体内表面の水酸基と目的の有機基を有するシランカップリング剤とを有機溶媒中で反応させ、細孔内壁に有機基を植えつける方法である。あるいは多孔体合成時にゲルにシランカップリング剤を添加し、多孔体合成と同時に有機基導入を行う方法もある。また、as synthesizedのメソ多孔体も、ナノ細孔内に界面活性剤が集合体を形成している（壁に共有結合で固定されていないが）点で、ここでいう有機・無機複合ナノ材料に含めることができる。

これらの有機・無機複合ナノ材料の機能を考える上で、ナノ構造を構成するそれぞれの部分が機能発現の上で果たす役割に注意することは極めて重要である。すなわち、吸着や物質変換のような化学的機能を期待する場合、有機部分と無機部分の役割分担には次のよ

うなケースが考えられる。すなわち、

- ① 化学的機能をもっぱら有機基の部分が担い、無機多孔体部分はナノ構造を維持する骨格としてのみ役割を果たす場合、
  - ② 化学的機能を主に無機多孔体部分が担い、有機部分がナノ構造維持などの役割を果たす場合、
  - ③ 有機・無機複合ナノ構造中の有機部と無機部の両方が化学的に関与して機能が発現する場合、
- である。筆者はこの③のケースを、「ナノ構造における有機・無機協奏機能」(あるいは、「ナノ有機・無機協奏機能」)と呼ぶことにしたい。

最近報告されている有機・無機複合ナノ材料の機能研究の大部分は、上記の①に分類されるように見える。たとえば、メソ多孔シリカ内壁にプロピルチオールやプロピルアミノ基などの有機官能基を導入して重金属を含むイオンの吸着剤とする研究が成果をあげている<sup>8-12)</sup>。この場合、重金属イオンが相互作用するのは有機官能基であり、シリカ部分は高表面積の担体としてのみ機能しているように見える。重金属の吸着選択性がナノ細孔特有である<sup>11)</sup>という主張もあるが明確に証明されていない。また、有機金属の活性サイトをメソ多孔体内壁に植えた触媒も盛んに研究されているが、有機金属部と多孔体部の役割分担を考えると、やはり①に分類されるであろう。

一方、無機部分が主たる化学機能をになう②のケースは例が少なく興味ある研究領域であるが、例えば岩本らが報告しているヒ酸アニオンを効率的に捕らえるアニオン交換体<sup>13)</sup>が当てはまる。ここでは、MCM-41と同様のヘキサゴナルナノ構造を有する硫酸ジルコニウム-界面活性剤複合体の無機部分を構成する硫酸イオンが、Asのオキソ酸アニオンとイオン交換する。ナノ構造中の有機部(界面活性剤)の主な役割はナノ構造の保持にあると思われる。

さて、③の「ナノ有機・無機協奏機能」はさらに少なく、明確にそう謳われているものはほとんどない。有機物と無機物の機能を、ナノ構造中で組み合わせるとき、有機部、無機部に担わせる役割としては、次のようなものが考えられる(図1)。

- 有機部：ナノ空間の疎水性(疎水ナノ空間の生成)や極性制御、配位結合の生成、金属活性サイトの保持、酸点や塩基点(アミノ基やカルボキシル基)保持
- 無機部：ナノ空間内壁の親水性、酸性、塩基性、酸

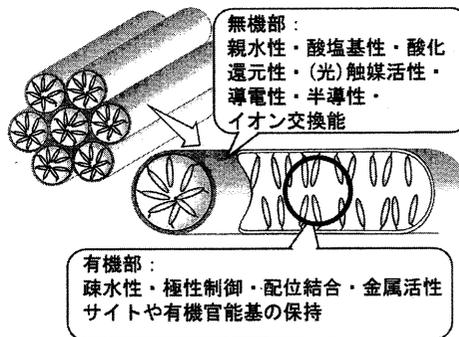


図1 「ナノ有機・無機協奏機能」の概念図。有機部と無機部の機能の組み合わせで多様な機能材料の設計が期待できる

化・還元・光触媒などの触媒機能、導電性、半導性、イオン交換能

上に挙げた中から有機部、無機部の役割を選ぶだけでも数十にのぼる多数の組み合わせがある。有機部に多様な選択が可能である上、無機部についても、ここ10年間に蓄積された膨大な研究により、シリカ系に限らず遷移金属酸化物、金属、硫化物など極めて多様な選択が可能になってきている。さらに無機部の組成を細かく変化させるなどして、その機能を「チューニング」できる可能性がある。

このように、「ナノ有機・無機協奏機能」の設計は未開拓の領域であり、有機物だけでも無機物だけでも実現し得ない機能をナノ構造を舞台に設計する新しい材料化学の展開が期待できる。筆者らは、手始めにまず、有機部の機能として疎水ナノ空間の生成、無機部の機能として細孔内壁の親水性・酸塩基性に着目した。これにより、水中有害有機分子(ノニルフェノール等)の分子認識的吸着機能の設計を試みた。さらに、無機部に光触媒機能を付与するため酸化チタンを導入し、分子選択的吸着機能との複合化を「ナノ有機・無機協奏機能」の一つのプロトタイプとして検討した。以下にそれらについて紹介する。

### 3. 有機・無機ナノ構造による水中有害有機分子の認識吸着<sup>5,14,15)</sup>

分子を認識する機能の自在な設計は、化学が目指す大きな目標の一つである。環境浄化においても、分子認識機能の設計はきわめて重要な課題になってきている。環境中の有害物質は一般にppm-ppbレベルの

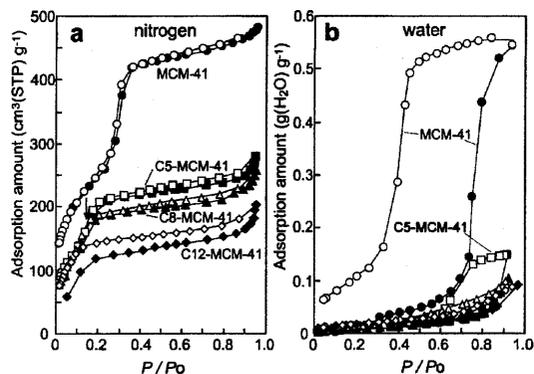


図2 アルキル修飾MCM-41へのN<sub>2</sub> (a) およびH<sub>2</sub>O (b)の吸着等温線

低濃度である。特に近年問題になっている内分泌攪乱物質やダイオキシンは、極めて低濃度でも有害性をしめす。従って、高濃度の共存物質により除去機能を飽和させることなく目的分子を極低濃度まで除去する必要があり、高い分子認識機能の実現が必要である。

我々は、規則性メソ多孔シリカのナノ空間内壁を炭素数8程度の直鎖アルキル基で修飾した有機・無機複合ナノ材料に着目した。この材料が、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の高い分子選択性で吸着する。ノニルフェノールは河川などを汚染する代表的な「環境ホルモン」であり、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。メソ多孔体へアルキル基を導入するとナノ細孔が疎水化し、一方で、無機多孔体内壁はそれに比べて親水的であり、そこにあるシラノールは弱い酸性を示す。ナノ構造中に作られた有機疎水場—無機親水表面のナノ構造に、ナノレベルの大きさの両親媒性分子がフィットして認識吸着される、ナノ構造中での「有機・無機協奏分子認識」が本研究により明らかとなった。

### 3.1 オクチル修飾メソ多孔シリカの有機疎水ナノ空間

まず、MCM-41タイプのメソ多孔シリカアルミナと、その細孔内壁に*n*-ペンチル、*n*-オクチル、*n*-ドデシル基を修飾した有機・無機複合ナノ材料（以下、それぞれC5-M、C8-M、C12-Mとする）のN<sub>2</sub>吸着と水吸着を調べた（図2）。その結果、これらの有機・無機複合ナノ材料中には、かなりの容量をもち、かつ極めて疎水性の高いナノ空間が生成したことがわかっ

表1 各吸着材へのノニルフェノールの吸着

吸着材	NP 濃度 / ppb	NP 吸着量 / mol g <sup>-1</sup>
C8-MCM-41	620	$6.5 \times 10^{-4}$
C12-MCM-41	980	$2.3 \times 10^{-4}$
MCM-41	1300	$9 \times 10^{-5}$
活性炭	620	$5.3 \times 10^{-4}$

MCM-41 はAl非添加

た。N<sub>2</sub>吸着では未修飾のMCM-41にくらべ、C5-M、C8-M、C12-Mの順に吸着容量が減少すると同時に毛管凝縮による立ち上がり低圧側にシフトし、細孔内に有機鎖が導入されていることがわかる。C8-MではN<sub>2</sub>吸着容量はMCM-41の半分程度であり、ことことは、比較的長いオクチル基を修飾しても、ナノ細孔中にMCM-41の半分もの体積の空間が分子吸着に使えるべく残されていることになる。一方、水吸着では、MCM-41では大きな吸着が観測されるが、C8-M、C12-Mでは細孔内にまったく水が吸着しない。このことから、このナノ空間の疎水性が極めて高いことがわかる。細孔内のオクチル基は常温ではかなり激しく熱運動しており、このことは、水に浸漬したC8-Mの<sup>13</sup>C CP-MAS NMRからも支持されている。有機鎖の表面密度は1~1.5分子 nm<sup>-2</sup>なので、有機鎖の間に分子が挿入できる距離は十分ある。したがって、ナノ空間に吸着した分子は、アルキル基の間に入り込み、多孔体内壁のシリカ表面とも相互作用できる。

### 3.2 オクチル修飾メソ多孔シリカによる分子選択吸着

このようなオクチル修飾メソ多孔体が、活性炭と同等以上のノニルフェノール吸着特性を示すことがわかった。表1は、オクチル修飾体やドデシル修飾体（ここではC8-M、C12-M）と活性炭のノニルフェノール吸着特性を比較したものである。無修飾のメソ多孔体にくらべオクチル修飾体の吸着特性は飛躍的に増大し、活性炭に遜色ないものとなっている。さらに、活性炭はフェノール分子も多量に吸着する（非選択的）のに対し、オクチル修飾体へのフェノール吸着は検出限界以下であり、分子選択的な吸着特性を有することがわかった。

図3に、オクチル修飾体C8-Mへの種々のアルキルフェノール、アルキルアニリンの吸着等温線を示す。ノニルフェノールは $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>（約0.2 ppm）以下の比較的低濃度においても大きな吸着量を示す。アルキル基の炭素数が一つ少ないヘプチルフェノール

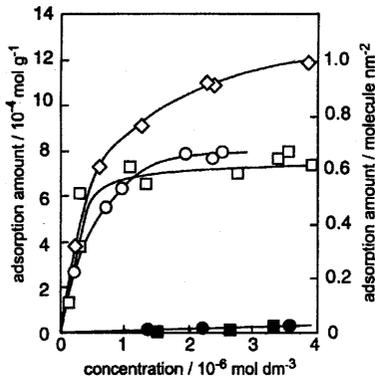


図3 C8-MCM-41への有機分子の吸着等温線。○, ノニルフェノール; □, ヘプチルフェノール; ●, 4-*t*-アミルフェノール; ◇, 4-*n*-ヘプチルアニリン; ■, *p*-トルイジン。右側のスケールは試料にふくまれる無機多孔体表面積あたりの吸着分子数を表す

もノニルフェノールと同等の吸着量を示す。一方、アルキル基の炭素数が5の4-*t*-アミルフェノールの吸着量ははるかに小さい。すなわち、オクチル修飾体は、アルキルフェノールの炭素数7と5の間の差異を鋭く識別していることがわかる。アルキルフェノール類の吸着選択性は、調べた分子の中ではアルキル基が大きいくほど、すなわち疎水基の疎水性が高いほど吸着選択性が高かった。アルキルフェノール類の疎水基は、オクチル基が作る疎水ナノ空間と相互作用していると考えられる。それでは、分子の親水基の効果はどのように選択性にあらわれるであろうか。その答えを得るひとつの方法は、アルキルフェノールの親水基である水酸基をアミノ基に変えたアルキルアニリン類の吸着を調べることである。フェノール性水酸基にくらべ、アミノ基は強い親水性を示す。もし、(オクタノール・水分分配係数で測られるような)分子全体の疎水性で吸着選択性が決まっているなら、アルキルフェノールの水酸基をアミノ基に変えると、吸着量は下がるはずである。ところが、図3においてヘプチルフェノールとヘプチルアニリンを比較すると後者の方が吸着量が多い。つまり、分子の疎水基は疎水性が高いほうがよく吸着するが、親水基は親水性が高いほうがよく吸着する。これは、分子の親水基が吸着剤と特異な相互作用を持っていることを示す。言い換えると、この吸着剤が親水基を疎水基とは独立に認識しているといえる。この吸着剤のナノ構造中で親水基が強く相互作用できる場所といえば、無機多孔体内表面しかない。同じアルキ

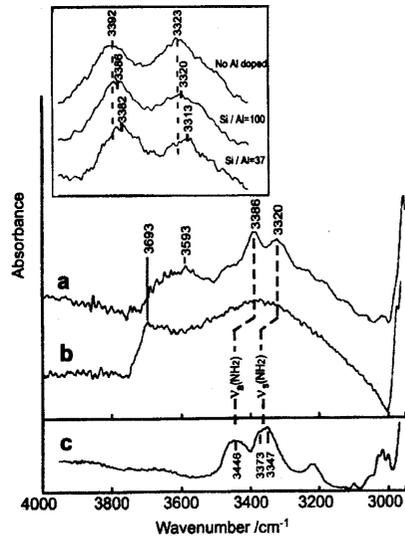


図4 C8-MCM-41に吸着した4-*n*-ヘプチルアニリンのIRスペクトル。(a) 吸着後; (b) 吸着前のC8-MCM-41; (c) 4-*n*-ヘプチルアニリン純品(液体)。挿入図はSi/Al比を変えたC8-MCM-41に吸着した4-*n*-ヘプチルアニリンのN-H伸縮振動のスペクトル

ルアニリンであっても、親水基の小さい

-トルイジンの吸着量は小さく(図3)、アニリンといえども選択的吸着には大きな疎水基が必要であることがわかる。この親水基と多孔体内表面の相互作用は、IRスペクトルにより直接捉えることができた。図4に示すように、吸着ヘプチルアニリンのNH伸縮振動は、neatのヘプチルアニリンより大幅に低波数シフトしている。また、ヘプチルアニリンの吸着に伴い、Si-OHの伸縮振動も低波数にシフトしブロードになっている。さらに、無機多孔体のSi/Al比を変えると、NH伸縮振動がわずかながら低波数にシフトした。これらの結果を総合すると、ヘプチルアニリンのアミノ基は無機内表面と直接相互作用し、その結果、吸着選択性が決定されていることがわかる。

### 3.3 ナノ構造中の有機・無機協奏分子認識機能

以上のことから、図5のように、ナノ構造に分子がフィットして選択吸着する描像が考えられる。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、アルキルフェノール類と異なる相互作用を持つことは納得できる。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。

このようなナノ構造中の有機・無機協奏分子認識機能の特徴を、従来よく研究されている molecular imprinting polymer の分子認識と比較してみたい。Molecular imprinting polymer は官能基を多数持つ複雑な分子を官能基の相対的な位置を含め高い選択性で精緻に区別することに優れている。それに比べると、ナノ有機・無機協奏分子認識機能の分子選択性は、分子のナノレベルの特徴を大雑把に区別し、この分子選択性はある程度の幅を持っている。ここで紹介した例ではベンゼン環の反対側に突き出した疎水基と親水基を、幅をもつ選択性で認識する。すなわち、吸着分子のアルキル基の大きさについて、アミル基とヘプチル基の違いは鋭く認識しているものの、ヘプチル基とノニル基の違いはほとんど反映されていない。親水基についても、イオン化した分子は吸着しないが、中性のフェノール、アニリンともに選択性は異なるが吸着はする。このような幅をもつ選択性は、用途によってはむしろ利点となりえる。ノニルフェノールは内分泌攪乱物質であることが確認されているが、オクチルフェノールも同様の作用を持つと考えられ、これらを両方除去することを想定した場合は、むしろ、選択性に幅が必要である。環境浄化のような応用にはこのような例は多いのではないだろうか。

一方、molecular imprinting polymer にはない特徴としては、高表面積多孔体の表面すべてが分子認識吸着サイトとして働くので、吸着容量が極めて大きいことが挙げられるが、さらに、有機基の選択や無機組成の調整により、分子選択性のチューニングが可能であると考えられる点が重要であろう。我々も無機多孔体をメソ多孔アルミナに変えた検討を行っているが、吸着特性が大きく変化している。

以上、吸着容量が大きく高い疎水性を持つナノ空間が生成したこと、そのナノ空間を囲む無機内壁が吸着分子と強く相互作用することの二つが、この材料のポイントである。これらは結果を見れば単純ではあるが、ナノ有機・無機協奏機能のコンセプトのひとつの

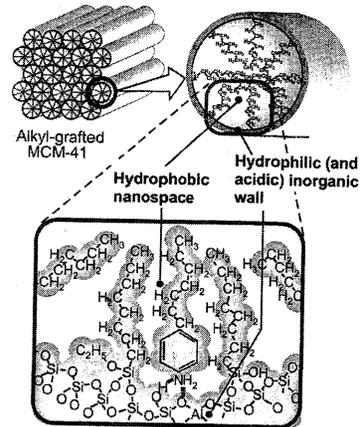


図5 C8-MCM-41における有機・無機協奏分子認識の概念図。有機基がつくる疎水ナノ空間と無機多孔体内壁の親水(酸性)表面のつくるナノレベルの「認識サイト」に分子がはまり込んで選択的に吸着される

確かな例である。

#### 4. 有機・無機ナノ構造による分子選択的吸着-光触媒機能の構築<sup>16,17)</sup>

有機・無機ナノ材料による分子選択的吸着機能にさらに触媒機能を付与することは、機能設計の観点から興味ある課題である。有害物質を分子選択的に吸着し、吸着剤内部に濃縮した分子を光触媒的に分解できれば理想的な分子選択的光触媒になる。光触媒機能を有機・無機ナノ材料を組み込む場合、光触媒によりナノ材料の有機基までも分解してしまう恐れがあるが、これらの機能をナノレベルで複合化することの有効性を検証するプロトタイプ触媒として、酸化チタンとの複合化を検討した。

##### 4.1 オクチル修飾TiO<sub>2</sub>-MCM-41の分子濃縮-分解機能<sup>17)</sup>

MCM-41に酸化チタン微粒子を担持(8.7 wt%)し、これにオクチル修飾を施すことにより、C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41を合成した。より大きな分子でナノ細孔の濃縮効果の有効性を確認するため、分解対象を平均分子量約580のノニルフェノールポリエトキシレート(NPEO, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>8.5</sub>-OH)とした。NPEOはノニルフェノール汚染の原因物質である。

C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41は前節のC8-Mと同様の分子選択的吸着特性を示すことが吸着実験によりわかったので、次にNPEOの吸着を調べた。図6にC8-TiO<sub>2</sub>-MCM-

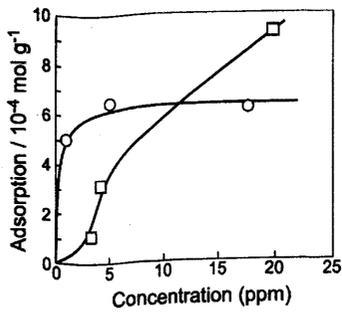


図6 NPEOのC8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (○) および TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (□) への吸着等温線

41 およびオクチル修飾していない多孔体TiO<sub>2</sub>-MCM-41へのNPEOの吸着等温線を示す。未修飾のTiO<sub>2</sub>-MCM-41であっても、高濃度側ではNPEOがかなり細孔内に吸着することがわかる。これは、ノニルフェノールやヘプチルアニリンが未修飾のメソ多孔体にわずかしき吸着しないことと対照的である。おそらくNPEOの分子が大きいので、ナノ細孔の中に比較的濃縮しやすいのであろう。しかし、低濃度側での吸着量は少なく、吸着除去の観点からは不十分である。一方、C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41は、低濃度でNPEOを極めてよく吸着濃縮することがわかる。これは、有機修飾により生成した疎水ナノ空間がNPEOの疎水部との親和性を強めたためである。つまり、C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41はその有機・無機複合ナノ構造ゆえに低濃度で優れたNPEO吸着濃縮機能を発現したと言える。高濃度側ではTiO<sub>2</sub>-MCM-41の方が吸着量が多くなっているが、これは、C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41では分子吸着に使えるナノ空間の体積が有機修飾により減少しているためである。

これらの触媒を用いてNPEOの光触媒分解を行った。図7に、吸着平衡に達した後、照射したときのNPEO濃度変化(ベンゼン環のUV吸収より定量)を示した。TiO<sub>2</sub>-MCM-41はほとんど活性を示さないのに対し、C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41は比較的速くNPEOを分解した。ここで、吸着平衡に達する段階ですでに溶液に残留しているNPEOの6倍の量を細孔内へ吸着濃縮していることに注意すべきである。比較のためTiO<sub>2</sub>(P-25)を等重量もちいた結果も示した。C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41のTiO<sub>2</sub>含有量が8.7 wt%であることを考慮すると、C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41の初期活性はTiO<sub>2</sub>重量あたりでP-25の2倍近い。これらの結果は、C8-TiO<sub>2</sub>-

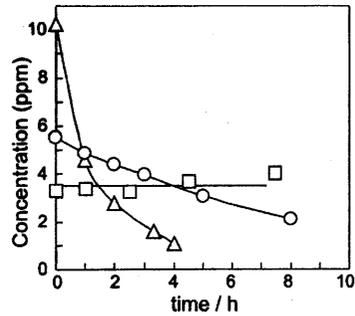


図7 NPEOの光触媒分解における濃度経時変化。○, C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41; □, TiO<sub>2</sub>-MCM-41, △, TiO<sub>2</sub>(P-25)。触媒30 mg, 溶液300 cm<sup>3</sup>

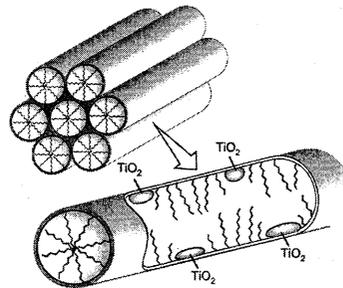


図8 C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41のモデル図

MCM-41の低濃度における高いNPEO吸着濃縮効果により光触媒活性が増大したことを示唆している。

#### 4.2 修飾有機基の分解挙動

光触媒に修飾した有機鎖が光触媒作用によりどの程度分解するかは調べておく必要がある。C8-TiO<sub>2</sub>-MCM-41では、純水に分散し照射したところ最初の3 hで17%の炭素が失われたが、さらに照射した7 hの間には9%しか減少しなかった。これは、おそらく、担持されたTiO<sub>2</sub>の表面に直接修飾された有機基の分解は速く、多孔体内壁のシリカの部分に植えつけられた有機鎖はTiO<sub>2</sub>粒子とナノメートルレベルで離れていて分解が遅いためであろう。上記は純水中の分解実験なので、吸着有機分子が存在する場合は修飾有機鎖の分解はさらに減速されると考えられる(図8)。

以上の結果は、実用的には問題が残るものの、分子選択的吸着機能と光触媒分解機能を有機・無機複合ナノ材料に組み込むことができることを実証した点で、十分に意義があると考えている。

## 5. おわりに

繰り返しになるが、有機・無機複合材料のもっとも洗練された形の一つは、有機物だけでも無機物だけでも実現できない機能を、有機部分と無機部分が協奏的に働いて発現する材料だと筆者は考えている。これを実現するには、メソ多孔体をベースとする有機・無機ナノ材料がその舞台として打って付けだと思える。有機部と無機部をナノ構造中に自由に配置し組み込み連携させ、協奏的な機能を設計構築していく新しい化学の展開が期待できる。ここで紹介した我々の研究は、「ナノ有機・無機協奏機能」のコンセプトの有効性を示していると考えている。

## 謝 辞

本研究は科学研究費補助金基盤 (C)、科学技術振興機構 (JST)、およびマツダ財団からの補助のもとに行われた。記して謝意を表する。

## 文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990); S. Inagaki, A. Koizumi, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 2) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 3) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 4) A. Sayari and S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **13**, 3151 (2001).
- 5) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Chem. Lett.*, **32**, 1110 (2003).
- 6) 犬丸 啓, ケミカルエンジニアリング, **13**, 185 (2002).
- 7) 犬丸 啓, ベトロテック, **26**, 817 (2003).
- 8) X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemner, *Science*, **276**, 923 (1997).
- 9) L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **9**, 500 (1997).
- 10) Y. Mori and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **13**, 2173 (2001).
- 11) J. Brown, L. Mercier, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 69 (1999).
- 12) H. Yoshitake, T. Yokoi, and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **14**, 4603 (2002).
- 13) M. Iwamoto, H. Kitagawa, and Y. Watanabe, *Chem. Lett.*, 814 (2002).
- 14) K. Inumaru, J. Kiyoto, and S. Yamanaka, *Chem. Commun.*, 903 (2000).
- 15) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3133 (2004).
- 16) K. Inumaru, M. Murashima, T. Kasahara, and S. Yamanaka, *Appl. Catal. B Environmental*, **52**, 275 (2004).
- 17) T. Kasahara, K. Inumaru, and S. Yamanaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, in press.

## Cooperative Organic-inorganic Functions of Organo-grafted Mesoporous Materials

Kei Inumaru

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

Design of cooperative organic-inorganic functions is an important and promising strategy for development of new nano-structured organic-inorganic composite materials. We found an organo-grafted mesoporous silica that efficiently adsorbs 4-nonylphenol, an endocrine disrupter, from water. The adsorption properties are explained by the organic-inorganic cooperative molecular recognition mechanism. We succeeded to incorporate photocatalytic activity into the nanomaterial, proving that molecular selective condensation and photocatalytic activity are combined in the nanostructure. The photocatalyst efficiently decomposed nonylphenolpolyethoxylate by its photocatalysis.

Keywords: MCM-41, mesoporous, molecular recognition, photocatalysis, organic-inorganic composite