

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550227

研究課題名(和文)ハイブリッド型モノリスカラムリアクターの創製と応用

研究課題名(英文)Preparation of hybrid-type monolith column reactor and its application

研究代表者

松川 公洋(Matsukawa, Kimihiro)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・部長

研究者番号：90416321

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：“フローケミストリー”は、有機合成の反応サイクルの短縮化・効率化などの観点から、近年、注目を集めている。なかでも、パラジウム触媒を利用した Suzuki-Miyaura カップリングや Heck 反応、水素化反応などを行うフロー有機合成システムは医療薬品の創製において非常に有用である。本研究では、パラジウム触媒をエポキシモノリスに担持したハイブリッドモノリスカラムをフロー合成のリアクターとし、これらの反応への適用を試みた。特に、耐久性を考慮して、シリカナノ粒子をハイブリッド化したモノリスリアクターの作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：“Flow chemistry” is one of most attractive organic synthetic process in recent years. The porous materials are good candidates for substrates of flow column reactors. Epoxy monolith with various shapes was prepared by a spinodal decomposition during the polymerization of epoxy resins. We fabricated a flow reactor column of epoxy monolith in a stainless column, which palladium nano particles were immobilized on the surface of monolith. These column reactor which is immobilized palladium catalyst could be applied for flow chemical synthesis such as Suzuki-Miyaura Coupling, Heck reaction, and hydrogenation etc. These reaction conditions were optimized by using phosphine ligands. Furthermore, silica containing hybrid epoxy monolith was developed, in order to have high durability for pressure and temperature during reactions.

研究分野：高分子、ハイブリッド材料

キーワード：モノリス エポキシ樹脂 パラジウムナノ粒子 フロー有機合成 シリカハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

フローケミストリーとは、反応流体を「フローリアクター」と呼ばれる反応場に連続的に供給することで、有機化合物をはじめとする有用な材料を連続的かつ高効率で合成する技術・学問体系である。これらの技術は、医薬品や化学薬品などのスクリーニングや高収率合成に適しており、これらの分野で注目を集めている。

これまでに「フローリアクター」としてはキャピラリーのような細管を用いるものが知られているが、近年になりミクロンオーダーの共連続孔を有する多孔体（モノリス）がフローリアクターとして注目されるようになった。このモノリス型のフローリアクターは、その構造ゆえに広い表面積および高い流体輸送性を備えており、従来の細管を用いるリアクターに比べ、単位時間当たりの収量の向上が実現できる。我々はこのようなモノリス型のリアクターとして、エポキシからなるポリマーモノリス上にパラジウム (Pd) 触媒を担持した「Pd 触媒担持エポキシモノリスカラムリアクター」を新たに提案し(図1)、フローHeck 反応や鈴木-宮浦カップリング反応に適用できることを示した。

しかしながら、モノリス型のリアクターは、運転中にモノリス自体が高温・高圧に晒されることにより材料劣化が生じてしまうため、長時間の連続運転に対して耐久性が不足していた。

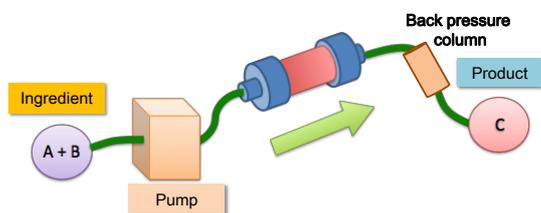


図1 フローリアクターを用いた実験系の概略図

2. 研究の目的

本研究では、エポキシモノリス骨格内にシリカナノ粒子をハイブリッド化したハイブリッド型モノリスカラムを作製することで機械的強度の向上を図り、連続運転に耐える高耐久性のリアクターを創製することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ハイブリッド型モノリスカラムの作製

以下の工程により、エポキシモノリス骨格内にシリカナノ粒子を分散させたハイブリッド型モノリスカラムを作製した。まず、エポキシモノリスを作製するための前駆体（エポキシ主剤 (TETRAD-C) と硬化剤 (BACM)、ポア形成剤 (PEG)) にシリカナノ粒子エチレングリコール分散液を適宜加え、均一になるまで攪拌した。この混合物を 130°C で 1 時

間加熱することで、ハイブリッド型モノリスカラムを得た。このカラムにアセトン/水混合溶媒を送液しポア内の PEG を洗い流した後、減圧下で乾燥させた。得られたモノリスの構造評価およびシリカとのハイブリッド化を確認するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) および熱重量分析 (TGA)、赤外吸収分光 (IR) 測定をそれぞれ行った。

(2) ハイブリッドモノリスカラムの評価

上記のハイブリッドモノリスの機械的強度を調べるために、直径 5 mm、長さ 100 mm の円柱状の試験片を作製し引っ張り試験を行った。

(3) シリカナノ粒子複合化モノリスをフロー合成

作製したハイブリッド型モノリスカラムに Pd 触媒を担持し、フロー合成用のリアクターとして繰り返し運転による耐久性評価を行った。ここでは、基質として p-ヨード安息香酸エチルとスチレンを、塩基としてトリエチルアミンを用いた。これらをそれぞれ 1 : 4 : 4 mmol とリエタノール 3 ml に溶かし反応原液とし、流速 0.1 ml/min で 130°C に加熱したカラム内に送液した。フロー反応によりえられた生成物の分析は質量分析型ガスクロマトグラフィー (GC-MS) により行い、p-ヨード安息香酸エチルの転化率を Pd 活性の指標とした。

4. 研究成果

(1) ハイブリッド型モノリスカラムの作製

図2に得られたハイブリッドモノリスカラムの SEM 像を示した (シリカ仕込み比 6wt%)。この図より共連続構造を有するモノリス構造であることが確認できた。さらに、図3の熱重量分析および赤外吸収分光測定からシリカナノ粒子がモノリス骨格中に存在することもわかった。また、熱重量分析からシリカ仕込み量の増大とともに、モノリス内に取り込まれるシリカ量も増大することが

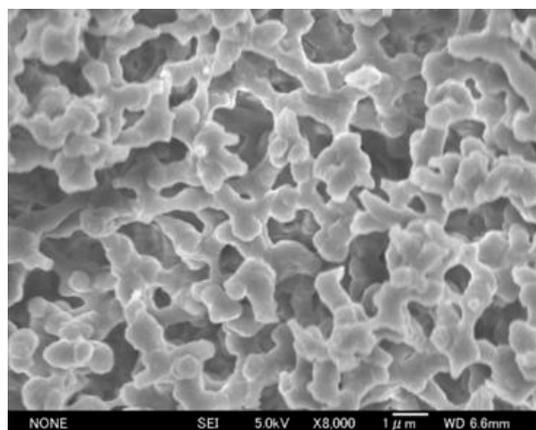


図2 ハイブリッド型モノリスカラムの断面 SEM 像

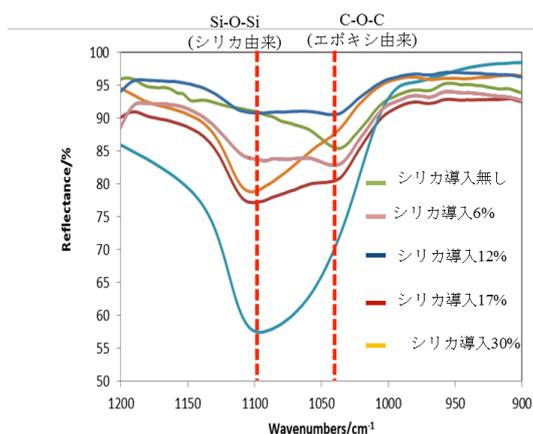
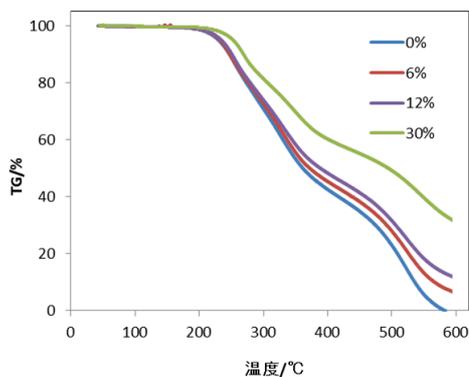


図 3 各シリカ仕込み量で得られたハイブリッド型モノリスカラムの熱重量分析結果(上)と IR スペクトル(下)

わかった。しかし 30wt%より多くのシリカを導入した場合、モノリス原料がゲル化してしまいモノリスの作成はできなかった。このことより、モノリスにシリカをハイブリッド化できるシリカ量の上限はおおよそ 30wt%程度であることもわかった。

(2) ハイブリッド型モノリスカラムの評価

シリカをハイブリッド化することで機械的強度が変調することがわかった。このようなシリカの影響は 0.5wt%程度の低濃度でも顕著に表れることもわかった。

(3) シリカナノ粒子複合化モノリスをフロー合成

図4に上記のフローHeck反応の繰り返し試験(反応 11 回目以降)の結果を示した。シリカ未添加のカラムでは 12 回以降転化率の減少が見られた。一方、シリカをハイブリッド化したモノリスでは少なくとも 19 回目まで転化率が98%程度と高いPd活性を示していた。このことからシリカ導入により繰り返し使用に対する耐久性の向上が確認できた。シリカ未添加の場合、この繰り返し試験後にカラムが破損していたことから、シリカ未添加のモノリスに見られた転化率の低下はモノリスの破壊によるものであると考えられる。これに対して、シリカを添加した場合は、この

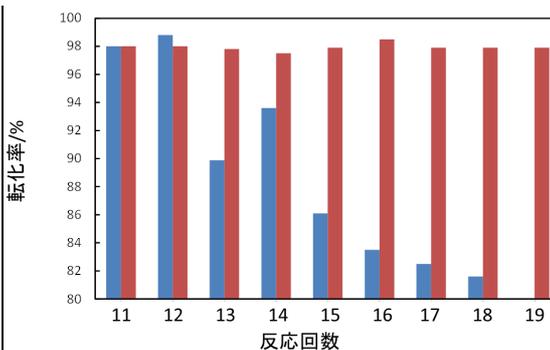


図 4 Heck 反応の各反応サイクルにおける転化率の推移、シリカを含まないモノリスカラム(青)とハイブリッド型モノリスカラム(赤)を用いた際の比較

ような破損は見られなかった。このことから、シリカをハイブリッド化したモノリスにおいて繰り返し反応に対する耐久性が向上した理由としては、シリカを導入することによりモノリスの耐圧性・耐熱性が向上したためと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

- ① 松川公洋、御田村紘志、渡瀬星児、石塚紀生、フローリアクター現状と新規カラムリアクターの開発、有機合成化学協会誌、査読無、73 巻、2015、498-503
DOI:なし

[学会発表] (計 80 件)

- ① 御田村紘志、渡辺充、渡瀬星児、松川公洋 モノリス型金属多孔体を基盤とした蓄電デバイスの創製、電気化学会第 82 回大会、2015/3/15、横浜国立大学(神奈川県横浜市)
- ② 石塚紀生、御田村紘志、渡瀬星児、松川公洋 フロー有機合成用ポリマーモノリスリアクター (MonoReactor) の開発 第 23 回ポリマー材料フォーラム、2014/11/6、奈良県新公会堂(奈良県奈良市)
- ③ 御田村紘志、渡辺充、渡瀬星児、松川公洋 モノリス型金属多孔体の作製と電池電極への応用 電気化学会 2014 年秋季大会 2014/9/27、北海道大学(北海道札幌市)
- ④ 御田村紘志、渡辺充、渡瀬星児、松川公洋、ポリマーモノリスをベースとした導電性多孔質材料の創製と電池電極への応用、第 60 回高分子研究発表会

- 2014/7/24、兵庫県民会館（兵庫県神戸市）
- ⑤ 御田村紘志、山下裕太郎、渡瀬星児、益山新樹、石塚紀生、松川公洋、Pd触媒担持ハイブリッドモノリスカラムを用いたフローリアクターの創製、第63回高分子学年年次大会、2014/5/30、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）
- ⑥ 御田村紘志、渡辺充、渡瀬星児、松川公洋、ポリマーモノリスを鋳型とした金属多孔体の作製と電池電極材料への応用 日本化学会第94回春季年会、2014/3/27 名古屋大学（愛知県名古屋市）
- ⑦ 石塚紀生、御田村紘志、渡瀬星児、松川公洋、パラジウムナノ粒子を担持したポリマーモノリスの開発と有機合成リアクターへの適用、化学工学会 第45回秋季大、2013/9/18、岡山大学（岡山県岡山市）
- ⑧ 御田村紘志、渡瀬星児、石塚紀生、松川公洋、ハイブリッドモノリスカラムを用いたフロー有機合成リアクターの創製 第62回高分子討論会 2013/9/16、金沢大学（石川県金沢市）
- ⑨ 松川公洋、御田村紘志、渡瀬星児、富田明、白石圭一、益山新樹、石塚紀生、Pd触媒を担持したエポキシモノリスの作製とフロー有機合成用カラムリアクターへの応用、第59回高分子研究発表会 2013/6/20、兵庫県民会館（兵庫県神戸市）
- ⑩ 松川公洋、御田村紘志、渡瀬星児、白石圭一、富田明、益山新樹、石塚紀生 Pd触媒担持ポリマーモノリスを用いたフロー有機合成用カラムリアクターの創製、第2回 JACI/GSC シンポジウム 2013/6/7、メルパルク大阪（大阪市淀川区）
- ⑪ 御田村紘志、渡辺充、渡瀬星児、松川公洋、ポリマーモノリスを鋳型とした金属多孔体の作製とニッケル-水素二次電池電極への応用、第2回 JACI/GSC シンポジウム、2013/6/7、メルパルク大阪（大阪市淀川区）
- ⑫ 松川公洋、御田村紘志、渡瀬星児、富田明、益山新樹、石塚紀生、表面処理された金属酸化物ナノ粒子を用いた元素ブロック高分子の光学特性、日本化学会第93年会（招待講演）、2013/3/25、立命館大学びわこ・くさつキャンパス（滋賀県草津市）
- ⑬ 御田村紘志、渡瀬星児、石塚紀生、松川公洋、エポキシモノリスをベースにした有機・無機ハイブリッドの作製と応用

第21回ポリマー材料フォーラム
2012/11/1、北九州国際会議場（福岡県北九州市）

- ⑭ 松川公洋、御田村紘志、渡瀬星児、富田明、益山新樹、石塚紀生、パラジウムナノ粒子担持モノリスの作製と有機合成リアクターの開発、第61回高分子討論会 2012/9/19、名古屋工業大学（愛知県名古屋市）
- ⑮ 御田村紘志、渡瀬星児、石塚紀生、松川公洋、エポキシモノリスをテンプレートとした金属ニッケル多孔体の作製とその特性評価、第61回高分子討論会 2012/9/19、名古屋工業大学（愛知県名古屋市）

[図書] (計8件)

- ① 化学便覧 応用化学編 第7版, 日本化学会(編集), “IV 有機・高分子化学品/材料, 18章 高分子材料, 12節 電気・電子機能高分子材料” 松川公洋、玉井聡行、渡瀬星児、渡辺充、御田村紘志

[産業財産権]

○出願状況 (計10件)

名称：金属多孔体の製造方法
発明者：松川公洋、渡瀬星児、御田村紘志、石塚紀生
権利者：大阪市立工業研究所, エマオス京都
種類：特許
番号：特願 2012-194194
出願年月日：平成 24 年 9 月 4 日
国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松川 公洋 (MATSUKAWA, Kimihiro)
地方独立行政法人大阪市立工業研究所・
電子材料研究部・部長
研究者番号：90416321

(2) 研究分担者

御田村 紘志 (MITAMURA, Koji)
地方独立行政法人大阪市立工業研究所・
電子材料研究部・研究員
研究者番号：90437054