

《 解 説 》

アニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの合成

横井俊之, 辰巳 敬*

東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻,

*東京工業大学資源化学研究所 触媒化学部門

メソポーラスシリカの合成に関して、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいは長鎖アルキルアミンを用いて、これらの分子とシリカ種との協奏的相互作用、自己組織化によりメソ構造を形成するルートが確立されている。しかしながら、アニオン性界面活性剤を用いた合成ルートは報告されていなかった。この原因として、酸性下では、アニオン性界面活性剤は水に難溶性の酸型に変換してしまう、中性～塩基性下では、シリカ種はケイ酸アニオンとして存在しているため、負に帯電している界面活性剤の頭部と静電的な反発を受け、安定なミセル-シリカ複合体を形成することができない等が考えられる。塩基性条件下において、負に帯電した界面活性剤頭部と同じく負に帯電したシリカ種をいかに相互作用させるかという観点から研究を進めてきた結果、世界で初めてアニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカ“AMS” (Anionic surfactant templated Mesoporous Silica) の合成に成功した。一級アミンである3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APS)、或いは四級アンモニウム塩である*N*-トリメトキシシリルプロピル-*N,N,N*-トリメチルアンモニウムクロライド (TMAPS) と一般的なシリカ源であるオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) の混合物をシリカ源として使用し、塩基性下 (pH = ~10) で合成することが成功の鍵であった。また、キラルな α 炭素を有するアミノ酸系アニオン性界面活性剤を用いることで、メソ構造は2d-hexagonalであるが、らせん状にねじれた形態を示し、内部にキラルなメソ細孔を有するシリカの合成に成功した。

1. はじめに

1.1 メソポーラス物質

2~50 nmの一定な細孔径を持つシリカ系メソポーラス物質については早稲田大-豊田中研のグループらによるFSM (Folded Sheets Mesoporous materials)-16¹⁻³⁾やMobilのグループらによるMCM (Mobil Composition of Matter)-41^{4,5)}の発見後、活発に研究が続けられている。これらの物質は高度な規則性を有する細孔構造、非常に大きな比表面積 (~1000 m² g⁻¹)、大きな細孔容積 (~1 cm³ g⁻¹) などの特徴づけられ、シリカ壁は原子レベルでは非晶質であるが、メソスケールでの結晶構造を有して

おり、細孔径は一定である。これまでに、シリカ以外の様々な金属酸化物、複合酸化物、さらに有機-無機ハイブリッド型のメソポーラス物質が合成され、事実、メソポーラス物質は、大きな分子を対象にした触媒、吸着・分離剤としての用途、さらにはエレクトロニクスやエネルギー材料など様々な分野での応用が期待でき、関心が寄せられている⁶⁾。メソポーラス物質を工業的に利用するためには、安価に大量合成する手法、細孔構造・形態の精密制御、構造安定化が課題となっており、盛んに研究が行われている。

1.2 メソポーラスシリカの合成メカニズムと発展

界面活性剤の親水性の頭部と長い疎水性の炭素鎖を有する界面活性剤が水溶液中でミセルを形成し、溶解したケイ酸塩に囲まれることによってシリカ-ミセル複合メソ構造体が合成される^{7,8)}。この場合、リオトロピック液晶相の生成する条件よりずっと希薄な条件で合成が起こることから、シリケート種と

受理日：2005年6月24日

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

e-mail: yokoi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

界面活性剤の相互作用によって液晶形成が誘起されると考えられる。シリカの等電点（およそpH 2.5）を考慮し、シリカ-ミセル複合メソ構造体の形成について、無機シリカ種（I）と界面活性剤（S）との相互作用の観点から以下のように分類できる。

- ・ S+I⁻: 塩基性条件下では、負に帯電したシリカ種 $\equiv \text{Si-O}^- (\text{I}^-)$ とカチオン性界面活性剤 (S⁺) が静電的相互作用しシリカ-ミセル複合メソ構造体を形成⁷⁻¹⁰⁾。
- ・ S+X-I⁺: 酸性条件下 (pH < 2) では、正に帯電したSi種 $\equiv \text{Si-OH}_2^+ (\text{I}^+)$ とカチオン性界面活性剤 (S⁺) が、酸性を付与する際の対イオン (X⁻) の介在でシリカ-ミセル複合メソ構造体を形成⁷⁾。
- ・ S⁰ I⁰: アルキルアミンなどを用いた例である。シリカ種 (I⁰) と有機分子集合体 (S⁰) は、弱い水素結合や分子間力で相互作用し、シリカ-ミセル複合メソ構造体を形成¹⁰⁻¹⁶⁾。
- ・ S⁰ H+X-I⁺: 非イオン性界面活性剤 (S⁰) を用いた例である。正に帯電したシリカ種 (I⁺) と非イオン性界面活性剤 (S⁰) の間を水素結合的、静電的にプロトンと対イオン (X⁻) が介在しシリカ-ミセル複合メソ構造体を形成¹⁷⁻¹⁹⁾。

ここで我々は、界面活性剤や有機分子集合体をメソ構造の鑄型に用いたメソポーラスシリカの合成において、アニオン性界面活性剤を用いた合成例がないことに気付いた。アニオン性界面活性剤は、その他の界面活性剤に比べて多種多様であり、生分解性が高く環境負荷が小さい、さらに安価といった特徴を有している²⁰⁾。故にアニオン性界面活性剤を用いてメソポーラス材料の合成が可能になれば、学術的だけでなく工業的にも十分意義があると考えられる。アニオン性界面活性剤を用いたメソポーラス物質の合成について、非シリカ系の金属酸化物ではこれまでもいくつか報告があるものの²¹⁻²⁵⁾、界面活性剤を除去し質の高い多孔質材料を得るには至っていない。またシリカではその報告例はない。そこで、我々はアニオン性界面活性剤を用いたメソポーラス物質の合成を進めた。

以下、界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの合成に至った経緯も含め、AMSシリーズの特徴、キラルメソ構造体の合成について解説する。

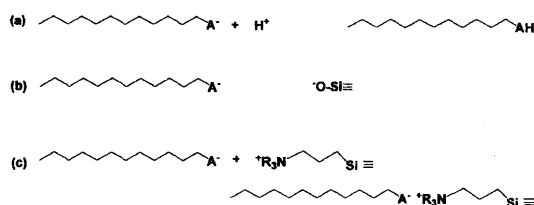


図1 アニオン性界面活性剤を用いた合成ルートの検討。(a) 界面活性剤が酸型に変換 (pH < 2), (b) 負に帯電した界面活性剤頭部とシリカ種の静電的反発, (c) 正に帯電できる官能基を有するシリカ源との静電的相互作用

2. アニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカ (AMS) の合成までの道のり

メソポーラスシリカの合成において重要なことは、界面活性剤とシリカの相互作用を実現し、シリカ-ミセル複合メソ構造体を形成することである。まず、シリカの等電点（およそpH 2.5）を考慮し、負に帯電している界面活性剤の頭部 (S⁻) と正に帯電したシリカ種 ($\equiv \text{Si-OH}_2^+$) との静電的相互作用を期待して酸性条件下での合成を試みた。しかしながら、アニオン性界面活性剤は水に不溶性酸型（脂肪酸やアルキルスルホン酸）に変化してしまい、メソポーラスシリカの合成には至らなかった（図1(a)）。中性条件下ではシリカ種の加水分解、縮重合反応が進行しない。塩基性条件下での合成を試みたが、この場合シリカ種は負に帯電したシリカ種、 $\equiv \text{Si-O}^-$ 、として存在しているため、負に帯電しているアニオン性界面活性剤の頭部 (S⁻) と静電的な反発を受け、安定なミセル-シリカ複合メソ構造体を形成することはできなかった（図1(b)）。そこで、同じ負に帯電したアニオン性界面活性剤 (S⁻) とシリカ種 (I⁻) の間に正に帯電できるようなカチオン種を介在させれば、静電的な反発を回避することができると考え、正に帯電できる有機官能基を有する有機アルコキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APS), をシリカ源として用いることを考えた。アミノプロピル基 (-CH₂CH₂CH₂NH₂) の酸型の解離定数pK_aが10.6 (25℃) であることから、pHがおよそ10以下の時、アミノプロピル基の一部は-CH₂CH₂CH₂NH₃⁺となり、シリカ種と静電的に相互作用しうる（図1(c)）。

シリカ源として四官能性アルコキシシランであるオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) とAPSの混合物

を用い、アニオン性界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を用いて合成を行った。アミノプロピル基のプロトン化を進行し (-CH₂CH₂CH₂NH₃⁺), 界面活性剤頭部 (-OSO₃⁻) と静電的な相互作用を促進するため pH を 10.0 に調整した。As-synthesized の生成物の XRD パターンは 2θ = 1 ~ 2° に 1 本の幅広な回折パターンを示し、ミセル-シリカ複合メソ構造体

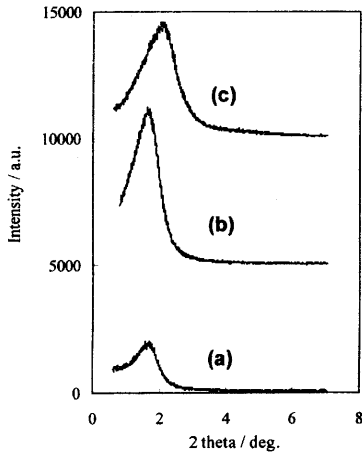


図2 AMSのXRDパターン。(a) ミセル-シリカメソ構造複合体, (b) 抽出により界面活性剤のみを除去したアミノ基含有メソポーラスシリカ, (c) 焼成により界面活性剤及びアミノプロピル基を除去した無機メソポーラスシリカ

を形成していることが示唆された (図2)。焼成により, SDS 及びAPS の有機部位を除去した後のXRDパターンも, 焼成前のXRDパターンと同範囲に1本の回折パターンを示したことから, メソポーラスシリカを得ることが出来た (図2)。このサンプルのTEM観察, 窒素吸脱着測定より, 比表面積は501 m² g⁻¹, 細孔径が3.2 nmの均一なメソ細孔が不規則に配列した構造 (wormhole-like 構造) であることが確認できた。抽出法によりAPSのアミノプロピル基を残し, 界面活性剤のみを除去することも可能である。この場合, メソ細孔表面がアミノプロピル基で修飾された有機-無機ハイブリッド材料になる。AMSの合成メカニズムについて図3にまとめて示す。AMSは弱塩基性条件下の下 “S-N+~I-” ルート (S-: anionic surfactant, N+: cationic functional group, I-: inorganic species) で合成される。この際, APSなどのシランは構造形成に重要な役割を果たすことから, co-structure-directing agent (CSDA, 共構造規定剤) と名付けた。以上がアニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカ (anionic surfactant templated mesoporous silica: AMS) の初めての合成である²⁶⁾。

3. 構造規則性の高いAMSの合成

上記したメソポーラスシリカAMSの構造規則性は低く, インパクトに欠ける物質であった。そこで, こ

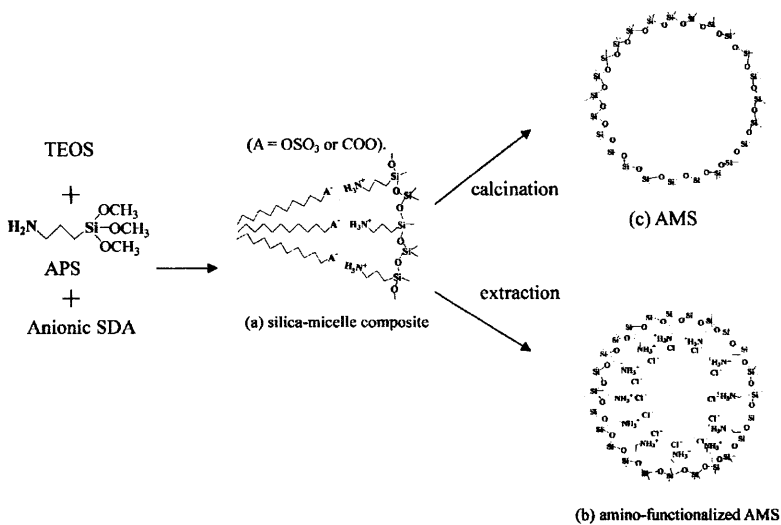


図3 AMS合成のメカニズム。(a) ミセル-シリカメソ構造複合体, (b) 抽出により界面活性剤のみを除去したアミノ基含有メソポーラスシリカ, (c) 焼成により界面活性剤及びアミノプロピル基を除去した無機メソポーラスシリカ

	酸型	塩型
一般型 n = 12 - 18	$C_nH_{2n+1}-COOH$ $C_nH_{2n+1}-OSO_3H$ $C_nH_{2n+1}-SO_3H$ $C_nH_{2n+1}-OPO_3H$	$C_nH_{2n+1}-COONa$ $C_nH_{2n+1}-SO_3Na$ $C_nH_{2n+1}-OSO_3Na$ $C_nH_{2n+1}-OPO_3Na$
アミノ酸型 n = 12 - 18	$C_nH_{2n+1}-C(=O)-NH-CH_2-COOH$ $C_nH_{2n+1}-C(=O)-NH-CH(CH_3)-COOH$ $C_nH_{2n+1}-C(=O)-NH-CH(CH_2CH_2COOH)-COOH$	$C_nH_{2n+1}-C(=O)-NH-CH_2-COONa$ $C_nH_{2n+1}-C(=O)-NH-CH(CH_3)-COONa$ $C_nH_{2n+1}-C(=O)-NH-CH(CH_2CH_2COONa)-COONa$

図4 AMSの合成に用いることのできるアニオン性界面活性剤


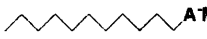
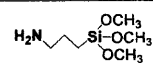
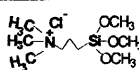
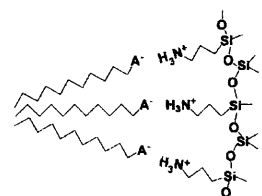
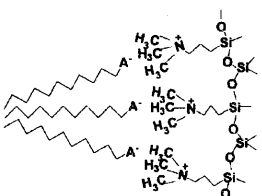
	中和ルート	塩の複分解ルート
構造規定剤 (SDA)	酸型 	塩型 
共構造規定剤 (CSDA)	塩基 : APS 	塩 : TMAPS 
相互作用		

図5 AMSの合成メカニズム

れまでの知見を基に、界面活性剤の種類、組成比、合成条件を精査した結果、以下に述べるような「均一かつ極めて規則性の高いメソ細孔の配列を有するメソポーラスシリカ“AMS”シリーズ」の合成に至った^{27,28)}。

3.1 アニオン性界面活性剤

AMSの合成に用いることのできるアニオン性界面活性剤について紹介する。親水的頭部の種類によって酸型と塩型に大別できる。硫酸塩（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム）、カルボン酸塩（例えば、ラウリン酸ナトリウム）系などの汎用的なものをすべて用いることができる。また、図4に例として示したような複

雑な構造を有するアミノ酸系アニオン性界面活性剤も用いることができる。ここで界面活性剤の表記について説明する。界面活性剤の炭素鎖長を“ C_n ”とし、親水基が一般的なタイプ（ $-COO$ 、 $-OSO_3$ 、 $-OPO_3$ ）であれば“A”と、アミノ酸タイプであればその略字（Ala、Gly、Glu）と表し、親水基が塩の場合“S”を、酸の場合“A”をつける。例えば、ドデシル硫酸ナトリウムは“ $C_{12}-AS$ ”、 N -ミリストイル-L-アラニンナトリウム塩は“ $C_{14}-L-AlaS$ ”となる。

表1 AMSの合成条件とメソ構造

界面活性剤 (SDA) 酸型	ゲル組成 (モル比) ^a		pH	メソ構造
	APS/SDA	Si/SDA		
C ₁₂ GluA, C ₁₄ GluA,	2-8	15-20	8.9-9.5	AMS-2
C ₁₈ GluA, C ₁₂ AlaA, C ₁₄ AlaA, C ₁₂ GlyA, C ₁₄ GlyA, C ₁₆ GlyA, C ₁₂ AA, C ₁₄ AA	1-8	7.5-12	8.8-10.2	AMS-3
C ₁₂ AlaA	0.75-1	6-7.5	9.2-9.4	AMS-4
C ₁₂ -C ₁₄ AlaA, C ₁₂ -C ₁₆ GlyA, C ₁₂ -C ₁₆ AA	1	3-5	~9.4	AMS-5

界面活性剤 (SDA) 塩型	ゲル組成 (モル比) ^a		pH	メソ構造
	TMAPS/SDA	Si/SDA		
C ₁₂ GluS, C ₁₄ GluS,	2	15	8.9-9.5	AMS-1
C ₁₂ AlaS, C ₁₂ GlyS, C ₁₂ AS	1	7.5	8.9-9.5	AMS-2
C ₁₆ GluS, C ₁₈ GluS, C ₁₄ GlyS, C ₁₆ GlyS, C ₁₂ AlaS, C ₁₄ AlaS, C ₁₄ AS, C ₁₆ AS	1	7.5	8.5-9.5	AMS-3

^a 界面活性剤の濃度: 1 wt%, 水熱処理: 60°C, 24 h

表2 典型的なAMSの構造特性

メソ構造	SDA, CSDA	ユニットセル ^a (nm)	比表面積 ^b (m ² g ⁻¹)	細孔径 ^c (nm)
AMS-1	C ₁₄ GluS, TMAPS	a=5.4, c=8.8	501	2.3
AMS-2	C ₁₂ GluA, APS	9.6	963	2.8
AMS-3	C ₁₆ AS, TMAPS(EX) ^d	8.1 (9.2)	387 (311)	5.2 (6.2)
AMS-4	C ₁₂ AlaA, APS	18.4	760	4.0

^a XRDパターンより算出, ^b BET法により算出, ^c 吸着等温線を使用しBJH法により算出, ^d 抽出法

3.2 SDAとCSDAの相互作用

AMSの合成で用いられる代表的なCSDAは、一級アミンである3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APS)、或いは四級アンモニウム塩である*N*-トリメトキシシリルプロピル-*N,N,N*-トリメチルアンモニウムクロライド (TMAPS) である。APSとTMAPSは用いる構造規定剤 (SDA) であるアニオン性界面活性剤の種類によって使い分けることが重要である。親水的な頭部がカルボン酸のような酸型の界面活性剤をSDAに用いる場合は、塩基であるAPSを用い、酸-塩基の中和反応を利用した“中和ルート”でAMSは合成される。また、親水的な頭部がナトリウム塩のような塩型の界面活性剤をSDAに用いる場合は、TMAPSを用いて“塩の複分解ルート”でAMSは合成される (図5)。

3.3 AMSシリーズ

これまでに構造が明らかになったAMSシリーズについて、その合成条件を表1に、構造特性を表2に示す。現在、AMS-1からAMS-8まで合成に成功してい

る。この表から明らかのように、これまでに報告されている、カチオン性や非イオン性界面活性剤を用いて合成することのできる様々なメソ構造のメソポーラスシリカを、アニオン性界面活性剤を用いても、同レベルかつそれ以上の高い規則性を有したメソポーラスシリカを合成することができる。以下に代表的なAMSシリーズであるAMS-1, AMS-2, AMS-3, AMS-4について簡単に説明する。

AMS-1は、例えば、炭素鎖長が14とL-グルタミン酸ナトリウムとの組み合わせのアミノ酸系アニオン性界面活性剤C₁₄-L-GluSをSDAに、TMAPSをCSDAに用いて得られる。この原料で合成したサンプルについて、図6左に示したXRDパターンから、その構造はSBA-7に類似した3d-ヘキサゴナル構造P6₃/mmcと推測され、*a* = 5.44 nm, *c* = 8.82 nm (*c/a* = 1.63) である。図6右に高分解TEM像及び電子線回折を示す。このシリカは、単軸方向に伸びた10~100 nmの大きさの球状/シリンダー状の粒子から成っている。興味深いことに、各粒子は、内部の配向とは異なった

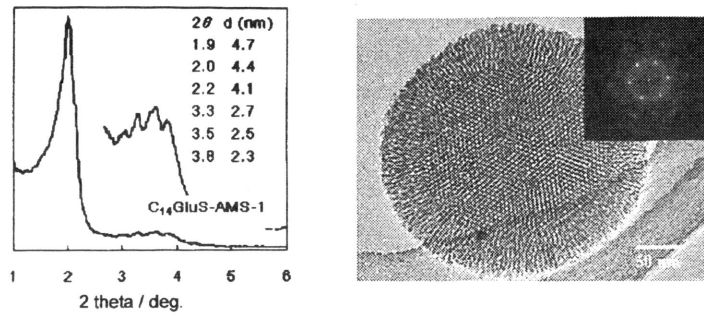


図6 C₁₄-L-GluS-AMS-1のXRDパターンと高分解TEM像

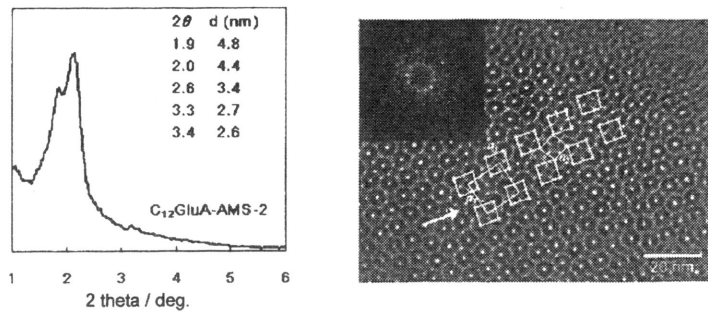


図7 C₁₂-L-GluA-AMS-2のXRDパターンと高分解TEM像

不規則な一次元細孔に取り囲まれている。また、電子線回折は、3d-ヘキサゴナル構造 $P6_3/mmc$ に対応しているが、同時に回折スポットのしま模様を観測された。これは、粒子ドメインが小さいこと、及び構造のディフェクトが多数存在していることを示唆している。

AMS-2は、例えば、炭素鎖長が12とL-グルタミン酸との組み合わせのアミノ酸系アニオン性界面活性剤C₁₂-L-GluAをSDAに、APSをCSDAに用いて得られる。この原料で合成したサンプルについて、図7左に示したXRDパターンから、SBA-1に類似した3d-キュービック構造 $Pm\ 3n$ であると推測でき、格子定数は9.61 nmである。図7右に高分解TEM像及び電子線回折を示す。高分解TEM像より、メソ細孔の広範囲に渡る規則的な配列が確認でき、電子線回折は、3d-キュービック構造 $Pm\ 3n$ に対応している。この高分解TEM像を詳細に考察してみると、興味深いことが判明した。二つの異なった四角形のコントラスト(白で示した a_1 と a_2)が観測でき、これらはSBA-1、SBA-6で観測されるものに類似している。ここで、 a_1 に注目してみると、隣り合った四角形の配列が半分ずれていることに気付く。このずれは周期的であり、 a_3

という新しい格子を形成していることが判明した。また、 a_1 、 a_2 、 a_3 はそれぞれ、およそ6.9、6.8、14.2 nmであり、これらの格子定数は、XRDから見積もった格子定数(9.61 nm)とは一致しない。このような規則的な構造の変調はこれまでに例がない。

AMS-3は、例えば、パルチミン酸ナトリウムC₁₆-ASをSDAに、TMAPSをCSDAに用いて得られる。この原料で合成したサンプルについて、図8左に示したXRDパターンから、MCM-41と同様な2d-ヘキサゴナル構造 $p\ 6mm$ であり、格子定数は8.19 nmである。TEM観察(図8右)より、特異的な構造の変調は見られず、MCM-41と同じ構造である2dヘキサゴナル構造 $p\ 6mm$ であることを確認した。表1からも分かるように、AMS-3を合成できる界面活性剤の種類は多く、また合成条件の範囲も広い。

AMS-4は、例えば、炭素鎖長が12とL-アラニンとの組み合わせのアミノ酸系アニオン性界面活性剤C₁₂-L-AlaAをSDAに、APSをCSDAに用いて得られる。この原料と組成で合成したサンプルについて、図9左に示したXRDパターンから、MCM-48に類似した3d-キュービック構造 $Ia\ 3d$ であり、格子定数は

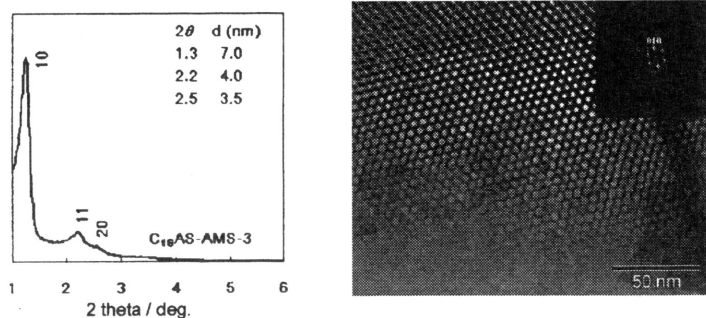


図8 C₁₆-AS-AMS-3のXRDパターンとTEM像

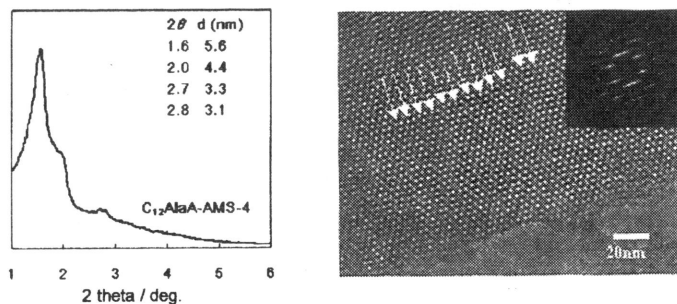


図9 C₁₂-L-AlaA-AMS-4のXRDパターンと高分解TEM像

18.3 nmである。図9右に高分解TEM像及び電子線回折を示す。ここでも、AMS-2の場合のように、これまではない長い領域にわたり規則的な変調を示すことを見出した。矢印に垂直なドットのペアは、矢印に平行に縞を形成している。隣り合った縞は、ユニットセルの半分以下の大きさでランダムにずれている。このずれは矢印に垂直な“相の変調”，つまり，“積層欠陥”であると考えている。

上記したAMS-1, AMS-2, AMS-4には、構造規則性の高く、かつこれらのメソ構造が既知の $P6_3/mmc$, $Pm\ 3n$, $Ia\ 3d$ に類似してはいるがこれまではない長い領域にわたり規則的な変調を示すことを見出した。アミノ酸系アニオン性界面活性剤であってもC_n-GlyAやC_n-GlySのように不斉炭素を有していないアニオン性界面活性剤を用いた場合には構造の変調は見られない。また、ラセミ体を用いると規則性のシリカ多孔体が得られない。キラルな不斉炭素を有するアミノ酸系アニオン性界面活性剤を用いて合成した場合にのみ構造の変調が出現する。グリシンとアラニンのように、局所的なキラリティー構造の有無が、結果として構造の変調の有無に関

係してくる。また、上記したAMS-2 (C₁₂-L-GluAとAPS)とAMS-4 (C₁₂-L-AlaAとAPS)でみられるメソ構造や構造変調の違いは、親水的頭部であるアミノ酸構造の違いが原因であると考えられる。特異な細孔構造を有するAMSの合成では、用いる界面活性剤の局所的な構造の違いが、メソ構造や構造変調にまで影響しており、ミセルのサイズや曲率など、複雑な要因が競争的にからんだ安定化メカニズムが成立していると言える。

4. らせん状メソ細孔を有するメソポーラスシリカ

4.1 キラルなα炭素を有するアミノ酸系アニオン界面活性剤の利用

これまでのAMSの研究の延長線上にあったのが“キラルなシリカ多孔体”の合成である。“アミノ酸系光学活性界面活性剤”とシリカ種の協奏的な自己組織化が起これば、“キラルなシリカ多孔体”が合成できるのではないかと考えた。すでにN-acyl-L-alanineが少量のデカノール共存水溶液中でキラルなネマティック液晶相を形成することが報告されていた^{29,30}。そこで、これまでのAMSの知見を基に、アミノ酸系光

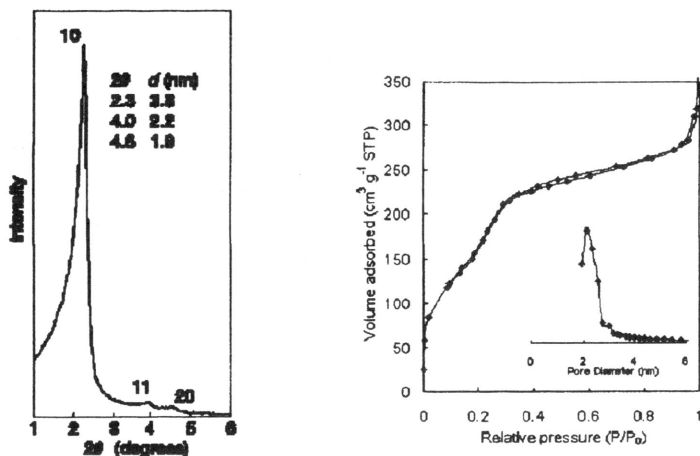


図10 らせん状細孔を有するメソポーラスシリカ AMS-3のXRDパターン(左図), 及び窒素吸脱着等温線と細孔径分布曲線(右図)

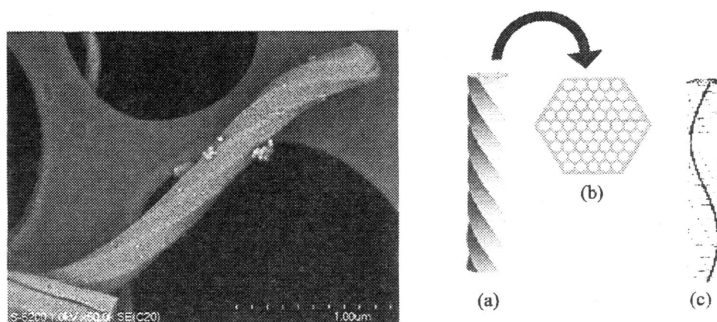


図11 らせん状細孔を有するメソポーラスシリカ AMS-3の走査電子顕微鏡像(左図), 及びらせん状細孔を有するメソポーラスシリカの模式図(右図): (a) 形態, (b) 断面, (c) 粒子内でのらせん状細孔の様子

学活性界面活性剤を用いて合成を精力的に行った。その結果, 界面活性剤として, 親水的な頭部がL-アラニンNa塩, 疎水部の炭素鎖長が14であるアミノ酸系光学活性界面活性剤であるC₁₄-L-AlaASを用いてメソポーラスシリカを合成したところ, 世界で初めて“キラルなシリカ多孔体”の合成に成功した^{31,32}。XRDより, 得られたシリカの結晶構造はMCM-41やAMS-3のような2d-hexagonal $p6mm$ であり(図10左), また, 窒素吸脱着測定より, 均一なメソ細孔(2.2 nm)と高い比表面積を有している(BET比表面積は600 m² g⁻¹)ことが分かった(図10右)。この試料をFE-SEMにより観察したところ, 長さ1~6 μm, 直径130~180 nmの六角柱ロッド状の粒子がねじれた形態をしていた(図11)。また, HRTEM観察により, 内部にキラルなメソ細孔が存在しており, その方向は外形

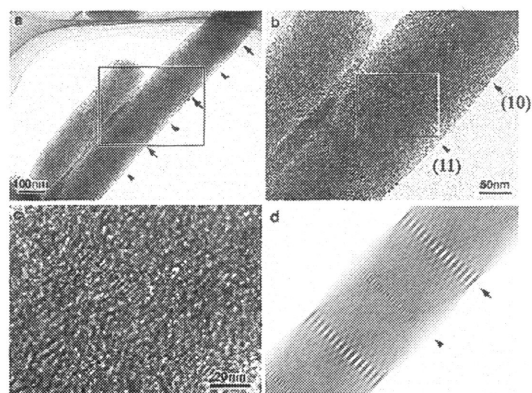


図12 透過型電顕写真(a, b, c)とコンピュータシミュレーション(d)。図中の矢印, 及び矢印の頭のみで示した箇所にはフリンジが観測され, それぞれ(10), (11)に対応している

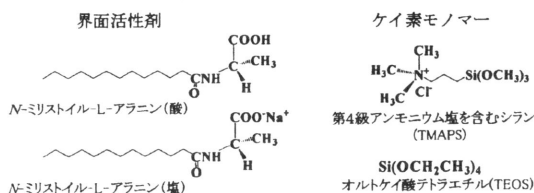


図13らせん状細孔を有するメソポーラスシリカ AMS-3 の合成原料

のねじれ方向と一致していることが判明した (図12)。ただし、現段階ではメソ細孔のねじれ方向は一方のみ (100:0) ではなく、右巻き:左巻き = 75:25 ~ 65:35 程度にとどまっている。この結果は、アミノ酸系光学活性界面活性剤の局所的なキラリティー構造が、細孔構造だけでなく、メソポーラスシリカの形態にまで反映された特殊なケースと言える。また、合成ゲルの円偏光二色性測定を行った結果、円偏光波長210~250 nmの範囲に正の応答シグナルが観測された。用いたアミノ酸系光学活性界面活性剤は合成ゲル中においても光学活性であり、キラルなミセル構造を形成していると推測できる^{33,34)}。なお、 C_{14} -DL-AlaASを用いた場合は、CD吸収スペクトルは観測されず、生成物はらせん状の形態を有していない。

“キラルなシリカ多孔体”の合成原料を図13に示し、合成方法を簡単に述べる。用いた界面活性剤は N -ミリストイル-L-アラニンナトリウム塩 (C_{14} -L-AlaS) とその酸型である N -ミリストイル-L-アラニン (C_{14} -L-AlaA) の混合物である。界面活性剤を水に溶解し、0.1 MのHCl水溶液を適量加え1時間攪拌する。その後、TEOSとTMAPSの混合物を滴下し、さらに2時間攪拌を続ける。その後80℃で15時間静置した後、濾過により生成物を回収する。二種の界面活性剤の共存割合、温度、攪拌及び静置時間などを最適化することがらせん形態を得るには重要であった。

4.2 らせん状メソ細孔を有するメソポーラスシリカの今後の展開

らせん状のキラルなシリカは新海^{35,36)}らの合成例に見られるように我が国が世界をリードしている。我々の合成手法によるキラルなメソポーラスシリカの結晶構造や形態は、合成条件 (熟成時間、熟成温度、熟成過程の攪拌の程度) の影響を極めて敏感に受ける。例えば、先に示したらせん状だけでなく、ねじれた六角柱状のロッド自身が、スパイラル状のものも合成さ

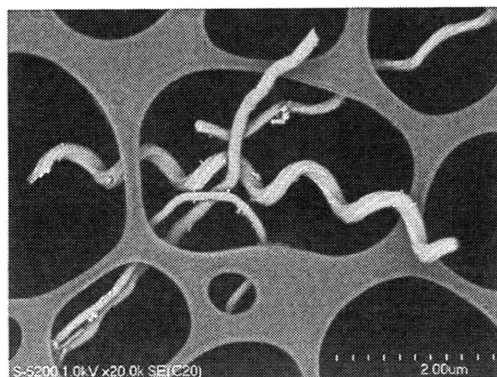


図14スパイラルな形態のらせん状メソ細孔を有するAMS-3の走査電子顕微鏡像

れる (図14)³⁷⁾。さらに、らせん状であっても、粒子のサイズは均一ではなく、粒径は0.05~0.6 μm、ねじれのピッチは0.3~1.5 μmと分布がある¹²⁾。形態の制御、ねじれ方向 (右巻きもしくは左巻き) の完全な制御が今後の課題である。

生体に働きかける分子 (例えば医薬品) がキラルな物質である場合、薬効や毒性などの効果が右手の分子と左手の分子では全く違うことが多く、キラルスイッチ (純粋に片方だけの分子構造だけの製品にする) の必要性が求められている。キラルな分子を合成する触媒としては、均一系の分子触媒での成功例が多いが、反応場としてのメソ細孔表面にキラリティーを有する触媒・吸着材料は新しい材料としてブレイクスルーとなる可能性がある。キラルな分子を合成する反応場 (触媒) としての応用やラセミ体から片方のエナンチオマーを取り出す分離剤としての応用などが期待できる。また、抽出法により界面活性剤のみを除去すれば、シリカ壁でのアミノ基やアンモニウム基の配列がキラルなアミノ酸の自己組織化構造を反映した材料が得られるものと推測される。今回は2d-ヘキサゴナル構造でキラルなメソ細孔を実現できたが、アミノ酸系光学活性界面活性剤の多様性も考慮すると、キラルなメソ細孔を有する種々のメソ構造を合成できるものと期待できる。

5. まとめ

カチオン性、非イオン性界面活性剤の他に、これまでに報告のなかったアニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカ (AMS: Anionic surfactant

templated Mesoporous Silica) の合成に初めて成功し、新規なメソポーラス物質の合成ルートの開発に成功した。成功のカギは“界面の制御”であったと考えている。例えば、同じ2d-ヘキサゴナル構造を有するメソポーラスシリカを合成する場合でも、用いる界面活性剤によって得られるメソポーラスシリカの性質は大きく異なる。故に、今後はメソポーラスシリカの用途に応じて界面活性剤を選択するということが生じてくるであろう。また、界面を自在に制御することで、目的の細孔構造や形態を有するシリカの合成やシリカ壁の機能化を行うことが可能になってくるであろう。また、アミノ酸系光学活性界面活性剤を用いることで、規則的な細孔構造の変調を示すメソポーラスシリカや、結晶構造は2d-ヘキサゴナルであるが、らせん状にねじれた形態を示し、内部にキラルなメソ細孔を有するシリカの合成に成功した。キラルなシリカ多孔体に関しては、課題は多いが、不斉分野のブレイクスルーとなるような斬新な応用を期待したい。今後、アニオン性界面活性剤の利用が非シリカ系や有機無機ハイブリッドタイプにも展開され、この分野全体のさらなる発展を信じ、日々研究に励みたいと思う。

謝 辞

本研究では、合成については車 順愛教授（現在、上海交通大）、坂本一民博士（株）味の素、現在（株）資生堂）、構造解析に関しては寺崎 治教授（ストックホルム大）、大砂 哲博士（ストックホルム大）、その他多くの方々のご協力を賜った。ここに謝意を表する。また、本研究は独立行政法人科学技術振興機構（JST）及び文部科学省の助成により行われました。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 3) S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 4) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 5) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Qison, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 6) 例えば, A. Sayari, *Chem. Mater.*, **8**, 1840 (1996). and references cited therein; D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, and S. Kaliaguine, *Appl. Catal.*, **253**, 545 (2003). and references cited therein; T. Ohkubo, J. Miyawaki, K. Kaneko, R. Ryoo, and N. A. Seaton, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6523 (2002); Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo, and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 393 (2003); S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Nature*, **412**, 169 (2001).
- 7) 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, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- 8) A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3596 (1997).
- 9) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
- 10) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
- 11) P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
- 12) P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 865 (1995).
- 13) W. Zhang, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **9**, 2491 (1997).
- 14) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
- 15) P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science*, **271**, 1267 (1996); (MSU-V) S. A. Bagshaw and T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1102 (1996); (MSU-V) E. Prouzet and T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 516 (1997).
- 16) S. S. Kim, W. Zheng, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **282**, 1302 (1998).
- 17) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
- 18) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
- 19) C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4556 (2002).
- 20) K. Sakamoto, in *Surfactant Science Series Vol.101, Protein-Based Surfactants* (ed. J. Xia and I. A. Nnanna) Ch.10, Current Market Developments and Trends in Amino Acid and Protein Based surfactants, Mrcel Dekker, Inc. New York, 261 (2001).
- 21) D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 426 (1996).

- 22) M. S. Wong and J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, **10**, 2067 (1998).
- 23) Z. Zhang and S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9204 (2001).
- 24) X. Xu, Y. Han, L. Zhao, Y. Yu, D. Li, H. Ding, N. Li, Y. Guo, and F.-S. Xiao, *Chem. Mater.*, **15**, 74 (2003).
- 25) E. Krämer, S. Förster, C. Göltner, and M. Antonietti, *Langmuir*, **14**, 2027 (1998).
- 26) T. Yokoi, H. Yoshitake, and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **15**, 4536 (2003).
- 27) S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Nature Materials*, **2**, 801 (2003).
- 28) A. E. Garcia-Bennett, O. Terasaki, S. Che, and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **16**, 813 (2004).
- 29) A. S. Tracey and X. J. Zhang, *Phys. Chem.*, **96**, 3889 (1992).
- 30) D. P. Acharya, A. M. Lopez-Quintela, H. Kunieda, E. Oshimura, and K. Sakamoto, *J. Oleo. Sci.*, **52**, 407 (2003).
- 31) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Nature*, **429**, 281 (2004).
- 32) T. Ohsuna, Z. Liu, S. Che, and O. Terasaki, *Small*, **1**, 233 (2005).
- 33) K. Sakamoto and M. Hatano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 339 (1980).
- 34) M. Iwahashi, H. Matsuzawa, H. Minami, T. Yano, T. Wakabayashi, M. Ino, and K. Sakamoto, *J. Oleo. Sci.*, **51**, 705 (2003).
- 35) Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, J. Hojo, and S. Shinkai, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2412 (2001).
- 36) K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, and S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 980 (2003).
- 37) T. Yokoi, Y. Yamataka, Y. Ara, Y. Kubota, and T. Tatsumi, unpublished results.

Synthesis of Anionic Surfactant Templated Mesoporous Silica (AMS)

Toshiyuki Yokoi and Takashi Tatsumi*

Department of Chemical System Engineering, University of Tokyo,

*Catalytic Chemistry Division, Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

The first synthesis of the anionic surfactant templated mesoporous silica (AMS) was achieved. The use of anionic surfactant as a structure-directing agent (SDA) for the formation of the mesostructured silica-micelle composite has been designated as the "S-N⁺-I-pathway" that is promoted by utilization of an organoalkoxysilane containing an amino group such as 3-aminopropyltriethoxysilane (APS). Since the dissociation constant pK_a of the amino group in the conjugate acid of APS is about 10.6 at 298 K, considerable number of amino groups is protonated and so can interact with the anionic surfactant head group, if pH is below about 10. In this case, APS works as a part of SDA. Therefore, we named APS "co-structure directing agent (CSDA)". Recently, we succeeded in synthesizing chiral mesoporous materials by using *N*-acyl-L-alanine sodium salt as a chiral anionic surfactant with an aminosilane or a quaternized aminosilane as a co-structure-directing agent. The materials show a twisted hexagonal rod-like morphology with a diameter of 130 ~ 180 nm and a length of 1 ~ 6 μ m. They have one-dimensional chiral channels with a diameter of 2.2 nm and a 2d-hexagonal lattice parameter of 4.4 nm; the existence of a chiral channel in the materials was confirmed by transmission electron microscopy (TEM). The macroscopic morphology of chiral mesoporous materials was very sensitive to the synthetic parameters, e.g. temperature and agitation period. Elucidation of the formation mechanism of chiral mesoporous silica as well as the control of macroscopic morphology and handedness of the helix are underway.

Keywords: mesoporous silica, anionic surfactant, chiral mesopores