

炭素担持ハイパーブランチポリエーテルスルホンによる 固体酸触媒反応

(東工大) 梁 杰・黄 旭輝・難波江 裕太・早川 晃鏡・柿本 雅明

「要旨」

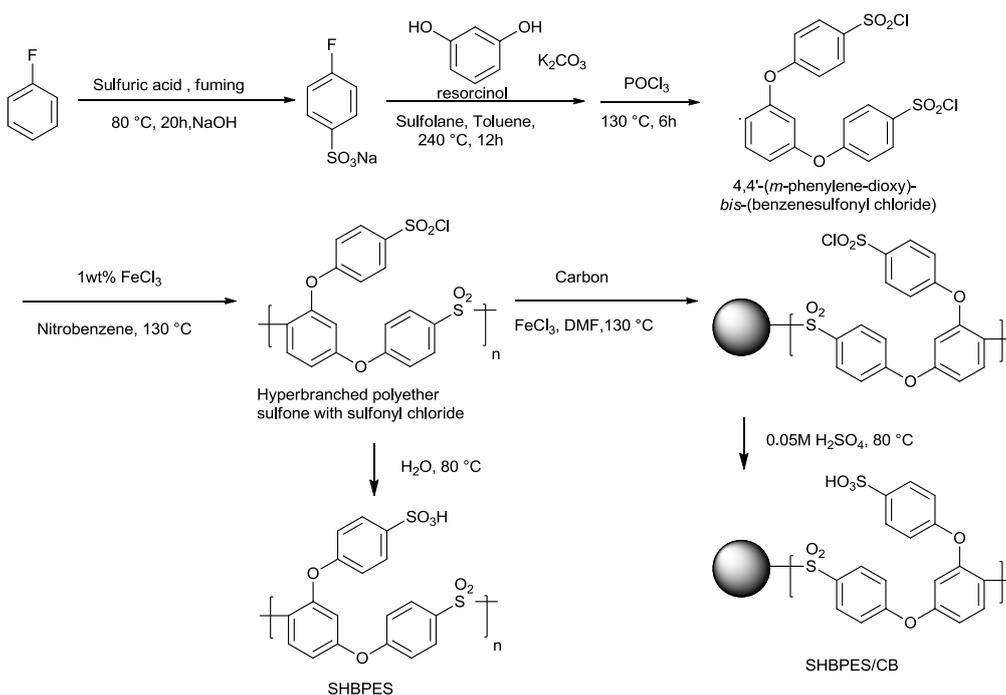
多数の末端を有するハイパーブランチポリマーを利用した新規固体酸触媒を開発することを目的として、スルホン化ハイパーブランチポリエーテルスルホンを作成し、これを炭素担体に固定化した。合成したポリマーを触媒として用いて酢酸と 1-ブタノールのエステル化反応を実施したところ、固体酸触媒反応が確かに進行し、触媒の分離・回収も容易であることが明らかとなった。

「緒言」

硫酸などの酸触媒はエステル化反応など様々な化学反応において利用されている。近年、従来の液体酸触媒よりも、安全で分離回収が容易な固体酸触媒が注目を浴びている。

本研究では、スルホン化ハイパーブランチポリエーテルスルホン(HBPES)で修飾したカーボンを固体酸触媒として用い、触媒活性及び安定性について検討を行った。

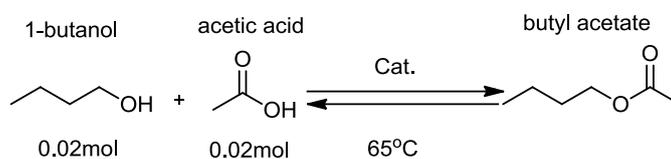
「実験」



Scheme 1 Synthesis of 4,4'-(m-phenylenedioxy)bis-(benzenesulfonyl chloride), HBPES and CB-HBPES.

モノマーである 4,4'-(m-phenylenedioxy)bis(ben-zenesulfonyl chloride)は Scheme 1 に示す方法で合成した¹⁾。モノマー 300 mg を FeCl₃ (1wt%) のニトロベンゼン溶液 1 ml に溶解させ、130 °C で 8 時間重合反応を行い、HBPES を合成した。HBPES 200 mg, Carbon Black 100 mg, FeCl₃ 20 mg を 20ml の DMF 中で、60 時間攪拌することで、HBPES をカーボンに修飾した。さらに、得られた Carbon-HBPES を加水分解することで目的の触媒を調製し

た. 各触媒のイオン交換容量(IEC)は中和滴定により求めた.



Scheme 2 Esterification of Acetic Acid and 1-Butanol

触媒活性は酢酸と1-ブタノールのエステル化反応によって評価した(酢酸 0.02 mol, 1-ブタノール 0.02mol, 65°C, 2.5 時間). 反応生成物は, GC-MS で定量した.

「結果と考察」

ポリマーの担持量を計算するために、元素分析、および酸塩基中和滴定を行った。それぞれの結果を Table 1 に示す。おおよそ 40% のポリマーが担持できることが分かった。

Table1 Results of Elemental Analysis and Polymer Loading

Catalyst	IEC /mmol g ⁻¹	Elemental analysis /wt%			Polymer loading /wt%	
		C	H	S	IEC ^a	EA ^b
3h-CB-HBPES	0.87	77	2.2	5.1	40	39
6h-CB-HBPES	0.79	77	2.1	5.1	37	40
8h-CB-HBPES	0.89	76	2.3	5.3	43	43

^a Evaluated from the change in IEC before and after the immobilization.

^b Calculated from the S content of elemental analysis.

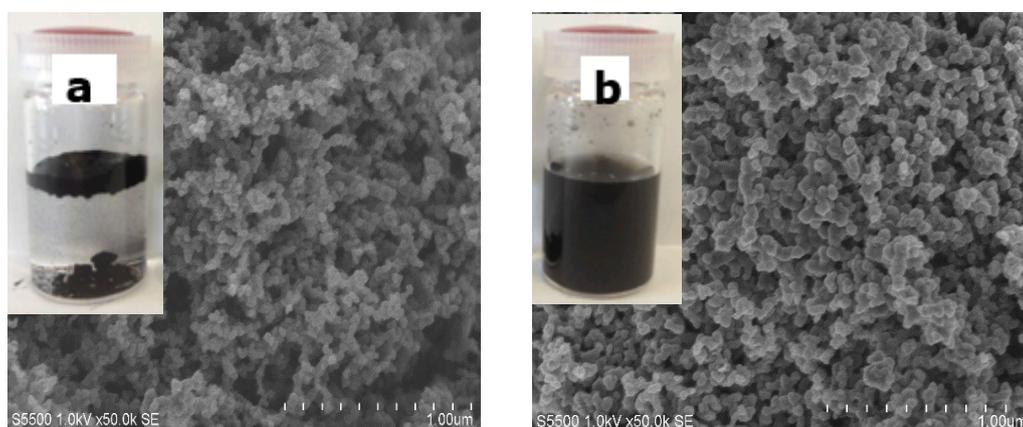


Figure 1. Dispersibility and SEM images of Carbon black (a) and CB-HBPES (b).

Figure1 に CB および CB-HBPES の水中に分散させた際の様子と SEM 観察写真を示す。カーボンにポリマーを修飾すると、水中によく分散した。これはハイパーブランチポリマーによって、炭素の表面が大きく改質されていることを示唆している。また、SEM 写真から見るとカーボンにポリマーを修飾した後、粒子のサイズが大きくなったことが観測された。

以上の結果から、 $-SO_2Cl$ 末端を持つ HBPES をカーボン表面に修飾することに成功したことが明らかになった。

Table 2 に HBPES, CB-HBPES 及び Amberlyst15 を用いてエステル化反応を実施した結果を示す。HBPES は IEC, TOF 共に高い値を示したが、反応系に一部溶解することが明らかになった。一方、CB-HBPES では、TOF が市販の Amberlyst 15 よりも高い値を示し、触媒効率が高いことが明らかになった。Figure 1 に分離回収実験の結果を示す。分離回収実験を 5 回行ったところ、各回 98%以上の触媒を回収することができた。しかしながら、若干の触媒活性の低下も確認された。

Table 2 Results of the esterification

Catalyst	IEC(mmol/g)	Yeild(%)	TOF(min ⁻¹)	Seletivity(%)
HBPES	2.08	44.6	2.28	97
CB-HBPES	0.89	13.0	0.97	>99
Amberlyst15	4.7	17.4	0.3	>99

*Catalyst amount: 20 mg for HBPES, CB-HBPES and Amberlyst15.

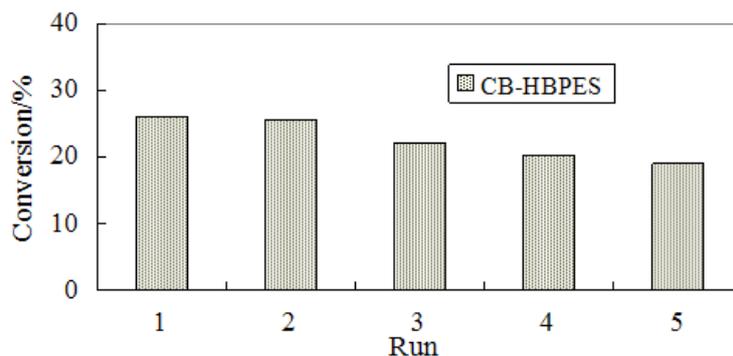


Figure 1. Conversion after the recycle reaction.

「まとめ」

フリーデルクラフツ反応により、 $-SO_2Cl$ 末端を持つ HBPES をカーボン表面に修飾した。SEM 観察結果から見ると、担持した後にカーボン粒子が大きくなった。それぞれの CB-HBPES の IEC は中和滴定により求めた。また、元素分析および IEC 結果によりポリマー担持量を得られた。以上の結果から、 $-SO_2Cl$ 末端を持つ HBPES をカーボン表面に修飾することに成功したことが明らかになった。

固体酸触媒の性能を評価するモデル反応として、1-ブタノールと酢酸のエステル化反応を検討した。ポリマー担持により IEC、TOF がともに減少したが、修飾後の TOF は似然 Amberlyst-15 のそれよりも高かった。またリサイクル実験により、CB-HBPES と Graphene-HBPES の安定性が良好であることが示唆された。

「参考文献」

- 1) K. Matsumoto, M. Ueda, *Chem. Lett.*, **35**, 10 (2006)