

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と評価

(東工大・物質理工) ○五十嵐 翔也, 畠山 欽, 早川 晃鏡, 難波江 裕太

【要旨】

バイオマス変換プロセスにおけるセルロースの加水分解反応に活性な触媒として、フタル酸などの隣接したカルボン酸が注目されている。研究では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行い、重量平均分子量は 60000、イオン交換容量が 7.58 mmol/g のポリマーを得た。得られたポリマーをセルロースの加水分解反応に適用し、触媒活性を検討した。

【緒言】

バイオマスは化石資源に代わる再生可能な資源である。バイオマス資源の有効活用は環境問題の解決への一策であり、持続可能な化学産業を築き上げる上で非常に重要である。バイオマス資源の一つであるリグノセルロース系バイオマスのセルロースは地球上に最も豊富に存在している。セルロースの加水分解によって生成するグルコースは様々な有用な化合物に変換可能である。したがってセルロースの加水分解反応が効率的に進行する反応プロセスの実現が望まれている。しかし、天然に存在する結晶性セルロースは分解が困難である。セルロースは β -1,4-グリコシド結合で直鎖上に連結された数百以上のグルコース単位からなるため、分子内及び分子間水素結合により非常に強固な結晶構造をもち、かつセルロース軸面の C-H 基は水中で疎水性相互作用を受け、水に難溶である。よって、簡便かつ効率的なセルロースの加水分解は重要な課題である。

ハイパーブランチポリマーは繰り返し単位に枝分かれ構造を持ち、不規則に分岐構造と直鎖構造を持った高分子である。これまで、末端基の数が多くかつ表面界面に偏析しやすいという特性が触媒材料に適していると考え、ハイパーブランチポリマーを用いた様々な触媒反応を報告してきた^[1,2]。ハイパーブランチポリマーはデンドリマーと比べて分子量や分岐度の制御は困難であるが、モノマーから一段階で簡単に合成できることから、工業的プロセスとの親和性が高いという利点がある。

そこで本研究では、バイオマス資源の有効利用のために重要な反応である、セルロースの加水分解反応に高活性を示すハイパーブランチポリマーの開発を目的とした。糖類のグリコシド結合の分解には、フタル酸などの隣接した含酸素官能基が有効であることが分かっている^[3]。具体的には、カルボキシ基が隣接した構造をもつフタル酸を末端に有するハイパーブランチポリマーHBPEK-(COOH)₃の合成と、触媒活性評価を行った。

【実験】

ハイパーブランチポリエーテルケトン合成

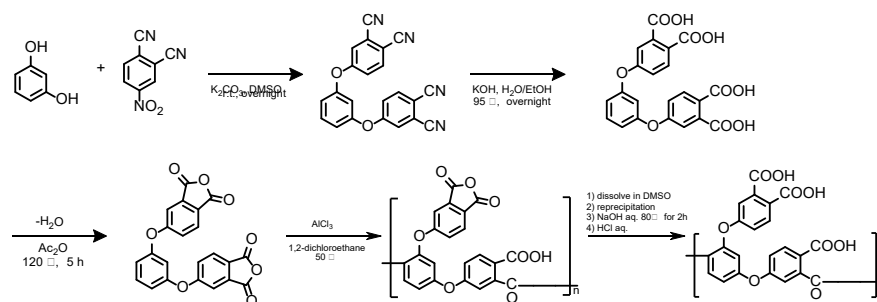


Figure 1. Synthesis route to HBPEK-(COOH)₃.

合成スキームを Figure 1 に示す. 原料のレゾルシノール及び 4-ニトロフタロニトリルを塩基性条件下で終夜撹拌し, 水とメタノールの混合溶液に滴下した. 析出した固体を真空乾燥し, シアノ基末端のモノマー(HE1)を収率 98%で得た.

続いて, HE1 を塩基性条件下で 48 時間撹拌させて加水分解反応を行い, 塩酸を滴下した. 析出した固体を真空乾燥し, カルボキシ基末端のモノマー(HE2)を収率 90%で得た.

最後に無水酢酸を用いた脱水閉環反応により, 析出した固体を真空乾燥し, 酸無水物のモノマー(HE3)を収率 75%で得た.

HE3 をフリーデル・クラフツ反応アシル化により自己重縮合させ, 開環反応をさせることにより HBPEK-(COOH)₃を得た. HE3 と塩化アルミニウム(III), 1,2-ジクロロエタンを撹拌子, 氷冷しながら 1 M の塩酸水溶液中に反応溶液を分散し, 終夜撹拌した. 析出した固体を真空乾燥し, 茶色の固体を得た. 続いて, 得られた固体の飽和 DMSO 溶液を酢酸エチルに滴下して終夜撹拌した. デカンテーションにより溶液を取り除き, 残った固体を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ, 80 °C で 2 時間撹拌した. 反応後, 1 M の塩酸水溶液を滴下して析出した固体を真空乾燥し, 黄褐色の粉末を得た.

反応基質となるセルロース

本実験では微結晶セルロース (Avicel® PH-101 -50 μ m particle size) 及びこれをボールミル処理したセルロースを反応基質として用いた. Figure 2 及び 3 に本実験で用いたセルロースの SEM 画像及び XRD 回折パターンを示す. ボールミル処理を行うことにより, 粒径が小さくなり, 結晶のピークが消失して非晶性のハローピークが現れるようになった.

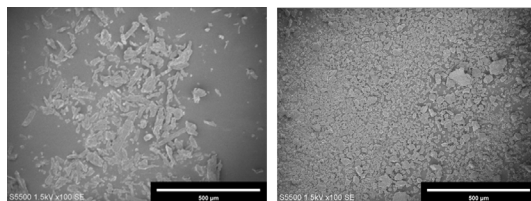


Figure 2. 微結晶セル (左) 及びボールミル処理されたセルロース (右) の SEM 画像.

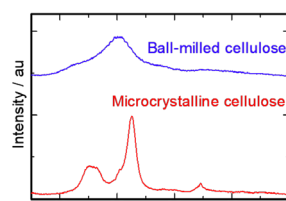


Figure 3. XRD 回折パターン.

【結果と考察】

Figure 4にHBPEKのモノマー及びHE1からHE3の ^1H NMRスペクトルとFigure 5にFT-IRスペクトルを示す。いずれも ^1H NMRスペクトルは明確に帰属できたこととIRスペクトルの結果を総合して、目的化合物の合成に成功したと判断した。また、Figure 6にHBPEK及びHE2の ^1H NMRスペクトルを示す。HE2と比較してHE2由来のピークが混ざっていないことから、不純物は含まれていないことが確認された。これらの結果を総合して目的化合物の合成に成功したと分かった。重量平均分子量は60000、イオン交換容量が7.58 mmol/gのポリマーが得られた。

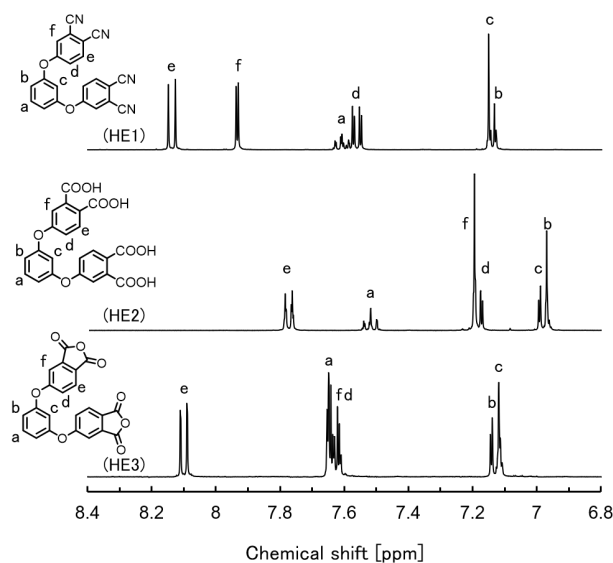


Figure 4. ^1H NMR spectra of HE1, HE2 and HE3 in $\text{DMSO}-d_6$.

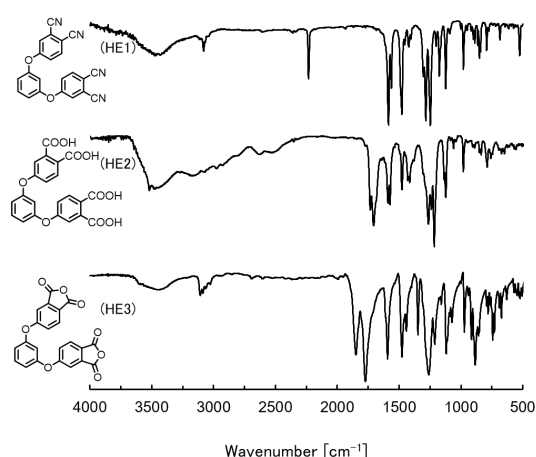


Figure 5. ^1H NMR spectra of H2 and HBPEK in $\text{DMSO}-d_6$.

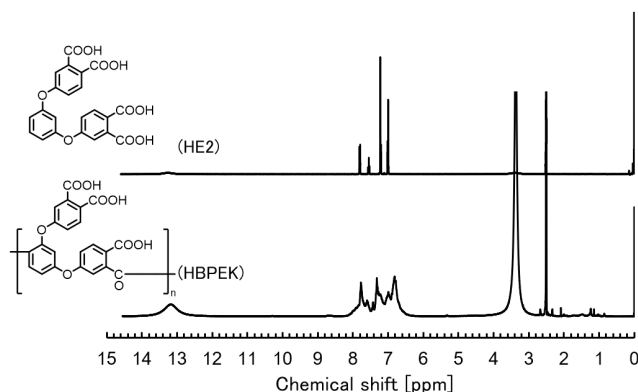


Figure 6. ^1H NMR spectra of H2 and HBPEK in $\text{DMSO}-d_6$.

合成した HBPEK- $(\text{COOH})_3$ をセルロースの加水分解反応の触媒として評価したところ、微結晶セルロース及びボールミル処理されたセルロースのどちらにおいても触媒活性を示すことが示唆された。

【結論】

- ・フタル酸末端を有する HBPEK- $(\text{COOH})_3$ を合成に成功し、重量平均分子量は 60000, イオン交換容量は 7.58 mmol/g であった。
- ・合成した HBPEK- $(\text{COOH})_3$ は微結晶セルロース及びボールミル処理されたセルロースのどちらの加水分解反応においても触媒活性を示した。

【謝辞】

セルロースの加水分解反応は小林広和先生（東京大学）のご指導をいただきました。

【参考文献】

- [1] Y. Nabae, J. Liang, X. Huang, T. Hayakawa, M. Kakimoto *Green Chem.*, **2014**, 16, 3596.
- [2] Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto *RSC Adv.*, **2015**, 5 (3) 1923.
- [3] H. Kobayashi, M. Yabushita, J. Hasegawa, A. Fukuoka *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 20993.