

—平成15年度 岐阜薬科大学特別研究費（一般）—

パーフルオロ界面活性剤をテンプレートとするメソ多孔体の 環境負荷低減型合成法の開発

伊藤 彰 近

1. 緒言

著者はメソ多孔体（細孔径：2–50 nm）の一つであるメソポーラスシリカの特性について精密有機合成における触媒の視点から検討を行い、これまでに種々の光酸化反応を促進することを見出し報告してきた¹。著者が合成・検討しているメソポーラスシリカはその比表面積が 1000 m²/g に達し、さらに細孔分布が非常に狭い点が大きな特徴である。これはとりもなおさず膨大な数の均一な細孔（径：約 3 nm）を有していることを意味しており、大量の医薬品分子をその細孔内に封入可能であることから、反応触媒のみならず DDS 材料の観点からも大変興味深い物質である。これらメソ多孔体の合成法に共通するのは、界面活性剤によって水溶液中に形成されたシリンダー状ミセルを細孔のテンプレートとして用いることである。即ち、Fig. 1 に示したようにミセル（テンプレート）とケイ酸塩とからナノコンポジットが形成され、これが規則正しく配列することによって独特の構造（ハニカム構造など）が構築されると考えられている。

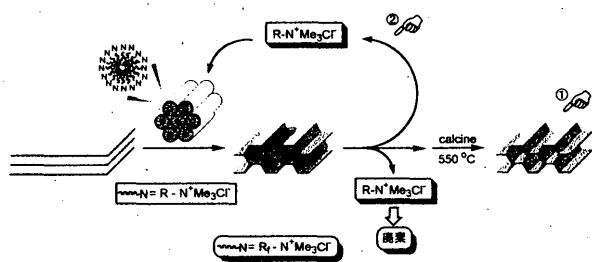


Fig.1 Liquid-crystal Templating Mechanism

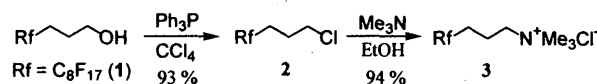
この界面活性剤には主として長鎖アルキル 4 級アンモニウム塩（hexadecyltrimethylammonium chloride 等）が用いられているが、高価であること、水溶性であり、反応後の回収・再利用が困難等の欠点を有している。特に界面活性剤は水質汚染の問題物質となっていることから、その回収・再利用は急務の課題である。つまり、メソ多孔体の実

用化を考える場合、コスト・環境負荷両面の理由からテンプレートの改良が必要である。そこで著者は長鎖アルキル 4 級アンモニウム塩の欠点を克服した新しいテンプレートの原料としてアルキル鎖をパーフルオロ鎖に置き換えたパーフルオロ 4 級アンモニウム塩の利用を考えた。一般にパーフルオロ化合物はパーフルオロ物質との親和性が非常に高く²、水溶性のアンモニウム塩でもパーフルオロ溶媒によって選択的に抽出することが可能と考えられる。本研究では、メソ多孔体の中でも合成が比較的容易であるメソポーラスシリカをターゲットとし、まずパーフルオロ 4 級アンモニウム塩を合成し、

- ① パーフルオロ 4 級アンモニウム塩をテンプレートとして用いたメソポーラスシリカの合成並びにその構造の評価
- ② メソポーラスシリカ合成後のパーフルオロ 4 級アンモニウム塩の回収・再利用について検討を行った。

2. 結果・考察

パーフルオロ 4 級アンモニウム塩の合成：入手容易な 3-(perfluorooctyl)propanol (1) を原料として常法に従いクロル体 2 を合成し、さらに Me₃N ガスとの反応を行いトリメチルアンモニウムクロライド体 3 (R_f-C₁₁-TMACl) を得た (Scheme 1)。



Scheme 1

R_f-C₁₁-TMACl (3) をテンプレートとして用いたメソポーラスシリカの合成並びに評価：カネマイト (3.0 g) を蒸留水 (30 ml) に懸濁させ 3 時間攪拌し、プフナーロートで濾取する。得られたペースト状のカネマイトを、別の 100 ml ナスフラスコ中 60 ml 蒸留水に 3.3 g の 3 を加え 3 時間攪拌しておいた水溶液に加える。室温にて 1 時間攪拌後、

加温 (50—90°C) し 18 時間攪拌する。2 N 塩酸で pH を 8.5 に調整し、3 時間攪拌する。室温まで冷却した後、白色生成物を桐山ロートで濾取し蒸留水で 3 回、エタノールで 1 回洗浄する。60°C で 18 時間乾燥した後、電気炉において 550°C で焼成することにより目的物を得た。得られた生成物については、窒素吸着法による BET 比表面積・細孔径・細孔分布の測定を行い、その評価を行った。その結果、我々が調査した中では反応温度として 60°C で行った場合に最も良い結果を与え (Fig.2)、cetyltrimethyl ammonium chloride (炭素鎖 16) を用いる通常の方法で合成した FSM-16 に匹敵する大きさの細孔を有するメソポーラスシリカを合成することができた (Fig.3)。

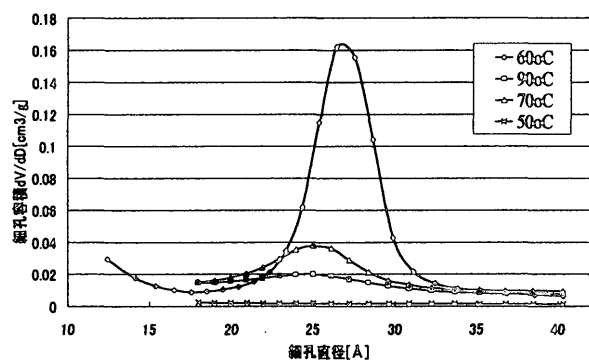


Fig. 2 Study of Reaction Temperature

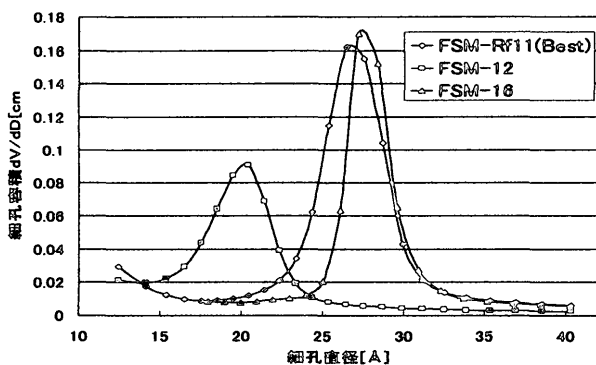


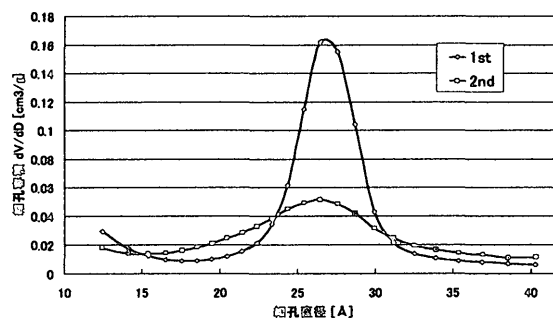
Fig. 3 Study of Surfactant

メソポーラスシリカ合成後の R_f-C_{11} -TMACI (3) の回収・再利用: R_f-C_{11} -TMACI (3) 水溶液からの回収効率を調査するために、2.0 g の 3 を 200 ml の蒸留水に溶解した廃液サンプルを用い、各種溶媒による抽出効率を検討した。その結果、代表的なパーフルオロ溶媒である FC-72、Novec7200、Novec7100 を用いても 3 はほとんど抽出されなかったが、これに対し 2,2,2-trifluoroethyl trifluoroacetate (TFETFA) を用いた場合にはほぼ定量的に 3 を回収することが分かった (Table 1)。そこで、TFETFA を用いて実際のメソポーラスシリカ合成ルートにおける 3 の回収を行ったところ、ミセル形成のために用いた 3.3 g の 3 の内、廃水溶液から

Table 1 Recovery of R_f-C_{11} -TMACI (3)

Solvent	回収 R_f-C_{11} -TMACI (g)
FC-72	trace
Novec 7200	trace
Novec 7100	trace
TFETFA	2.0

0.7 g を回収することに成功した。また、廃エタノール溶液からは 0.7 g の 3 が回収されてきており、合計 1.4 g の 3 を回収することができた。回収した 3 を 3.3 g 集め、再度同条件でメソポーラスシリカの合成を行った。その細孔分布の結果を Fig.4 に示すが、1 回目に比較して、2 回目の合成シリカはグラフが全体にブロードとなり、細孔形成が必ずしも満足のいく結果ではないことが分かった。

Fig. 4 Synthesis of FSM with Recovered R_f-C_{11} -TMACI

3. 結論

以上のように筆者はパーフルオロ界面活性剤として R_f-C_{11} -TMACI (3) を用い、通常の方法と同様にメソポーラスシリカを合成することができた。現在、本合成の再現性良い条件を確立すべく、反応温度並びに攪拌速度の制御、洗浄の方法、焼成温度・時間等をさらに詳細に調査中である。また、シリカ再合成において満足のいく結果を得られなかった原因に関しては現在も調査中であるが、メソポーラスシリカの再現性良い合成法を確立することにより解決できるものと考えている。

4. 引用文献

- 1) A. Itoh, Y. Masaki, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **60**, 1158-1167 (2002)
- 2) A. Studer, S. Hadida, R. Ferritto, S.-Y. Kim, P. Jeger, P. Wipf, D. P. Curran, *Science*, **275**, 823 (1997)