

ハイパーブランチポリエーテルケトンの架橋ビーズの合成と触媒活性評価

(東京科学大^{*1}・東京大^{*2}) ○五十嵐翔也^{*1}, 中田颯弥^{*1}, 石原智美^{*1}, 畠山 歆^{*1},
早川晃鏡^{*1}, 小林広和^{*2}, 難波江裕太^{*1}

【要旨】

セルロースの加水分解反応に活性な触媒として、フタル酸構造のような隣接する含酸素官能基が注目されている。本研究では、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水熱条件下で固体酸触媒として利用するため、ポリマーの架橋ビーズ化を試みた。ジフェニルエーテルを架橋剤とすることにより、水熱条件下で固体酸触媒として作用する架橋ビーズの合成に成功した。また、得られた架橋ポリマーは糖類の加水分解反応に活性を示すことが明らかとなった。

【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く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、硫酸に代表される液体酸触媒よりも固体酸触媒の利用が望ましい。Kobayashi らは、糖類のグリコシド結合の切断にはフタル酸などの隣接した含酸素官能基を持つ触媒が有効であるということを報告している^[1]。本知見から、フタル酸構造を持つ固体酸触媒がセルロースの加水分解反応に活性を示すと考えた。我々の研究グループでは、ハイパーブランチポリマーの、末端基の数が多いという特性、及び芳香族ポリエーテルケトンの、熱的安定性が高いという特性が触媒材料に適していると考え研究を行ってきた^[2,3]。既に、Fig.1 に示す、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 HBPEK-(COOH)₃ の合成を報告している^[4]。本研究では、ジフェニルエーテルを架橋剤として用いて、HBPEK-(COOH)₃ に架橋処理を施し、得られたポリマービーズ(架橋 HBPEK)の水熱条件下における固体酸触媒としての触媒活性を評価した。

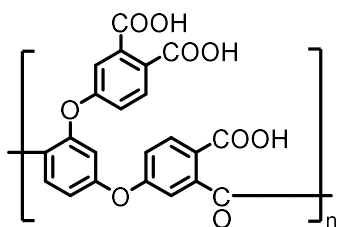


Fig. 1. HBPEK-(COOH)₃

【実験】

・架橋 HBPEK の合成

既報^[4]に従い、HBPEK-(COOH)₃ の合成を行った。ボールミルで粉碎した HBPEK-(COOH)₃ にジフェニルエーテルおよびイートン試薬を加え、系内を窒素置換後、110°C で 24 時間攪拌した。反応終了後、水に反応溶液を注ぎ、水中に分散させて洗浄後、吸引濾過により濃茶色固体を回収した。次に、その個体を DMF に分散させて洗浄後、吸引濾過により濃茶色固体を回収し、70°C で一晩真空乾燥したのち、濃茶色固体を得た。得られた固体を 6 M の水酸化ナトリウム水溶液に分散させ、80°C で 2 時間攪拌した。反応終了後、1 M の塩酸水溶液で再沈殿し、吸引濾過により濃茶色固体を回収した。続いて、H₂O/IPA(1/1)混合溶液中に分散させて洗浄後、吸引濾過により固体を回収し、80°C で一晩真空乾燥したのち、濃茶色固体(架橋 HBPEK)を収率 49 %で得た。

・IEC 測定

得られた試料約 30 mg を 4.0 ml の 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液中で 24 時間攪拌し、超純水 16.0 ml を加えて希釈した。得られた水溶液を 0.01 M 塩酸水溶液で滴定し、イオン交換容量(IEC)を算出した。

・熱水条件における耐熱評価

ACE GLASS 社製耐圧チューブ 15 ml に各種試料 20 mg と超純水 15 ml を加えて、150°C で 30 分間攪拌した。室温まで冷却後濾過し、水不溶物を回収、80°C で一晩真空乾燥することにより、熱水条件における耐熱評価を行った。

【結果と考察】

Table 1 にポリマーのイオン交換容量と水への溶解度を示す。架橋 HBPEK は HBPEK-(COOH)₃ に比べて、IEC が約 2/3 に減少した。しかし、セロビオース加水分解時の水熱条件時の不溶化に成功した。

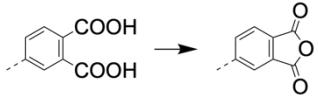
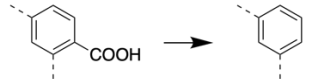
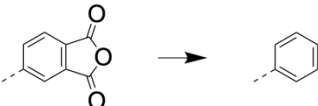
Figure 2 及び 3 にそれぞれのポリマーにおける TG, DTG の結果を示す。Table 2 において、DTG 曲線のピークを基にそれぞれのポリマーにおける熱分解の段階(Stage)を分類し、ピークの温度と重量減少をもとに分離した官能基を特定した。2 つの曲線を比較したとき、Stage III に見られるカルボキシ基の脱炭酸が架橋 HBPEK では見られなかった。これと IEC の結果から、モノカルボン酸を介した架橋構造の形成が示唆された。

合成した架橋 HBPEK をセロビオースの加水分解反応の触媒として評価したところ、固体酸触媒として触媒活性を示すことが示唆された。

Table 1. ポリマーのイオン交換容量と水への溶解度

	IEC (mmol/g)	Insoluble content
HBPEK-(COOH) ₃	7.58	0
架橋 HBPEK	5.17	95

Table 2. TG で分解した官能基の Stage 分類.

Stage	
I	Moisture
II	
III	
IV	
V	Carbonization

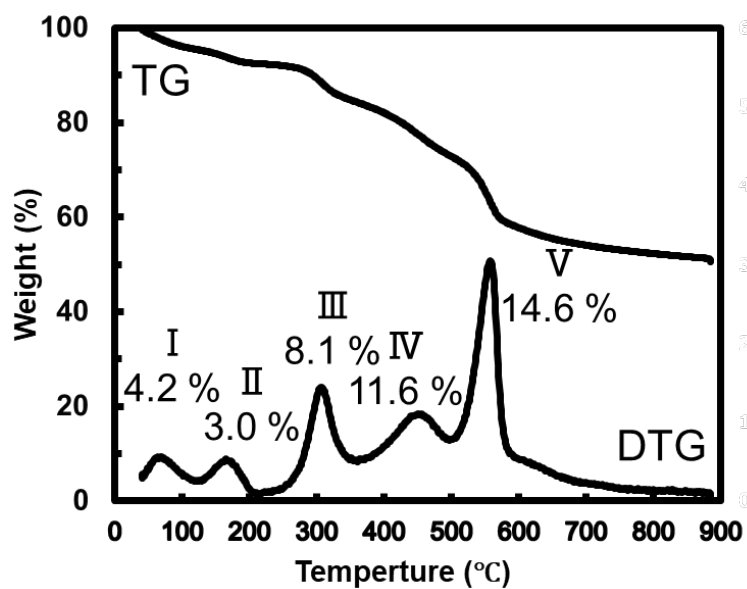


Fig. 2. TG and DTG curve of HBPEK-(COOH)₃.

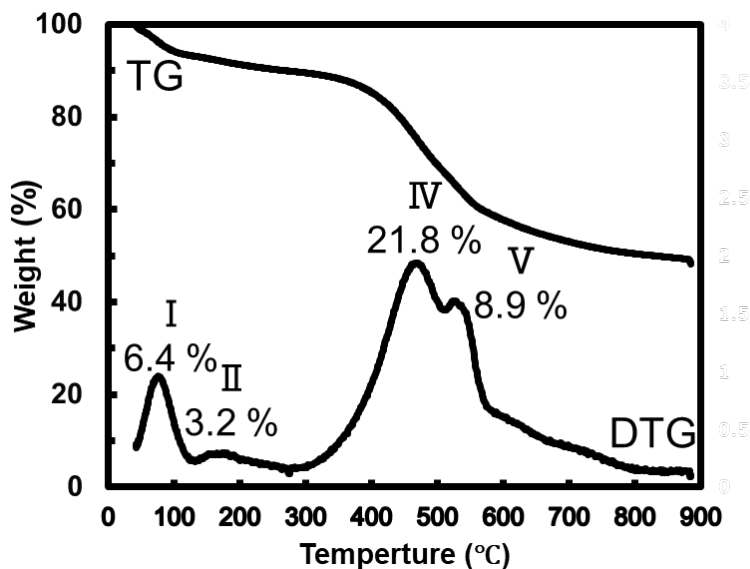


Fig. 3. TG and DTG curve of (架橋 HBPEK).

【結論】

HBPEK-(COOH)₃ に、ジフェニルエーテルを架橋剤、イートン試薬を縮合剤に用いて架橋反応を実施した。架橋 HBPEK は、IEC が HBPEK-(COOH)₃ の約 2/3 倍であり、TG ではモノカルボン酸由来のピークⅢが消失した。これより、フタル酸ユニットを介することなく、モノカルボン酸を介した架橋構造を形成したと考えられる。そして、架橋構造の形成により、熱水条件で水に不溶なポリマーの合成に成功した。合成した架橋 HBPEK はセロビオースの加水分解反応において、固体酸触媒として活性を示した。

【参考文献】

- [1] H. Kobayashi, M. Yabushita, J. Hasegawa, A. Fukuoka *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 20993.
- [2] Y. Nabae, J. Liang, X. Huang, T. Hayakawa, M. Kakimoto *Green Chem.*, **2014**, 16, 3596.
- [3] Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto *RSC Adv.*, **2015**, 5 (3) 1923.
- [4] Y. Nabae, N. Takusari, K. Yamamoto, J. Mizuno, T. Hayakawa, M. Kakimoto *Polym J.*, **2018**, 50, 1149.