

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870183

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新規固体触媒の開発

研究課題名(英文)Development of novel heterogeneous catalysts by hybridizing hyperbranched polymers and carbons

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族ポリマーは、熱的・安定性に優れ、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利用されているが、触媒の分野での応用は未開拓であった。本研究では、芳香族ポリマーであるポリエーテルスルホン、およびポリエーテルケトンに、多数の末端を有する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て利用し、さらにカーボン材料とハイブリッド化することにより、新規触媒材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Aromatic polymers are good at thermal and chemical stability, and have been widely utilized in various field of the industry; however, the application in catalysis had not been well explored. In this study, novel catalyst materials have been successfully developed by immobilizing hyperbranched poly(ether sulfone) and hyperbranched poly(ether ketone) onto carbon materials.

研究分野：触媒化学

キーワード：ハイパーブランチ 触媒 炭素 元素戦略 高分子 固体酸

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。本研究では、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、優れた触媒活性を發揮する材料を開発できると着想した。また、カーボン材料とのハイブリッド化によって、分離・回収が容易な不均一系触媒として利用すること、カーボン材料が有する触媒活性との協奏効果が期待できると考えた。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、皆無であった。

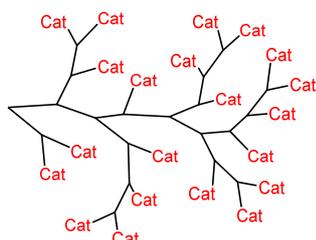


図1. 末端を触媒活性点とするハイパーブランチポリマーの模式図。

2. 研究の目的

末端に触媒活性点を有する芳香族ハイパーブランチポリマーを合成し、これを触媒としたモデル反応により、芳香族ハイパーブランチポリマーが触媒材料に適していることを明らかにする。また係るポリマーのカーボン材料への固定化方法を確認し、不均一系触媒として利用可能であることを明らかにする。対応するリニアポリマーとの比較検討を行い、ハイパーブランチ構造が触媒作用に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

芳香族ハイパーブランチポリマーの主鎖骨格としては、ポリエーテルスルホンとポリエーテルケトンを検討した。触媒活性点となる末端官能基は、酸触媒活性点としてスルホン酸基を、酸化触媒活性点として2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド(TEMPO)を検討した。またカーボン材料とのハイブリッド化は、ハイパーブランチポリマーの末端とカーボン表面の芳香環を、Friedel-Crafts 反応によって結合させることによって、行った。各ポリマーの合成スキームは図2, 3に示したとおりである。

合成した材料の触媒活性は、酢酸のブチルエステル可反応、アニソールのアルキル化反応、アルコールの部分酸化反応などのモデル反応によって評価した。

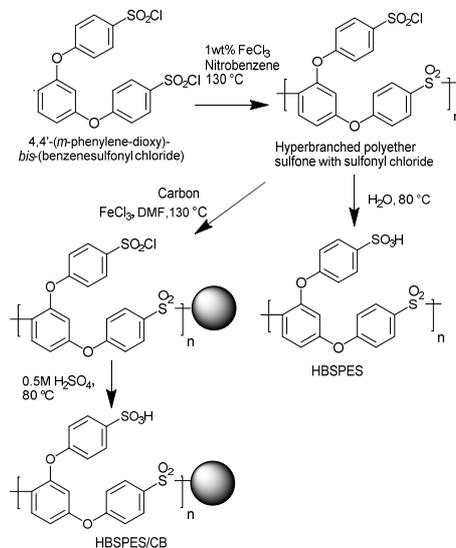


図2. ハイパーブランチポリエーテルスルホンの合成とカーボンへの固定化。

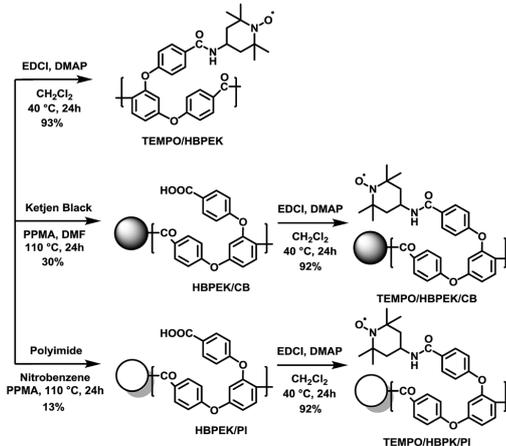
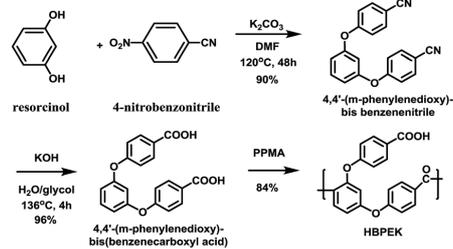


図3. ハイパーブランチポリエーテルケトンの合成とカーボンへの固定化。

4. 研究成果

表1に、本研究で合成・使用したハイパーブランチポリエーテルスルホン(HBSPEs)とリニアポリエーテルスルホン(LSPES)の、分析結果を示す。重合の時間を変化させ、分子量の異なるハイパーブランチポリエーテルスルホンを合成することに成功した。スルホン酸の密度を示す IEC は、2.2 mmol g⁻¹ 程度であった。

表2に、HBSPEs をカーボンブラックへ固定化した結果を示す。IEC, および CHS 元素分析の結果から、固定化されたポリマーの量を見積もったところ、35 wt%程度のポリマーが、炭素表面上に固定化されたことが分かった。同様の試みをリニアポリマー(LSPES)につ

いて検討したところ、固定化後のポリマー担持率は 20 wt%以下となり、カーボンとのハイブリッド化において、ハイパーブランチポリマーに優位性があることが分かった。図 4 に HBSPEs を固定化する前と後の、カーボンブラック粒子の電子顕微鏡像を示す。ポリマーが均一にコートされていることが明らかとなった。

表 1 本研究で用いた HBSPEs

Catalyst	Polymerization time	M_w	IEC mmol g ⁻¹
	h		
HBSPEs1	3	35000	2.2
HBSPEs2	6	63000	2.2
HBSPEs3	8	85000	2.1
LSPES	6	18000	2.5

表 2 HBSPEs のカーボン表面への固定化

Catalyst	IEC mmol g ⁻¹	Elemental analysis wt%			Polymer loading wt%	
		C	H	S	IEC ^a	EA ^b
HBSPEs1/CB	0.87	77.3	2.2	5.1	38	35
HBSPEs2/CB	0.73	76.7	2.1	5.1	32	35
HBSPEs3/CB	0.89	75.9	2.3	5.3	39	36
LSPES/CB	0.50	87.2	1.0	2.4	20	15

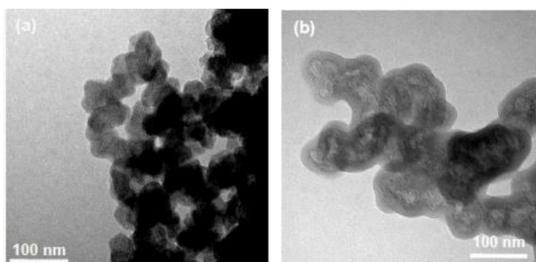


図 4 . HBSPEs3 の固定化前 (左), および固定化後 (右) のカーボンブラック。

表 3 各触媒を用いた酢酸のブチルエステル可反応

Catalyst	IEC mmol g ⁻¹	w^a mg	t^b h	Yield %	TOF ^c min ⁻¹
blank	—	—	2.5	4	—
Ketjen black	—	20	2.5	4	—
PTSA	5.3	10	0.5	26	3.2
PBSA	4.0	10	0.5	21	3.4
HBSPEs3	2.1	20	0.5	18	2.7
HBSPEs3/CB	0.89	20	2.5	13	0.67
LSPES	2.5	20	2.5	25	0.56
LSPES/CB	0.50	20	2.5	5	0.13
Amberlyst-15	4.7	20	2.5	21	0.24

^a Amount of the catalyst. ^b Reaction period. ^c Calculated from the IEC and the esterification yield corrected with the results of the blank test.

表 3 に、これらの触媒を用いて、酢酸のブチルエステル可反応を実施した結果を示す。カーボンに担持する前の HBSPEs3 は、触媒活性点あたりの活性を示す TOF が、均一系触媒のモデルとして検討したパラトルエンスル

ホン酸 (PTSA) に近く、均一系触媒として確かに作用することが明らかとなった。カーボンに固定化した HBSPEs3/CB は、市販のアンバーリストや、リニアポリマーである LSPES/CB よりも TOF が高く、ハイパーブランチポリマーが触媒材料に適していることが明らかとなった。この触媒を反応後に回収・再利用する実験を検討したところ、毎回 90%以上の触媒が回収でき、触媒活性も失われなかった。従って、HBSPEs をカーボンへ固定化した触媒は、優れた不均一系触媒であると結論できる。

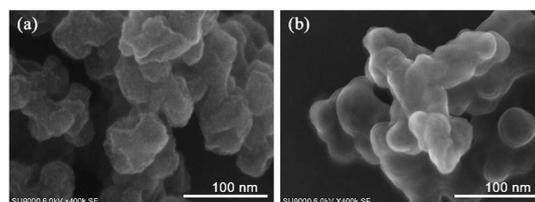


図 5 . HBPEK の固定化前 (左), および固定化後 (右) のカーボンブラック。

表 4 . TEMPO を固定化した HBPEK を利用したベンジルアルコールの部分酸化反応

Entry	Catalyst	TEMPO unit / mmol	Yield / %	Conversion / %	TON
1	Blank	0	1.0	2.0	-
2	TEMPO	0.08	47.7	48.6	60
3	4-Benzylamino-TEMPO	0.08	32.1	31.9	56
4	HBPEK	0	5.4	5.7	-
5	HBPEK + TEMPO	0.08	47.8	49.8	60
6	TEMPO/HBPEK	0.08	36.7	37.5	46
7	TEMPO/HBPEK/CB	0.08	22.9	26.7	27
8	TEMPO/HBPEK/PI	0.08	18.4	17.4	22

上記で有用性が明らかになった触媒設計指針をさらに発展させ、ハイパーブランチポリエーテルケトン (HBPEK) の末端に TEMPO を導入したポリマーの合成、およびカーボンブラックの固定化に成功した (図 5)。

このような材料を触媒として、ベンジルアルコールの空気酸化反応を実施した結果を、表 4 に示す。カーボンに固定化していないポリマー、TEMPO/HBPEK は、触媒回転数 (TON) が、均一系触媒のモデル化合物である TEMPO などに近く、HBPEK の末端の TEMPO が、確かに触媒作用を示すことが明らかとなった。またカーボンに固定化した TEMPO/HBPEK/CB も確かに触媒活性を示し、また濾過により回収・再利用ができることが明らかとなった。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

Y. Nabae, M. Mikuni, N. Takusari, T. Hayakawa & M. Kakimoto, "Aerobic oxidation of benzyl alcohol over TEMPO-functionalized polyimide as a heterogeneous catalyst" *High Perform.*

Polym., Published online. 査読有

DOI: 10.1177/0954008317696565.

Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa & M. Kakimoto, "Modification of graphene with hyperbranched poly(ether ketone) for heterogeneous catalysis" *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **28**, 187-190 (2015). 査読有

DOI: 10.2494/photopolymer.28.187

Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa & M. Kakimoto, "Hyperbranched aromatic poly(ether ketone) functionalized with TEMPO as a heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of alcohols" *RSC Adv.*, **5**, 1923-1928 (2015). 査読有

DOI: 10.1039/C4RA12126K

Y. Nabae, J. Liang, X. Huang, T. Hayakawa & M. Kakimoto, "Sulfonic acid functionalized hyperbranched poly(ether sulfone) as a solid acid catalyst" *Green Chem.*, **16**, 3596-3602 (2014). 査読有

DOI: 10.1039/C4GC00188E

〔学会発表〕(計 16 件)

K. Yamamoto, Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa & M. Kakimoto, "Synthesis of hyperbranched aromatic poly(ether ketone) and its application in catalysis material", 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017.3.6-10, Lisbon (Portugal)

難波江裕太, 「芳香族ポリマーの触媒材料への展開」第 24 回ポリイミド・芳香族系高分子会議, 2016.12.8, JAIST (石川県・能美市)

山本健太, 田鎖暢浩, 水野淳, 難波江裕太, 早川晃鏡, 柿本雅明, 「芳香族ジカルボン酸無水物モノマーの Friedel-Crafts 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一段合成」第 24 回ポリイミド・芳香族系高分子会議, 2016.12.8, JAIST (石川県・能美市)

Y. Nabae, "Application of aromatic polymers to heterogeneous catalysis", Polycondensation 2016, 2016.9.11-14, Moscow (Russia)

Y. Nabae, "Modification of carbon surfaces with hyperbranched polymer for developing novel catalyst materials", 251th ACS National Meeting, 2016.3.13, San Diego (USA)

Y. Nabae, "Synthesis of polyimide nano-particles and application in catalysis", ICSS 2015, 2015.11.6, Phuket (Thailand)

難波江裕太, 梁杰, 早川晃鏡, 柿本雅明, 「ハイパーブランチポリエーテルスルホンを利用した固体酸触媒の開発」, 第 64 回高分子討論会, 2015.9.16, 東北大学 (宮城県・

仙台市)

Y. Nabae, "hybrids of hyperbranched polymers and carbon as novel materials for catalysis", ICMAT2015, 2015.6.30, Singapore (Singapore)

難波江裕太, 史穎, 早川晃鏡, 柿本雅明, 「ハイパーブランチポリエーテルケトンとカーボンのハイブリッド材料による固体触媒反応」, 国際フォトポリマーコンファレンス, 2015.6.24, 幕張メッセ (千葉県・千葉市)

難波江裕太, 「カーボンや芳香族ハイパーブランチポリマーを利用した不均一系触媒」, 産総研触媒化学融合研究センター第 18 回講演会, 2015.4.10, 産業技術総合研究所 (茨城県・つくば市)

難波江裕太, 梁杰, 早川晃鏡, 柿本雅明, 「スルホン化ポリエーテルスルホンを利用した酸触媒反応におけるハイパーブランチ構造の効果」, 第 115 回触媒討論会, 2015.3.24, 成蹊大学 (東京都・武蔵野市)

Y. Nabae, J. Liang, X. Huang, T. Hayakawa & M. Kakimoto, "Hybrid of hyperbranched polymer and carbon as a novel solid catalyst material", 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials", 2015.3.9, Sitges (Spain)

難波江裕太, 「カーボンやハイパーブランチポリマーを利用した不均一系触媒」, 高難度選択酸化反応研究会シンポジウム, 2015.1.30, 東京工業大学 (東京都・目黒区)

富田真輝, 梁杰, 難波江裕太, 早川晃鏡, 柿本雅明, 「ハイパーブランチポリエーテルスルホンを利用した固体酸触媒によるアニソールのアルキル化反応」, 第 114 回触媒討論会, 2014.9.26, 広島大学 (広島県・広島市)

史穎, 難波江裕太, 早川晃鏡, 柿本雅明, 「TEMPO 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アルコールの選択的部分酸化反応」, 第 64 回高分子討論会, 2014.9.24, 長崎大学 (長崎県・長崎市)

M. Tomita, J. Liang, Y. Nabae, T. Hayakawa & M. Kakimoto, "Sulfonic acid functionalized hyperbranched poly(ether sulfone) grafted onto carbon black as a solid acid catalyst", Polycondensation 2014, 2014.9.8, Tokyo (Japan)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/kakimoto/index.html>

6. 研究組織

(1) 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