

《 解 説 》

応答性有機基で修飾したメソ多孔体／
ゼオライトの細孔ゲーティングと物質移動制御

藤原正浩

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門（関西センター）

メソポーラスシリカ等のメソ多孔体やゼオライトの無機固体マトリックスは、サイズがよく揃い、かつ構造規則の高い細孔空間を形成している。この空間サイズは、多くの分子のサイズと同程度であり、その内部ではほとんどの分子の拡散・運動が決定的な制約を受ける。メソ多孔体の場合、細孔出入口に開閉可能なゲート分子を施すことで、ステロイド等の比較的大きなモノマー分子の細孔内外の移動・拡散を制御することができる。この効果を利用することで、分子放出や触媒反応の進行を、光やレドックス等の外部刺激により完全にコントロールすることができた。また、メソ多孔体内でアゾベンゼンの連続的な光異性化運動を引き起こすことで、細孔からの分子放出を促進することも可能であった。一方、モルデナイトやZSM-5のミクロ孔は、ジシラン化合物やジボラン化合物により稠密に閉塞することができ、また焼成や酸処理により細孔を再開放することも可能であった。これにより、窒素分子の細孔内への進入を完全に制御することもできた。

キーワード：メソ多孔体、ゼオライト、分子ゲート、物質移動、コントロールリリース

1. はじめに

規則的な構造体で構築された微小空間内では、分子の運動挙動は著しく制約を受けることとなる。したがって、この微小空間内に敷設された分子やその運動の近傍分子へ与える影響は、開放された空間におけるものとは決定的に異なってくる^{1,2)}。ゼオライトやメソ多孔体が織りなすミクロ・ナノ空間は、この分子運動制御に有効なマトリックス素材となる。筆者らはこの考えを元に、

- 1) メソポーラスシリカ細孔の出入口に修飾した置換基の可逆的架橋構造を用いた細孔内外の分子アクセス（放出・進入）制御
- 2) メソポーラスシリカ細孔内での光誘起分子運動による内包分子の細孔外への放出促進

3) ゼオライト細孔の脱離可能な置換基を用いた閉塞による窒素分子等微小分子の細孔内進入の完全制御

に成功した。

本稿では、メソポーラスシリカやゼオライト内での分子拡散、すなわち細孔内からの分子の放出、および細孔内への分子の進入を、刺激応答性を持った有機官能基を修飾することで制御する筆者らの研究成果を概説する。

2. 応答性官能基を修飾したメソポーラスシリカによる物質移動制御

2.1 細孔ゲートによる光応答性コントロールリリース
メソポーラスシリカ等のメソ多孔体は、鑄型となる界面活性剤のミセルが除去された空間が細孔となるため、サイズや空間的な配置が整った細孔を持つ^{3,4)}。この規則正しいナノ空間では、内包された物質・分子の拡散挙動も規則性があり、コントロールリリースやドラッグデリバリーシステムへの応用も可能である⁵⁻⁷⁾。例えば、代表的なメソポーラス

受理日：2009年2月2日

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門

e-mail: m-fujiwara@aist.go.jp

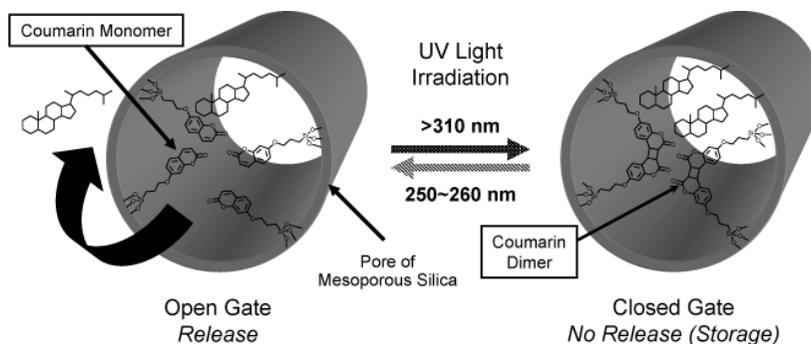


図1 クマリン・ゲートを修飾したメソポーラスシリカによる光応答性物質放出制御

シリカであるMCM-41に内包させたイブプロフェンの放出挙動が十分に徐放的であり⁸⁾、また細孔表面に修飾された有機置換基により一定程度徐放速度を抑制できることが報告された⁹⁾。これらの結果は、メソポーラスシリカが物質・分子の拡散制御技術、あるいはコントロールリリース（そしてドラッグデリバリーシステム）に対し、十分に有効な材料であることを示している。一方、細孔径が一定であることは、メソポーラスシリカの細孔をサイズの揃ったドア枠と見なすことができる。したがって、単一の化合物を「ドア」あるいは「ゲート」として用い、全細孔を塞ぐことも可能である。そこで筆者らは、メソポーラスシリカの細孔出口に開閉自在な分子の「ゲート」を施すことで、細孔内からの物質・分子の放出をコントロール（放出をオン・オフ的に制御）する技術の研究に着手した。

細孔に修飾するゲートに自在な開閉性能を付与するには、ゲートとなる分子が何らかの化学的変化を起こし、架橋構造を可逆的に形成する必要がある。そこで筆者らは、波長の異なる紫外線で可逆的に二量化反応を起こすクマリン化合物を分子ゲートに用いることとした。クマリン化合物は、波長が310 nm以上の長波長紫外線によって二量化し、250 nm程度の短波長紫外線で二量体が開裂を起こして単量体へ戻る。このクマリンの可逆的光二量化反応をメソポーラスシリカの細孔出口で起こすことで、光応答性のコントロールリリースが実現できた（図1）^{10,11)}。細孔出口にクマリンモノマーを修飾したメソポーラスシリカへ、ステロイド化合物の一つであるコレステランを導入し、固相で波長が310 nm以上の紫外線を照射した。クマリンの二量化反応の進行は、拡散

反射紫外線スペクトルで確認した。このサンプルを十分量の溶媒で洗浄したが、全サンプル重量に対し約28%のコレステランを除去することができなかった。つまり、このコレステランは細孔内に閉じ込められたということになる。次に、このメソポーラスシリカに短波長紫外線（250～260 nm）を照射し、クマリン二量体の開裂を紫外線スペクトルで確認した。この材料を再び溶媒洗浄すると、細孔内に貯蔵されていたコレステランの78%（約22重量%分）が放出された。すなわち、長波長紫外線によりクマリンを二量化させると、細孔のゲートが閉じて細孔内にコレステランを貯蔵でき、短波長紫外線を照射し二量体を開裂させるとゲートが開いて、コレステランを放出できると言うことである。詳細は他の解説等を参照して頂きたいが¹⁰⁻¹⁴⁾、クマリン基は細孔出口に選択的に修飾される必要があり、メソポーラスシリカ表面に高分散で修飾された場合は、上述のゲート効果は全く働かない。このように、メソポーラスシリカの細孔出口にクマリン基を選択的に修飾し異なった波長の光を照射することで、細孔内への分子の貯蔵と放出を完全に制御することができた。

外部刺激に応答できる有機基をメソポーラスシリカに修飾し、薬剤等の化学物質の放出をオン・オフ的に制御する研究は、近年活発に行われている。代表的な研究の文献を示すので、参照されたい¹⁵⁻²⁰⁾。

2.2 酸化還元応答性ゲートによる触媒反応のスイッチング

前項で述べたように、メソポーラスシリカの細孔ゲーティングは、細孔内にある物質・分子の細孔外への放出を完全に制御できる。ところで、細孔内か

らの物質の放出は、細孔内への物質の進入と同じ次元の現象であるから、細孔ゲーティングは細孔内への物質・分子の進入制御にも応用できる。多孔性材料の表面積のほとんどは細孔内表面であるため、多孔性固体触媒の活性点の多くは細孔内に存在することとなる。したがって、細孔ゲーティングを利用すれば、反応基質の細孔内への分子進入を阻害して活性点への到達を妨げることで、触媒反応の進行を自在にスイッチすることができると考えられる。

この試みにおいて筆者らは、酸化還元（レドックス）で可逆的に閉開するゲートを用いることにした。チオール基（-SH）は酸化されるとジスルフィド基（-SS-）になり有機分子の架橋構造が形成され、このジスルフィド基を還元してチオール基に変換すると架橋構造が解かれることとなる。この置換基をメソポーラスシリカの細孔に修飾した場合、ジスルフィド基では細孔のゲートが閉まり、細孔内の活性点で

起こる触媒反応は進行しなくなる。一方、このジスルフィド基がチオール基に変換されると架橋が解けてゲートが開き、触媒反応は進行する。この酸化還元ゲートシステムによる触媒反応のスイッチのモデル反応として、 α -メチルスチレンの二量化反応を用いた（図2）。本反応は、弱酸性のシリカ表面では進行しないが、ケイ素以外の金属を導入して発生する強酸点²¹⁻²³では良好に進行する単一基質の二量化という単純なものであり、モデル反応としてふさわしい²⁴。

まずアルミニウムを導入することで、メソポーラスシリカに、 α -メチルスチレン二量化反応に対する高い触媒活性を与えた。このアルミニウム導入メソポーラスシリカ（Al-MS）に、ジスルフィド基で架橋された有機基を修飾した [(S-S) Al-MS]。修飾前の触媒（Al-MS）は α -メチルスチレン二量化反応に高い活性を示し（反応条件：120℃，2時間）、反応の最終生成物である Product C を定量的に与えた。一方、ジスルフィド基を有する有機基で修飾した触媒 [(S-S) Al-MS] では、反応は全く進行しなかった。このジスルフィド基修飾触媒のヘキサゴナル構造や窒素吸脱着等温線は修飾前のものと同じであり、基本骨格としてのメソポーラスシリカ部に変化は無い。したがって、細孔にジスルフィド置換基が架橋されたことで α -メチルスチレンが細孔に進入できず

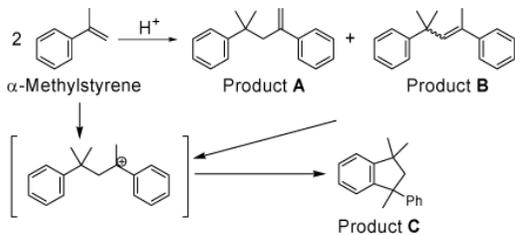


図2 α -メチルスチレンの二量化反応

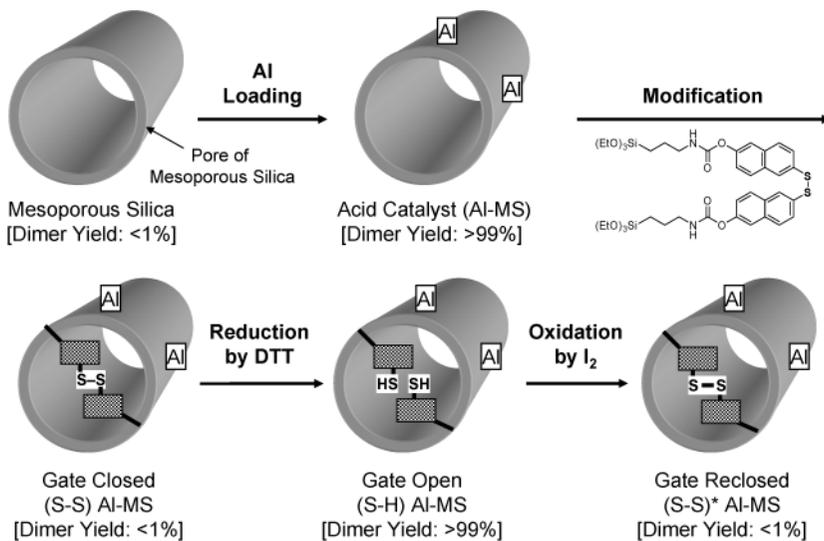


図3 触媒細孔のゲート開閉と α -メチルスチレンの二量化反応

触媒活性点に到達できないため、反応が進行しなかったものと考えられる。このジスルフィド基を、還元剤であるジチオスレイトール (DTT) を用い、チオール基へと還元し細孔ゲートを開かせた。この触媒 [(S-H) Al-MS] を用いた α -メチルスチレン二量化反応は、定量的に進行した。さらにこの触媒をヨウ素酸化でジスルフィド基を再形成させると、再び二量化反応は進行しなくなった [(S-S)* Al-MS]。このように、メソポーラス触媒の細孔に開閉自在な有機分子のゲートを施すことで、細孔内で起こる触媒反応の進行を完全にスイッチすることができた (図3)。

2.3 細孔内での連続的光異性化運動による物質移動促進

筆者らの成果も含め、上述の細孔ゲーティングの全てにおいて、細孔内外の分子の出入り (アクセス) は、当該分子の濃度勾配による拡散を駆動力としている。すなわち、細孔に施したゲートを閉めることで物質の放出を停止することはできるが、ゲートが開いた後の移動速度を制御できるものではなく、特に移動速度を高めることは全く検討されていない。

メソポーラスシリカの細孔内表面にアゾベンゼン置換基を修飾し、アゾベンゼンがトランス体からシス体へと異性化する紫外線を照射すると、内包された分子の放出速度が向上することが報告されている^{25,26)}。この放出速度の変化は、アゾベンゼン分子の長さが光異性化でシス体になることで短くなり、実質的に細孔径が広がったため分子拡散が容易になった効果による。しかしながらこの研究も、メソポーラスシリカからの分子放出を能動的に促進するものではない。一方筆者らは、アゾベンゼン修飾メソポーラスシリカに、アゾベンゼンをシス体へと異性化する紫外線だけではなく、トランス体へ戻すことができる可視光も同時に照射することで、内包された分子の放出速度が著しく向上されることを見いだした²⁷⁾。アゾベンゼン修飾メソポーラスシリカにコレステロールを導入し、光を照射せずに *n*-ヘキサン・エタノール混合溶媒に浸すと、500分後でも20%以上のコレステロールが細孔内に残存するが、紫外線と可視光を同時に照射することで、50分後にはほとんどのコレステロールが細孔外へ放出された。この放出実験を紫外線のみ照射で行うと、非照

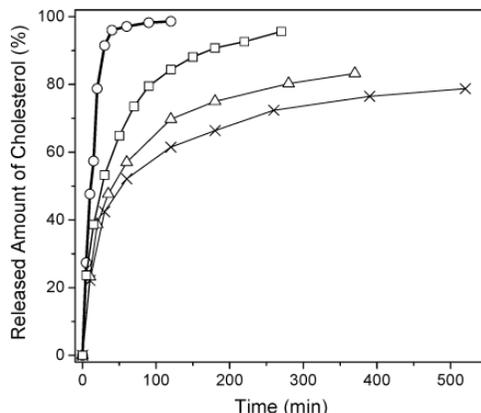


図4 様々な光照射下におけるアゾベンゼン修飾メソポーラスシリカからのコレステロールの放出挙動。×：非照射，△：可視光照射，□：紫外線照射，○：紫外線・可視光同時照射

射と比べコレステロールの放出速度は向上するが、照射50分後においても30%以上のコレステロールが細孔に残留していた (図4)。紫外線と可視光の同時照射下では、アゾベンゼンはトランス体とシス体との間で連続的に光異性化しているものと考えられる。この連続的異性化運動を起こしているアゾベンゼン基は、メソポーラスシリカの狭い細孔内 (細孔径約3 nm) では、分子放出を促す筈 (ほうき) のような役割を果たし、コレステロールの放出が著しく促進されたものと考えられる (図5)。このように、アゾベンゼン分子のシス体・トランス体の「状態」ではなく、異性化の「運動」を利用することで、細孔内分子の放出を速めることができた。

3. ゼオライト細孔の完全閉塞による窒素分子の移動制御

3.1 ジシラン化合物によるゼオライト細孔の完全閉塞

前節では、細孔径が2 nm以上のメソポーラスシリカに関して、外部刺激に応答する有機置換基を表面に修飾することで、細孔内での物質・分子の移動が様々な形でコントロールできることを示した。一方、このメソポーラスシリカのシステムにおいて、ゲートの開閉状態は窒素吸着測定へほとんど影響しなかった^{11,24)}。すなわちメソポーラスシリカでは、コレスタン等の比較的大きな分子の移動は支配されるが、窒素分子のような微小分子の移動は影響され

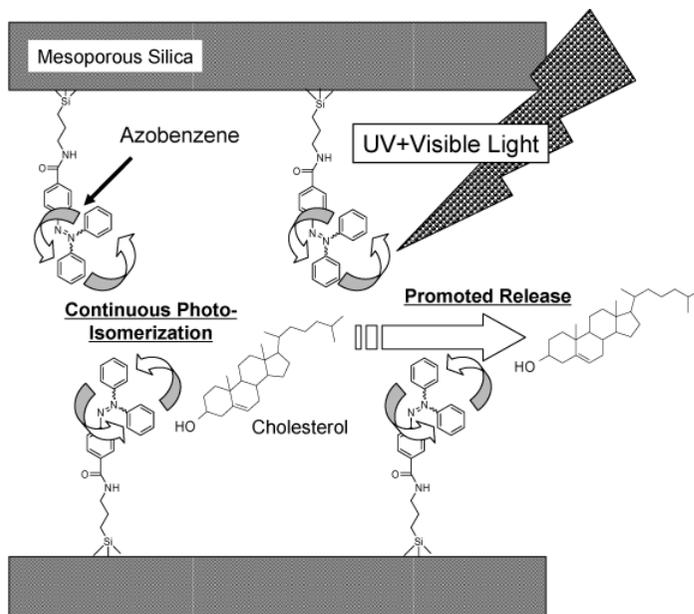


図5 紫外線・可視光同時照射下におけるアゾベンゼン修飾メソポーラスシリカからの物質放出促進の想定される機構

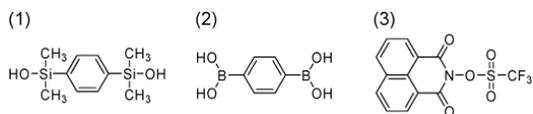


図6 (1) ジシラン化合物, (2) ジボラン化合物, (3) N-hydroxynaphthalimide trifluoromethanesulfonate (光酸発生剤)

ないと言うことである。その理由として、メソポーラスシリカの壁部分にはマイクロ孔（細孔径2 nm以下）が存在し窒素分子が通り抜けること、細孔出入口に施した有機分子のゲートが稠密ではないために窒素分子がすり抜けること、の二つが考えられる。窒素分子等のガス状小分子の拡散制御技術は、ガス分離等にも関連して重要な技術課題であり²⁸⁻³⁰、上述の二つの問題を同時に解決できる手法が求められる。筆者らは、窒素分子が細孔の壁を通り抜けず、かつ細孔出入口を稠密に閉塞することができる固体マトリックスとして、材料内に存在する細孔自体がマイクロ孔で細孔径も均一であるゼオライトを選び、窒素分子の細孔内への進入の完全制御を試みた。

ゼオライトとしては、比較的細孔径の小さなモルデナイトとZSM-5を用いた。細孔を完全に閉塞させるには、メソポーラスシリカの場合と同様に細孔に

架橋構造を作ることができる置換基であるジシラン化合物（図6）を用いることにした³¹。ジシラン化合物をゼオライトに含浸させた後、固相で加熱することで修飾し、細孔の閉塞状態は窒素吸着等温線により評価した。窒素分子が細孔内に進入できれば未修飾ゼオライトと同様な測定結果になり、細孔を閉塞させれば吸着量は著しく低下することになる。図7に、プロトン型モルデナイトにジシラン化合物を修飾した材料の窒素吸着等温線を示した。未修飾のモルデナイトはマイクロポーラス体に典型的なI型等温線を示すが、ジシラン化合物を修飾したサンプルでは窒素の吸着はほとんど観察されなかった。比表面積は、未修飾モルデナイトでは476 m²/gであるのに対し、修飾後は8 m²/gと著しく減少していた。また、MP法で算出されるマイクロ細孔容積も、0.181 mL/gから<0.001 mL/gへと極端に低下した。これらの結果より、ジシラン化合物を修飾したモルデナイトの細孔には窒素分子は進入できなくなり、モルデナイト細孔を稠密に閉塞することができた。

修飾モルデナイトの細孔を再開放するため、焼成処理および塩酸処理を行った。焼成後のモルデナイトの窒素吸着等温線は、未修飾のものと完全に一致した（図7）。焼成処理でジシラン化合物のベンゼン環およびメチル基が除去され、細孔は再開放される。

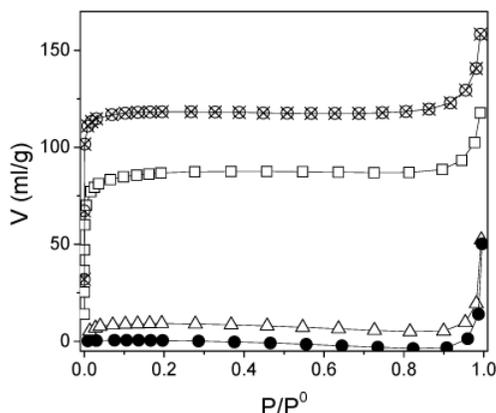


図7 ジシラン化合物を修飾した種々のモルデナイト (HM) の窒素吸着等温線。×：未修飾，●：修飾，○：焼成，□：塩酸還流処理，△塩酸室温処理

また修飾モルデナイトに塩酸溶液の還流処理を施しても窒素の吸着は回復しており，細孔が再開放した。この場合は，ジシラン化合物のケイ素-炭素結合が酸により加水分解されたことによると考えられる。しかしながら，室温での塩酸処理では再開放はほとんど起きず，酸による再開放では加熱が必須であった。これら一連の処理において，モルデナイトの粉末X線回折に変化は無く，結晶構造は壊れていない。すなわち，細孔の閉塞や再開放は，ジシラン化合物のモルデナイトへの修飾の有無によって起こる。ジシラン化合物の分子サイズは，概ね 0.95×0.45 nmであり，モルデナイト細孔 (0.7×0.65 nm) と同等サイズである (図8)。したがって，ジシラン化合物は修飾時にモルデナイト細孔内への進入はかなり抑えられ，主に外表面に修飾されると考えられる。モルデナイト外表面へ稠密に修飾されたジシラン化合物が細孔入口を塞ぎ，窒素分子が細孔内に進入できなくなったものと考えられる。

モルデナイトより細孔径が大きいY型やベータ型ゼオライトでは，ジシラン化合物修飾後においても窒素吸着の低下がほとんど観測されず，細孔の閉塞はできなかった。一方，細孔がモルデナイトより小さいZSM-5では，ジシラン化合物によって細孔を完全に閉塞することができた。プロトン型ZSM-5 (H-ZSM-5) では修飾処理後コーク生成によりゼオライトが茶色に変色したが，ナトリウム型 (Na-ZSM-5) では変色はなく，窒素吸着は著しく低下し細孔を閉

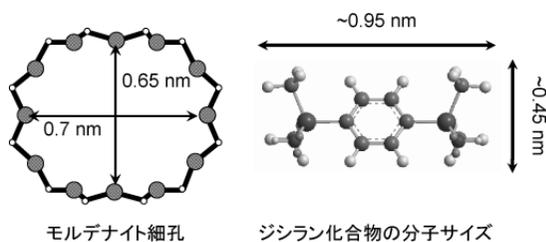


図8 モルデナイト細孔の大きさとジシラン化合物の分子サイズ

塞することができた。この修飾ZSM-5は，室温での塩酸処理によっても細孔を再開放することができた。

3.2 ジシラン化合物によるゼオライト細孔の閉塞と再開放

ジシラン化合物により閉塞させたゼオライト細孔の再開放プロセスは，焼成あるいは酸溶液による処理という激しく煩雑なプロセスを必要とした。しかしながら，ゼオライト細孔の開閉システムを実用的に用いるには，再開放プロセスを簡単に制御自在なものにする必要があるだろう。ジシラン化合物による修飾で形成されるゼオライト表面のケイ素-炭素結合より容易に開裂できる結合で細孔を塞いだ方が，再開放には有利であろう。そこで，ジシラン化合物の代わりに比較的弱い結合を有するジボラン化合物 (図6) を用いることにした³²⁾。このジボラン化合物を用いて，ジシラン化合物と同様の方法 (反応温度は 150 °C) でモルデナイトを修飾すると，細孔を閉塞することができた。細孔の再開放は，ジシラン化合物では還流加熱が必要であったが，ジボラン化合物では室温での処理で十分であった。

酸処理による再開放は，ケイ素-炭素結合やホウ素-炭素結合の酸による開裂で起こると考えられるため，他の酸による作用で細孔を再開放できるとも期待される。光酸発生剤は，紫外線等の照射により結合が開裂して酸分子が遊離する試薬のことである。光が照射された領域のみで酸による反応を起こせるため，フォトレジストやフォトリソグラフィ等の分野で活発に利用されている^{33,34)}。この光酸発生剤をゼオライト細孔の再開放に応用すれば，光照射により細孔の開閉状態を微細に設計する技術が創出できる。N-hydroxynaphthalimide trifluoromethanesulfonate

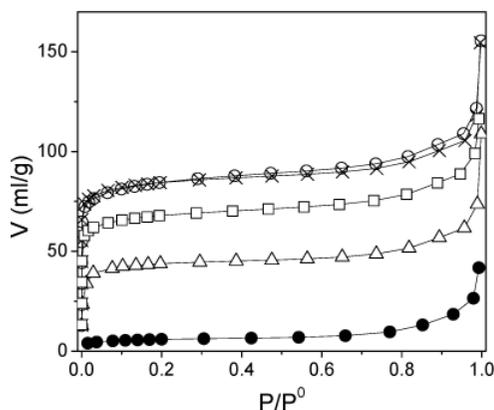


図9 ジボラン化合物で修飾した種々のNa-ZSM-5の窒素吸着等温線。×：未修飾，●：修飾，○：塩酸室温処理，□：光酸発生剤+紫外線照射，△：紫外線照射のみ

(図6)は、約340 nmの紫外線を照射すると強酸である trifluoromethanesulfonic acid を生成する光酸発生剤である³⁵⁾。この光酸発生剤のジクロロメタン溶液に、ジボラン化合物を用いて細孔を閉塞させたNa-ZSM-5を含浸し、溶媒を留去の後に得られた粉体をパイレスクガラスに挟んで紫外線を照射した。その後、発生した酸とゼオライト表面の有機基とを十分に反応させるため、室温で放置した。十分な洗浄後に窒素吸着を測定すると、閉塞したNa-ZSM-5の細孔は、完全ではないものの再開放していた(図9)。紫外線照射のみでは再開放は不十分であり、光酸発生剤の効果が確認された。同様の処理をジシラン化合物で修飾したNa-ZSM-5で試みたが、細孔の再開放は起きなかった。このように、ジボラン化合物を用いることで、ゼオライト細孔の閉塞・開放を微細な領域で加工できる技術も創出した。

4. おわりに

化学反応により引き起こされる分子形態や結合の変化は、メソ多孔体やゼオライト等の細孔のような微小空間内で起これば、共存する分子の運動・拡散は決定的な影響を受けることとなる。本稿では、この微小空間の物質・分子移動へもたらす効果を、筆者らの研究成果を元に紹介した。こうして制御された分子運動は、コントロールリリースや触媒反応の制御、気体分子の拡散操作等の巨視的な現象を引き起こすため、様々な応用の可能性を持っている。ま

た近年は、ナノ中空粒子や金属錯体の構築するMetal-Organic Framework等、様々な種類の新しい微小空間も作り出されている。今後これら微小空間が、新しい機能創出の「場」として活発に研究され、触媒化学や材料化学の進展に寄与するものと期待される。

謝辞

今回紹介した筆者の研究は、ナワル・キショール・マル博士(現 タタ化学)、祝迎春博士(現 上海珪酸塩研究所)、塩川久美氏(産業技術総合研究所・関西センター)を始め、多くの共同研究者の協力の元に行われたものである。ここに、改めて感謝の意を表す。

文献

- 金子克美, 表面科学, **21**, 2 (2000).
- 堤 和男, 表面科学, **21**, 10 (2000).
- 福嶋喜章, 松方正彦ら, 「多孔体の精密制御と機能・物性評価」, サイエンス&テクノロジー (2008).
- C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, and V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1225 (2007).
- A. Vinu, K. Z. Hossain, and K. Ariga, *J. Nanosci. Nanotech.*, **5**, 347 (2005).
- M. Vallet-Regí, M. Colilla, and I. Izquierdo-Barba, *J. Biomed. Nanotech.*, **4**, 1 (2008).
- M. Vallet-Regi, A. Ramila, R. P. del Real, and J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.*, **13**, 308 (2001).
- B. Munoz, A. Rimila, J. Pérez-Pariente, I. Diaz, and M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.*, **15**, 500 (2003).
- N. K. Mal, M. Fujiwara, and Y. Tanaka, *Nature*, **421**, 350 (2003).
- N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, and M. Matsukata, *Chem. Mater.*, **15**, 3385 (2003).
- 藤原正浩, ナワル・キショール・マル, 化学と工業, **57**, 13 (2004).
- 藤原正浩, *NEW GLASS*, **19**, 34 (2004).
- 藤原正浩, 触媒, **50**, 270 (2008).
- Q. Fu, G. V. R. Rao, L. K. Ista, Y. Wu, B. P. Andrzejewski, L. A. Sklar, T. L. Ward, and G. P. López, *Adv. Mater.*, **15**, 1262 (2003).
- R. Hernandez, H.-R. Tseng, J. W. Wong, J. F. Stoddart, and J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3370 (2004).
- T. D. Nguyen, H.-R. Tseng, P. C. Celestre, A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, and J. I. Zink, *Proc.*

- Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 10029 (2005).
- 18) B. G. Trewyn, I. I. Slowing, S. Giri, H.-T. Chen, and V. S.-Y. Lin, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 846 (2007).
- 19) B. G. Trewyn, S. Giri, I. I. Slowing, and V. S.-Y. Lin, *Chem. Commun.*, 3236 (2007).
- 20) E. Aznar, R. Casasús, B. Garcia-Acosta, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, and P. Amorós, *Adv. Mater.*, **19**, 2228 (2007).
- 21) 吉田寿雄, 触媒, **45**, 257 (2003).
- 22) B. Viswanathan and B. Jacob, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **47**, 1 (2005).
- 23) 岩本正和, 触媒, **48**, 1 (2006).
- 24) M. Fujiwara, S. Terashima, Y. Endo, K. Shiokawa, and H. Ohue, *Chem. Commun.*, 4635 (2006).
- 25) N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. A. Assink, and C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1731 (2003).
- 26) N. G. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. Lopez, T. J. Boyle, and C. J. Brinker, *Nano Lett.*, **4**, 551 (2004).
- 27) Y. Zhu and M. Fujiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2241 (2007).
- 28) A. Tavaloro and E. Drioli, *Adv. Mater.*, **11**, 975 (1999).
- 29) J. Coronas and J. Santamaria, *Separation Purification Method*, **28**, 127 (1999).
- 30) J. Caroa and M. Noackb, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **115**, 215 (2008).
- 31) M. Fujiwara, T. Kitabayashi, K. Shiokawa, and T. K. Moriuchi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **115**, 556 (2008).
- 32) M. Fujiwara, T. Kitabayashi, K. Shiokawa, and T. K. Moriuchi, *Chem. Eng. J.*, **146**, 520 (2009).
- 33) H. Ito, "Chemical Amplification Resists for Microlithography", *Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin, Heidelberg (2005).
- 34) M. G. Gupta, P. J. Joseph, and P. A. Kohl, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2655 (2007).
- 35) F. Pfeiffera, N. M. Felixb, C. Neuberger, C. K. Ober, and H.-W. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 1257 (2008).

Pore Gating and Molecular Transfer Control of Mesoporous Materials and Zeolites Modified with Responsive Groups

Masahiro Fujiwara

Synthetic Nano-Function Materials Group, Nanotechnology Research Institute,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kansai Center (AIST-Kansai)

Porous materials such as mesoporous silicas and zeolites provide well-ordered pore voids of uniform size. These minute pore spaces are comparable with various kinds of molecules in size, and consequently dominate the diffusion and the transport of the molecules in their pore voids. In the cases of mesoporous materials, the modifications of the outlet of their pores with responsive organic substituents as openable and closable gates manipulate the release and the transport of various molecules between inside and outside of the pore voids. These effects are applied to controlled release of molecules such as steroids and switching of the progress of catalytic reaction. Furthermore, the molecular motion of azobenzene substituent caused by the continuous photo isomerization between its trans and cis isomers promotes the release of molecules from the pore. On the other hand, the micropores of zeolites were sealed by the graftings of organosilane and organoboron compounds on their surfaces, and the permeation of molecular nitrogen into the micropores was completely restricted. After calcination or acid treatment, the micropore of zeolites was reopened, and the nitrogen permeation recovered.

Keywords: Mesoporous material, Zeolite, Molecular gate, Molecular transfer, Controlled release