

《 解 説 》

親油／親水性ナノ空間を併せ持つ 結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体

山本勝俊*・池田卓史**・日吉範人**・
松浦俊一**・小平哲也***

*北九州市立大学国際環境工学部

、*産業技術総合研究所化学プロセス研究部門

特異な構造・物性を持つ有機-無機ハイブリッド型多孔体の開発に成功した。この多孔体は、架橋型有機シランである bis (triethoxysilyl) benzene と tetraethyl orthosilicate, アルミナの自己組織化により合成され、フェニレン基で架橋された親油的なシリケート層と Q² ケイ素 (-Si(OH)₂-) で架橋された親水的なシリケート層が交互に積層した、あたかも Langmuir-Blodgett 膜を結晶化させたような構造をとる。この積層したシリケート層を酸素 12 員環大細孔が垂直に貫き、親油的なナノ空間と親水的なナノ空間を作りだしており、そのためこの多孔体は有機物と水の両者に対して大きな吸着容量を示す。またこの物質は、酵素の外表面吸着や結晶骨格内のフェニレン基の蛍光などに特異な挙動を示した。

キーワード：有機-無機ハイブリッド，架橋型有機シラン，脂質二重層，両親媒性，酵素固定

1. はじめに

新たな機能の賦与や表面特性の制御を目的とした多孔質材料の有機-無機ハイブリッド化が盛んに研究されている。有機-無機ハイブリッド化には様々な方法があり、それぞれに長所、短所があるが、2つのケイ素原子を有機基が繋ぐ架橋型有機シランを原料に用いる直接合成法は、比較的単純な操作で合成可能であり、構造欠陥を作ることなく多くの有機基の導入が期待できるという利点がある。このハイブリッド化手法はメソポーラス物質に対して用いられることが多いが、マイクロポーラス物質への適用も増えてきている。

Shea と Loy はフェニレン基のようなかさ高い架橋基を持つ有機シランを原料に、sol-gel 法により bridged silsesquioxane^{1,2)} を合成した。これらの物質では、架橋基がシリカの壁をこじ開けるようにしてマイクロ孔が穿たれている。架橋基の大きさを反映した、比較的揃った大きさの細孔を有しているが、細孔壁の構造は非晶質である。一方、辰巳らが合成した ZOL (Zeolite containing Organic Lattice)³⁻⁶⁾ は結晶性物質であるゼオライトの骨格酸素原子の一部をメチレン基に置き換えたハイブリッド型多孔体である。架橋メチレン基を持つ有機シランから通常のゼオライトと同様の条件で容易に合成でき、高い構造安定性と親油的な表面特性を示す特異な材料である。しかし、メチレン基以外の有機基はゼオライト骨格の酸素原子を置換するには大きすぎるため、有機基の選択に自由度はない。イタリアの企業 Eni は架橋型有機シランに加えアルミニウムを骨格元素に持つ ECS (Eni Carbon Silicate)⁷⁻¹⁰⁾ を合成した。様々な有機基が導入された、多様な結晶構造を持つ ECS 物質がこれまでに報告されているが、それらは共通して層状アルミノシリケートの層間に有機基が架橋

受理日：2015年9月30日

*〒808-0135 北九州市若松区ひびきの1-1

北九州市立大学国際環境工学部

E-mail: katz@kitakyu-u.ac.jp

**〒983-8531 仙台市宮城野区苦竹4-2-1

***〒305-8565 つくば市東1-1-1 中央第5

産業技術総合研究所化学プロセス研究部門

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

した構造を持っている。架橋有機基のサイズの変化は層間距離の変化で吸収できるため、様々な架橋有機基の導入が期待できる。

我々はこの架橋型有機シランのひとつである bis(triethoxysilyl) benzene (BTEB) とともに tetraethyl orthosilicate (TEOS) をケイ素源に用いることにより、新しいタイプの有機-無機ハイブリッド型シリケート物質 KCS-2 を合成することに成功した^{11,12)}。

この物質の興味深い構造、特異な物性について、以下に紹介する。

2. 有機無機ハイブリッド物質 KCS-2 の構造

KCS-2 の構造について図1にまとめた。粉末 X 線構造解析により決定された結晶構造モデル (図1中央) が示すように、KCS-2 は異なる2種類の層構造が交互に積層した構造をとっている。ひとつは2つ

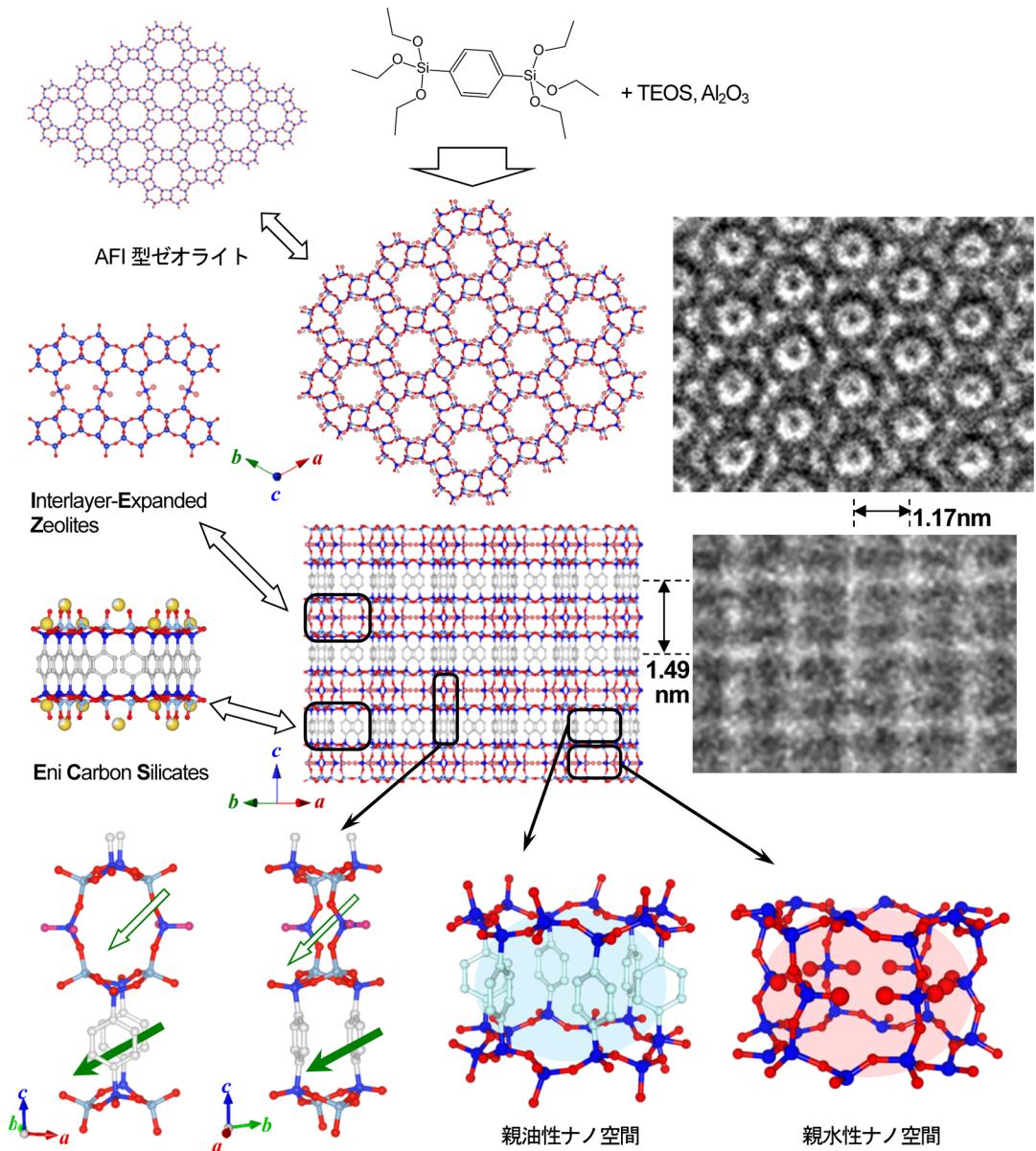


図1 結晶性有機-無機ハイブリッド型多孔体 KCS-2 の構造的特徴

のアルミノシリケート層がフェニレン基により架橋されている層構造であり、Eniが合成した一連のECS物質⁷⁻¹⁰⁾に類似の局所構造が見られる。もうひとつはQ²ケイ素種(-Si(OH)₂-)により架橋されている層構造であり、層状のゼオライト前駆体を金属アルコキサイドでポストシンセシスの架橋した物質(Interlayer-Expanded Zeolite)¹³⁻¹⁷⁾に同様の局所構造が見られる。これらが交互に積層したものを酸素12員環大細孔が垂直に貫いている。この12員環細孔は二次元六方晶型に配列しており、上(c軸方向)から見たトポロジーは、ちょうどAFI型ゼオライトのそれと同じである。ECS化合物のひとつであるECS-14も同様の12員環大細孔を持つアルミノシリケート層から成るが、ECS-14が層間にナトリウムカチオンを持つ層状物質であるのに対し、KCS-2ではQ²ケイ素との共有結合を作りながら積層し、三次元構造を形成しているところが異なる。

前述のように12員環細孔は2種類の層を貫いているが、それぞれの層を架橋しているフェニレン基およびシラノール基を持つQ²ケイ素種はこの細孔に面している。そのため、12員環細孔の内表面には親油的な部分と親水的な部分が繰り返し現れることになる。言い換えれば、親油性ナノ空間と親水性ナノ空間(図1右下)を交互に積み重ねて1次元細孔空間を形作っているとみなすことができる。このように対照的な表面親和性を持つ内表面が1つの細孔内に共存しているため、細孔内に吸着している水分子や骨格外ナトリウムカチオンは、ほぼQ²ケイ素により架橋された親水層のみに局在していることが

X線結晶構造解析から明らかになっている。

KCS-2に存在するのは12員環大細孔だけでなく、細孔径0.34×0.35 nmの8員環小細孔がアルミノシリケート層と架橋Q²ケイ素により形成され、さらにそれと同程度の大きさ(0.31×0.45 nm)の細孔が層と架橋フェニレン基により形成されている(図1左下)。これらの小細孔は12員環大細孔と交差し、擬3次元的細孔空間を形成している。そのためか、KCS-2の細孔分布は、12員環細孔径に相当する単一のピークを持つような単純なものではなく、広い分布を持っている(図2)。

以上のように、KCS-2は既存の結晶性多孔質材料に見られる局所構造を巧みに組み合わせたような構造を持っている。この精緻に設計されたかのような構造が自己組織化により得られるとはにはわかには信じられないかもしれないが、透過型電子顕微鏡による高分解能観察(図1右)においても二次元六方晶型に配列された細孔や、層状シリケートの積層構造がみられ、粉末X線構造解析で得られた結晶構造を直接的に裏付けている。なお、電子顕微鏡像にみられる紙面水平方向の層間隔は約1.49 nmとc軸方向の格子定数に一致しており、垂直方向に見られる縞の間隔1.17 nmは12員環細孔の中心距離(a=1.41 nm)のsin(π/3)倍に相当している。

KCS-2の細孔内に吸着した水分子は昇温により可逆的に脱離するが、図3に示す高温XRD測定結果からわかるように、KCS-2の結晶構造は500 K程度まで安定であり大きな劣化は見られない。しかしさらに高い温度領域では、フェニレン基の燃焼やQ²

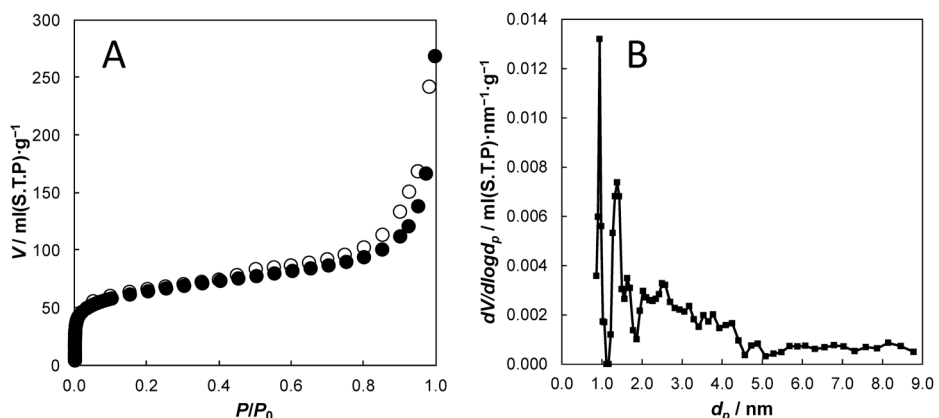


図2 77 KにおけるKCS-2への窒素の吸着等温線(A)およびその細孔分布図(B)

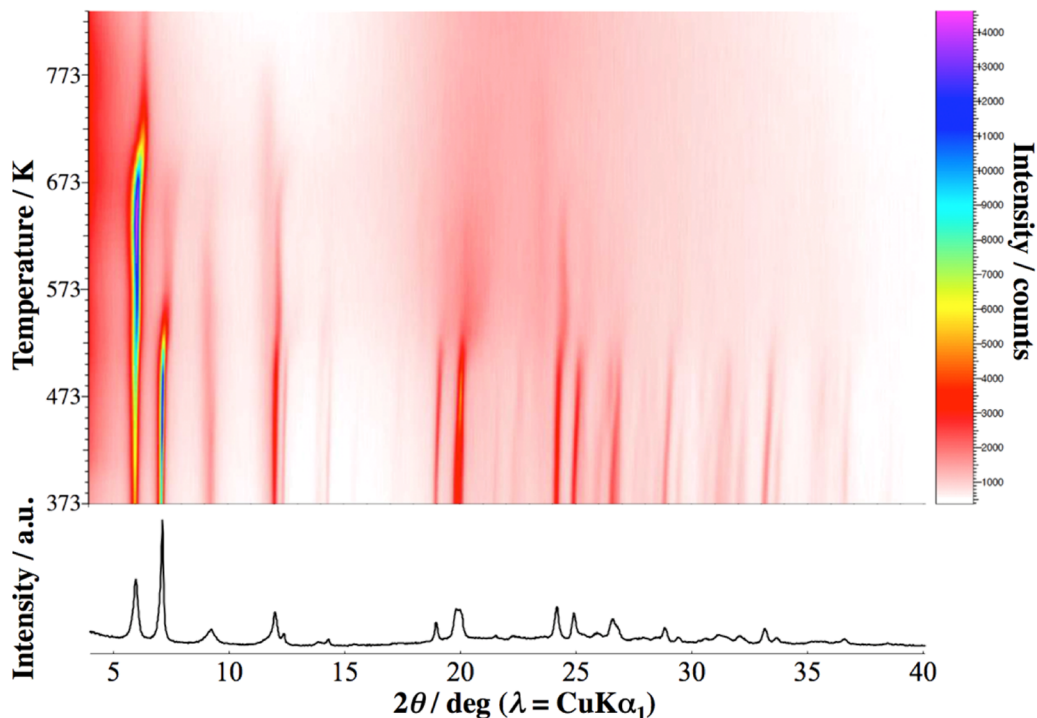


図3 KCS-2の粉末X線回折パターン (RT) と高温測定2Dプロット

ケイ素が持つシラノール基の脱水縮合が起こり、結晶構造は徐々に劣化し、800 Kまでに完全に崩壊する。

3. KCS-2の合成

KCS-2の精巧な構造は原料物質の自己組織化により築かれるが、単に原料を混合し、水熱処理するだけではうまく合成できない。KCS-2の典型的な合成では、まずBTEBと水酸化ナトリウム水溶液を室温で2日間加水分解させた後、TEOSを加えさらに室温で2日間加水分解させる。ここにヒュームドアルミナ粉を加え、373 Kで7日間、静置下で水熱処理することによりKCS-2が得られる。BTEBはTEOSに比べて加水分解速度が遅いため、予めBTEBを加水分解させておくほうが結晶性の良いKCS-2が選択的に得られる。しかし、長過ぎる加水分解時間も結晶性の低下を引き起こす。

BTEBを加水分解させると、疎水的なフェニレン基を内側に、シラノール基を含む親水部を外側にしながら、脂質二重層のような会合体をつくると考えられる (図4)。この会合体の外側にある親水部が

TEOS、アルミナとともにアルミノシリケート層を形成し、疎水層と親水層が積層したような結晶を構築すると考えている。ここで、結晶化前の会合体ではフェニレン基を平行にするのが最も安定だと考えられるのに対し、KCS-2の構造をみるとすべてのフェニレン基が平行に配置されているわけではないことから、シリケート層形成過程でフェニレン基の再配置が起こっていると推測される。

KCS-2の組成は $[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}(\text{OH})_{12}(\text{C}_6\text{H}_4)_6]$ であることを考えると、ケイ素源のモル比はBTEB:TEOS=1:1で良いはずである。しかし、実際の合成はBTEB:TEOS=0.475:0.05と大きく異なるモル比で行っており、これよりTEOSを増やすとソーダライトが副生してしまう。長い加水分解時間をとっているにもかかわらず水熱処理前にBTEBは完全には加水分解しておらず、KCS-2の結晶化に寄与しないBTEBがかなり多いと考えられる。このBTEBはアモルファス物質となり不純物として副生するが、酢酸で洗浄することにより取り除くことができる。

水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムや水

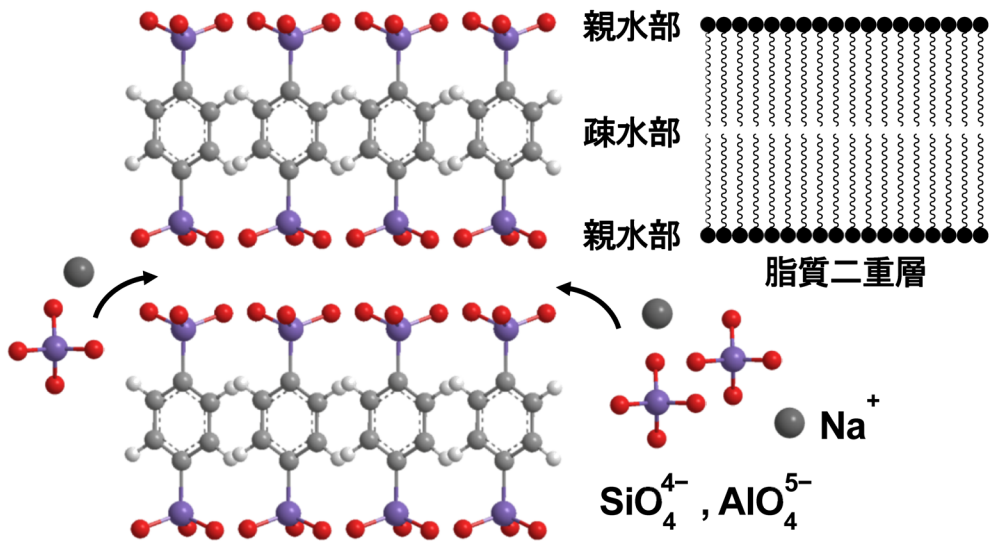


図4 想定しているKCS-2の結晶化スキーム

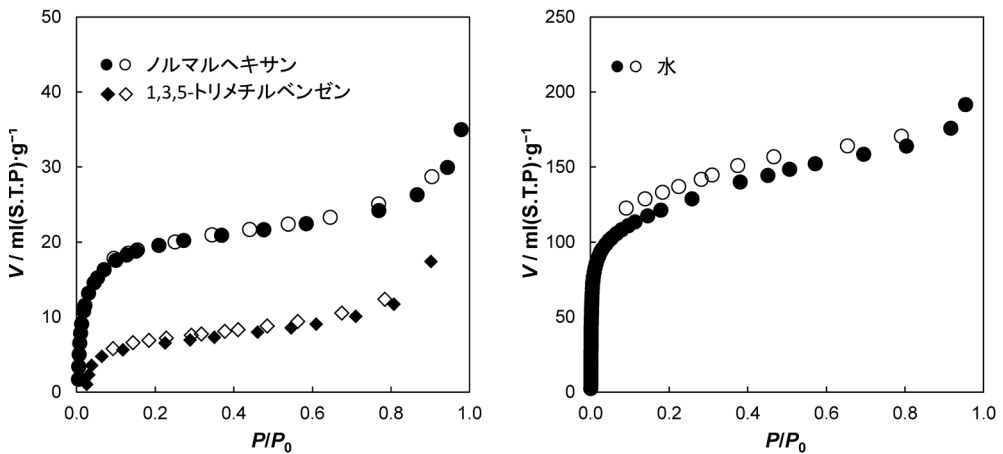


図5 298 KにおけるKCS-2への様々な吸着質の吸着等温線

酸化リチウムを用いた場合にはKCS-2は得られないことから、ナトリウムイオンはAFI型ゼオライトに類似した構造を持つアルミノシリケート層の形成に寄与していると考えられる。ただし、ケイ素源にTEOSのみを用いてKCS-2と同じ条件で合成を行っても、AFI型ゼオライトが得られる訳ではない（因みにこの場合はGIS型ゼオライトが得られる）。

4. KCS-2の物性

4.1 吸着特性

前述のようにKCS-2には親油的なナノ空間と親水的なナノ空間が共存している。そのため、KCS-2

は親油的分子と親水的分子の両者に対して高い親和性を持ち、図5に示す吸着等温線に見られるように、ノルマルヘキサン分子と水分子の両者に対して大きな吸着量を示した。それらの吸着量はともに相対圧0付近で急激に増加しており、細孔内表面での吸着が起きていることが示唆される。一方、かさ高い1,3,5-トリメチルベンゼンを吸着質に用いた場合には相対圧0付近での吸着が見られず、この形状選択的な吸着挙動からもKCS-2への吸着は主としてマイクロ孔内部での吸着であることがわかる。

KCS-2の外表面も特異な吸着能を示すことがわかった。図6Aは様々な多孔質材料に対する酵素（リ

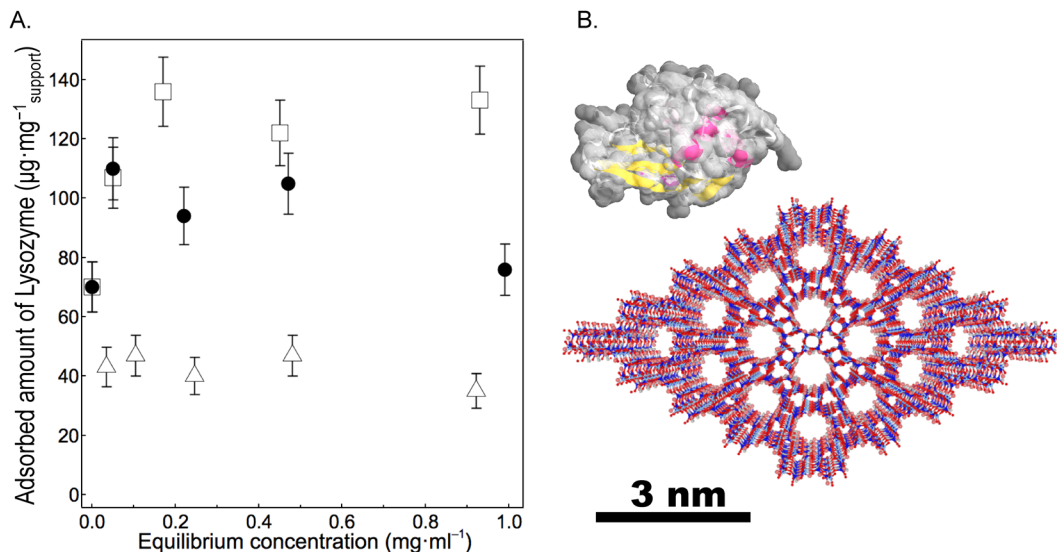


図6 A. 様々な多孔質材料への卵白リゾチームの液相吸着等温線。● KCS-2, □ FSM-16, △ SBA-15. B. 卵白リゾチーム (上) と KCS-2 (下) の比較

ゾチーム)の液相吸着実験結果を示す。酵素の吸着、固定化はドラッグデリバリーや触媒反応への応用を目指して近年さかんに研究されており¹⁸⁾, 吸着剤として多孔質材料の利用が検討されている^{19,20)}。これらの用途には、低濃度領域でも大きな吸着量を示す吸着剤が望ましいが、KCS-2はリゾチーム濃度が低い領域で高い平衡吸着量を示しており、さらに吸着されたリゾチームは安定で、20 mM トリス塩酸緩衝液 (pH=7.5) で三回洗浄しても脱離は見られなかった。分子サイズが3.0 nm×3.0 nm×4.5 nm程度とされるリゾチーム²¹⁾は、もちろんKCS-2の細孔サイズよりも大きく (図6B), 外表面に吸着しているはずである。しかしその吸着量はメソ細孔内への吸着が期待できるSBA-15より大きく、FSM-16と同程度であり、この高い吸着能はKCS-2の特異な表面特性によるものであると考えている。

4.2 光学特性

KCS-2は次に述べるフェニレン基からの蛍光が強く、その影響を除去して粉末KCS-2の拡散反射スペクトルを測定する必要がある。これをKubelka-Munk関数 (K-M) により変換した紫外可視吸収スペクトルには、250–285 nm および 210–235 nm に吸収バンドが見られた (図7)。250–285 nm の吸収バンドはKCS-2の層間を架橋するフェニレン基の $\pi-\pi^*$

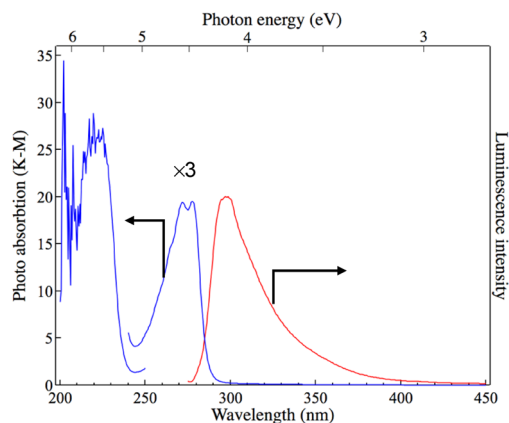


図7 KCS-2の吸収スペクトル (Kubelka-Munk 変換) および蛍光スペクトル (励起波長 270 nm)

遷移の 1L_b モード²²⁾に、210–235 nmの吸収バンドはその 1L_a モードにそれぞれ帰属され、これらの吸収バンドは同じく架橋フェニレン基を有するECS-14にも見られる。その蛍光スペクトル (励起波長 270 nm) には 296 nm にピークが見られた (図7)。芳香族化合物の蛍光ピークは一般に吸収ピークより長波長側に見られるが (ストークスシフト²³⁾), KCS-2の蛍光スペクトルでもこのストークスシフトが見られることがわかる。一方、この蛍光は $\pi^*-\pi$ 遷移に由来し、アントラセン分子などの単純な芳香族

化合物では、ベンゼン環内のC-H伸縮振動に起因する複数のピークが見られる²³⁾が、KCS-2の蛍光スペクトルにはそのような複数のピークは観測できなかった。これは三次元的な結晶構造を形成したシリケート内にあるフェニレン基と一般的な芳香族化合物では、蛍光を起す際のC-H伸縮振動の寄与が異なることを示唆している。

5. 最後に

新しく開発した有機-無機ハイブリッド型多孔性物質の構造、合成、物性について簡単に解説した。架橋型有機シランを用いた多孔体合成にはすでに多くの例があるが、表面親和性の異なる2種類の細孔空間を併せ持つ多孔体の合成はまだ始まったばかりである。多様な有機架橋基の導入による細孔径制御、無機あるいは有機structure-directing agentを用いた結晶構造制御や、合成手法の最適化などの今後の進展を期待したい。

応用面では、酵素固定や波長変換素子など、これまでの成果をもとにした材料開発への展開はもちろんだが、「親油性空間と親水性空間が積層して形成された細孔空間」という、この物質の最大の特徴を十分に活かすことができる応用先の探索が重要となる。この特異な細孔空間を反応場や吸着場、イオン交換場として利用することにより、親油性空間のみ、あるいは親水性空間のみを持つ既存の多孔性物質には実現できない材料の開発に繋がられるよう研究を進めていきたい。

謝 辞

本研究の一部は旭硝子財団（研究奨励）の助成を受けて行われた。この場を借りて深くお礼申し上げる。

文 献

1) K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**,

6700 (1992).

- 2) D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995).
- 3) K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, *Science*, **300**, 470 (2003).
- 4) K. Yamamoto, Y. Nohara, Y. Domon, Y. Takahashi, Y. Sakata, J. Plévert, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **17**, 3913 (2005).
- 5) K. Yamamoto, Y. Sakata, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12119 (2007).
- 6) K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **20**, 972 (2008).
- 7) G. Bellussi, A. Carati, E. D. Paola, R. Millini, W. O. Parker Jr., C. Rizzo, S. Zanardi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **113**, 252 (2008).
- 8) G. Bellussi, E. Montanari, E. D. Paola, R. Millini, A. Carati, C. Rizzo, W. O. Parker Jr., M. Gemmi, E. Mugnaioli, U. Kolb, S. Zanardi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 666 (2012).
- 9) G. Bellussi, R. Millini, E. Montanari, A. Carati, C. Rizzo, W. O. Parker Jr., G. Cruciani, A. de Angelis, L. Bonoldia, S. Zanardi, *Chem. Commun.*, **48**, 7356 (2012).
- 10) M. Bellettato, L. Bonoldi, G. Cruciani, C. Flego, S. Guidetti, R. Millini, E. Montanari, W. O. Parker Jr., S. Zanardi, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 7458 (2014).
- 11) K. Yamamoto, A. Irisa, M. Kawano, T. Ikeda, *Chem. Lett.*, **43**, 376 (2014).
- 12) T. Ikeda, N. Hiyoshi, S. Matsuura, T. Kodaira, T. Nakaoka, A. Irisa, M. Kawano, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7994 (2015).
- 13) W. Fan, P. Wu, S. Namba, T. Tatsumi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 236 (2003).
- 14) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 5188 (2007).
- 15) H. Gies, U. Müller, B. Yilmaz, T. Tatsumi, B. Xie, F.-S. Xiao, X. Bao, W. Zhang, D. De Vos, *Chem. Mater.*, **23**, 2545 (2011).
- 16) T. Ikeda, S. Kayamori, Y. Oumi, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3466 (2010).
- 17) J. Jiang, L. Jia, B. Yang, H. Xu, P. Wu, *Chem. Mater.*, **25**, 4710 (2013).
- 18) L. Cao, R. D. Schmid, *Carrier-bound Immobilized Enzymes: Principles, Application and Design*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, p.1.
- 19) S. Hudson, J. Cooney, E. Magner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8582 (2008).
- 20) C.-H. Lee, T.-S. Lin, C.-Y. Mou, *Nano Today*, **4**, 165 (2009).
- 21) R. Diamond, *J. Mol. Biol.*, **82**, 371 (1974).
- 22) J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 484 (1949).
- 23) T. Nakatusubo, S. Nagasaka, T. Yoshinari, Y. Takahashi, A. Yamamoto, T. Goto, A. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11**, 3015 (2004).

Alternately Stacked Lipophilic and Hydrophilic Nanospaces in a Novel Crystalline Organic–Inorganic Hybrid Microporous Silicate

Katsutoshi Yamamoto*, Takuji Ikeda**, Norihito Hiyoshi**,
Shun-ichi Matsuura** and Tetsuya Kodaira***

*Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu

** , ***Research Institute for Chemical Process Technology,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

A novel crystalline organic–inorganic hybrid microporous silicate material has been successfully synthesized. This microporous material is synthesized through the self-organization of a bridged organosilane, bis(triethoxysilyl)benzene, tetraethyl orthosilicate, and alumina and constructed from a lipophilic silicate layer bridged with phenylene groups and a hydrophilic layer bridged with Q² silicon species. This unique structure can be called a crystallized Langmuir-Blodgett film. Hexagonally arrayed 12-ring large pores penetrate the layered silicates to form alternately stacked lipophilic and hydrophilic nanospaces, so this microporous material has large adsorption capacities for both an organic compound and water. In addition, this material shows a large adsorption capacity for an enzyme and unique fluorescence behavior.

Key words: Organic–inorganic hybrid, bridged organosilane, lipid bilayer, amphiphilicity, enzyme immobilization

Copyright © 2015 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.