

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K05241

研究課題名(和文) ジョイント リンカー型高分子モノリスの合成と固体有機分子触媒への応用

研究課題名(英文) Synthesis of joint-linker type porous polymers and their application for solid organocatalyst

研究代表者

永 直文 (Naga, Naofumi)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：40314538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、架橋点となる多官能性ジョイント分子としての多官能チオール化合物、架橋点を繋ぐリンカー分子としてのジフェニルメタンジイソシアネート、触媒構造形成成分のアニリンとの付加反応により、ネットワーク構造に有機触媒構造を導入したジョイント-リンカー型高分子モノリス触媒を合成した。同モノリスを用いたモデル反応として、マイケル付加反応を検討し、反応の進行を確認した。また、ガラス管および耐溶剤性のチューブ内で作製したモデルリアクターおよび水中液滴エマルション法を用いて調製した高分子モノリス微粒子を用いた場合も同様の反応の進行が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、様々な分子構造の有機分子触媒が開発され、同触媒を用いた種々の有機反応が報告されている。有機分子触媒の実用化には固体触媒化と高活性化が不可欠である。これまでの報告では、有機分子触媒の高分子への固定化が検討されているが、高分子が多孔質構造でないため、触媒活性、プロセス適用性に課題がある。また、高分子モノリスを遷移金属触媒の担体として用いることも検討されているが、一般的に触媒金属成分の反応系への漏れや、それに伴うサイクル使用による触媒活性の低下が懸念される。本研究により有機分子触媒の効率的な固定化、プロセス適用性に優れた固体触媒化の方法を提供することが出来る。

研究成果の概要(英文)：Addition reaction of multi-functional thiol, as joint source unit, Methylene diphenyl-4,4'-diisocyanate, as linker source unit, and aniline, as catalyst formation unit, yielded monolithic porous polymer with organocatalyst units in the polymer network. The surface morphology of the porous polymer could be controlled by the reaction conditions. The monolithic organocatalyst polymer successfully promoted a Michael addition reaction. The model flow reactor can be fabricated by the polymerization in glass tube or flexible polymer tube. Oil-in water emulsion polymerization produced the nano-particles organocatalyst. These flow reactor and nanoparticles also promoted the model Michael addition reaction.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子モノリス 有機分子触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属原子を含まない典型元素から構成される「有機分子触媒」は、化学的安定性に由来する扱いやすさや、一般的に高価で有害性が懸念される金属を使用しないことから、近年特に注目されるようになってきた。特に有機分子触媒の化学的安定性は、触媒の再利用を可能にする特性ではあるが、触媒の回収を容易にするためには固定化(担持)などによる固体触媒化が不可欠である。一般的な触媒の固定化方法としては、無機多孔質体、高分子化合物への担持が用いられている。前者を担体として用いた場合、触媒が物理的に分子構造的にランダムに担持されるため、触媒の活性サイト側がから担体に担持された場合には触媒活性の低下や活性サイトの変性による副反応の併発が懸念される。また、後者への担持には、高分子にあらかじめ触媒固定化部位を導入することが必要である。さらに、塊状の高分子担体では比表面積が小さくなるため、触媒効率の低下が予想される。

2. 研究の目的

本研究では、ネットワーク中に有機分子触媒と類似したユニットを有し、かつ高分子骨格と空隙のマイクロメートルオーダーの連続多孔質構造を形成するジョイント-リンカー型高分子モノリスを合成し、その分子構造、三次元構造と触媒性能の相関について評価、検討する。

本研究の特徴は、固体有機分子触媒成分(構造)を含む高分子を直接合成することである。そのため、一般的な固体触媒の合成時に必要な担持が不要であり、1ポットで固体触媒を合成することが可能となる。さらに、その固体構造には高分子モノリスを用いるため、比表面積の大きい多孔質構造の固体触媒の調製が可能になる。本研究の成果により、固体状態での有機分子触媒の挙動、性能について、三次元多孔質構造との相関も含めて精査することが可能になる。また、金属(触媒)を含まず、分離能を有し、かつ連続反応を可能にする新規固体有機分子触媒とその簡便な製造方法を提供することも期待される。

3. 研究の方法

(1)有機分子触媒構造を有するジョイント-リンカー型高分子モノリスの合成と構造制御

架橋点となる多官能性ジョイント分子としての多官能チオール化合物、架橋点を繋ぐリンカー分子としてのジフェニルメタンジイソシアネート、触媒構造形成成分のアニリンとの付加反応により、ネットワーク構造に有機触媒構造を導入したジョイント-リンカー型高分子モノリス触媒を合成する。反応条件(特に使用する溶媒、反応温度、ジョイント-リンカー分子濃度)と、高分子モノリスの構造(三次元連続構造の形状、比表面積、空孔粒子径サイズと分布)の相関について、走査型電子顕微鏡(SEM)、ガス吸着装置を用いて検討する。

(2)高分子モノリスの触媒性能評価

(1)で合成した高分子モノリスの触媒を用いたモデル反応を行い、触媒の性能評価を検討する。具体的には、有機分子触媒系での反応例が報告されている、マロン酸エステルへのマイケル付加反応を検討する。ネットワーク中の有機分子触媒構造(分子構造)、高分子モノリス構造(三次元構造)と触媒性能(反応性、選択性)の相関についてガスクロマトグラフィー、核磁気共鳴装置を用いて解析する。

(3)高分子モノリスの触媒の応用

(i)フローリアクターへの応用

高分子モノリスの連続多孔質構造を利用したフローリアクターでの反応を検討する。一般に、多孔質構造が連続した高分子モノリスでは、液体を流通した際の圧力損失が比較的小さいことから、高分子モノリス触媒をカラムに充填したリアクターに反応基質溶液を流通させる連続反応が可能になるものと期待される。具体的には、簡便な送液システムを用い、耐圧カラムに充填した高分子モノリス触媒に、(2)の検討で用いた反応溶液を流通させる反応系を検討する。反応基質の溶液濃度、反応溶液の流通速度、フローリアクター内の温度などの反応条件が、反応性に及ぼす影響についても検討する。また、触媒の再利用(リサイクル)と性能の劣化についても検討を行う。

(ii)不均一系固体触媒への応用

水中液滴(O/W)エマルジョン法を用いて高分子モノリス触媒の微粒子化を検討する。反応条件によるモノリス粒子サイズの調製を検討する。

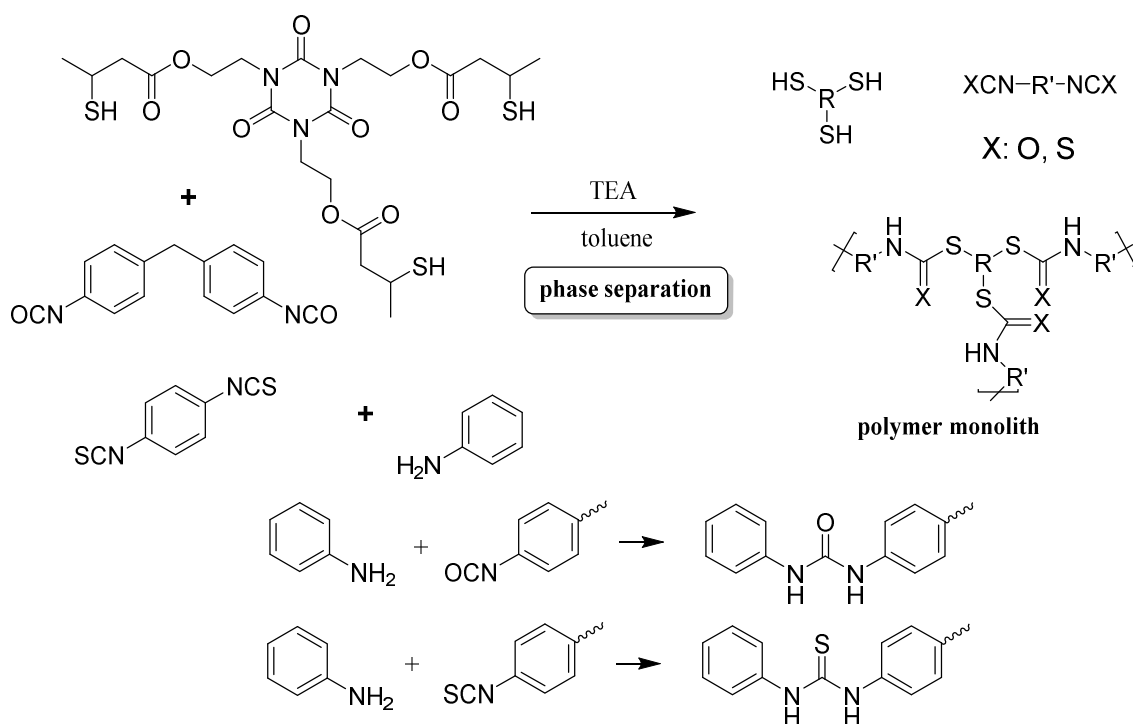
4. 研究成果

(1)有機分子触媒構造を有するジョイント-リンカー型高分子モノリスの合成

多官能チオール化合物(Tris(3-mercaptopbutyloxyethyl)isocyanurate)/ジフェニルメタンジイソシアネート/アニリン反応系において、触媒にトリエチルアミンを用いたトルエン溶媒中の反

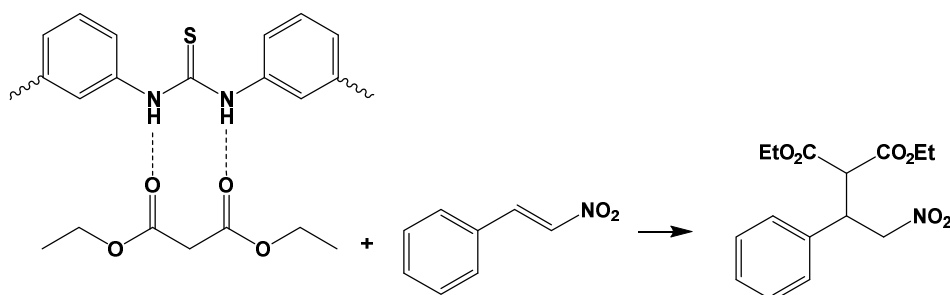
応により、目的とするウレア結合を有するジョイント-リンカー型高分子モノリスを合成した。また、同反応系に1,4-フェニレンジイソチオシアネートを添加し、チオウレア結合を有する高分子モノリスを合成した。これらの反応は室温下で速やかに進行し、短時間でモノリスが生成した。FT-IRスペクトルによりウレア結合、チオウレア結合の形成、および目的とする反応の進行、ネットワーク構造の形成を確認した。SEMによる高分子モノリスの表面構造観察より、本反応で得られるモノリスは直径が1~10 μm程度の微粒子が連結して形成されていることが明らかになった。高分子モノリスのモルフォロジーは反応条件により制御が可能であり、触媒量、モノマー濃度の増加に伴い粒子径が小さくなる傾向がみられた。また、小さい粒子が形成される系では、共連続構造に由来するモルフォロジーも観察された。これは、同反応系で生成する多孔質構造が重合誘起相分離によるスピノーダル分解を経て形成されることを示唆している。窒素ガス吸着装置を用いて比表面積を測定したところ、いずれの多孔質体も比表面積はそれほど大きくなく、5 m²/g以下であった。一般的に多孔質高分子は比表面積が大きいことが報告されているが、本反応系で得られる高分子モノリスのモルフォロジーは微粒子のサイズから（マイクロポーラスではなく）メソポーラス構造に分類されるため、表面積が小さくなったものと考えられる。

生成した高分子モノリスのかさ密度(bulk density)は0.3-0.7 g/cm³であり、モノマー濃度の増加、粒子径の低下に伴い増加する傾向がみられた。また、水を用いて通液テストを行ったところ、10⁻⁴-10⁻³ cm/sの透水性を示した。



(2) 高分子モノリスの触媒性能評価

(1)で合成したウレア結合、チオウレア構造を有するジョイント-リンカー型高分子モノリスを用いて、モデル反応として室温下、トルエン溶媒中でのマロン酸エステルとtrans-β-nitrostyreneとのマイケル付加反応(フラスコ中で攪拌子を用いたバッチ反応)における触媒性能を評価した。同高分子モノリスを用いた反応が進行することを確認した。触媒活性については、チオウレア構造を有する高分子モノリスの方が高いが、10%程度と対応する低分子系有機分子触媒のそれ(60%程度)に比べて低くなる傾向がみられた。また、多孔質体のモルフォロジーと反応率については粒子径サイズが小さく、かさ密度が高い高分子モノリスを用いた方が、若干高くなる傾向がみられた。これは、単位重量中の高分子モノリスに含まれる有機分子触媒構造の含量によるものと考えられる。高分子モノリス触媒のリサイクル性を評価するために、反応に用いた高分子モノリスを洗浄、乾燥して再度同様の反応を行ったところ、活性の低下はみられるものの反応の進行が確認された。高分子モノリスの触媒活性については、調製後の保存状況の影響を大きく受ける



ことが明らかになった。これは、多官能チオール化合物に含まれているエステル結合の加水分解が徐々に進行し、多孔質構造が保持されなくなることSEMにより確認されていることから、塊状になった部分に反応基質がアクセス出来なくなり触媒活性が低下したことが考えられる。

(3)高分子モノリスの触媒の応用

(i)フローリアクターへの応用

高分子モノリス触媒をガラス管および耐溶剤性のチューブ内で作製し、モデルフローリアクターを調製した。同モデルフローリアクターに反応基質(マロン酸エステルとtrans- β -nitrostyrene)のトルエン溶液を通液し、流出した溶液を分析したところ、反応物生成物が確認された。また、バッチでの反応と同様に粒子径サイズが小さいリアクターの方が反応率は高くなる傾向が見られた。また、反応基質溶液の送液速度が小さい方が収率は高くなった。本反応については、もともとの反応速度がそれほど高くないため、反応基質のカラム内での滞留時間を長くする必要がある。

(ii) 不均一系固体触媒への応用

水中液滴エマルション法を用いて高分子モノリス微粒子を調製した。乳化剤の種類、添加量により微粒子のサイズを制御することは可能であるが、液滴同士の凝集が起こるため粒度分布は広く形状もいびつなものが生成した。トルエン中に分散させた高分子モノリス微粒子を用いてもマロン酸エステルと trans- β -nitrostyrene のマイケル付加反応の進行が確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Naofumi Naga, Riku Arai, Yutaka Naruse, Kumkum Ahmed, Hassan Nageh, Tamaki Nakano	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis of porous polymers by polymerization-induced phase separation in the addition reaction of multifunctional isocyanates and dithiol compounds	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Polym Sci.	6. 最初と最後の頁 3212-3221
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pol.20220326	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Naga, M. Jinno, Y. Wang, T Nakano	4. 巻 12
2. 論文標題 The first space-filling polyhedrons of polymer cubic cells originated from Weaire-Phelan structure created by polymerization induced phase separation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 19141
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-22058-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 永 直文
2. 発表標題 ジョイント-リンカー型多孔質高分子の分子設計と構造制御
3. 学会等名 第71階高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------