

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810107

研究課題名(和文)低環境負荷型アミド化反応のためのコアシェル型多孔質シリカ触媒の開発

研究課題名(英文)Development of a core-shell type catalyst bearing a mesoporous silica coated silica beads for environmental benign amidation

研究代表者

小村 賢一 (Komura, Kenichi)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：40377685

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：低環境負荷型アミド化反応を可能にするための新規触媒として、メソ多孔質シリカで修飾したシリカビーズの開発を行った。メソ多孔質シリカの最適化を検討した結果、高い触媒活性を発現するためには適切なシラノール密度および細孔径が必要であることを明らかにした。種々の条件検討を行った結果、シリカビーズ表面へのメソ多孔質シリカ層の導入に成功したが、部分的にクラックや未修飾部位を確認した。

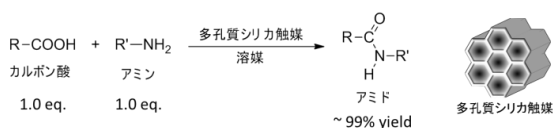
研究成果の概要(英文)：For environmental benign amidation reaction, we have developed a core-shell type catalyst as new mesoporous silica catalyst which is mesoporous silica coated silica beads. The optimization of mesoporous silica revealed that both appropriate density of silanol and pore size trigger the highest catalytic activity for direct amidation reaction. Under various modification conditions of silica beads, it can be succeeded the preparation of silica beads covered by mesoporous silica, assigned by nitrogen adsorption-desorption isotherm and FE-SEM. However, it is observed the partial cracks and unmodified moiety.

研究分野：触媒化学

キーワード：メソポーラスシリカ アミド化反応 グリーンケミストリー

## 1. 研究開始当初の背景

アミド化反応は、カルボン酸とアミンとの縮合反応でありアミド結合を生成する重要な反応である。アミド結合を有する化合物は、タンパク質に代表される生命化学やポリアミド樹脂に代表される最先端素材など幅広い分野で扱われている。最近では、iPhoneに代表される電子機器のディスプレイ関連材料として高い需要がある。しかし、従来の手法は有毒ガスを発生するカルボン酸活性化法、非常に高価で後処理に難のある有機試薬を用いた手法、大過剰のアミンを加える手法といった、環境負荷が大きくエネルギー消費の激しいプロセスであった。このため環境負荷・経済性・効率性を考慮したグリーンプロセスによる新しい合成手法の開発が世界中で望まれていた。しかしながら、実際の工業プロセスを見据えた場合、多孔質シリカ触媒では粒子サイズが非常に小さく(数 $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ )、高濃度または無溶媒といった高粘性溶液下で使用した際、反応後の触媒分離が容易ではない問題点があり、このような条件下においても回収容易で高活性な固体触媒の開発が期待されている。



## 2. 研究の目的

多孔質シリカを触媒とした直接的アミド化反応を最近開発し、元素戦略的に極めて優れた低環境負荷型アミド合成プロセスの実現に向けた発展的な研究を重ねている。本研究では、実際の工業的プロセスへの適応を指向し、シリカビーズ表面に均一なメソ細孔を持たせたコアシェル型多孔質シリカ触媒を新たに開発することで、高濃度または無溶媒といった高粘性溶液下においても高い触媒活性、容易な触媒分離、再生・再利用が可能といった実用的な触媒の開発を目的としている。

## 3. 研究の方法

### 3.1. シリカビーズの表面処理

固体触媒用に市販されているシリカビーズ(~数十ミリ)の表面を化学的に、具体的には塩基性の水溶液、および熱水等での十分な洗浄により、ビーズ表面のシラノール基を効果的に剥き出しにする。得られたビーズは、表面が親水的となることから次のステップでの界面活性剤との相互作用に問題がある場合、シリル化剤により疎水性官能基を部分的に導入することで疎水的な性質を与え、多

孔質シリカの表面成長を促す。また逆に、親水的な置換基も導入することが可能であるので、用いる界面活性剤の特長に対応させる事ができる。

### 3.2. シリカビーズへの多孔質シリカ層導入

表面処理されたビーズはシリカ源(テトラエチルオルトシリケート)と界面活性剤の酸性水溶液中に入れ、水熱条件により表面の多孔質シリカ層の形成を行う。界面活性剤/シリカ比および水溶液濃度を系統的に変化させることで、均一で均質なメソポーラスシリカ層の形成を試みる。空気雰囲気下の焼成により目的のコアシェル型多孔質シリカを得た後、吸着測定による表面積と細孔径の見積もり、電子顕微鏡による細孔構造の様子や層の厚みを確認し、得られた知見をフィードバックすることで最適な触媒を調製する。

## 4. 研究成果

### 【平成25年度】

シリカビーズを用いたコアシェル型多孔質シリカ触媒の調製方法の確立を目的に検討を行った。これらの実験に先立ち、メソ多孔体の高次構造の影響や細孔の大きさの影響、表面シラノールの触媒作用について詳細な事前検討を行い、シリカという単純な材料が発現する触媒作用の解明に努めた。具体的には、触媒となるメソポーラスシリカの高次構造について、種々の高次構造体(異なる空間群を有するシリカ)を実際に作成し、パルミン酸とヘキシルアミンとの直接的アミド化反応における触媒性能を通して確認した。また、最適な触媒性能を発現する細孔径および表面シラノールについても実験的に確認し非常学術的に興味深い知見を見出した。

### ①シラノール密度と反応速度との関係

図1に示すように、メソ多孔質シリカ触媒によるアミド化反応は、シラノールの量が多いと良いわけではなく、最適な密度が必要であることが分かった。通常、触媒活性種の量が多ければ、比例関係的に触媒活性も向上すると考えられるが、本結果はこれに反しており、

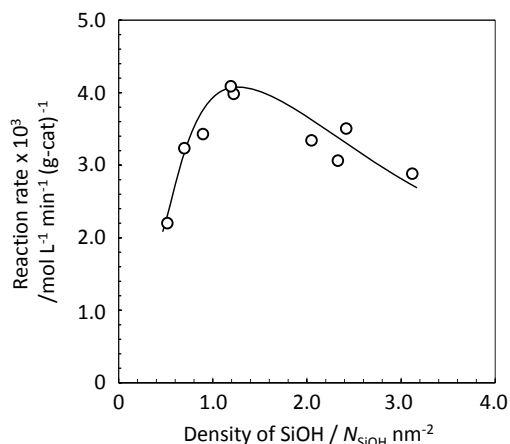


図1 P6mmのメソ多孔質シリカ触媒のシラノール密度と反応速度との関係

シリカマトリックスとしての触媒設計が必要であることを意図している。

②メソ多孔質シリカの細孔径と触媒活性の関係

図2に、メソ多孔質シリカの細孔径と触媒活性との関係を示す。4ナノメートル付近を最大とした関係が得られた。分子サイズから考えて非常に異常な関係性であった。現在のところ、この現象に対する明確な答えはなく、今後の研究課題として取り組む予定である。メソ多孔質触媒によるアミド化反応を超効率的に実施するためには、以上から適切なシラノール密度および細孔径が必要であることを明らかにした。

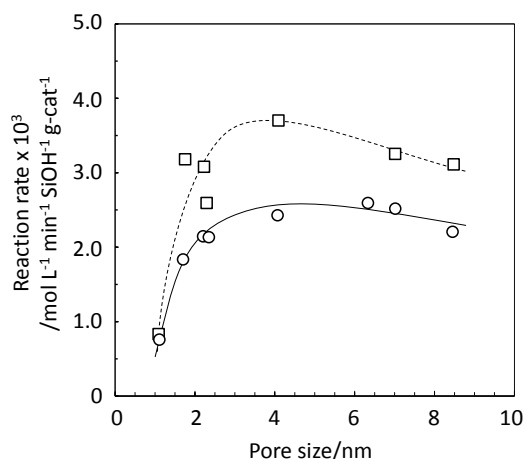
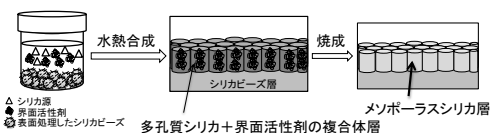


図2  $P6mm$  のメソ多孔質シリカ触媒の細孔径と触媒活性の関係



③シリカビーズへのメソ多孔質層の導入一般性を考慮し、市販のシリカゲルを用いて検討を行った。メソ多孔質の導入は水熱合成条件下で行われるために、合成中にビーズ表面にクラックが生じる結果となった。計画通り、表面をあらかじめ疎水性分子により修飾した後に、シリカ源存在下シリカ層の形成を試みたが、電子顕微鏡観察からクラックの存在を確認した。このため、高純度で安定なシリカビーズを購入し、検討を行った。

【平成26年度】

シリカビーズ作成については、研究計画にある通りシリカビーズ表面処理の検討を行った。

①シリカビーズの表面処理条件ビーズを酸性条件下、塩基性条件下、高温水蒸気条件下でそれぞれ処理した後に、シリカ源と界面活性剤を含む溶液中で水熱合成することで表面へのメソ多孔質シリカ層導入を試みた。具体的には、シリカビーズをあらかじめ塩酸や

水酸化ナトリウム水溶液で処理し、表面にシラノール基を剥き出しにさせることで化学的にメソ多孔質の形成を促す試みを行った。その結果、最も効果的に表面処理が可能であった条件として、1M 塩酸水溶液で処理後、エタノール水にて処理すると良いことを見出した。

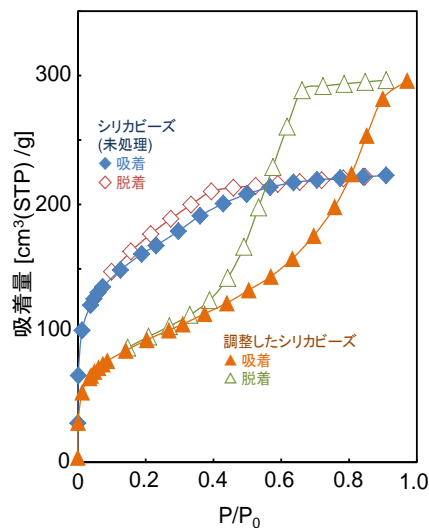


図3 シリカビーズとメソ多孔質シリカ層を導入したシリカビーズの窒素吸脱着等温線

②シリカビーズ表面への多孔質シリカ層導入表面処理されたシリカビーズに、シリカ源と界面活性剤を入れメソ多孔質層の修飾を検討した。シリカ源、界面活性剤の濃度、温度、時間を検討した。図3には、シリカビーズと本研究で調製したメソ多孔質シリカ層を導入したビーズの窒素吸脱着等温線を示している。見比べても分かるように、新たに調製したビーズは、メソ多孔質特有のIV型の等温線を示している。また、大きなヒステリシスも確認できたことから、ビーズ表面上にメソ多孔質層を導入できたと考えられる。しかしながら、見積もったBET表面積は335  $m^2/g$ 程度で、従来のメソ多孔質シリカのBET表面積と比べて1/2程度であった。図4には、メソ多孔質シリカ層を導入したビーズの電子顕微鏡写真である。断面観察では、約100マイクロメートル程度でメソ多孔質シリカ層修飾されている様子が確認できた。しかしながら表面観察では、メソ多孔質層と共に未修飾のシリカビーズ表面を確認した。すなわち、現在の手法ではビーズ表面に様にメソ多孔質層を導入することが難しいことが分かった。

③アミド化反応への応用

本研究室で開発したアミド化反応の中でも、パルミチン酸とヘキシルアミンとのアミド化反応に対する触媒反応への応用を試みた。メソ多孔質シリカのみ(従来法)では、2時間後の収率が23%であったのに対して、本検討で得られたビーズ触媒では16%であった。SEM観察から明らかのように、触媒活性点を

担うメソ多孔質層の存在が一様に存在していないために、適切な細孔径とシラノール密

〔その他〕  
なし

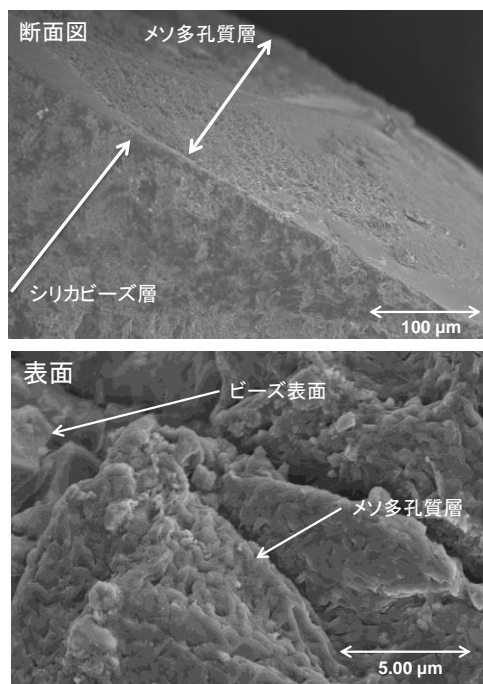


図 4 メソ多孔質シリカ層修飾したビーズの電子顕微鏡写真(上:断面、下:表面)

度の供給が不十分であったためと考えられる。

課題と将来展開として、本研究はメソ多孔質シリカをシリカビーズに一様に導入することで、新規の触媒およびシリカ材料として研究を行った。現在のところ、種々の条件検討を試みたが一様にメソ多孔質層をビーズに導入することができていない。また、25年度において見出したメソ多孔質シリカ触媒の有する新奇な特徴については、論文発表を通して報告するとともに研究をさらに展開する。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

- ① 「Study of Mesoporous Silica Catalyzed Direct Amidation Reaction」  
Daisuke Murase and Kenichi Komura, 8th GU-CNU Symposium, Chonnam National University, Korea, Sep.17-20 (2014).
- ② 「メソポーラスシリカを触媒とする直接的アミド化反応に関する研究」、村瀬大介、原科龍平、小村賢一、ゼオライト学会、東北大学 片平さくらホール、平成25年11月27日、28日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)