

TEMPO 酸化パルプを用いたシート状触媒

大塚和弘、大橋俊平

A sheet-like catalyst using TEMPO-oxidized pulp

Kazuhiro OTSUKA, Syunpei OHASHI

機能紙研究会誌 No.51

キーワード：セルロースナノファイバー、TEMPO 酸化パルプ、クロスカップリング反応、触媒、TON

近年、ナノファイバーに関する研究が注目を集めている。その中でも東京大学の磯貝明教授らによって開発されたセルロースナノファイバー (TOCN)¹⁾は、パルプ等のセルロース繊維を、TEMPO 触媒を用いた酸化反応後にミキサー等で解繊処理することによって容易に得られるナノファイバーとして注目されており、そのガスバリア性に着目した研究などが現在進められている²⁾。

一方、Pd を用いた代表的なクロスカップリング反応である鈴木-宮浦反応³⁾は、様々な化合物の合成における有力な反応として広く知られているが、これまで不均一系においては、シリカゲル、ポリマー^{4),5)}などの粒子状物質に Pd を吸着させて反応が行われてきた。

今回、我々はパルプを TEMPO 触媒酸化することによって生じる官能基であるカルボキシル基に由来した高い Pd 吸着能に着目し、新たなシートを開発した。このシートが鈴木-宮浦反応における有効なシート状触媒として機能することを明らかにできたので、その一例をここに紹介する。

実験方法

1. 試験試料

セルロース繊維として、針葉樹化学パルプ (NBKP) を用いた。TEMPO 他各試薬については、和光純薬工業(株)製等を使用した。

2. TEMPO 酸化反応及び TOCN 化

TEMPO 酸化反応及び同反応によって生成したカルボキシル基の定量については、既に報告されている方法¹⁾に従って試験を実施した。NBKP を TEMPO 酸化して得られたパルプ (酸化 NBKP-Na) の一部は、1M HCl で洗浄してパルプ表面のカルボキシル基を -COONa から -COOH に変換、酸化 NBKP-H として使用した。TOCN 化に関しては、酸化 NBKP-Na を、家庭用ミキサーを用いて約 10,000 rpm で 20 分間水中にて解繊処理を行うことによって、0.2% TOCN 水溶液として得た。

3. Pd 吸着シート作製

所定量のパルプ等 (酸化 NBKP-Na、酸化 NBKP-H、NBKP、TOCN 水溶液) を純水中に分散させた。同分散液にテトラクロロパラジウム()酸ナトリウム水溶液を添加し、5 分間攪拌後 100mesh スクリーンで自然ろ過を行い、スクリーンごと乾燥して Pd 吸着シートを得た。得られたシートは、蛍光 X 線分析装置を用いて、Pd 吸着量の分析を行った。

4. 鈴木-宮浦反応

Pd を吸着した各シートから所定の Pd 量となる分を切り出し、反应用 Pd 吸着シート状触媒 (Pd-cat) として、鈴木-宮浦反応 (図 1) を実施した。反応率は、ガスクロマトグラフを用いて反応生成物である 4-アセチルビフェニルの濃度を内部標準にトルエンを用いて求めた。

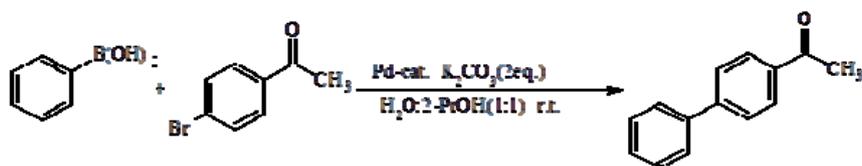


図 1 鈴木-宮浦クロスカップリング反応

この研究は、「セルロースナノファイバーを用いた新規機能紙の開発研究費」の予算 (紙産業技術センター) で実施した。

結果と考察

1. TEMPO 酸化反応及び TOCN 化

得られた酸化 NBKP-Na におけるカルボキシル基量を電気伝導度滴定等により測定した結果、1.38 mmol/g-pulp であった。また、酸化 NBKP-Na 0.2% 分散液をミキサーによって解繊処理を行ったところ、ゲル化に伴う高粘性化及び透明化が見られ、TOCN 化された。

2. Pd 吸着シート作製

酸化 NBKP-Na 及び酸化 NBKP-H 共に、NBKP に比べて多くの Pd イオン (Pd 添加量 1 mmol/g-pulp で比較した場合、酸化 NBKP-Na 0.696 mmol/g、酸化 NBKP-H 0.445 mmol/g、NBKP 0.122 mmol/g) を吸着していることが分かった。酸化 NBKP-Na と TOCN の混抄シート ((酸化 NBKP-Na):(TOCN)=8:2) においても、Pd 添加量 1 mmol/g-pulp において 0.687 mmol/g と、酸化 NBKP-Na とほぼ同量の Pd を吸着していることが明らかとなった。ほとんどの TOCN はカルボキシル基複数個による -COO-Pd-OOC- といった架橋構造⁶⁾を有しながら、酸化 NBKP-Na と共にシート化されていると考えられる。

3. 鈴木-宮浦反応

Pd-cat を用い、Pd 触媒量 0.05 mol%、反応時間 1 時間の条件下、鈴木-宮浦反応を実施した。(表 1)

表 1 反応結果(0.05mol%)

Pd-cat	Pd 吸着量(mmol/g)	反応収率(%)
NBKP	0.122	19
(酸化 NBKP-Na):(TOCN)=8:2	0.687	77
酸化 NBKP-Na	0.696	78
酸化 NBKP-H	0.445	87
酸化 NBKP-H	0.056	>99

酸化 NBKP-Na、酸化 NBKP-H から作製された Pd-cat は、いずれも NBKP から作製された Pd-cat に比べて高い反応収率を示した。また、Pd 吸着量が低減されたシートであるほど、反応収率が向上する傾向⁴⁾にあることが明らかとなった。これは、シート 1 g 当たりの Pd 吸着量が低減することによる所要 Pd 量あたりのシート面積拡大に伴う、反応面積の増加などに起因すると考えられる。なお、酸化 NBKP-Na と TOCN の混抄シートを触媒とした反応では、酸化 NBKP-Na とほぼ同等の触媒能を示した。

さらに、低触媒量下での反応について検討を行うため、Pd 吸着量を低減した Pd-cat を用いて Pd 触媒量 0.01 mol%、反応時間 3 時間の条件下、鈴木-宮浦反応を実施した。(表 2)

表 2 反応結果(0.01mol%)

Pd-cat	Pd 吸着量(mmol/g)	反応収率(%)
NBKP	0.122	7
酸化 NBKP-H	0.056	>99

酸化 NBKP-H から作製された Pd-cat においては、反応が完結していた。Pd 触媒量 0.01 mol% において反応が完結したということは、触媒能を示す値のひとつである触媒回転数 (TON=触媒 1 mol が転換した反応基質 mol 量) は 10,000 となる。このことから、この Pd 吸着シートは、鈴木-宮浦反応における高い触媒能を有するシート状触媒となる可能性があると考えられる。

文 献

- 1) T. Saito : A. Isogai, *Biomacromolecules*, **5**, 1983 (2004).
- 2) 河崎雅行:*Cellulose Commun.*, **17**, 121 (2010).
- 3) N. Miyaura, A. Suzuki:*Chem.Rev.*, **95**, 2457 (1995).
- 4) H. Hagiwara, K. H. Ko, T. Hoshi, T. Suzuki:*Chem. Commun.*, 2838 (2007).
- 5) R. Nishio, M. Sugiura, S. Kobayashi:*Org. Lett.*, **7**, 4831 (2005).
- 6) 石塚雅規, 斉藤継之, 江前敏晴, 磯貝明:*紙パ技協誌*, **64**, 955 (2010).