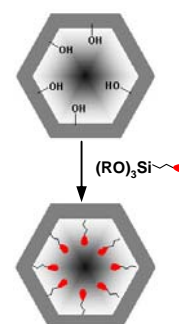


ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	2. グリーンケミストリー
中項目	2-3. 新規触媒材料
小項目	2-3-1. メソポーラスシリカ

概要（200字以内）

界面活性剤の自己組織構造を鋳型として様々な規則構造をもつメソ多孔体が合成されている。シリカを主成分とするメソポーラスシリカは吸着剤、触媒材料などとして有望視されており、この材料を用いた触媒設計も盛んに行われている。環境調和型ファインケミカルズ合成触媒としての利用を目指して、合成と構造制御、分子触媒の固定化などにより、新しい不均一触媒系が構築され、さらなる高機能化が検討されている。



メソポーラスシリカへの分子触媒の固定化

現状と最前線

現状： シリカ組成の規則性メソ多孔体（メソポーラスシリカ）は 1990 年に日本の研究グループによって初めて報告され、FSM-16 という代表的な物質の創製につながった。世界的に認知されたのは、1992 年に Mobile 社によって MCM-41 というやはり代表的なメソ多孔体が発表されたのがきっかけである。メソ多孔体の最大の特徴は、その生成過程において、界面活性剤分子が会合して生成したミセルを鋳型として無機の規則構造が構築されることである（図 1）。シリケート系の規則性多孔体のうち、ゼオライトで細孔径 1 nm を超えるものはほとんど無いのに対し、メソポーラスシリカの細孔径は約 2 nm 以上あり、細孔容積も大きい（ $\sim 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ）ため、ゼオライトが対応できなかった大きな基質をも包接することができる。典型的な比表面積は約 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ゼオライト（ $300\sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ）よりも広い。そのためゼオライトに代わる新材料として期待感が強く、多くの研究が行われている。直接合成法またはポストシンセシス法によってメソポーラスシリカの骨格中へ金属（Al、Ga、Ti など）が導入されているが、金属導入により固体酸性を示す系でも、その酸強度はゼオライトの場合より低い。また、熱安定性もやや劣るため、メソポーラスシリカはゼオライトと同じ目的に応用するよりむしろ低温液相条件でのファインケミカル合成用触媒あるいは大きな分子の吸着分離剤としての展開をはかる方が筋がよい。表面シラノール基（Si-OH）が多いため、アルコキシシラン類との脱アルコール反応によって表面に有機基を固定化することができ、有機・無機ハイブリッド固体触媒の担体として有用である。また、最近では骨格に有機基を含むメソ多孔体が開発され、応用が試みられている。

最前線： メソポーラスシリカの合成においては、界面活性剤とシリカの相互作用によるシリカ-ミセル複合メソ構造体の形成が重要である。無機シリカ種 (I 、 I^+ 、 I^0)、カチオン性界面活性剤 (S^+)、非イオン性界面活性剤 (S^0)、酸 (HX) の各成分の相互作用は様式別に次のように分類できる：① S^+I タイプ、② $S^+X I^+$ タイプ、③ $S^0 I^0$ タイプ、④ $S^0 H^+ X I^+$ タイプ。これら種々の相互作用を利用する合成手法が 1990 年代に出尽くした感があるが、最近になってアニオン性界面活性剤を用いた合成法が開発された。アニオン性界面活性剤は、構造の多様性に富み、安価であるため、これを用いたメソポーラス材料の合成は工業的にも意義がある。シリケート骨格とアニオン性界面活性剤とはそのままではどの pH 領域でも反発してしまう。カチオン性の有機基 (co-structure-directing agent; 共構造規定剤) を骨格側成分に添加することにより、“ $S^- N^+ \sim I$ ” という相互作用を実現し、メソポーラスシリカ (anionic surfactant templated mesoporous silica; AMS) の合成が達成された。最大のブレークスルーは、天然に豊富な光学活性化合物であるアミノ酸から導いたアシルアミノ酸系界面活性剤を利用できるようになったことである。これを利用して、キラルな形態を有する“enantiomeriched”なメソポーラスシリカが合成できるようになり、その応用展開が大きな関心を集めている。

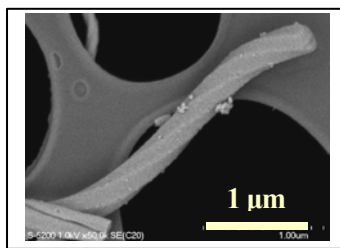
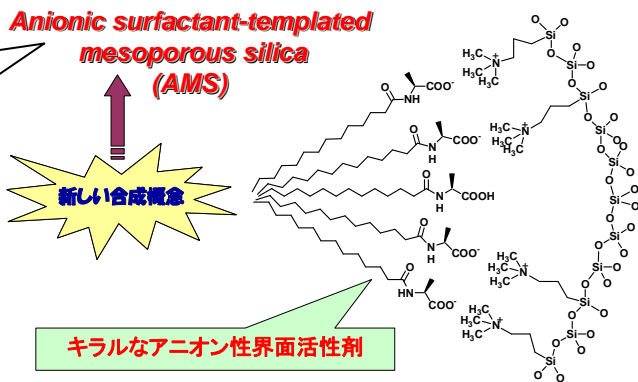


図 キラルな AMS の生成機構と SEM 像
 アニオン性界面活性剤のつくる超分子ミセル構造のまわりに、一部陽イオンを持ったケイ酸誘導体モノマーが集合し、重合する。界面活性剤のキラリティーが生成する AMS のキラリティーを誘起する。



将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 Enantiomeriched (現状) であるだけでなく enantiopure なメソポーラスシリカの合成
 メソポーラスシリカ表面への分子触媒の固定化 (固定化量・分布を自在に制御)
 トレードオフの関係にある固定化サイト数と水熱安定性の両立
 親水性・疎水性の自在な制御
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 キラルなメソポーラスシリカによるエナンチオ選択的吸着分離
 メソポーラスシリカ表面への高エナンチオ選択性分子触媒の固定化とこれによる高いエナンチオ選択性の発現 (均一系と同等以上)
 メソポーラス空間の高度な吸脱着能を利用した低温熱源ヒートポンプの開発

キーワード

規則性多孔体・メソポーラスシリカ・キラリティー・ファインケミカル・環境調和型触媒

(執筆者：窪田 好浩)