

アルキル鎖で修飾したハイパーブランチポリエーテルケトン合成と構造解析

東京工業大学 ○中田颯弥, 早川晃鏡, 難波江裕太

【要旨】

フタル酸が固定化されたメソ孔を有するハイパーブランチポリエーテルケトン(HBPEK)の合成を目指し, 末端をアルキルアミンで修飾した HBPEK の合成を検討した. 導入するアルキル鎖の長さをいくつか検討したところ, 目的物とアルキルアミンの分離が困難なポリマーが存在した. 溶媒の親和性や融点の違いから, ポリマーの特徴が末端アルキル鎖の長さに大きく依存していることがわかった.

1. 緒言

再生可能なバイオマスから付加価値の高い化学物質への変換において, セルロースの加水分解によるグルコースの生成反応が注目されている. セルロースの加水分解には酸触媒が有効である. また, 生成物との分離の容易さから, 硫酸などの液体酸よりも固体酸触媒の利用が望ましい. 既に Kobayashi らは, フタル酸のような隣接置換基を有するカルボン酸が, グリコシド結合の加水分解に対し高い触媒活性を示すことを報告している^[1]. そこで, フタル酸構造を活性点とした固体酸触媒が開発できれば, セルロースの加水分解に有効であると考えられる.

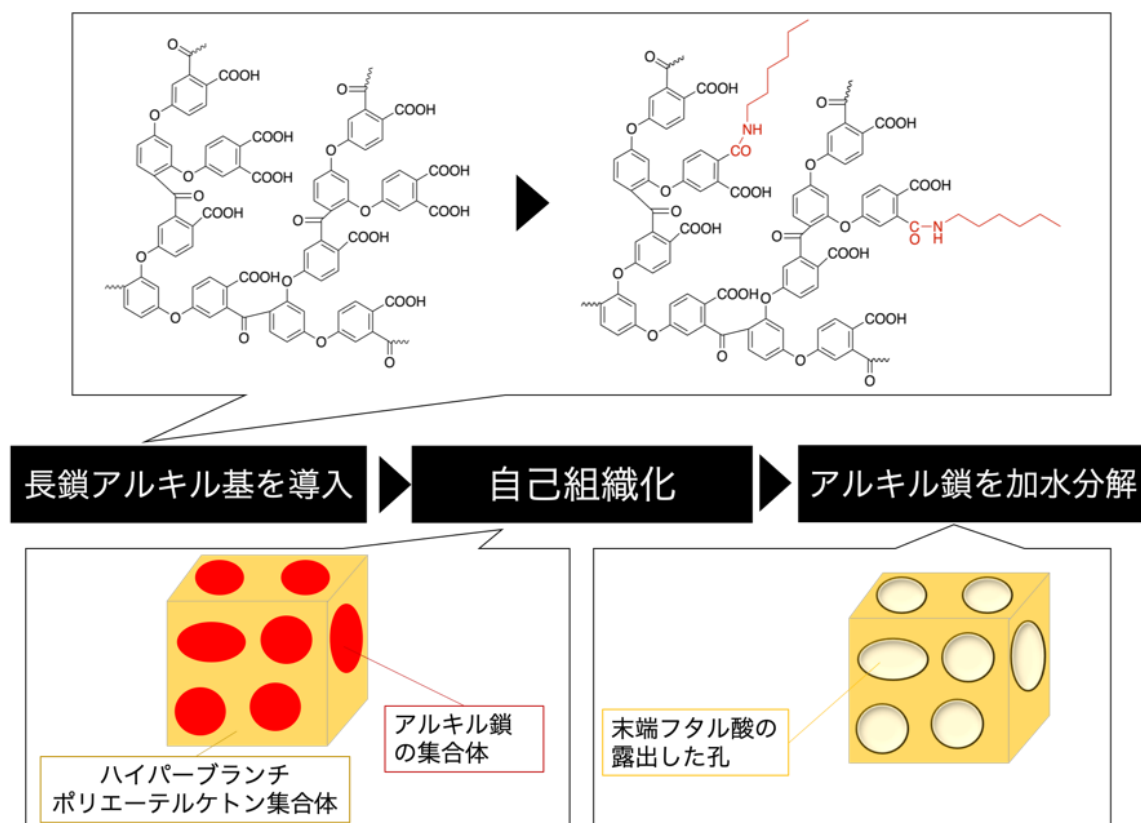


Figure 1. 細孔構造形成の模式図.

我々研究グループでは、末端官能基の数が多い、溶媒との親和性が高いなどの、ハイパーブランチポリマーとしての特長、および化学的、熱的安定性が高いという芳香族ポリエーテルケトンの特長が、触媒反応で有効に作用すると考え、芳香族ハイパーブランチポリマーを基盤とした触媒開発を行ってきた^[2]。ハイパーブランチポリマーは同じデンドリティック高分子であるデンドリマーに比べ、分岐構造が不規則であるが、1段階の反応で高分子量が得られるため、合成面における利点が非常に大きいポリマーである。さらに、末端官能基を多く持つということから機能を付与しやすいという特長があるため、触媒材料としての応用が期待される。

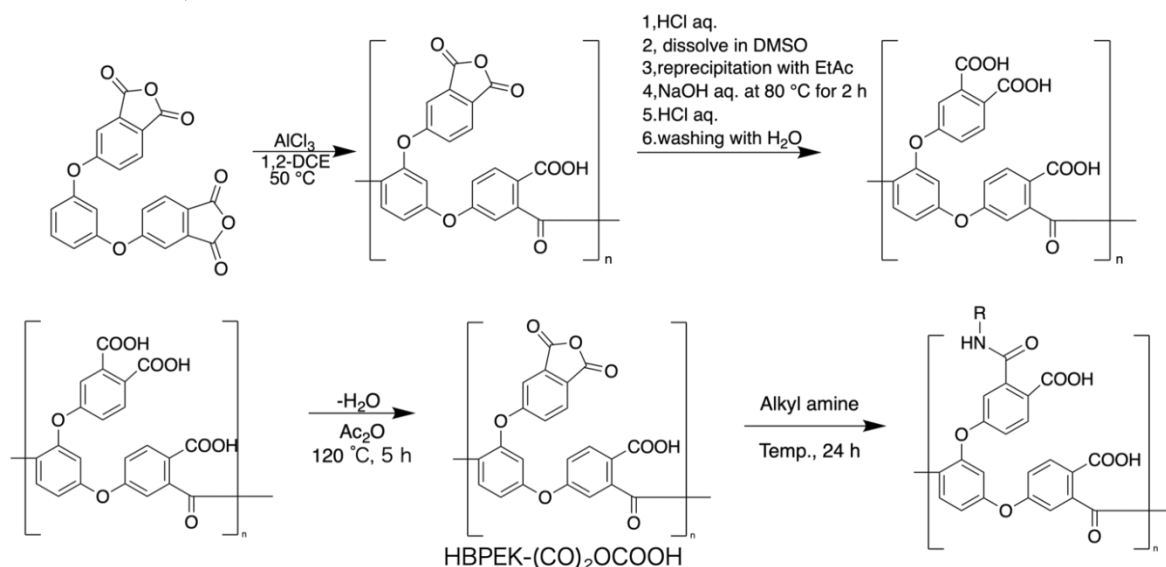


Figure 2. HBPEK-CONHR の合成スキーム。

既に、フタル酸末端を有するハイパーブランチポリエーテルケトンの合成を報告している^[3]。しかし、触媒の高活性化に重要となる細孔等の形態制御には至っていない。本研究では、多孔質構造を有するハイパーブランチポリエーテルケトンの開発を指向し、長鎖アルキル基で修飾されたハイパーブランチポリエーテルケトンの合成と構造解析に取り組んだ。具体的には、Figure 1 に示したようにハイパーブランチポリエーテルケトンの末端を長鎖アルキルアミンで修飾し、得られたポリマーの熱処理による自己組織化構造を明らかにすることで、細孔形成および形状制御を検討した。

2. 実験

既報^[3]に従い、HBPEK-(COOH)₃の合成を行なった。HBPEK-(COOH)₃のアミド化はFigure 2に示すように、HBPEK-(COOH)₃を脱水閉環し、アルキルアミンと反応させることにより行なった。アルキルアミンには1-hexylamine, 1-dodecylamine, 1-octadecylamineの3種類を検討した。アルキルアミンを修飾したポリマーは用いたアルキルアミンの炭素数に応じて、HBPEK-CONHC_x (X=6, 12, 18) と呼称する。得られたHBPEK-CONHC_xは核磁気共鳴分析法 (NMR), およびKBr法によるフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いて解析を行った。

3. 結果と考察

修飾反応と回収操作の条件を検討した結果, 最も収率が高く得られた HBPEK-CONHC_x の反応条件, 回収方法, および回収時の状態は Table 1 の通りとなった.

Table 1. 回収した HBPEK-CONHR

	HBPEK-CONHC ₆	HBPEK-CONHC ₁₂	HBPEK-CONHC ₁₈
反応条件	室温で 24 h 反応	90 °C で 24 h 反応	90 °C で 24 h 反応
回収方法	水に再沈殿	水 : EtOH = 1 :1 に再沈殿	EtOH に再沈殿
状態	薄黄色粉末	油状褐色液体	赤褐色粉末

得られた HBPEK-CONHC_x の ¹H-NMR の結果を Figure 3 に示す. いずれのポリマーにおいても 3~4 ppm 付近に窒素原子に隣接するメチレン基由来のシグナルが観測され, アルキル基の導入に成功したことが示唆された. また Figure 4 に示す FT-IR スペクトルにおいて, フタル酸無水物に由来する 850 cm⁻¹ および 1780 cm⁻¹ のピークがいずれの HBPEK-CONHR でも確認されなかったことも, アルキル鎖の導入を示唆している. また, 1716 cm⁻¹ および, 1370 cm⁻¹ にそれぞれイミド結合の C=O 伸縮振動および C-N-C の伸縮振動にあたるピークが観察できることから, アルキル鎖はイミド基を介して導入されていることが示唆された.

次にアルキル鎖が導入されたポリマーの精製を試みた. HBPEK-CONHC₆ は使用した 1-hexylamine が常温常圧で液体であるため, 水に再沈殿させることで容易に分離し, 薄緑色粉末が回収できた. 一方で, HBPEK-CONHC₁₂ では, 溶媒の親和性の変化や融点の低下が確認されており, ポリマーと使用した 1-dodecylamine の分離が困難であった. HBPEK-CONHC₁₈ では, HBPEK-CONHC₁₂ のような兆候は見られなかった.

4. まとめと今後の展望

アルキルアミンで修飾したハイパーブランチポリエーテルケトン合成を検討した. フタル酸末端にアルキルアミンを作用させることで, ハイパーブランチポリマーの修飾が可能であることが明らかとなった. しかし精製の容易さはアルキル鎖の長さに依存することも明らかとなった. 今回検討した中では, HBPEK-CONHC₆ の精製が比較的容易であった. 今後, 合成したポリマーの高次構造解析や, 加水分解処理による多孔化などを検討する予定である.

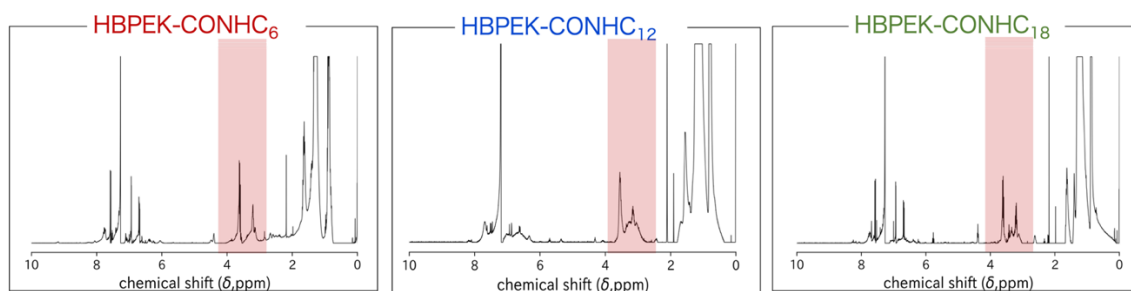


Figure 3. HBPEK-CONHR の ^1H -NMR スペクトル.

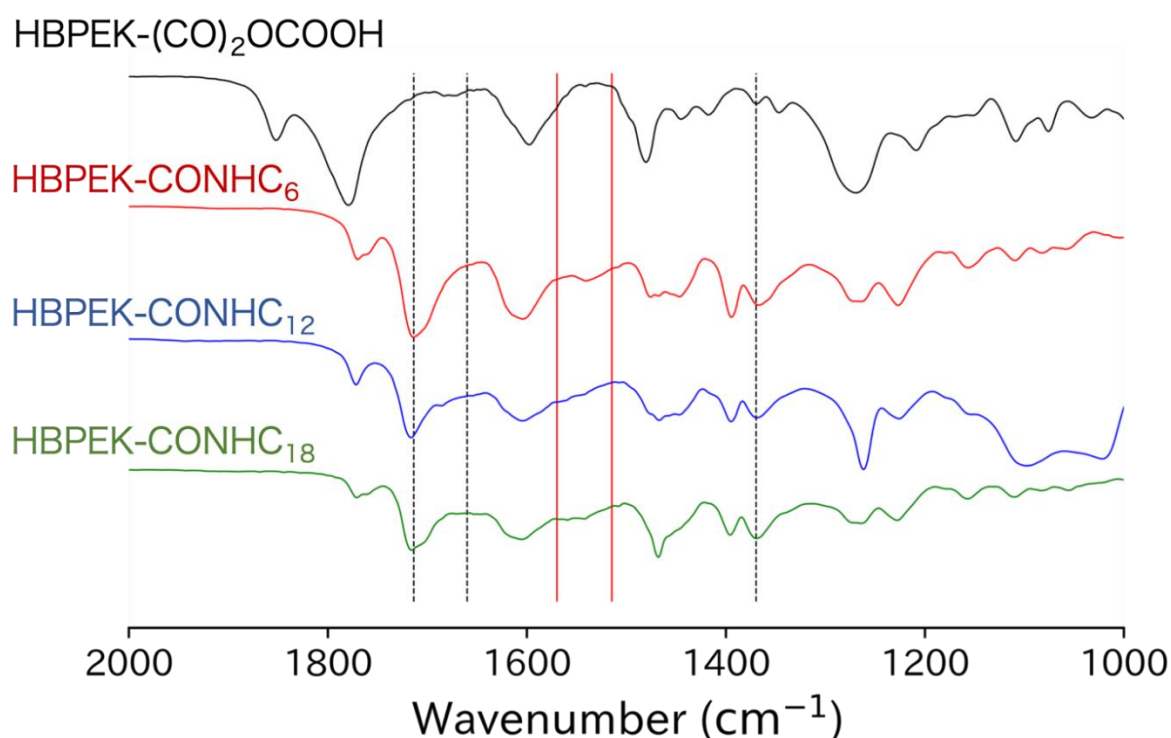


Figure 4. HBPEK-CONHR の FT-IR スペクトル.

5. 参考文献

1. H. Kobayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 20993
2. Y. Nabae *et al.*, *Polymer*, **2018**, 37, 324.
3. Y. Nabae *et al.*, *Polym. J.*, **2018**, 50, 1149