

固体触媒を指向した末端修飾ポリイミドの合成

(東工大院理工) ○田鎖 暢浩 三國 雅知 難波江 裕太 早川 晃鏡 柿本 雅明

要旨

ポリイミドの持つ高い熱的・化学的安定性は、高温、高圧下で用いられることがある触媒材料に適した特性である。そこで、我々はポリイミドにハイパーブランチ構造を導入し、末端に触媒活性官能基を導入した新規固体触媒の合成に取り組んでいる。本研究では、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、(TEMPO) をポリイミド末端に修飾し、アルコールの部分酸化反応の触媒として検討した。触媒活性を示したことから末端に TEMPO が修飾されたことが確認された。

1. 緒言

固体触媒は反応系からの分離・回収が容易であり、流通式反応装置での連続利用が可能であるといった特徴がある。環境の世紀と呼ばれる 21 世紀において固体触媒の需要はさらに高まると考えられる。しかし、固体触媒は触媒活性点が表面に固定化されており、運動性が低く、活性点の構造が明確でないといった課題がある。高分子固定化触媒は、構造が明確な活性点を有し、高分子末端の運動性により活性の向上が期待できる。

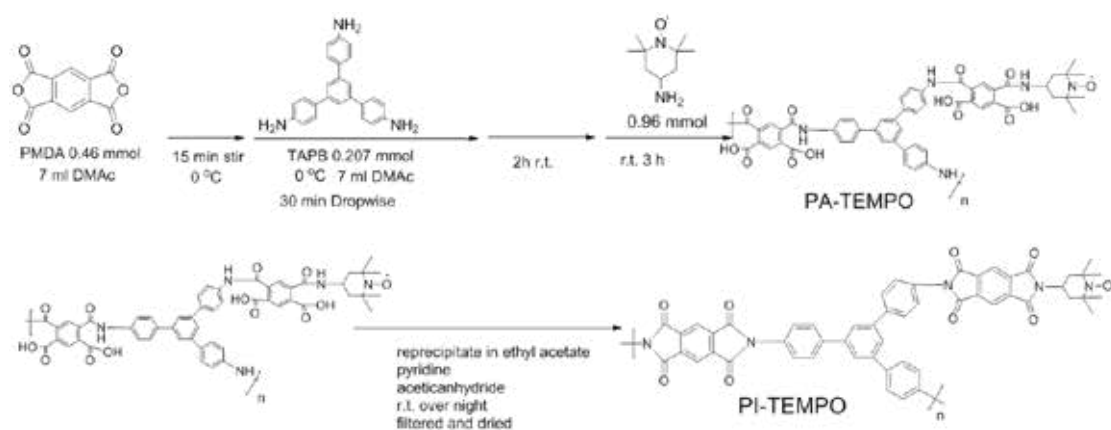
そこで我々の研究グループはハイパーブランチポリマーを用いた新規固体触媒の開発に取り組んでいる^[1-3]。

ハイパーブランチポリマーは多分岐高分子の一種であり、多くの末端を有する、溶媒への溶解性が向上する、そして高い自由体積を有するといった特徴がある。ハイパーブランチポリイミドにおいては、無水フタル酸末端官能基とすることで、アミノ基を有する化合物を反応させることにより、様々な触媒活性点を導入できる。また、ポリイミドの持つ高い熱的・化学的安定性は、高温・高圧下で用いられることがある触媒にとって好適であると考えられる。

本研究ではハイパーブランチポリイミドの末端に 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、(TEMPO) を導入することを試みた。TEMPO は第一級アルコールを選択的にアルデヒドに空気酸化できる安定なフリーラジカルであるが、この化合物単独では均一系触媒であり反応系からの分離・回収は困難である。そこで本研究では 4-amino TEMPO をハイパーブランチポリイミドの末端に修飾し、反応溶媒に不溶な不均一系触媒として検討した。

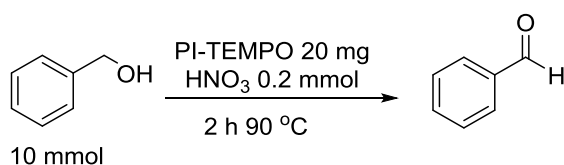
2. 実験

A₂+B₃ 重合法によりハイパーブランチポリアミド酸を合成した(Scheme 1)^[4-5]。無水ピロメリト酸 0.46 mmol を A₂ モノマー、1,3,5-トリス(アミノフェニル)ベンゼン 0.207 mmol を B₃ モノマーとして、酸無水物末端を有するポリアミド酸溶液を調整し、さらに 4-amino TEMPO を加え、反応溶液を酢酸エチル中へ投入してポリアミド酸の固体を得た。無水酢酸とピリジンによる化学イミド化により閉環させ、目的の試料 (PI-TEMPO) を得た。



Scheme 1. Synthesis of PI-TEMPO.

PI-TEMPO をベンジルアルコールの酸化反応の触媒として用い、PI-TEMPO が不均一系触媒として作用するかを確認した^[6-7]。反応は酸素バルーンの付いたバッチ式リアクター中で、Scheme 2 の条件で行った。反応生成物の定量はナフタレンを内部標準物質として、GC-MS により行った。



Scheme 2. Oxidation reaction of benzyl alcohol.

3. 結果と考察

PI-TEMPO の FT-IR スペクトルを Figure 1 に示す。PI-TEMPO は 1776 cm⁻¹ と 1367 cm⁻¹ にそれぞれイミド基 C=O 伸縮振動と C-N-C 伸縮振動に由来するピークが出現したことからイミド化が進行していることが明らかとなった。また、1850 cm⁻¹ に無水フタル酸末端官能基の C=O 伸縮振動によるピークが現れていないことから、4-amino TEMPO が修飾されたことが示唆された。簡易 SEM により観察した画像を Figure 2 に示した。PI-TEMPO の形状は無秩序で、形状制御できていない。

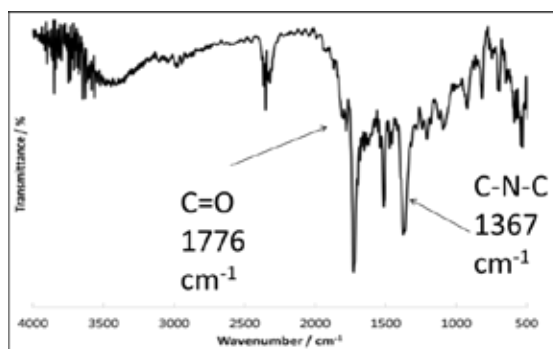


Figure 1. FT-IR spectrum of PI-TEMPO.

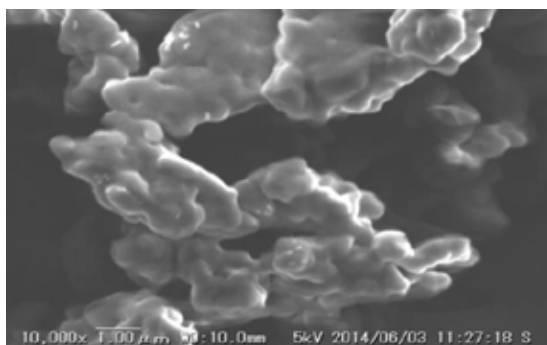


Figure 2. SEM image of PI-TEMPO.

PI-TEMPO を触媒としたベンジルアルコールの酸化反応の結果を Table 1 に示した。触媒を何も加えない Blank 実験では、反応は進行しなかった。TEMPO を使用した場合は均一系触媒として作用し、35 %のアルデヒド収率を示した。PI-TEMPO は不均一系触媒として作用し、19 %のアルデヒド収率を示した。このことから、ハイパーブランチポリイミドの末端が触媒活性点として作用したことが分かった。

反応終了後、PI-TEMPO を濾過回収後アセトンで洗浄し、乾燥後、回収した触媒を再び同じ反応に用いて触媒活性を評価した。この操作を繰り返した結果を Figure 3 に示す。また、反応終了後の PI-TEMPO の回収率を Table 2 に示す。Figure 3 から PI-TEMPO は Recycle test でも触媒活性を示したことが分かった。Table 2 から、PI-TEMPO の反応系からの回収率は 95 %を超えており、反応系に溶解することなく不均一系触媒として作用したことが明らかとなった。Figure 3 において触媒活性が低下している原因は、反応中に TEMPO がハイパーブランチポリイミドから脱離し、減少してしまったこと、未修飾の TEMPO が反応中に抜け出てしまったことなどが考えられる。

Table1. Result of catalytic reaction

sample	Conv. / %	Yield / % (aldehyde)	Yield / % (acid)
Blank	2	1	trace
TEMPO (homogeneous)	35	35	0
PI-TEMPO (heterogeneous)	20.5	19	trace

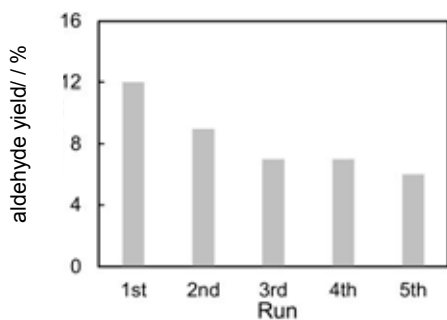


Table 2. Recycle ratio of PI-TEMPO

Run	1	2	3	4	5
Recycle Weight(%)	95	100	95	95	95

Figure 3. Result of Recycle test.

4. 結論

PI-TEMPO を A_2+B_3 重合法により合成した。ベンジルアルコールの酸化反応で PI-TEMPO が触媒活性を示したことから、末端に TEMPO が修飾されたポリイミドが合成されたことが明らかとなった。また、Recycle test において PI-TEMPO は触媒活性を示し、反応系に溶解せず、分離回収できたことから、ベンジルアルコールの酸化反応において PI-TEMPO が不均一系触媒として働いたことが明らかとなった。

5. 参考文献

- [1] Y. Nabae. et al., *Green Chemistry*, **2014**, 16, 3596.
- [2] Y. Shi. et al., *Polymer Journal*, **2014**, 46, 722.
- [3] Y. Shi. et al., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 1923.
- [4] Y. Nabae et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2014**, 27, 139-144.
- [5] Y. Nabae et al., *Scientific Reports*, **2015**, 6, 23276.
- [6] Y. Kuang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 436-440.
- [7] Y. Kuang et al., *Adv. Syn. Catal.*, **2011**, 6, 1005-1017.