

# ハイブリッド型の非シリカ系メソポーラス材料合成への挑戦

## — ここまできたメソポーラス材料の組成の設計と制御 —

木村 辰雄

両親媒性有機分子はその濃厚溶液中で液晶構造を形成することがある。この論文では、その液晶構造を転写したナノ構造を有する一連の多孔質材料「規則性メソポーラス材料」に着目した研究に関して、その組成設計がどこまで実現できているかを紹介する。最初の報告例であるシリカ系材料に加え、最近では、多様な無機組成からも合成できると考えられている。この研究では、より難易度が高いハイブリッド型の非シリカ系メソポーラス材料の合成に挑戦してきた。規則性メソポーラス材料の合成に利用されたことのない化学原料の選定並びに新しい合成ルートの提案に始まり、最近では化学原料の反応性制御や機能設計まで実現できるようになっている。

**キーワード:** メソポーラス構造、超分子鑄型、組成設計、非シリカ系材料、無機有機複合骨格

## Challenge towards synthesis of non-silica-based hybrid mesoporous materials

—Level of compositional design and control of mesoporous materials achieved so far—

Tatsuo KIMURA

Amphiphilic organic molecules have often been transformed into liquid-crystal structures in their concentrated solutions. This paper focuses on a group of porous materials, called “ordered mesoporous materials.” Ordered mesoporous materials have nanostructures that replicate liquid-crystal structures. I report on the current level of compositional design that can be realized using mesoporous materials. In addition to silica-based materials, various inorganic compositions have been recently considered as possible alternatives. I have been striving to develop a more difficult method to obtain hybrid mesoporous materials in a non-silica-based system. To realize this, I have selected novel chemical resources for the synthesis of ordered mesoporous materials, proposed a new synthetic route, and realized reactivity control of such chemical resources and their functional design.

**Keywords:** Mesoporous structure, supramolecular template, compositional design, non-silica-based material, inorganic-organic hybrid framework

### 1 はじめに

多孔質（ポーラス）材料とは、内部に大量の空間を有する材料のことを指す。したがって、材料表面が大量に露出している、すなわち、表面積が非常に大きい材料としての特徴を活かしたさまざまな用途への利用が期待される。また、その孔径によって、マイクロポーラス材料、メソポーラス材料およびマクロポーラス材料に分類される。IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry：国際純正応用化学連合）の定義では、それぞれ、孔径分布が 2 nm 以下、2 ~ 50 nm および 50 nm 以上の範囲に存在するポーラス材料とされている。工業的に重要なマイクロポーラス材料の代表例にはゼオライト（結晶性アルミノケ

イ酸塩）があり、石油精製プロセスや化成品合成に利用されるだけでなく、イオン交換ゼオライトが自動車排ガス浄化触媒として実用化されている。メソポーラス材料としては、乾燥剤として使用されているシリカゲルが最も有名であり、その他、吸着分離材として分析用機器のカラム充填剤等にも利用されている。

メソポーラス材料の中でも、特に界面活性剤（両親媒性有機分子）が自己集合する性質を利用して合成されるシリカ多孔体の発見は 1990 年前後にまで遡る<sup>[1]</sup>。孔径分布が非常に狭い均一メソ孔が規則配列しているというこれまでにない構造上の特徴に対する新しい用途開発への期待から世界中の関心を集めた<sup>[2]</sup>。今では当たり前であるが、そ

産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98  
Inorganic Functional Materials Research Institute, AIST 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan  
E-mail: t-kimura@aist.go.jp

Original manuscript received March 9, 2018, Revisions received June 1, 2018, Accepted June 6, 2018

の発見当初に *Nature* 誌に掲載された均一メソ孔が規則配列している透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真は、材料研究者に衝撃を与えたことは想像に難くない<sup>[3]</sup>。図1 (上段) にメソポーラスシリカの典型的な分析結果を示す。低角度領域のX線回折測定からナノスケールの周期構造の存在が確認でき、TEM 観察でその様子を直接可視化することもできる。また、窒素吸着等温線の形状を解析することで、比表面積や細孔容量、孔径分布を算出することができる。ただし、多孔化できていない不純物が混在している可能性もある。したがって、メソポーラスシリカの合成の成否はメソ孔の均一性や周期性だけでなく、各種分析結果から総合的に判断する必要がある。

図1 (下段) にはさらに、これまでの多様な材料組成でのメソポーラス化の可能性を含め、用途開発の例をまとめた。通常は酸化物そのものの機能を利用した用途開発が進められる。多孔質材料の場合は、その空間を利用する触媒担体や吸着材といった用途開発も行われる。シリカ単独では発現しない機能を付与するため、異種元素を導入して機能 (酸性質、酸化機能等) を発現させたり、時には、メソポーラス有機シリカ (シリカ骨格 (無機種) と有機基が分子スケールで複合化したハイブリッド型のメソポーラス材料) のようにシリカ骨格に有機基を内包させたりもする。いずれの場合も、機能発現に必要な成分を導入して触媒機能等を設計することになる。最終生成物が提供する孔内

環境をそのまま使用する以外に選択肢がないため、発現した機能をより効率的に進行させるための孔内環境の設計は重要となる。この研究では、メソポーラス材料の組成設計と制御技術が高度化されたハイブリッド型の非シリカ系メソポーラス材料の合成法を例に、合成研究の困難さと現時点での到達レベルを紹介する。言い換えれば、孔内環境を設計するための方法論を論じる。最終的に、シリカ系で明らかになっている機能設計に必要な要素技術を活用すれば、発現した機能をより効率的に進行させるナノスケールの化学反応場が設計できる。

図2に、一般的にメソポーラスシリカの合成に使用されている界面活性剤の種類と孔径制御 (1~100 nm 超) の範囲、並びに典型的な分子の大きさとの対比を示した。マイクロポーラス材料ではベンゼン等の小さな分子しか扱えない。一方、メソポーラス材料ではさらに大きな基質を孔内に取り込むことができる。例えば、ファインケミカルを対象とするナノスケールの合成容器やタンパク質や酵素等の巨大な機能性分子の固体化媒体としての期待も高まっている (赤点線枠)。その他にも分子の拡散性が高くなることに起因した性能向上の可能性もある。あくまでも目安として、それらが有効に機能する孔径領域も示した (青点線枠)。こうしてメソポーラス材料は材料自身のユニークさのため世界的な研究分野として発展を遂げるようになった。さらに、シリカ以外の組成でも類似の合成法でメソポーラス材料が

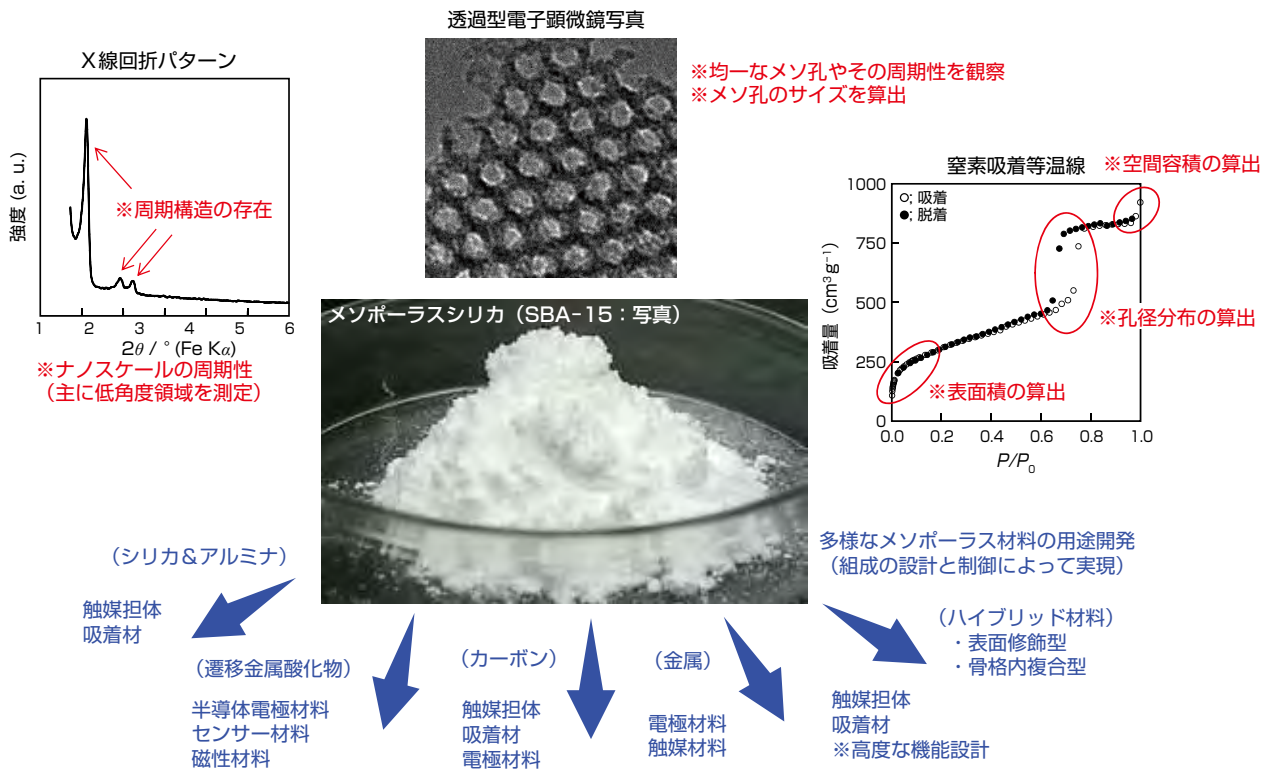


図1 メソポーラスシリカの典型的な分析結果と多様なメソポーラス材料系での用途開発の例

合成できるという期待感も高まっていった<sup>14)</sup>。

シリカ系材料で先行開発されていたメソポーラス有機シリカが「機能設計に特化」した研究活動であるならば、この研究の第一の研究戦略は「孔内環境の設計」にある。一般に、シリカ表面には水酸基が存在するため、平面上ではある程度の親水性を示すと言われている。ただし、湾曲したメソ孔内部の凹面上ではより疎水的な挙動を示すことが報告されている。メソポーラス有機シリカは、骨格内に存在する疎水的な有機基がメソ孔表面に露出しているため、さらに疎水的な孔内環境になることを前提とした用途開発しかできない。このような背景から、他のメソポーラス材料でも観察されたことのない「親水的な表面構造」を設計することをこの研究の最初の目標に設定した。メソポーラスリン酸アルミニウムは構造安定性が非常に低く用途開発には適していなかった。しかし、親水的な表面構造を有する唯一のメソポーラス材料であることを報告していたので<sup>15)</sup>、この知見を突破口に、表面構造の設計指針を提案することとした。

## 2 メソポーラス材料の組成制御域の拡張と技術的課題の整理

この研究では、メソポーラス材料の骨格組成の制御技術のレベルアップに絞って議論を進める。合成化学的な見地から、非シリカ系材料のメソポーラス化の困難さ並びにその無機有機複合化を阻んでいた技術的な課題を、シリカ系材料のハイブリッド化（無機有機複合化）の進展との対

比も交えながら、整理する。メソポーラス材料の合成研究に関する主な要素技術の構成としては、

- ① 適切な無機原料の選択と溶液中での無機種の反応性制御
- ② 溶液中に存在する無機種と両親媒性有機分子との相互作用の設計
- ③ 相互作用によって新たに生成した両親媒性分子の自己集合挙動の理解
- ④ 液晶類似構造を形成する過程およびその後の無機種の重合反応の調節
- ⑤ 両親媒性有機分子の除去法の開発
- ⑥ 薄膜や粉体等への用途開発を前提としたプロセス設計となる。これらの要素技術をメソポーラスシリカ前駆物質の生成機構の各段階に重ねて示したのが図3である。ここで最も重要なことは、すべての要素技術を総合的に理解すること、すなわち、これらの要素技術を統合できなければ、より高度なメソポーラス材料の組成設計技術であるこの研究成果は創出できなかった。

メソポーラスシリカの発見直後に示されたメソポーラスシリカ前駆物質の生成機構には、議論を呼んだものもある。図3（上段）に示した液晶鋳型ルートで前駆物質が生成していると理解すれば、酸化物材料の内部でのナノメートルレベルの空間設計が簡単にできると信じ込ませるには十分であった。しかし、その後の検証の結果、ほとんどの場合は液晶鋳型ルートではなく、図3（下段）に示した協奏的組織化ルートによって前駆物質（液晶構造類似のシリカー

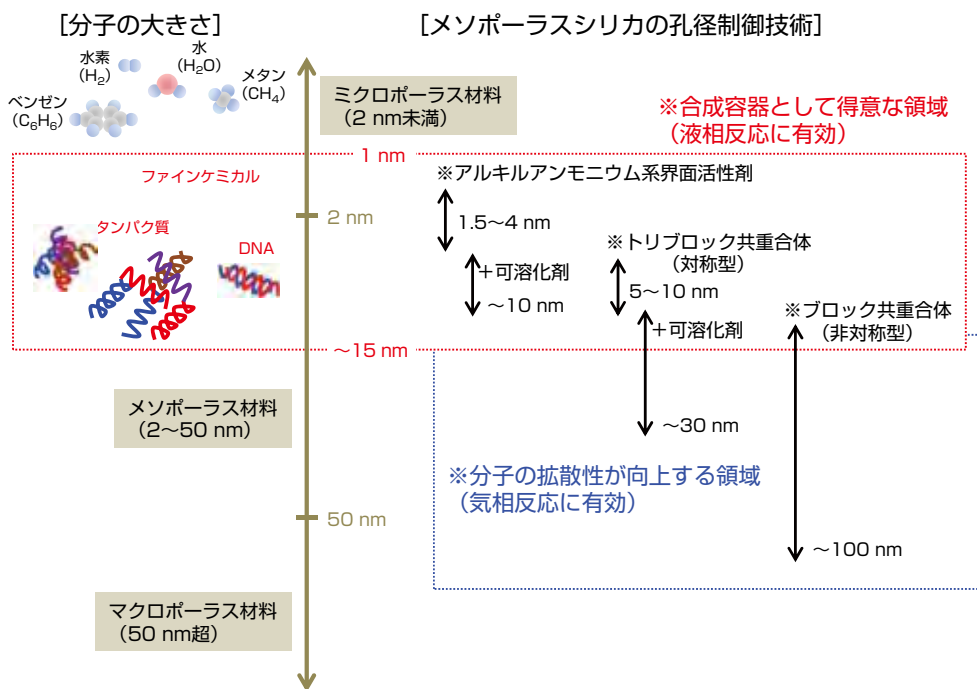


図2 メソポーラスシリカの孔径制御の範囲と分子の大きさとの対比

両親媒性有機分子複合体) が生成しているとされた。最初に両親媒性有機分子の親水部とオリゴマー状の溶解ケイ酸種が相互作用する。この際に、無機種の分子量(サイズ)が大き過ぎると構造規則性を有する前駆物質が得られなくなる、あるいはその前に沈殿が生成してしまう。無機種とうまく相互作用することができれば、両親媒性を示す新しい無機有機複合分子が生成したと見なすことができる。この複合分子の自己集合と無機種の結合生成が同時に(協奏的に)進行できれば、液晶構造を内包した構造規則性の高い前駆物質が得られる。最後に構造規則性が壊れないよう有機分子を焼成等で除去できれば、材料内部に規則的なメソ空間が導入される。

### 2.1 シリカ系からそのハイブリッド型(有機シリカ系)へ

テトラアルコキシシラン等のシリカ原料から合成する場合は、ケイ酸化学として確立された十分な知見がある<sup>[6]</sup>。それは、溶液中での加水分解や重縮合反応を制御しやすい環境にあることを意味する。さらに、溶解ケイ酸種の状態やその反応過程が<sup>29</sup>Si NMRで追跡できるといった基礎科学的な理解も進んでいるため、実際に多種多様なメソポーラスシリカの合成が可能になっている。有機基で架橋されたシラン化合物を原料として用いても、シリカ系材料に於ける骨格の無機有機複合化は比較的容易に実現できる<sup>[7]</sup>。シラン化合物の反応性は変わるが、酸性あるいは塩基性のいずれの条件を選択して合成するか等、ケイ酸化学の知見が十分に活用できる。図4に示すように主に、種々の有機基で架橋されたシラン化合物からのメソポーラス有機シリカ

の合成が報告されている。また、無機種と有機基は分子スケールで交互に配列することになり、シラン化合物内の有機基同士の分子間相互作用が無機種と有機種との配列に周期性を与えることもある<sup>[8][9]</sup>。単純な有機基は孔表面を疎水化する程度の役割しか期待できない。一方、有機基自身の機能性あるいは設計性を活用する取り組みも行われている。例えば、骨格表面に配置されたピピリジンを足場として金属錯体を形成させ、光エネルギーの捕集技術等も調査されている<sup>[10]</sup>。

### 2.2 シリカ系から非シリカ系へ：非シリカ系メソポーラス材料の合成の困難さ

非シリカ系のメソポーラス材料の合成にケイ酸化学の知見はまったく通用しない。ここでは、アルミナやチタニア等の酸化物を非シリカ系材料の代表として説明する。非シリカ系の無機原料は、溶液中で反応が激しく進行する。そこで、一般的なゾルゲル反応を遅くするための制御法として、化学修飾剤を用いたり、非水系で反応を行ったり、さまざまな取り組みが報告されている。しかし、こうした反応制御技術をメソポーラス材料の前駆物質を得るための協奏的組織化ルート(図3)に融合させることは十分にできていない。これらの取り組みは主に反応初期にしか適用されないため、その後の無機種間での結合生成を制御できない。したがって、自己集合と骨格形成を適切な速度に調整できず、両親媒性有機分子を十分に取り込めないまま無機材料だけが沈殿してしまう。こうした挙動は、無機骨格の結合(共有結合) エネルギー >> 無機種と両親媒性有機分子の相互

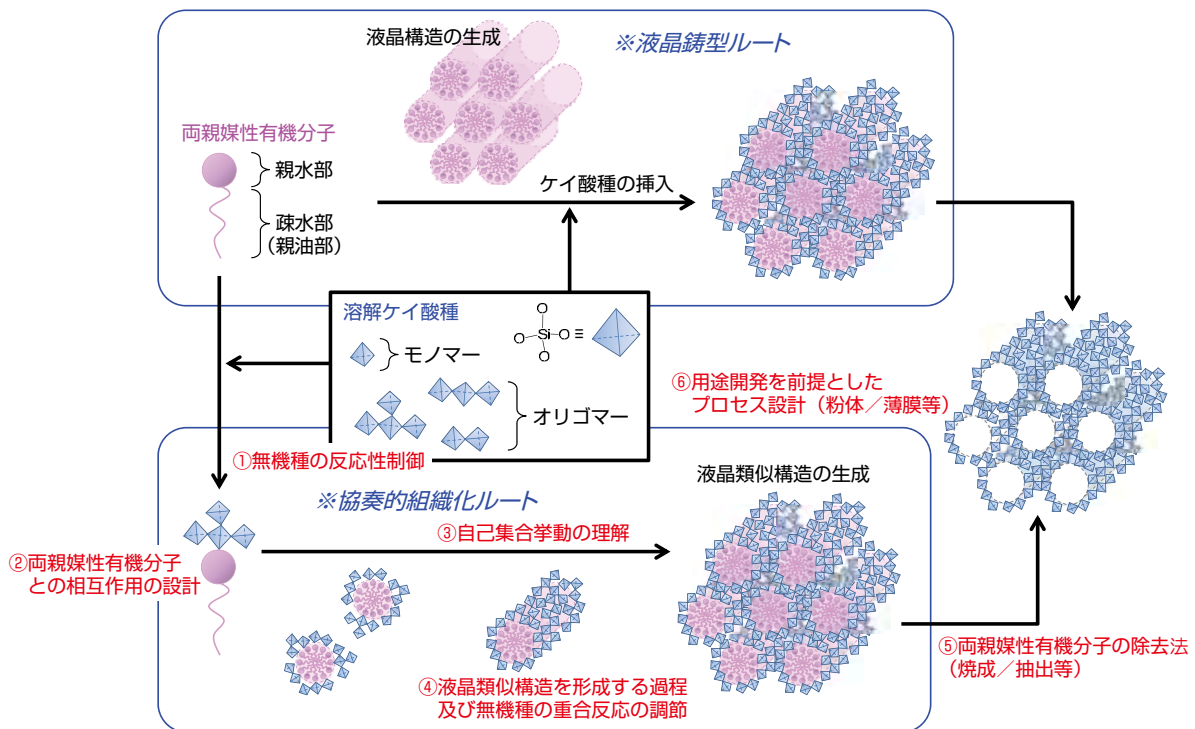


図3 メソポーラスシリカの生成機構：液晶鑄型ルートと協奏的組織化ルート

作用（静電的相互作用、水素結合等）のエネルギー→自己集合のエネルギーの強弱で理解できる。本物質系に於いては、無機種間の結合生成が支配的になると解釈できる。構造規則性の高いメソポーラス構造を得るには、溶液中での無機種の結合生成をいかに制御するかが最も重要な構成要素になる。

このように反応制御が難しい非シリカ系材料では、溶液中の反応性制御に精密さが求められる。言い換えれば、アルミナやチタニア等の報告例のほとんどが薄膜に限定されていることからメソポーラス材料として得ることの困難さが伺える。無機種の結合生成を抑制しながら沈殿を生成させないためには、最初に透明な前駆溶液を調製する。さらに、迅速にメソポーラス構造を生成させる溶媒揮発法<sup>[11][12]</sup>を採用して規則性の高いメソポーラス薄膜材料を得ているのが実情である。主にエタノール溶媒系で前駆溶液の調製を行う。しかし、アルコキシド原料そのものは両親媒性有機分子の親水部と相互作用ができない。アルコキシド原料の加水分解と縮合反応を少しだけ進行させるつもりで少量の塩酸を添加する。それでも、両親媒性有機分子と溶解無機種を相互作用させたら直ぐにスピコートやスプレードライ等のプロセスで溶媒揮発を促し、メソポーラス材料の前駆物質として一気に仕上げる<sup>[13]</sup>。さらに厄介なことに、例えば、成膜後であっても酸化材料の重合反応が進行してしまう。この反応を遅らせる苦肉の策として、成膜直後に冷凍庫（約-20℃）に入れるという強引なプロセスまで行われることさえある。

実際の追試でも、確かに冷凍庫に入れないと構造規則性は大きく低下することが確認できている。目的基礎研究

として材料の性能評価や構造との相関を調査する分には構わない。しかし、実用化に向けた大量合成の実施あるいは量産化に向けたプロセス設計は望めないだろう。しかも、驚くべきことに、粉体試料として論文発表されている非シリカ系メソポーラス材料の大半が実は溶媒揮発法で合成しているのである。より薄く前駆溶液を拡げ薄膜合成のようにサンプルを回収しているケースもあると聞いている。このように、非シリカ系メソポーラス材料の合成の困難さの裏返しとして強引な合成法が世界中で横行している。無機原料の反応性に対する理解を深め、真の意味で組成制御技術を高度化させなければ、実用化に適したプロセス設計を意識した合成研究は進められない。加えて、アルミナ等、高表面積化した効果だけを活用する触媒担体としての利用を期待する場合もある。ほとんどの場合、氧化物骨格の結晶性を高めなければ十分な機能発現が見込めない。遷移金属酸化物でメソポーラス薄膜の合成が実現できたものは、センサー材料や電極材料等のデバイス部材としての新たな利用技術の提案が相次いだ。こうして、センシング対象成分の吸着サイトや追加機能としての光応答性分子の吸着量を増加させる効果は見られた。しかし、メソポーラス構造由来の多孔性を保持したままで結晶性を十分に高くできなかったため、メソポーラス化の効果は限定的だったように思われる。

### 3 ハイブリッド型の非シリカ系メソポーラス材料：物質群の構築に向けて

上記のように、シリカ由来の機能設計はほぼ期待できない。この研究を開始するに当たって、非シリカ系材料での

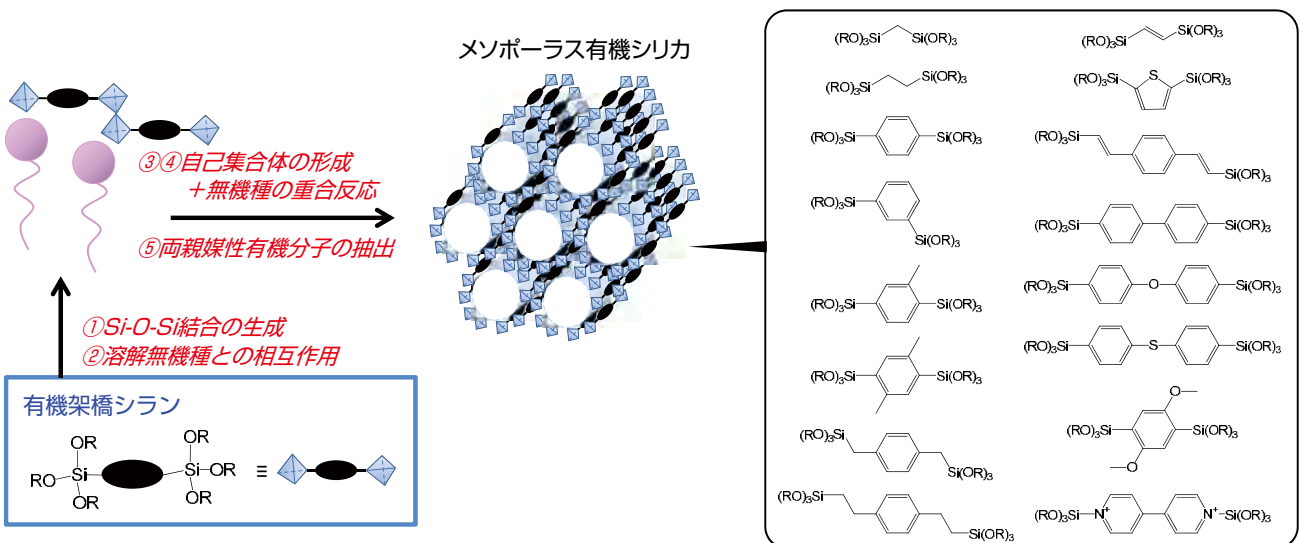


図4 メソポーラス有機シリカの合成：有機基の多様化（図3で抽出した要素技術の番号で整理）

メソポーラス化に加え、骨格の無機有機複合化を同時に実現する必要がある。この高度な材料設計への道を開拓することを最終目標“合成研究での到達点”として設定した。開始当初は、ハイブリッド型の非シリカ系メソポーラス材料を合成する術すらなかったのが実情である。非シリカ系で無機有機複合骨格からなるメソポーラス材料の汎用な合成技術が開発できれば、非シリカ系材料表面の性質を利用してナノ空間内の環境を疎水性から親水性の範囲で任意に変化させたり、あるいは無機種由来の機能と複合化させたり、より高度な材料設計への道が開拓できる。前述の通り、シリカから有機シリカへの展開は比較的容易に進んできた。他方、何故非シリカ系酸化物に関する研究がその後の無機有機複合化に関する合成研究に進展しなかったのか。それは、出発原料の反応性制御が難しいからと言うよりはむしろ、単純にそうした出発原料がなかったためであろう。シリカ以外では、架橋有機基を構造中に含むアルコキシド原料あるいは類似の化合物は市販されていない。あるいはその合成法すら報告されていないのが現状である。有機基で架橋されたスズ系化合物を3種類だけ見つけた<sup>[14]</sup>。金属種ごとにこうした化合物の合成法を開発していた

ら、メソポーラス材料の合成原料を用意するために膨大な労力を割かなければならず、現実的なアプローチではないと考えた。

### 3.1 合成法の提案：有機架橋ホスホン酸の限界

以上から、さまざまな金属種との結合生成が可能でしかも、架橋有機基が分子構造中に存在している化合物を探索した。その結果、有機基で架橋されたホスホン酸化合物（有機基で架橋されたリン酸類似の化合物）を利用することを発案した。ホスホン酸の合成技術もほぼ完成したものになっている。しかも、金属リン酸塩の合成では、例えば、金属種と同モルのリン酸が溶液中に存在していると、金属種同士の反応が抑制されるので、この利点も享受できると考えた。早速、市販の有機基で架橋されたホスホン酸を用いてメソポーラス材料を合成した。「親水的な表面構造」を設計することを最初の研究目標に定めたので、開始当初は、アルミニウムを金属種としたメソポーラスホスホン酸アルミニウムの合成に注力した。その結果、図5にあるハイブリッド型の非シリカ系メソポーラス材料の合成ルートの世界に先駆けて提案するに至った<sup>[15]</sup>。その実証のため、一番単純なメチレン架橋ホスホン酸とアルミニウム源であるア

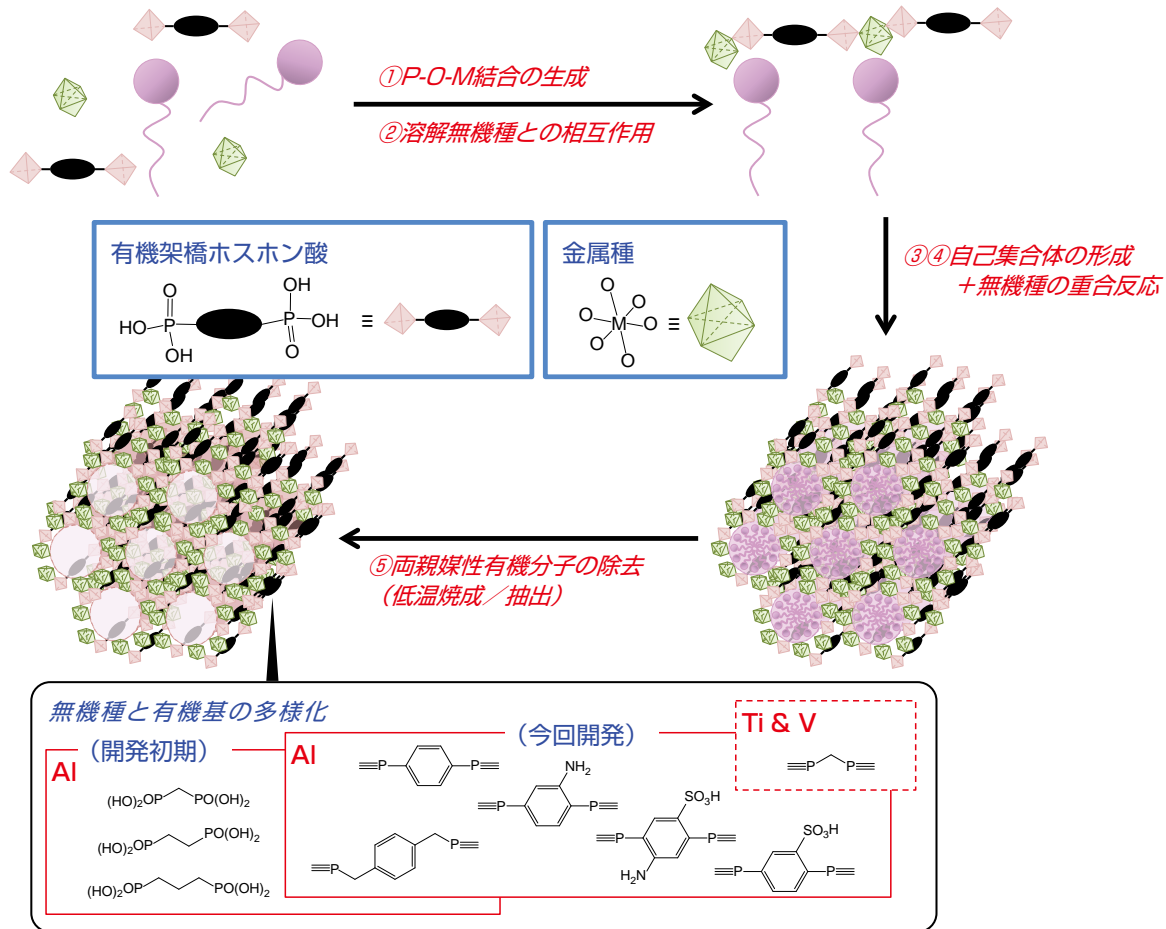


図5 有機架橋ホスホン酸化合物からの合成ルートの提案と組成制御技術の進展 (図3で抽出した要素技術の番号で整理)

ルミニウムイソプロポキシドとの反応を選定し、アルキルトリメチルアンモニウム ( $C_nTMA$ ) 系の界面活性剤を利用した合成を塩基性条件下で行った。メソポーラス化した際の構造規則性が十分に高くできていないこと、および界面活性剤を抽出できないため低温焼成で除去している (部分的にリン原子と架橋有機基との結合が解列してしまう) ことが新たな課題として抽出された。

最初の課題であるメソポーラス構造の規則性を向上させることはそれほど難しくはなかった<sup>[16]</sup>。メチレン架橋ホスホン酸と適度な反応性を有する塩化アルミニウム ( $AlCl_3$ ) をアルミニウム源とし、合成条件を酸性条件下に変更しただけで、構造規則性が大幅に改善した。界面活性剤には、 $C_nTMA$  だけでなく、アルキルポリオキシエーテル ( $C_nEO_m$ ) 系あるいはポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレントリブロック共重合体 ( $EO_nPO_mEO_n$ ) を用いることができる<sup>[16][17]</sup>。アルキル鎖長の変化や重合数の異なるものを用いることで、2 nm 前後から 10 nm 弱の範囲で孔径が制御できることも確認した。この段階では、まだ界面活性剤を低温 (例えば 400 °C) 焼成により除去していたため、メチレン基やエチレン基のように架橋有機基の耐熱性がある程度高いものしかできなかった。同様の合成法で、例えば、機能設計が可能で耐熱性の高いベンゼン架橋ホスホン酸からの合成も試みた。しかし、構造規則性の高いメソポーラスホスホン酸アルミニウムは得られなかった。詳細は後述するが、これが有機架橋ホスホン酸から合成する際の限界を示している。すなわち、出発原料の反応性を精密制御するためのブレークスルーがなければ、本物質系を拡張することが難しいとの結論に至った。

また、第二の課題であった界面活性剤の抽出法の開発に向け、試行錯誤した。その結果、アセトン溶媒中で加熱するだけで、 $C_nEO_m$  および  $EO_nPO_mEO_n$  を分解 (除去) できることを見出した<sup>[18][19]</sup>。こうして、架橋有機基の耐熱性を考慮せずにハイブリッド骨格を設計できる状況になり、この研究の進展を後押しする非常に重要な成果となった。酸性を示す固体表面のリン酸 (P-OH) 基が EO ユニットや PO ユニートを分解するための触媒として作用したと理解している。なお、メソポーラスリン酸アルミニウムは水蒸気が存在する程度でも構造規則性が徐々に崩壊するほどメソポーラス構造の安定性が低い。そのため、リン酸アルミニウム類似骨格を含むホスホン酸アルミニウムの場合も、水 ( $H_2O$ ) 分子をできるだけ共存させないようアセトン処理することが重要であった。この安定性の低さを解決しなければ、親水環境を示すメソ空間に特有の性能評価が進められないと思われた。幸いなことに、架橋有機基の導入によってメソポーラス構造の安定性が向上することも確認され

た。リン酸アルミニウム類似骨格の近傍に疎水的な有機基が導入されたことで  $H_2O$  分子による加水分解がある程度抑制されたと考えられる。有機基を導入した結果、材料表面は若干疎水化される。局所構造として理解すると、 $H_2O$  分子の吸着起点となるリン酸アルミニウム類似骨格は依然として孔表面に露出している。すなわち、親水的な表面環境あるいはその近傍での性能調査への道は閉ざされてはなかった。

### 3.2 出発原料の反応性制御：ホスホン酸化合物の可能性

ベンゼン架橋のように電子密度が高い架橋有機基になると当該ホスホン酸の反応性が大きく変わる。この場合には  $AlCl_3$  との反応性が低くなり、メソポーラス材料が合成できなくなったと考えられる<sup>[20]</sup>。ここでは、エタノール/水の混合溶媒を用いて合成しているが、溶媒への有機架橋ホスホン酸自身の溶解性にも配慮する必要がある。例えば、キシレン架橋のホスホン酸は同エタノール/水の混合溶媒には溶解せず前駆溶液の調製すらできなかった。単純なアルキル基で架橋されたホスホン酸からの合成では、有機基が多少変わっても、最適な合成条件でメソポーラス材料が合成できた。ベンゼン架橋のようにその性質が大きく変わると、最適な合成条件が適用できなくなった。例えば、メソポーラス金属リン酸塩の合成に於いて、出発原料の酸性と塩基性の差を適切に選択することの重要性が報告されている<sup>[21]</sup>。反応初期の反応性に準ずるが、本合成系でも、ホスホン酸： $(HO)_2OP-R-PO(OH)_2$  (R: 架橋有機基) の代わりに、ホスホン酸エステル： $(H_5C_2O)_2OP-R-PO(OC_2H_5)_2$  を出発原料に用いると、 $AlCl_3$  との反応性が高過ぎてゲル化した。ホスホン酸の反応性が不十分であったことも考慮すると、ホスホン酸とそのエステルの中間の反応性を有する類似の化合物があれば、 $AlCl_3$  との反応性を適切に設計することに着眼した。

### 3.3 有機基の多様化：アルキル基から芳香族化合物へ

ここでは、ホスホン酸化合物と総称するが、ホスホン酸は、ホスホン酸エステルを過剰量の塩酸水溶液中で処理して得られる。エステル基の数に対して塩酸量が不足した状態で処理すれば、その中間状態の化合物、すなわち、酸とエステルが同一分子構造中に共存したホスホン酸化合物が得られる。しかも、その割合を任意に変えれば連続的な反応性制御も可能であると考えた。ここでは、アルミニウム源に  $AlCl_3$  を用いた場合のベンゼン架橋ホスホン酸エステルからのメソポーラスホスホン酸アルミニウムの実際の合成例を説明する。ベンゼン架橋ホスホン酸エステルの塩酸処理の程度を変えたホスホン酸化合物を出発原料として合成した。その結果、構造規則性が非常に高いメソポーラス薄膜を得ることに成功した<sup>[22]</sup>。その TEM 観察の結果

を図6に示す。均一なメソ孔が薄膜全体に存在している様子が確認されている。

その他、キシレン架橋のような芳香族化合物で架橋されたホスホン酸化合物からも同様のアプローチでメソポーラス薄膜が得られた。さらに、任意に分子構造を設計したホスホン酸エステルを自身で合成するためのスキルアップにも励んだ。その取り組みによって、架橋ベンゼン環にアミノ基(-NH<sub>2</sub>)やスルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)を付加した有機架橋ホスホン酸化合物からのメソポーラス薄膜の合成にも到達した。図5には、これまでに架橋有機基として導入できたものをまとめた。これまでの単純な有機基だけでなく機能設計が可能な各種芳香族化合物まで導入できている。このことは、シリカ並みの応用研究が可能なレベルにまで組成設計技術が高度化できつつあることを示している。したがって、この研究の第一の研究戦略として掲げている「孔内環境の設計」に向けた「親水的な表面構造」の設計並びに「その特異性の調査」ができる状態までは概ね実現できた。

### 3.4 無機組成の多様化：アルミニウムから遷移金属系へ

ここまでは、金属種としてアルミニウムを中心に進めてきた合成研究を紹介した。次のステップとして、アルミニウム以外の金属種での合成に着手し「孔内環境の制御」に向けた予備的な実験を開始した。無機種の多様化が実現できれば、無機種の種類に起因する無機ユニット表面の性質を利用できるようになる。例えば、アルミニウムでは、リン酸アルミニウム類似の無機ユニットの性質として、4配位アルミニウム種(AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が6配位種(AI<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)になるまでH<sub>2</sub>O分子が配位できるため、その表面が親水的な挙動を示す。したがって、それ以外の金属種での合成が実現できると、それらの金属種は4配位となることがないため、H<sub>2</sub>O分子

を吸着する挙動にも変化が現れるはずである。

ここでは、一番単純な例としてメチレン架橋ホスホン酸エステルを部分的に酸処理したホスホン酸化合物から金属ホスホン酸塩のメソポーラス薄膜の合成を行った結果を示す。反応性がそれほど高くない塩化バナジウム(VCl<sub>3</sub>)だけでなく、塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)を無機原料とした場合にも、メソポーラス薄膜を得られることを確認した。ただし、TiCl<sub>4</sub>は反応性が極めて高いため、非水系(エタノール)で前駆溶液の調製を行った。溶液中でイオン種として存在する金属種(M)からの骨格形成(M-O-P結合の生成)は難しいと思われる。リン原子(P)と酸素(O)を介して共有結合することができる金属種(M)であれば、それらの金属種の溶液中での反応性を十分に理解し、制御することで、新しい組成のメソポーラス材料が設計できると確信している。

### 4 メソポーラス材料の用途開発を前提としたプロセス設計

この論文では、メソポーラス材料の合成研究に関する主要要素技術の構成を①～⑥に分類した。例えば、図5に示すように①～⑤を統合した結果として非シリカ系でのハイブリッド型メソポーラス材料が合成できたことを説明した。最後の要素技術⑥：用途開発を前提としたプロセス設計、についての見解を記して結言としたい。通常、材料開発は、図7(上段)に示すように、「社会ニーズ(用途開発)」に対する高性能化の要求を満たすところから始まる。既存材料との置き換え(改良研究)であれば、使用される形態はほぼ決まっている。そのため、類似の合成系で高性能化が実現できれば、どの程度の性能向上があるかを確認でき

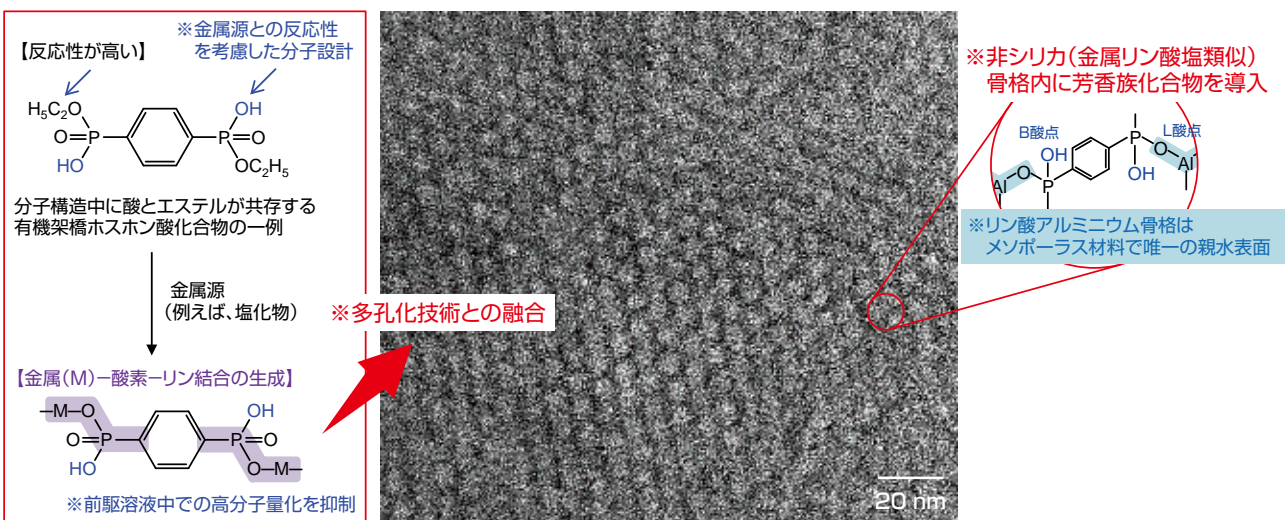


図6 ベンゼン架橋ホスホン酸化合物と金属源との反応並びにメソポーラス化技術との融合



る。そして、原材料や製造プロセスに係るコストに特段の問題がなければ、代替材料の候補になる。一方、新材料の発見（飛躍的な機能発現）から始まるケースは、技術革新をもたらす可能性がある。一方、それが実用化されるまでには超えなければならない技術的なハードルが幾つもあることは周知の通りである。新材料をどのように使うかで、最初に見つけた合成法すら大幅に改良しなければならない。一般的な言い方をすると、それが合成研究に於ける「組成」「構造」および「形態」の制御技術の開発に相当する。

メソポーラス化技術を採用した材料開発の場合は、もう少しターゲットとする開発要素を明確にして材料合成に臨むことができる。図7（下段）を用いて説明する。要求性能が明確であれば、その機能を発現するための候補組成は、既存研究を調査してある程度の目星を付ける。構造制御（この研究では主にメソポーラス化）によって性能向上が期待されるケースに限り、候補組成の材料で多孔化技術の開発に着手する。使用する形態も決まっていれば、薄膜や粉体として試料調製するためのプロセスをあらかじめ想定すればよい。例えば、均質な前駆溶液、特に透明な前駆溶液が調製できたとする。この場合、薄膜と粉体の作り分けは、メソポーラス材料の前駆物質が生成する溶媒揮発の過程が共通しているコーティングあるいは噴霧乾燥という使い分けのみで可能である。したがって、構造制御と形態制御は一体で進める要素技術開発であると理解できる。選定した候補組成に対してメソポーラス化を進めるといふ意味では、組成は制御対象ではない。この研究のようなメソポーラス材料の合成研究に於いては、溶液中での原料の反応性を適切に理解し、メソポーラス化技術を高度化

させることが最も重要となる。

ただし、想定する性能を最大限発現させるためにもうひとつ重要なことがある。メソポーラス材料の前駆物質はほとんどの場合、無機骨格が非晶質の状態で作られるため、想定している性能がある結晶性材料の機能発現に由来するものであれば、メソポーラス化後に無機骨格を結晶化させる必要がある。熱処理（焼成）で無機骨格は結晶化できるため、追加のプロセスは必要ない。途中でも述べたように、結晶化させ過ぎるとほとんどの場合で、メソポーラス構造が崩壊する。そのため、メソポーラス化の効果を損なわずに結晶化した成分を最大化するのが、この点での材料設計指針となる。また、孔径が大きいものほど結晶化させてもメソポーラス構造が崩壊しにくくなるという傾向がある。その際には、「結晶性の向上」だけでなく「拡散性の向上」というメリットも享受できる。そこで、表面積、結晶性および拡散性の効果により性能が極大化するような精密な合成技術として仕上げるのが重要となる。

## 5 今後の課題と展開

今回開発した“ハイブリッド型の非シリカ系メソポーラス材料”の合成技術には、大きな進歩が見られ、規則性メソポーラス材料の組成制御域を大幅に拡張するポテンシャルがある。ただし、研究開始当初のアルキル基で架橋されたホスホン酸を原料として合成したメソポーラスホスホン酸アルミニウムは粉体として回収できた<sup>[15]-[19]</sup>。一方、最近、開発に成功した各種芳香族化合物で架橋されたホスホン酸化合物からは薄膜合成を研究の主体としてきた<sup>[22]</sup>。幸いなことに、薄膜合成と同様に溶媒揮発プロセスを含む合成

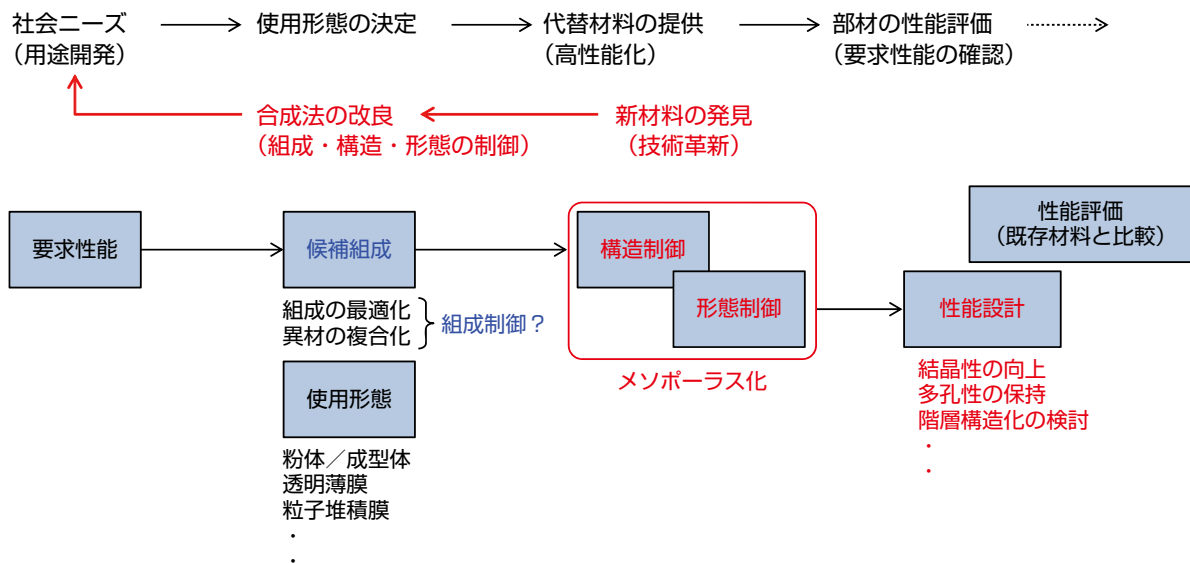


図7 用途開発に於ける材料設計指針の基本的な考え方

法として知られる噴霧乾燥プロセスを用いてメソポーラスホスホン酸アルミニウムの粉体合成も研究対象として<sup>[23][24]</sup>、その理解も進めてきた<sup>[25]</sup>。したがって、用途開発の要望に応じて、最近開発したあるいは今後組成設計される各種メソポーラス金属ホスホン酸塩も粉体試料として問題なく提供できるようになるだろう。

“ホスホン酸化合物の反応性制御”はこの研究を大きく進展させるためのブレークスルーとなった。そこから見えてきた将来展開として骨格内有機基の種類の拡大がある。市販のホスホン酸化合物に見られる有機基だけに限定せず、所望の架橋有機基を有するホスホン酸エステルの有機合成や市販のホスホン酸エステルへの官能基の付与等、あらゆる化学的アプローチを想定した架橋有機基の分子構造を設計していくことが必要である。骨格内有機基をさらに活用した機能設計も未来志向で進められると確信している。この研究アプローチでは、ホスホン酸エステルの部分的な酸処理によってその反応性を連続的に制御できる。しかし、あらゆる無機原料に対して万能な手法であるとは思っていない。しかも、メソポーラス材料の無機骨格の結晶性を考えた合成法というレベルにはまだ到達できておらず、その実現には新たな着想も必要になってくるだろう。

無機種側にも連続的な反応性制御という概念が導入できるかは定かではない。今後は、反応初期に於ける無機原料の反応性に関する理解だけでなく、溶液中で連続的に進行している無機種の反応性をいかに制御するかも意識して多様なメソポーラス材料の合成法を開発する必要がある。さらには、無機骨格の結晶性を最大化できるような合成法にまで高度化させていきたい。そうすることで、これまで無機種の多様化を「孔内環境の設計」に向けた取り組みに位置付けてきた。今後の設計指針にはさらに「無機種由来の機能設計」が追加できる。幾つかの総説の中でメソポーラス金属ホスホン酸の簡単な用途がまとめられている<sup>[26][29]</sup>。未来志向の材料設計と言う意味では、金属リン酸塩とその金属酸化物は、金属種の性質に由来する類似の性質を示すと予想される。したがって、今後は、メソポーラス化並びにその粉体合成技術が十分に完成していない非シリカ系酸化物材料についても、用途開発を代替する材料系としての可能性を議論していきたい。

## 謝辞

この研究を推進する過程に於いては、十分な予算措置を受けたとは言い難い状況の中、合成屋としての意地と必ず成就させるとの思いがあった。そこで、著名な国際誌に論文発表することを心掛け、外部研究機関との連携も活用しながら、着実な研究成果の創出を継続してきた。その

結果が実ったものと信じている。ごく最近になって、独立行政法人日本学術振興会の科学研究費助成事業を通じて「基盤研究(B)：分子構造デザインによる非シリカ系ハイブリッドメソ多孔体の精密合成技術の開発」(課題番号：26288110、平成26～28年度)として支援を受けることができ、この研究を大きく進展させることができた。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato: The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (4), 988–992 (1990).
- [2] M. E. Davis: Ordered porous materials for emerging applications, *Nature*, 417 (6891), 813–821 (2002).
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359 (6397), 710–712 (1992).
- [4] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth and G. D. Stucky: Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays, *Chem. Mater.*, 6 (8), 1176–1191 (1994).
- [5] T. Kimura: Surfactant-templated mesoporous aluminophosphate-based materials and the recent progress, *Microporous Mesoporous Mater.*, 77 (2-3), 97–107 (2005).
- [6] C. J. Brinker and G. W. Scherer: *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston (1990).
- [7] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Fröba: Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 45 (20), 3216–3251 (2006).
- [8] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki: An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure, *Nature*, 416 (6878), 304–307 (2002).
- [9] S. Fujita and S. Inagaki: Self-organization of organosilica solids with molecular-scale and mesoscale periodicities, *Chem. Mater.*, 20 (3), 891–908 (2008).
- [10] M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W. J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka and S. Inagaki: A solid chelating ligand: periodic mesoporous organosilica containing 2,2'-bipyridine within the pore walls, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (10), 4003–4011 (2014).
- [11] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soye, B. Dunn, M. H. Huang and J. I. Zink: Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating, *Nature*, 389 (6649), 364–368 (1997).
- [12] Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker and C. J. Brinker: Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles, *Nature*, 398 (6724), 223–226 (1999).
- [13] T. Kimura: Evaporation-induced self-assembly process controlled for obtaining highly ordered mesoporous materials with demanded morphologies, *Chem. Rec.*, 16 (1), 445–457 (2016).
- [14] H. Elhamzaoui, B. Jousseume, H. Riague, T. Toupance, P. Dieudonné, C. Zakri, M. Maugey and H. Allouchi: Self-assembled tin-based bridged hybrid materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (26), 8130–8131 (2004).

- [15] T. Kimura: Synthesis of novel mesoporous aluminum organophosphonate by using organically bridged diphosphonic acid, *Chem. Mater.*, 15 (20), 3742–3744 (2003).
- [16] T. Kimura: Synthesis of mesostructured and mesoporous aluminum organophosphonates prepared by using diphosphonic acids with alkylene groups, *Chem. Mater.*, 17 (2), 337–344 (2005).
- [17] T. Kimura: Oligomeric surfactant and triblock copolymer syntheses of aluminum organophosphonates with highly ordered mesoporous structures, *Chem. Mater.*, 17 (22), 5521–5528 (2005).
- [18] T. Kimura and K. Kato: Simple removal of oligomeric surfactants and triblock copolymers from mesostructured precursors of ordered mesoporous aluminum organophosphonates, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101 (1-2), 207–213 (2007).
- [19] T. Kimura and K. Kato: Synthesis of ordered mesoporous aluminum alkylendiphosphonates with integrated inorganic-organic hybrid frameworks, *J. Mater. Chem.*, 17 (6), 559–566 (2007).
- [20] 木村辰雄: ホスホン酸アルミニウムのメソ多孔化技術の進展, *PHOSPHORUS LETTER*, 91, 20–27 (2018).
- [21] B. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Yu, J. Fan, L. Wang, S. Xie, G. D. Stucky and D. Zhao: Self-adjusted synthesis of ordered stable mesoporous minerals by acid–base pairs, *Nature Mater.*, 2 (3), 159–163 (2003).
- [22] T. Kimura: Molecular design of bisphosphonates to adjust their reactivity toward metal sources for the surfactant-assisted synthesis of mesoporous films, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (43), 13459–13463 (2017).
- [23] T. Kimura, K. Kato and Y. Yamauchi: Temperature-controlled and aerosol-assisted synthesis of aluminum organophosphonate spherical particles with uniform mesopores, *Chem. Commun.*, 33, 4938–4940 (2009).
- [24] T. Kimura, N. Suzuki, P. Gupta and Y. Yamauchi: Effective mesopore tuning using aromatic compounds in the aerosol-assisted system of aluminum organophosphonate spherical particles, *Dalton Trans.*, 39 (21), 5139–5144 (2010).
- [25] T. Kimura and Y. Yamauchi: General information to obtain spherical particles with ordered mesoporous structures, *Chem. Asian J.*, 8 (1), 160–167 (2013).
- [26] TY. Ma and ZY. Yuan: Metal phosphonate hybrid mesostructures: environmentally friendly multifunctional materials for clean energy and other applications, *ChemSusChem*, 4 (10), 1407–1419 (2011).
- [27] YP. Zhu, TZ. Ren and ZY. Yuan: Mesoporous non-siliceous inorganic–organic hybrids: a promising platform for designing multifunctional materials, *New J. Chem.*, 38 (5), 1905–1922 (2014).
- [28] YP. Zhu, TY. Ma, YL. Liu, TZ. Ren and ZY. Yuan: Metal phosphonate hybrid materials: from densely layered to hierarchically nanoporous structures, *Inorg. Chem. Front.*, 1 (5), 360–383 (2014).
- [29] T. Kimura: A new family of nonsiliceous porous hybrids from bisphosphonates, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13 (4), 2461–2470 (2013).

## 執筆者略歴

木村 辰雄 (きむら たつお)

1994年3月早稲田大学理工学部応用化学科卒業、1999年3月早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻修了、博士(工学)取得。1998年4月より早稲田大学理工学部応用化学科助手。2000年10月に名古屋工業技術研究所(現在の産業技術総合研究所中部センター)入所、2015年7月より経済産業省製造産業局非鉄金属課並びに金属課への出向を経て、2016年10月より産総研無機機能材料研究部門物質変換材料グループ研究グループ長。専門は、無機材料化学、主に多孔質材料の精密合成に関する研究に従事。



## 査読者との議論

### 議論1 全体について

コメント(清水 敏美、赤松 幹之:産業技術総合研究所)

この論文は、これまで困難とされてきたハイブリッド型の非シリカ系メソポーラス材料の合成を達成した経緯をシナリオ風に詳細に述べています。その挑戦的な戦略と戦術は、新たな出発原料の選定、さらには従来にない合成ルートを駆使するものです。その結果、メソポーラス材料の組成や構造の拡張に至ったことは意義深いと考えます。有機種や金属種といったサブナノメートルスケールの化学種をツールとして、これまでの要素技術の統合化が重要であることを実証したシンセシオロジーにふさわしい論文と言えます。

### 議論2 要素技術の構成と統合に関して

コメント・質問(清水 敏美)

メソポーラス材料の合成に関する要素技術として著者は図3を用いて、①から⑥の個別事項を提示し、それらの統合が高度なメソポーラス材料の組成設計制御には不可欠と強調しています。しかし、初稿のこの論文の見出しをたどると、それら①から⑥の要素技術ごとの説明ではなく、シリカ系から有機シリカ系へ、あるいはアルミナ系やチタニア系へ、さらには非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料への創製に向けた新たな化学原料や合成ルートに関して記述を進めています。言い換えれば、要素技術の統合に関して具体的な記述がありません。読者の理解を深めるために、今回開拓した化学原料や合成ルートに関して、①～⑥の各要素技術とどのような相関関係があるのか、さらに各要素技術の統合に関する具体的な内容を明確に提示すべきと考えます。また、質問ですが、新たに著者が開拓したルート(図4および図5)は、図3にある液晶鋳型ルートでもなく、また協奏的組織化ルートでもないのでしょうか。

回答(木村 辰雄)

図1に示したメソポーラスシリカを合成する過程で、考慮すべき要素技術は①～⑥に分類することができます。要素技術⑥を除けば、それらの統合によって、メソポーラスシリカが合成されているという理解に齟齬はありません。その重要性は、非シリカ系材料のようにメソポーラス化が困難なものでより顕著に表れます。個別の要素技術の改善だけではメソポーラス材料は合成できません。そのため、特に重視した技術は、要素技術①に相当する溶液中での無機種の結合生成をいかに制御するかであります。それは、非シリカ系メソポーラス材料の合成の困難さの箇所でも説明しています。さらに、一見、他との関係性が低いように見える要素技術⑤であっても、周期構造の完全性(対称性の高さ)やメソポーラスシリカ前駆物質におけるケイ酸骨格の縮合の程度等が影響します。その結果として、両親媒性有機分子を除去する際にメソポーラス構造が崩壊することが報告されています。

メソポーラス材料の前駆物質は、液晶鋳型ルートあるいは協奏的組織化ルートのいずれかで必ず生成します。この研究がこれらとは別の生成ルートを開拓したということはありません。そこで、図4および図5において、合成ルートの詳細を要素技術の番号と対応するように修正しました。こうして、この研究では、両親媒性有機分子の集合体を取り囲む成分を非シリカ系で無機有機複合化させるために、有機架橋ホスホン酸化化合物と金属源との反応を利用した新たな組成設計技術を提案、実証しました。

コメント (赤松 幹之)

第2章の最初の第2段落では、シリカ系での合成ルートが紹介され、協奏的組織化ルートで合成されていることが述べられています。これに基づいて、6つの要素技術を同定し、非シリカ系においてもこの6つの要素技術が統合される必要があると主張していると理解しました。そして、第3章において非シリカ系メソポーラス材料開発について述べられており、3.0節では材料の選択、3.2節については反応性制御と明示されています。しかし、それ以外の記述のどれがこの6つの要素技術のどれに当たるのかが、専門外の読者ではには理解できないと思います。対応関係が分かるようにできませんでしょうか。可能であれば、第3章の節立てと対応した構成にしていたと分かりやすくなると思います。

回答 (木村 辰雄)

図4(シリカ系ハイブリッド材料) および図5(非シリカ系ハイブリッド材料)の生成機構の説明図の中により重要な要素技術を明示したつもりでした。しかし、専門外の読者では理解し難かったようなので、分類した6つの要素技術の番号を用いての記載に変更しました。

### 議論3 研究戦略に関して

コメント・質問 (赤松 幹之)

第1章第5段落で、シリカ系材料によるハイブリッド型メソポーラス材料が「機能設計に特化」した研究開発であるのに対して、この研究(=非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料)では「孔内環境の設計」を行う研究戦略(=研究の方針?)とした、という記述があります。この両者の本質的な違いはどこにあるのでしょうか?シリカ系はゴールオリエント(ある機能を実現する材料を開発する)に進んで来たことに対して、なぜゴールオリエントなアプローチを取らなかったのか、その考え方を説明してください。

回答 (木村 辰雄)

「機能設計に特化」した研究戦略と「孔内環境の設計」を行う研究戦略の本質的な違いは、以下の通りです。

シリカ系メソポーラス材料は、シリカ単独では発現しない機能を付与するため、異種元素をケイ酸骨格内に導入して機能(酸性質、酸化機能等)を発現させたり、時には、メソポーラス有機シリカのようにシリカ骨格に有機基を内包させたりもします。いずれの場合も、機能発現に必要(ゴールオリエント)な成分を導入して触媒機能とか光応答性とかの設計に特化しています。しかし、最終生成物が提供する孔内環境をそのまま使用する以外に選択肢がないため、発現した機能をより効率的に発現させるための孔内環境の設計は不可能です。

この研究では、非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料に関する合成研究の困難さと現時点での到達レベルを論じています。言い換えれば、孔内環境を設計するための方法論を論じていると解釈できます。最終的に、シリカ系で明らかになっている機能設計に必要な知見を活用すれば、発現した機能をより効率的に発現させるナノスケールの化学反応場が設計できるはずだと考えています。

また、この研究のターゲットである非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料に関して、なぜゴールオリエントなアプローチを取らなかったのか、というご質問ですが、それは、ゴールオリエントにまだ自在に合成できる段階にはないためです。シリカ系メソポーラス材料であっても、オンデマンドに合成できるわけではありません。報告例

が圧倒的に多く、しかも選択の幅が広がっている結果として、その次のフェーズである「機能設計に特化」した取り組みができていているように見えるだけです。非シリカ系材料では、この論文にも記載した通り、原料の反応性が速く、ある無機組成のメソポーラス材料を1種合成するだけでも膨大な実験量が必要です。したがって、この研究の原料の反応性を連続的に制御するというアプローチによって、非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の多様化への道を開拓したことは大変意義があると考えています。

### 議論4 材料の新特性や用途拡大に関して

コメント (清水 敏美)

メソポーラス材料の組成を現在のシリカ系から有機シリカ系へ、あるいはシリカ系からアルミナ系、チタニア系へ、さらに有機シリカ系から非シリカ系のハイブリッド型へと展開することで、メソポーラス材料の構造や機能、特性値が拡大することが期待できます。この論文の意義をより確かなものにするために、ハイブリッド型の非シリカ系メソポーラス材料の汎用的合成法が開発されれば、具体的にどのような新特性や優位性が期待できるか加筆してはいかかでしょう。さらに、可能であれば、最終的に、それは産業や社会ニーズにどのように貢献するのかといった可能性や期待も追記することで、読者がこの研究の目的を理解する際の手助けになると考えます。図1の下段にそれを示唆する表示があります。しかし、「シリカとアルミナ」、「遷移金属酸化物」、「カーボン」、「金属」、「ハイブリッド型材料」といった項目で整理されており、この論文にある「非シリカ系」、「ハイブリッド型非シリカ系」等の用語との整合性が必ずしもとれていません。

回答 (木村 辰雄)

ご指摘については、最終稿の第1章第3段落に加筆しました。また、図1下段の表示に関しても、同じ第1章第3段落に簡単な説明文を追加しました。

コメント・質問 (赤松 幹之)

第1章に、「この研究の第1の研究戦略は孔内環境の設計にある」と書かれており、その後に「親水的な表面構造を設計することを目標に設定した」とあります。これは「孔内環境の設計」の具体的な目標として「親水的な表面構造を設計」することとしたという理解でよろしいでしょうか?また、そのように目標を設定したのは、シリカ系では疎水的であること前提とした用途開発しかできないのに対して、親水的であることで用途が拡大することを期待していると理解しました。親水的であることで、図1のシリカの用途に比べて、どの領域に拡大すると期待できるか記述できませんでしょうか。

回答 (木村 辰雄)

ご指摘の通り、「孔内環境の設計」の具体的な目標としてこれまでに報告例がほとんどない「親水的な表面構造を設計」する取り組みを開始しました。シリカをはじめとするメソポーラス材料は孔内環境がすべて疎水的であり、しかも有機基を利用した用途開発においては、孔内環境がさらに疎水化してしまいます。そこで、最初に目指すべき目標として、その対極にある親水的なナノ空間の創成を目指しました。したがって、図1に記載したシリカ系メソポーラス材料の主な用途である触媒担体や吸着材としての用途を想定し、表面が親水的にできたことで、例えば、親水的な部位を含む化学物質が関与する反応効率を大幅に向上させる化学反応場としての用途開発を期待しています。

### 議論5 無機種の反応性制御に関して

質問 (清水 敏美)

要素技術の中でも、シリカ系から非シリカ系に変えた場合、①無機種の反応性制御をどのような戦略と戦術で行うかが重要になると思います。無機種の反応性を抑制するためには、「シリカ種の間有機架橋部分を挿入して、Si-O-Si結合を生成させる、またはホスホン酸

の間に有機架橋部分を入れ、ホスホン酸と金属種の相互作用を用いて P-O-M 結合を生成させる。その後、自己集合させ多孔性材料の前駆体がうまく生成すれば、いかに、コア部分を抽出するか(溶媒抽出、低温焼成、分解抽出等)が鍵となる。」という理解で間違いはないのでしょうか？

回答 (木村 辰雄)

無機種の反応性制御の理解について、特にご指摘の部分について補足しておきます。最終生成物において無機有機複合格にするために有機架橋部分を挿入した出発原料を使用します。しかし、原料の反応性に変化を与えることはありますが、制御することと直結する話ではありません。

例えば、シリカの場合は、クロロシラン (Si-Cl) を利用するか、アルコキシシラン (Si-OR) を利用するかで原料の初期の反応性が変わります。前駆体溶液を調製する際の pH で、反応初期の加水分解反応だけでなく、Si-O-Si 結合の生成速度も変わってきます。こうした反応が進行している間に、両親媒性有機分子の親水部と溶解ケイ酸種とが相互作用し、自己集合とともにさらに結合形成しながらケイ酸骨格が形成し、メソポーラスシリカの前駆物質が得られてきます。ケイ酸種の反応が進み過ぎるとケイ酸骨格の電荷密度が低下して相互作用している両親媒性有機分子が脱離し、周期構造の完全性が低下したメソポーラスシリカ前駆物質しか得られなくなります。

さらに反応性が高い非シリカ系酸化物では、無機種だけからなる沈殿が生成します。こうして、メソポーラス材料の前駆物質すら得られなくなります。ただし、金属リン酸塩のメソポーラス化の場合は、ほとんどの場合でリン酸がリン源として用いられ、金属源に塩化物 (M-Cl) を用いるか、アルコキシド (M-OR) を用いるかによって初期の反応性が変わってきます。この場合は、リン酸が一定量の比で共存していると、金属源とリン酸が先に反応 (P-O-M 結合が生成) して、その反応が比較的遅い場合は、その後の反応も比較的緩やかになります。P-O-M 結合の生成が速い場合は、非シリカ系の場合と同様に、溶液中での反応性を抑えなければならず、非水系で前駆溶

液を調製する等の工夫が必要となります。

以上を考慮しますと、リン酸の代わりに、この論文で述べたホスホン酸化合物を用いた合成でも、有機架橋部分の挿入はあくまでも機能設計も同時に行う(無機有機複合化を実現する)ためのものです。有機基の種類によってリン原子の電子密度が変わるため、原料の初期の反応性は変わります。その制御のため、この研究では、同一分子構造中にエステル部位 (P-OR) と水酸基 (P-OH) を共存させた出発原料を利用して反応性を制御するという新たな手法の提案に至っています。

## 議論6 最終目標に関して

コメント・質問 (赤松 幹之)

第3章の最初の段落で、「この高度な材料設計への道を開拓することを最終目標“合成研究での到達点”として設定した」とありますが、それは汎用な合成技術の開発を目標として設定したことを指しているのでしょうか?この段落の後半には、出発材料についての記述がありますが、これは汎用な合成技術につながる出発材料ということでしょうか?また、それが3.1節で紹介されている有機架橋ホスホン酸なののでしょうか?議論2において、私からの質問とも関連しますが、この辺りの論理展開が分かりにくいので、検討をお願いします。

回答 (木村 辰雄)

ご指摘の箇所の直下に記載しましたが、メソポーラス材料の研究分野において、より高度な材料設計への道を開拓することが、非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の合成研究の意義となります。その結果、孔内環境が任意に制御できることが証明されてくれば、その次の研究フェーズとして、高度な用途開発を進めることとなります。開発した材料に合わせた用途試験ではあまり意味がありません。そこで、合成研究に注力して、多様な孔内環境を示す一連のメソポーラス材料を提供できるようにすることを目指してきました。論理展開については、該当箇所について、修正を加えました。