

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K17709

研究課題名（和文）炭素とハイパーブランチポリマーのハイブリッド材料による高難度触媒反応

研究課題名（英文）Advanced catalytic reactions over hybrid materials of carbon and hyperbranched polymer

研究代表者

難波江 裕太 (Nabae, Yuta)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：40514881

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高難度な触媒反応を実現する高分子触媒として、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不溶化に取り組んだ。目的のポリマーの合成ルートを新規に開発し、重量平均分子量が12000から220000程度のポリマーの合成に成功した。次に固体触媒として用いるために、ジフェニルエーテルを用いた架橋を試みたところ、想定する触媒反応条件下で不溶なハイパーブランチポリマーを得ることに成功した。このようにして得られたポリマーを、セルビオースの加水分解反応に供したところ、確かに触媒活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンニュートラルの重要性が叫ばれる昨今、バイオマス資源の有効利用の重要性が高まっている。本研究で開発に成功した触媒材料は、バイオマス変換において重要な糖類の加水分解反応を、極めて効率的に実現し得る。また本研究で得られた知見を、今後様々な触媒反応に展開することによって、これまで不可能であった高難度触媒反応の実現に繋がることが期待される。

研究成果の概要（英文）：This project focused on a hyperbranched poly(ether) ketone with phthalic anhydride as a promising polymer material for advanced catalytic reactions. Such a polymer was successfully obtained by the polycondensation of an AB₂ monomer. The weight average molecular weight of the obtained polymer was in the range of 12-220 kDa. Furthermore, the crosslinking of the obtained monomer was also successfully performed, which makes this polymer promising as a catalytic material for solid catalytic reactions. The crosslinked polymer has certainly exhibited catalytic activity for the hydrolysis of cellobiose.

研究分野：触媒化学，高分子合成，電気化学

キーワード：バイオマス ハイパーブランチポリマー 固体酸触媒 芳香族高分子 ポリエーテルケトン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリエーテルスルホンやポリエーテルケトンなどの芳香族高分子は、化学的・熱的安定性、機械的強度などに優れており、スーパーエンジニアリングプラスチックとして様々な工業分野で既に利用されていたが、触媒材料としてはほとんど利用されていなかった。一方報告者は、芳香族高分子にハイパーブランチ構造を導入し、その末端を触媒活性点とした材料(図1)を開発することで、芳香族高分子の化学的・熱的安定性を享受しつつ、優れた触媒活性を発揮する材料を開発できると着想し、実際にスルホン酸末端を有するハイパーブランチポリエーテルスルホンやニトロキシラジカル末端を有するハイパーブランチポリエーテルケトンなどを設計・合成し、触媒材料として有望であることを示してきた。また、カーボン材料とのハイブリッド化によって、分離・回収が容易な固体触媒として利用することも見出した。研究開始当初、このように、芳香族高分子の触媒材料としての可能性を本格的な高分子合成技術に立脚して開拓している研究例は、報告者の他には皆無であった。

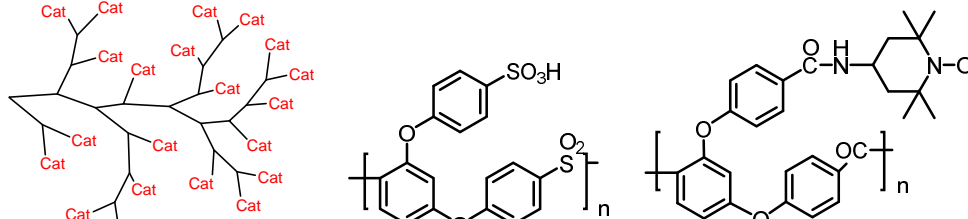


図1. 末端を触媒活性点とするハイパーブランチポリマーの模式図と研究開始当初までに開発されたハイパーブランチポリマー。

2. 研究の目的

上記のような背景の中、本研究では、より高難度な触媒反応を実現するハイパーブランチポリマーとして、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に着目した。係るポリマーは合成の前例が無かったので、まず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法を確立することを第一の研究目的とした。次に分離・回収が容易な固体触媒として利用可能であることを示すことを、第二の研究目的とした。

3. 研究の方法

目的のハイパーブランチポリマーは図2に示す方法で合成した。まず三段階の反応で AB₂ 型モノマーである 1,3-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)benzene dianhydride を合成した。このモノマーを、塩化アルミニウム(III)存在下、1,2-ジクロロエタン中で Friedel-Crafts アシル化反応によって重合し、HBPAEK-(COOH)(CO₂)O を得た。塩酸中に析出させて回収したポリマーを、再度ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解させてから酢酸エチルに滴下し回収、さらに水酸化ナトリウム水溶液に溶解させてから塩酸を徐々に加えて析出させることによって、ポリマーを精製した (HBPEK-(COOH)₃)。このポリマー粉末を遊星ボールミルで粉碎した後に、架橋剤として diphenylether をイートン試薬中で作用させ、架橋反応を実施した。その後各種溶媒で洗浄し、HBPEK-CLX として回収した。末尾の数字 X は架橋剤の添加量を表し、図2に示す繰り返しユニットに対して当量の架橋剤を加えた場合に 100 とした。

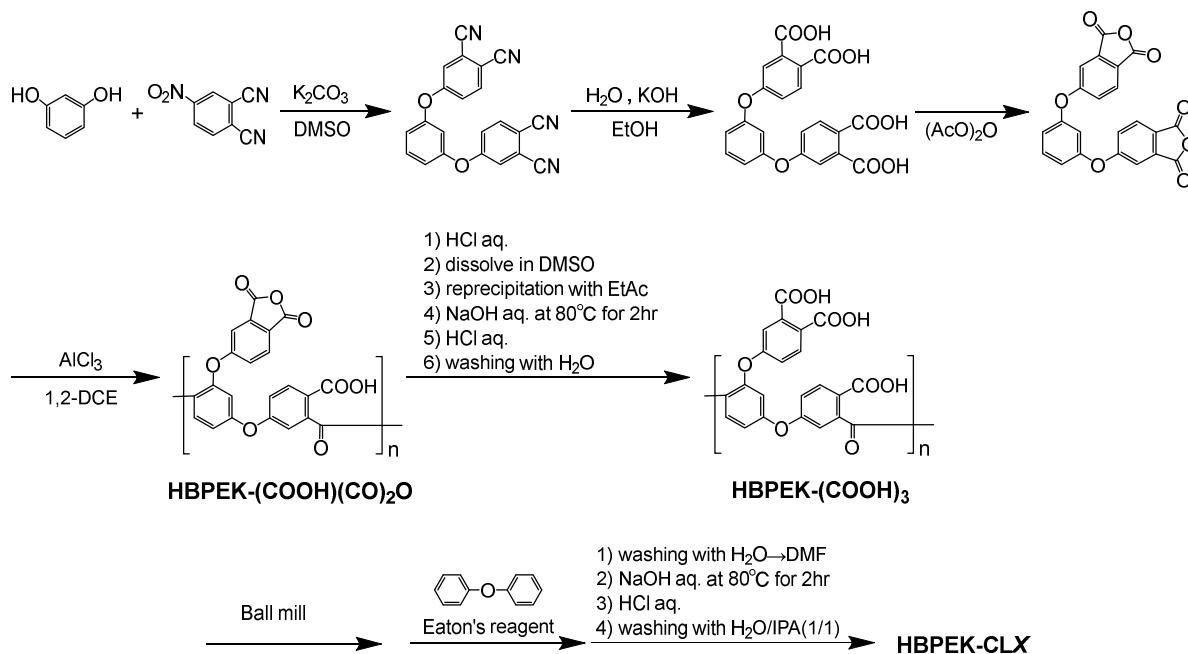


図2. フタル酸末端を有するハイパーブランチポリマーの合成経路。

水熱条件下での安定性は、耐圧チューブ内でポリマー粉末 20 mg と 15 mL の水を 150 °C で 30 min 加熱攪拌した後に、メンブレンフィルターで回収できた量を比較することによって評価した。触媒活性の評価は、セルビオースの加水分解反応によって行った。

4. 研究成果

図 2 に示す重合反応を 50 °C で反応時間を変化させて実施したところ、 M_w が 12000 から 220000 程度のポリマーの合成に成功した (表 1)。イオン交換容量 (IEC) は 7 mmol/g を超える高い値を示した。得られたポリマーの DMSO- d_6 中での $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは図 3 のような結果となり、全てのシグナルが合理的に帰属された。すなわち、図 2 に示したポリマーの合成法の確立に成功したといえる。

このポリマーを分離・回収が容易な固体触媒として利用することを目的に、カーボン材料に固定化し、ハイブリッド材料とすることを検討した。種々の固定化法を検討したが、本研究で開発したポリマーは、カーボン材料との親和性が低く、担持後の IEC が 1 mmol/g 程度となるような低担持量の触媒しか得ることができなかった。そこで材料設計を改め、架橋によってポリマー自身を不溶化し、固体触媒とすることを検討した。 M_w が 70000 程度のポリマーについて、diphenylether を架橋剤とする架橋反応を試みた結果、表 2 に示すように、5 mmol/g 以上の IEC を保ったまま不溶化できることが分かった。このポリマーは図 4 に示すように直径数百 nm 程度の一次粒子が凝集した構造である。

このようにして得られたポリマーを、セルビオースの加水分解反応に供したところ、確かに触媒活性を示し、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が触媒材料として有望であることが明らかとなった。

今後、架橋体の細孔構造を制御して触媒活性を向上させたり、他の触媒性官能基を導入して様々な触媒反応に適用したりするなど、さらなる研究が必要である。

表 1 Results of polymerization

Reaction time (h)	Yield (%)	IEC (mmol/g)	η_{inh} (dL/g) ^a	M_w (kDa) ^b
1	38	7.2	0.082	12
3	46	7.3	0.119	29
8	63	6.6	- ^c	68
24	53	7.4	- ^c	224

^a Measured with 0.5 g dL⁻¹ of polymer solution in conc. H₂SO₄ at 30 °C. ^b Determined by GPC for HBPAEK-(COOEt)₃ with a light scattering detector in DMF containing 0.05 M of LiBr. ^c The polymers did not dissolve.

表 2 IEC and stability of the crosslinked polymers

Sample	IEC (mmol/g)	Insoluble content (%)
HBPEK-(COOH) ₃	7.2	0
HBPEK-CL0	3.9	91
HBPEK-CL70	5.1	98
HBPEK-CL300	4.1	90

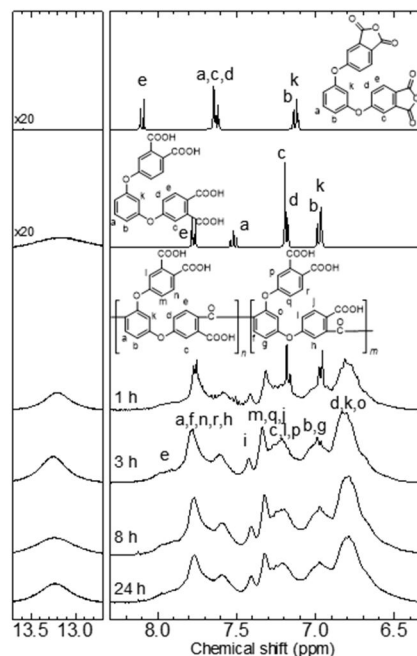


図 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the polymers.

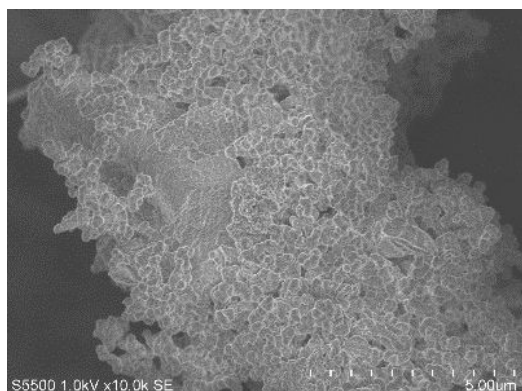


図 4. FE-SEM image of HBPEK-CL70.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nabae Yuta, Takusari Nobuhiro, Yamamoto Kenta, Mizuno Jun, Hayakawa Teruaki, Kakimoto Masa-aki	4. 巻 50
2. 論文標題 Syntheses of carboxylated poly(arylene ether ketone)s with hyperbranched and linear architectures through the self-condensations of aromatic dicarboxylic anhydrides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1149 ~ 1157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0106-y	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 Nabae Yuta, Kakimoto Masa-aki	4. 巻 10
2. 論文標題 Design and Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polymers for Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1344 ~ 1344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym10121344	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 -
1. 著者名 Nabae Yuta, Tomita Masaki, Taniguchi Tsubasa, Liang Jie, Yamamoto Kenta, Hayakawa Teruaki, Kakimoto Masa-aki	4. 巻 137
2. 論文標題 Hyperbranched vs. linear polymers in the catalysis by sulfonic acid functionalized poly(ether sulfone)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 324 ~ 329
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2018.01.030	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 難波江裕太	4. 巻 5
2. 論文標題 炭素表面が関わる触媒反応	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 材料表面	6. 最初と最後の頁 141-147
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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11件(うち招待講演 3件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Yuta Nabae
2. 発表標題 Aromatic Polymers for Catalysis
3. 学会等名 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Nabae, Masaki Tomita, Tsubasa Taniguchi, Jie Liang, Teruaki Hayakawa and Masa-aki Kakimoto
2. 発表標題 The effect of hyperbranched structure in acid catalyzed reactions
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 難波江裕太
2. 発表標題 芳香族高分子を活用した触媒材料開発
3. 学会等名 触媒工業協会交流サロン(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 難波江裕太
2. 発表標題 奨励賞受賞講演 芳香族高分子を活用した触媒材料開発
3. 学会等名 第122回触媒討論会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 難波江裕太・富田真輝・谷口翼・梁杰・早川晃鏡・柿本雅明
2. 発表標題 スルホン化ポリエーテルスルホンによる酸触媒反応におけるハイパーブランチ構造の効果
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 健太、田鎖 暢浩、水野 淳、難波江 裕太、早川 晃鏡、柿本 雅明
2. 発表標題 芳香族テトラカルボン酸二無水物モノマーの自己縮合反応によるハイパーブランチポリエーテルケトンの合成とNHPIによる末端修飾
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 難波江裕太、田鎖暢浩、山本健太、水野淳、早川晃鏡、柿本雅明
2. 発表標題 芳香族テトラカルボン酸二無水物モノマーの自己縮合によるハイパーブランチポリエーテルケトンの合成と触媒材料への展開
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本 健太、田鎖 暢浩、水野 淳、史 穎、難波江 裕太、早川 晃鏡、柿本 雅明
2. 発表標題 芳香族ジカルボン酸無水物モノマーのアシル化自己縮合反応によるカルボキシル化ポリエーテル ケトンの合成
3. 学会等名 第25回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本 健太、田鎖 暢浩、水野 淳、難波江 裕太、早川 晃鏡、柿本 雅明
2. 発表標題 芳香族ジカルボン酸無水物モノマーのフリーデル・クラフツアシル化自己縮合反応によるカルボキシル化ポリエーテルケトンの合成
3. 学会等名 精密ネットワークポリマー研究会 第11回若手シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenta Yamamoto, Nobuhiro Takusari, Jun Mizuno, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa and Masa-aki Kakimoto
2. 発表標題 One Step Synthesis of Carboxylated Aromatic Poly (Ether Ketone) from Aromatic Dicarboxylic Anhydride Monomer by Friedel-Crafts Acylating Self-Condensation Reaction
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 難波江裕太、山本健太、石原智美、早川晃鏡
2. 発表標題 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架橋による不溶化
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020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
研究協力者	小林 広和 (Kobayashi Hirokazu)	北海道大学	

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
---------	---------