

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25288090

研究課題名(和文)有機無機ハイブリッドモノリスの作製と機能開発

研究課題名(英文)Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Monoliths and Their Functions

研究代表者

宇山 浩(Uyama, Hiroshi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70203594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：連通孔を有する多孔質材料であるモノリスは機能性材料として注目されている。本研究では相分離を利用した報告者独自の高分子モノリスの作製技術を展開することで有機無機ハイブリッドモノリスを開発し、機能材料を創製した。固定化触媒への応用ではアクリル樹脂あるいはエチレンビニルアルコール共重合体上にパラジウムを担持し、鈴木-宮浦カップリングの触媒として評価した。また、金属固定化モノリスをアフィニティークロマト用カラム材料へ応用した。

研究成果の概要(英文)：Monolith, a three-dimensional porous material having a continuous interconnected nanoscale pore structure in a single piece, has received much attention as functional materials. This study deals with development of functional organic-inorganic monoliths based on thermally induced phase separation technique for fabrication of polymer monoliths. For application of immobilized catalysts, Pd was loaded on monoliths of acrylic resin or poly(ethylene-co-vinyl alcohol), and the obtained organic-inorganic monolith was used as catalyst for Suzuki-Miyaura coupling. The metal-immobilized monolith was applied for matrix of affinity chromatography.

研究分野：有機無機ハイブリッド

キーワード：モノリス 有機無機ハイブリッド 相分離 多孔質体 アフィニティークロマトグラフィー 鈴木-宮浦
カップリング 固定化触媒

1. 研究開始当初の背景

近年、材料科学における三次元ナノ構造が制御されたポリマー系材料の開発研究の発展が著しく、その中でナノサイズの多孔材料が注目されている。材料のナノ構造と骨格中のナノ空間に基づく多彩な機能から幅広い用途が想定され、機能性フィルター・膜、デバイス、センサーなどへの応用が期待されており、吸着剤や分離剤等として工業的に広く利用されている。無機系のメソポーラス材料としてゼオライトが広く知られており、高分子材料ではナノレベルの多孔構造は特殊な懸濁重合法により製造される。後者は多孔構造を形成させるために適切な希釈剤を用いる必要があり、精密な多孔構造の形成には煩雑な操作を伴う場合が多い。更に懸濁重合では球状の多孔体しか製造できないといった問題点が指摘されている。一方、報告者は市販樹脂を溶剤に温めて溶かし、冷ますといった極めて簡便な方法でモノリスを作製する手法を見出し、そのナノ構造や形状を自在に制御する技術を開発した。この技術は粘弾性相分離を利用する報告者独自のものである。得られる高分子モノリスは高い通気性・通液性、高強度、高比表面積、高空隙率(軽量)といった特性を示す。これまでにアクリル樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリビニルアルコール(PVA)をはじめ、10種類以上の市販樹脂のモノリス化に成功し、さらにメソ孔を有するモノリスをPAN、PVAから作製する技術を構築した。

ナノレベルの多孔構造を有する金属材料は電池材料、触媒等の用途から、その製法が活発に研究されている。しかし、応用に適した構造の精密制御に課題が多く、利用範囲が限定されていた。特にメソ孔を含むナノ構造と高い空隙率の同時制御は難しい。また、従来のモノリス製造技術はモノマーの重合と架橋を伴うものであり、無機材料系はシリカモノリスがHPLCカラムとして実用化されている。一方、有機高分子は主にビニルポリマー系で報告例があるが、重合・架橋と相分離を同時に制御する技術が必要なため、モノマー種が限定される。そこで本研究では高分子モノリス表面に金属を自在にコートした有機無機ハイブリッドモノリスを報告者独自の高分子モノリス化技術を元に作製し、機能材料に展開する。有機高分子の特徴である容易な修飾に着目し、報告者の開発したモノリスの高空隙率を活かすことで機能性新材料の創製につなげる。

2. 研究の目的

次世代機能材料と注目されているモノリスは貫通した孔と骨格から構成され、網目状の共連続構造を持つ一体型のナノ多孔体である。本研究では粘弾性相分離を利用した報告者独自の高分子モノリスの作製技術を展開することで有機無機ハイブリッドモノリスを開発し、機能材料に応用する。メソ孔を

含むナノ構造がチューニングされ、金属キレート団を導入した高分子モノリスを作製し、金属をナノレベルで制御して配位させる。キレート団の配置による精緻なナノメタルコート技術を開発し、用途に応じて無電解メッキにより金属に還元する。次にモノリス構造の特徴とコートした金属種を元に、フロー合成プロセス用の固定化触媒、抗菌・殺菌フィルター、アフィニティーカラム担体へ応用し、有機無機ハイブリッドモノリスの機能を検証する。

3. 研究の方法

アクリル樹脂、PAN、PGAを原料に用いてキレート能を付与した高分子モノリスを設計・作製し、これらをベースに金属イオンを精緻に配位させる。更に用途に応じて無電解メッキを施す。キレート基の密度制御、配位・還元プロセスの最適化により機能発現に適したナノメタルコート技術を構築する。作製した有機無機ハイブリッドモノリスを(i)フロー合成プロセス用の固定化触媒、(ii)抗菌フィルター、(iii)アフィニティーカラム担体に応用する。(i)ではパラジウムをモノリスに固定化し、カップリング反応のフロープロセス用触媒としての性能を検証する。また、バナジウム固定化モノリスをフロー型酸化反応触媒に応用する。(ii)では金属還元を伴って銅やニッケルをモノリス表面に固定化し、菌類への殺菌力を明らかにする。モノリス構造の特徴を活かした高速通液条件下で機能を発現させる。(iii)ではニッケルイオン等を固定化したモノリスによるHis-Tagを導入したタンパク質の分離・精製を検討し、分離基材としての特性を明らかにする。

4. 研究成果

金属イオン含有モノリスの作製と有機合成触媒への応用を検討した。メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸メチルの共重合体(メタクリル酸グリシジル含有量: 10mol%)を80vol%エタノール水溶液中で加熱・溶解させ、冷却して相分離を誘起することでモノリスを得た。次にこのモノリスをポリエチレンジアミン(PEI)と反応させて、ネットワーク状の金属配位性官能基を有するPEIモノリスを作製し、Pd(OAc)₂を含むトルエン溶液中へのモノリスの浸漬によりPd担持モノリスを得た。次にモノリス骨格の表面分析を行った。切断面のEDX測定から骨格表面にPdが均一分散して担持されているとわかった。Pd担持モノリスの触媒活性評価には鈴木-宮浦カップリング反応を用いた。空気雰囲気下、4'-プロモアセトフェノン(1mmol)、フェニルボロン酸(1.5当量)、炭酸ナトリウム(3当量)、Pd-PEI(Pd: 0.01当量)を水中に加え、加熱下で反応したところ、目的とするビアリール化合物が高収率で得られた。さらにPd量を5×10⁻⁵モル当量として、60℃、48hで反応させたところ、ターンオーバー数は約17,000に

達した。複数回の反応を行ったところ、平均収率 98%で少なくとも 4 回の繰り返し利用が可能であり、反応後もモノリスの微細孔は形状を維持していた。不均一系触媒の多くの場合、均一系での反応と比較して触媒活性が低下する、生成物へ金属が残留するといった問題点が指摘されている。そこでこの反応系での Pd 溶出量を ICP-AES で測定したところ、0.4 ppm 以下とごく僅かであった。種々の基質を用いた反応では、芳香環上に電子供与基、求引基いずれの官能基を有する基質においても均一系と同様に高収率で生成物が得られた。

次に金属固定化モノリスをアフィニティークロマトグラフィーに応用した。His-Tag タンパク質の分離・精製用アフィニティークロマトグラフィーとして、モノリスの高分子基材として疎水性の反応性アクリル樹脂、親水性のエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) を主に用いた。モノリス基材表面にアミノ基を導入するにあたり、スペーサーの有無及びスペーサー鎖長の影響を調べた。Ethylenediamine tetraacetic dianhydride をモノリスと反応させ、Ni イオンを導入することでアフィニティークロマトグラフィー機能を固定化した。His-Tag タンパク質として蛍光を有するものを準備し、評価に用いた。アクリル樹脂ベースと比して親水性の EVOH の結果が良く、スペーサーとして PEG ジアミンを入れたものは更に吸着量が増大した。これらの結果から本用途では親水性のポリマー基材の選定及び適切なスペーサーの導入が重要であることがわかった。最も結果の良かったモノリスについてフローで検討したところ、バッチより結果が更に向上した。また、アフィニティークロマトグラフィー用途では親水性担体が求められることから、新たにセルロースモノリスの作製を検討した。セルロースは溶解性が低いため、有機溶媒への溶解性に優れる酢酸セルロース (CA) を用い、適切な溶媒を選択して熱誘起相分離法により酢酸セルロースモノリスを作製した。これを含水イソプロパノール中でアルカリ加水分解することで耐溶媒性に優れるセルロースモノリスに変換した。

EVOH モノリスを担体に機能性有機無機ハイブリッドモノリスを開発した。銀ナノ粒子存在下に EVOH の相分離を進行させることにより、有機無機ハイブリッド EVOH モノリスを作製した。このモノリスは銀ナノ粒子の凝集を抑制したことで表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) 活性を示し、微量のメルカプト安息香酸を高感度で検知可能であることを明らかにした。SERS スペクトルは優れた再現性を示した。これらの結果は有機-無機ハイブリッド EVOH モノリスが環境汚染物質の検知等を目的としたセンサーへの応用可能であることを示唆している。さらに Pd を担持した新規な有機-無機ハイブリッド EVOH モノリス

を一段階で作製した。この Pd 担持 EVOH モノリスを鈴木-宮浦カップリング (SMC) 反応の触媒として作用し、SMC 反応中に Pd の漏出はほとんどなく、様々な基質に対して Pd 担持 EVOH モノリスは優れた反応加速作用を示した。これらの結果から安価な原料から簡便に作製できる Pd 担持 EVOH モノリスが高付加価値な固定化触媒としての高い潜在性を示した。

また、有機無機ハイブリッドモノリスを環境用途 (水浄化) を中心に応用した。セルロースは水酸基を有しているため、カルボキシル基などの官能基を導入することが可能であり、水処理用吸着剤への応用が期待される。そこで、熱誘起相分離を利用して作製した CA モノリスの化学変換により、リン酸イオンを除去できるモノリスを開発した。CA を DMSO と水の混合溶媒に加熱下に溶解させ、冷却することで相分離を誘起し、モノリスを得た。メタノールに溶媒置換後、水酸化ナトリウムを用いて加水分解することでセルロースモノリスに変換した。CA 濃度がモノリスの形成に与える影響について調べたところ、56~200 mg/mL の場合にモノリスが得られた。得られたモノリスの内部構造を SEM で観察したところ、CA 濃度が高くなるにつれて骨格径が低下し、低濃度では粒子形態を形成した。ここではリン酸イオンとジルコニウムイオンの高い親和性に着目してリン酸イオン除去用モノリスを設計した。そのためにセルロースモノリスにカルボン酸基を導入し、これを基点にジルコニウムイオンの導入を試みた。カルボン酸の導入はセルロースの水酸基とクエン酸の反応により行った。セルロースモノリスをクエン酸溶液に浸漬し、減圧乾燥後、加熱した。次にジルコニウムイオン水溶液にカルボン酸変性セルロースモノリスを浸漬することでセルロースモノリス表面にジルコニウムイオンを担持した。ジルコニウム担持モノリスのリン酸イオン吸着挙動をフロー系で評価した。通常の流れ処理の約 10 倍の空間速度で 10 ppm のリン酸イオン水溶液を通液したところ、約 90% のリン酸イオンが除去された。一方、カルボン酸変性モノリスはリン酸イオンを全く吸着できなかった。この結果からジルコニウム担持セルロースモノリスのリン酸イオン除去材としての潜在性を明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 2 件)

(1) S.-B. Park, T. Fujimoto, E. Mizohata, T. Inoue, M.-H. Sung, H. Uyama, Fabrication of Poly(γ -glutamic acid) Monolith by Thermally Induced Phase Separation and Its Application, J. Microbiol. Biotechnol., 23, 942-952 (2013). DOI: 10.4014/jmb.1302.02030

(2) Y. Xin, H. Uyama, Fabrication of Polyethylenimine-modified Monolith and Its Application for Copper Ion Adsorption, Polym.

- Res. J., 7, 149-158 (2013).
- (3) X. Sun, T. Fujimoto, H. Uyama, Fabrication of a Poly(vinyl alcohol) Monolith via Thermally Impacted Non-Solvent-Induced Phase Separation, *Polym. J.*, 45, 1101-1106 (2013).
DOI: 10.1038/pj.2013.18
- (4) K. Okada, J. Maruyama, H. Uyama, Fabrication and Electrochemical Capacitive Behaviors of a Carbon Nanotube-Coated Polymer Monolith, *Electrochemistry*, 81, 789-791 (2013).
DOI: 10.5796/electrochemistry.81.789
- (5) S.-Bin Park, J. Sakamoto, M.-H. Sung, H. Uyama, Macroscopic Cavities within A Microporous 3-D Network: A Poly(γ -glutamic acid) Monolith Prepared by Combination of Particulate Templates and a Phase Separation Technique, *Polymer*, 22, 6114-6118 (2013).
DOI: 10.1016/j.polymer.2013.09.014
- (6) X. Sun, H. Uyama, A Poly(vinyl alcohol)/Sodium Alginate Blend Monolith with Nanoscale Porous Structure, *Nanoscale Res. Lett.*, 8, 411-415 (2013).
DOI: 10.1186/1556-276X-8-411
- (7) N. Hosoda, T. Tsujimoto, H. Uyama, Green Composite of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) Reinforced with Porous Cellulose, *ACS Sus. Chem. Eng.*, 2, 248-253 (2014).
DOI: 10.1021/sc400290y
- (8) S.-B. Park, J. Sakamoto, M.-H. Sung, H. Uyama, pH-controlled Degradation and Thermal Stability of a Porous Poly(γ -glutamic acid) Monolith Crosslinked with an Oxazoline-functionalized Polymer, *Polym. Degrad. Stab.*, 99, 99-104 (2014).
DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.019
- (9) X. Sun, H. Uyama, In Situ Mineralization of Hydroxyapatite on Poly(vinyl alcohol) Monolithic Scaffolds for Tissue Engineering, *Colloid Polym. Sci.*, 292, 1073-1178, (2014).
DOI: 10.1007/s00396-013-3155-y
- (10) D. Kundu, A. K. Patra, J. Sakamoto, H. Uyama, A Palladium-Loaded Mesoporous Polymer Monolith as Reusable Heterogeneous Catalyst for Cross-Coupling Reactions, *React. Funct. Polym.*, 79, 8-13 (2014).
DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.03.002
- (11) A. K. Patra, D. Kundu, J. Sakamoto, H. Uyama, Acid Functionalized Mesoporous PAN Monolith as Reusable Heterogeneous Organocatalyst, *Microporous Mesoporous Mater.*, 193, 122-126 (2014).
DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.03.024
- (12) M. Nandi, H. Uyama, Porous Acrylate Monolith Supported Pd Nanoparticles: Highly Active and Reusable Catalyst for Suzuki-Miyaura Reaction in Water, *RSC Adv.*, 4, 20847-20855 (2014).
DOI: 10.1039/c4ra02057j
- (13) S.-B. Park, U. Hasegawa, A. J. van der Vlies, M.-H. Sung, H. Uyama, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, 25, 1875-1890 (2014).
DOI: 10.1080/09205063.2014.953404
- (14) W. Han, Y. Xin, U. Hasegawa, H. Uyama, Enzyme Immobilization on Polymethacrylate-based Monolith Fabricated via Thermally Induced Phase Separation, *Polym. Degrad. Stab.*, 109, 362-366 (2014).
DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.032
- (15) S. Yoneda, W. Han, U. Hasegawa, H. Uyama, Facile Fabrication of Poly(methyl methacrylate) Monolith via Thermally Induced Phase Separation by Utilizing Unique Cosolvency, *Polymer*, 55, 3212-3216 (2014).
DOI: 10.1016/j.polymer.2014.05.031
- (16) W. Han, M. Yamauchi, U. Hasegawa, M. Noda, K. Fukui, A. J. van der Vlies, S. Uchiyama, H. Uyama, Pepsin Immobilization on an Aldehyde-Modified Polymethacrylate Monolith and Its Application for Protein Analysis, *J. Biosci. Bioeng.*, 119, 505-510 (2015).
DOI: 10.1016/j.jbiosc.2014.10.018
- (17) G. Wang, H. Yoshikawa, E. Tamiya, H. Uyama, Mesoporous Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Monolith Captured with Silver Nanoparticles as a SERS Substrate: Facile Fabrication and Ultra-High Sensitivity, *RSC Adv.*, 5, 25777-25780 (2015).
DOI: 10.1039/c5ra03585f
- (18) G. Wang, D. Kundu, H. Uyama, One-pot Fabrication of Palladium Nanoparticles Captured in Mesoporous Polymeric Monoliths and Their Catalytic Application in C-C Coupling Reactions, *J. Colloid Interface Sci.*, 451, 184-188 (2015).
DOI: 10.1016/j.jcis.2015.03.061
- (19) G. Wang, H. Uyama, Reactive Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Monoliths with Tunable Pore Morphology for Enzyme Immobilization, *Colloid Polym. Sci.*, 293, 2429-2435 (2015).
DOI: 10.1007/s00396-015-3637-1
- (20) Y. Xin, J. Sakamoto, A. J. van derVlies, U. Hasegawa, H. Uyama, Phase Separation Approach to a Reactive Polycarbonate Monolith for "Click" Modifications, *Polymer*, 66, 52-57 (2015).
DOI: 10.1016/j.polymer.2015.04.008
- (21) G. Wang, Y. Xin, H. Uyama, Facile Fabrication of Mesoporous Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/Chitosan Blend Monoliths, *Carbohydr. Polym.*, 132, 345-352 (2015).
DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.06.040
- (22) Y. Xin, Q. Xiong, Q. Bai, M. Miyamoto, C. Li, Y. Shen, H. Uyama, A hierarchically porous cellulose monolith: A template-freefabricated, morphology-tunable, and easily functionalizable platform, *Carbohydrate Polym.*, 157, 429-437 (2017).
DOI: dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.006

〔学会発表〕(計 17 件)

- (1) 宇山 浩、高分子ナノ多孔体ー多様な用途開発に向けた新展開ー(招待講演)、第 26 回環境工学連合講演会、2013 年 4 月 18 日、日本学術会議講堂
- (2) H. Uyama、Fabrication of Functional Porous Polymeric Materials by Phase Separation (招待講演)、Collaborative Conference on 3D & Materials Research、2013 年 6 月 26 日、Jeju (Korea)
- (3) H. Uyama、Fabrication of Functional Porous Materials of Biobased Polymers by Phase Separation (招待講演)、The 4th International Conference on Biobased Polymers、2013 年 9 月 27 日、Seoul (Korea)
- (4) H. Uyama、Fabrication of Functional Porous Materials of Biobased Polymers by Phase Separation (招待講演)、2013 年 10 月 4 日、鹿児島大学
- (5) H. Uyama、Functional Polymer Monoliths with Nanoscale Porous Structure (招待講演)、3rd International Conference on Nanotek & Expo、2013 年 12 月 2 日、Las Vegas (USA)
- (6) 宇山 浩、相分離を利用した機能性モノリスの開発(招待講演)、産学高分子研究会、2014 年 6 月 2 日、大阪大学待兼山会館
- (7) H. Uyama、Fabrication of Functional Porous Polymeric Materials by Phase Separation (招待講演)、IUPAC 10th International Conference on Novel Materials and Their Synthesis、2014 年 10 月 13 日、Zhengzhou (Korea)
- (8) 宇山 浩、バイオポリマーの多孔化技術と用途展開(招待講演)、第 87 回高分子材料セミナー、2015 年 1 月 30 日、日本材料学会
- (9) 宇山 浩、相分離を利用した機能性モノリスの開発、産学高分子研究会、2015 年 6 月 15 日、大阪大学待兼山会館(豊中市)
- (10) H. Uyama、Fabrication of Porous Monolithic Materials of Reactive Polymers for Protein Purification (招待講演)、International Conference and Expo on Separation Techniques、2015 年 8 月 10 日、DoubleTree by Hilton Hotel San Francisco Airport (サンフランシスコ、アメリカ)
- (11) H. Uyama、Reactive Polymer Monoliths for Bio-related Applications (招待講演)、International Conference and Expo on Separation Techniques、2015 年 8 月 11 日、DoubleTree by Hilton Hotel San Francisco Airport (サンフランシスコ、アメリカ)
- (12) H. Uyama、Recent Progress on Functional Polymer Monoliths Prepared by Phase Separation (招待講演)、Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2015、2015 年 10 月 14 日、大阪大学銀杏会館(吹田市)
- (13) H. Uyama、Fabrication of Functional Porous Polymeric Materials by Phase Separation (招待講演)、IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular

Engineering、2015 年 10 月 21 日、横浜パシフィコ(横浜市)

- (14) H. Uyama、Fabrication of Functional Porous Polymeric Nanomaterials by Phase Separation (招待講演)、BIT'S Annual World Congress of Smart Materials、2016 年 3 月 6 日、Grand Copthorne Waterfront Hotel (シンガポール)
- (15) H. Uyama、Fabrication of Mesoporous Polymer Monoliths by Phase Separation (招待講演)、EMN Meeting on Mesoporous Materials、2016 年 6 月 15 日、Grandior Prague Hotel (プラハ、チェコ)
- (16) H. Uyama、Fabrication of Functional Porous Polymeric Nanomaterials by Phase Separation (招待講演)、Science & Technology-2016、2016 年 10 月 28 日、Holiday Inn Singapore Atrium (シンガポール)
- (17) H. Uyama、Fabrication of Functional Porous Materials by Phase Separation (招待講演)、Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017)、2017 年 2 月 3 日、Centra Government Complex Hotel & Convention Centre (バンコク、タイ)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇山 浩 (UYAMA, Hiroshi)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70203594