

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17954

研究課題名(和文) イオン液体の水和制御に基づくインテリジェント高分子電解質の開発と機能開拓

研究課題名(英文) Design and application of ionic liquid-derived intelligent materials

研究代表者

河野 雄樹 (Kohno, Yuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：00772964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、温度変化等の外部因子で水和状態を可逆的に制御できるイオン液体、およびその重合体であるイオン液体由来高分子電解質を開発し、省エネルギー反応・分離プロセス等への応用に向けた基礎基盤技術を構築することを目的とした。イオン液体と水との相分離挙動をカチオン・アニオンの分子構造の観点から整理し、温和な条件で水と混合・相分離するイオン液体を見出した。これらを適切な架橋剤を用いて重合した膜状の固体材料は、モノマー由来の機能を維持し、膜内の含水率を温度により制御することができた。これを利用して、水中に溶解したタンパク質の濃縮率や水系アルドール反応の転化率を温和な条件で制御できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまで非イオン性の高分子が主流であった温度応答性材料とは異なり、電荷密度の高いイオン液体や高分子電解質をベースとする新たな温度応答性材料に関する基盤研究である。研究期間内に、重合基を持つイオン液体の適切な構造設計により、僅かな温度変化で物質溶解性を制御できる固体材料を開発することに成功し、タンパク質の選択濃縮や平衡反応の促進に有効な材料であることを示した。これらの成果は、反応・分離プロセス等の各種化学プロセスの高効率化・省エネ化につながる重要な知見である。

研究成果の概要(英文)：Thermoresponsive ionic liquid-derived intelligent materials with switchable hydrophobicity and hydrophilicity have been prepared to apply them for energy-saving reaction-separation systems. Systematic studies on the relation between ion structure and thermal phase behavior with water reveal that suitable hydrophobicity is a key parameter to obtain both liquid-state and solid-state ionic liquid materials that reversibly undergo thermoresponsive phase changes. As potential applications, the condensation of target compounds such as proteins in the aqueous phase was successfully carried out. In addition, the thermoresponsiveness effectively facilitate the aldol reaction in water.

研究分野：材料化学

キーワード：イオン液体 高分子電解質 インテリジェント材料 省エネプロセス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

室温で液体の有機塩であるイオン液体は、「塩」であることに由来する極めて低い蒸気圧や難燃性に加え、有機カチオンや有機アニオンの分子修飾や組合せにより、目的や用途に合わせて機能をファインチューニングできる。例えば、物質の溶解性や他の溶媒との相分離挙動(均一混合・相分離)を制御することが可能であるため、化学反応・分離プロセスの高効率化・省エネ化など、新たな化学プロセスの提案につながる溶媒として注目されている。特に、イオン液体と水の相分離挙動を温和な条件で制御することができれば、イオン液体の利用拡大につながると期待される。これまでに、イオン構造の異なる多種のイオン液体を作製し、水と混合した際の相分離挙動を評価した結果、親水性と疎水性の中間領域に位置するイオン液体が、冷却により水と相溶し、昇温により水と相分離する下限臨界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature; LCST)型の相分離挙動を示すことを見出した。さらに、LCST 挙動を示し、かつ、重合基を持つイオン液体を設計・合成し、これらを重合したいいくつかのイオン液体由来高分子電解質が、モノマーと同様に水中で LCST 型の相分離挙動を示すことを見出した。電荷を持たない高分子の LCST 挙動はよく知られているものの、イオン液体やその重合体である高分子電解質のみで水と LCST 挙動を示す例はまだ少なく、水吸収・放出量や物質溶解性を制御できるインテリジェント材料を与えると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、温度変化等の外部因子で水和状態を可逆的に制御できるイオン液体、およびその重合体であるイオン液体由来高分子電解質を開発し、省エネルギー反応・分離プロセス等への応用に向けた基礎基盤技術を構築することを目的とする。

### 3. 研究の方法

イオン液体のカチオン・アニオンの分子構造を水分子の溶解性に基づき最適化すれば、LCST 挙動のように僅かな温度変化で水との相分離挙動を制御できるイオン液体を開発できる。これまでの検討から、アルキルホスホニウムカチオンとアルキルスルホン酸アニオンを組み合わせると、親水性と疎水性の中間領域に位置づけられるイオン液体となり、温度応答能を示すことがわかっている。本研究においても、上記イオンペアを基本骨格とし、Fig. 1 に示す重合基を持つイオン種を含む種々のカチオン・アニオンを用いてイオン液体を合成し、水と混合した際の相分離挙動の温度依存性を評価した。相分離挙動は、昇温に伴う白濁の有無を目視または濁度測定により評価した。

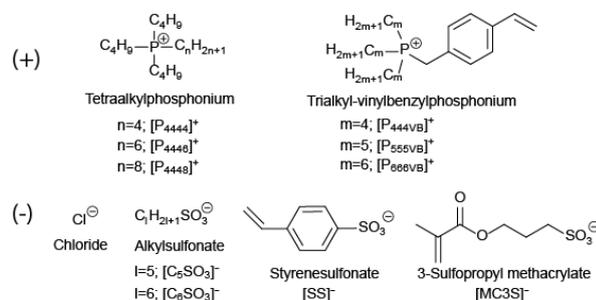


Fig.1 本研究で検討したイオン液体のカチオン・アニオンの構造

### 4. 研究成果

#### (1) 相分離挙動の温度依存性

Table 1に各種イオン液体の重合前後における水との相分離挙動を示す。まず、重合前のイオン液体に注目し、アニオンに重合基を持つ[SS]<sup>-</sup>を用いたイオン液体の相分離挙動を見ると、[P<sub>4444</sub>]<sup>+</sup>をカチオンとした場合、昇温に伴い均一混合状態から相分離する LCST 挙動を示し(Table 1, H→S)、カチオンの炭素数を増加させた[P<sub>4446</sub>]<sup>+</sup>と[P<sub>4448</sub>]<sup>+</sup>では温度にかかわらず相分離した(Table 1, S→S)。一方、[MC3S]<sup>-</sup>をアニオンとするイオン液体の場合、[P<sub>4444</sub>]<sup>+</sup>では温度にかかわらず均一混合となり、[P<sub>4446</sub>]<sup>+</sup>と[P<sub>4448</sub>]<sup>+</sup>を用いると LCST 挙動を示した。次に、カチオンに重合基を持つ[P<sub>444vb</sub>]<sup>+</sup>を用い、アルキルスルホン酸アニオンの炭素数が相分離挙動に与える影響を評価した結果、炭素数5の[C<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>の場合 LCST 挙動を示し、炭素数6の[C<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>では相分離した。また、Cl<sup>-</sup>のように親和性の高いアニオンの場合、[P<sub>444vb</sub>]<sup>+</sup>よりも炭素数の多い[P<sub>555vb</sub>]<sup>+</sup>に変更すると、LCST 挙動を示すことが明らかとなった。これらの結果から、カチオン・アニオンの親水性の程度に合わせて対イオンに付加する炭素数を適切に選択することが、水との相分離挙動を制御する上で重要な因子であることが分かる。

イオン液体をラジカル重合開始剤存在下で重合し、得られた高分子電解質を水と混合して相

Table 1 昇温に伴うイオン液体およびその重合体の水との相分離挙動の変化

	重合前の相分離挙動	重合後の相分離挙動
[P <sub>4444</sub> ][SS]	H→S	H→S
[P <sub>4446</sub> ][SS]	S→S	S→S
[P <sub>4448</sub> ][SS]	S→S	S→S
[P <sub>4444</sub> ][MC3S]	H→H	H→H
[P <sub>4446</sub> ][MC3S]	H→S	H→S
[P <sub>4448</sub> ][MC3S]	H→S	S→S
[P <sub>444vb</sub> ][C <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ]	H→S	H→S
[P <sub>444vb</sub> ][C <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> ]	S→S	S→S
[P <sub>444vb</sub> ]Cl	H→H	H→H
[P <sub>555vb</sub> ]Cl	H→S	H→S
[P <sub>666vb</sub> ]Cl	S→S	S→S

H: 均一混合, S: 相分離, 赤字: LCST 挙動

分離挙動を評価した。重合前後の相分離挙動の関係を整理すると、 $[P_{4448}][MC3S]$ を除き、重合前に LCST 挙動を示すイオン液体は、重合後も LCST 挙動を示した。モノマーで LCST 挙動を示した  $[P_{4448}][MC3S]$  の場合、重合後は水に均一溶解しない疎水性ポリマーとなった。この結果は、高分子の分子量が相分離挙動に影響を与えることを示唆しているものの、その程度はモノマー種に強く依存すると考えられる。疎水性となった高分子電解質であっても、他のイオン液体との共重合により相分離挙動を制御でき、温度応答性を発現させることが可能であった。さらに、共重合するイオン液体の種類やモル比によって、相分離温度を自在に制御することもできた。

## (2) 化学架橋による LCST 挙動を示すイオン液体の固体化

イオン液体の温度応答性を維持しつつ固体化することができれば、電荷をもつ温度応答性材料として新たな展開につながると期待される。イオン液体の固体化法は、①固体材料等への含浸、②ゲル化剤等によるゲル化、③イオン液体の化学架橋、の3つに大別される。中でも、重合基を持つイオン液体を適切な架橋剤を用いて重合する固体化法③は、水相への構成成分の溶出を抑制できる利点がある。そこで、開発

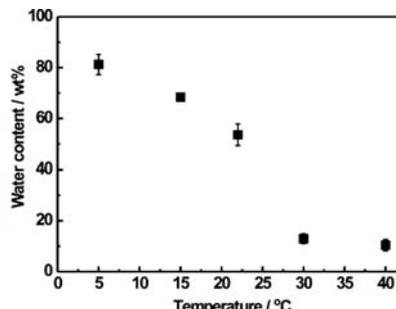


Fig. 2 イオン液体由来高分子電解質膜 1 の写真(左)と、LCST 挙動に伴う膜内含水率の温度変化(右)

したイオン液体と種々の架橋剤および重合開始剤を最適化して化学架橋を行い、LCST 挙動に由来する含水量変化を示す膜状の高分子電解質を得ることができた。モノマーとして  $[P_{4444}][SS]$  と  $[P_{4448}][SS]$  をモル比 0.3:0.7 となるよう混合し、架橋剤として 1 mol% のポリエチレングリコールジアクリレート、光重合開始剤として 1 mol% の 2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオフェノンを用いて UV 照射による重合反応を行った。得られた高分子電解質膜 1 は、フレキシブルで透明なフィルム状の固体であった (Fig. 2 左)。この高分子電解質膜 1 を純水に含浸させて所定温度で静置し、膜内に吸収された水分量を測定した結果、5°C から 40°C までの昇温により含水量は約 80 wt% から 10 wt% 以下まで著しく低下することが明らかとなった (Fig. 2 右)。僅かな温度変化で膜内の含水率を大きく変化させることができたため、水中に溶解した化合物の溶解性変化について検討した。モデル化合物として水溶性タンパク質を用い、水に溶解した種々のタンパク質の膜内への濃縮率を評価したところ、タンパク質の種類によって膜内への濃縮率は大きく異なり、僅かな昇温により濃縮率を向上させることが明らかとなった。例えば、代表的なヘムタンパク質であるシトクロム *c* の濃縮率は、5°C から 30°C に昇温すると 93% から 99% 以上に上昇した。このように、開発した高分子電解質膜は、温和な条件下の含水率変化により、物質溶解性を制御できる機能界面としての利用が期待される。

## (3) 触媒機能を付与した温度応答性高分子電解質膜の開発

開発したイオン液体由来高分子電解質の温度応答性を利用した、省エネルギーな反応・分離プロセスを構築すべく、有機分子触媒である L-プロリンの導入による触媒機能の付与を試みた。モノマーとして  $[P_{444VB}][C_5SO_3]$  および  $[P_{555VB}][C_5SO_3]$  と、アクリル基を分子修飾した重合性プロリンをモル比  $x:0.9-x:0.1$  で混合し、上記架橋剤および光重合開始剤を用いて重合反応を行った。得られたイオン液体由来高分子電解質膜の含水率の温度変化を評価したところ、 $x = 0.45$  に調製した高分子電解質膜 2 が、LCST 挙動に由来する含水率変化を示した。一方、重合性プロリンのモル分率の上昇とともに含水率は著しく上昇し、温度を変化させても含水率の変化は見られなくなった。この結果は、重合性プロリンの親水性の高さを示すものであり、適切な疎水性を持つイオン液体モノマーとの組み合わせによりプロリン部位の水和を抑制することで、温度応答性を維持できることが明らかとなった。

含水率変化がプロリンの触媒活性に与える影響を検討するため、高分子電解質膜 2 を用い、シクロヘキサノンと *p*-ニトロベンズアルデヒドを反応原料とする水系アルドール反応を行った。反応転化率の温度依存性について検討した結果、転化率が非線形的に変化する温度域が存在することが分かった。この温度域は、LCST 挙動により含水率が顕著に変化する領域と重複していた。プロリンを触媒とする水系アルドール反応は、脱水縮合反応と加水分解反応を含む平衡反応により進行するため、LCST 挙動に伴う膜内の含水率変化により平衡がシフトし、転化率が変化したものと考えられる。この結果は、イオン液体由来高分子電解質の LCST 挙動により、反応系に水が関与する平衡反応の反応効率を制御できることを示唆しており、温和な条件下で平衡反応を促進できる省エネ型の反応・分離プロセスの提案につながる。

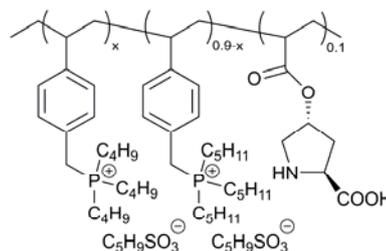


Fig. 3 L-プロリン部位を導入したイオン液体由来高分子電解質膜 2 の構造(架橋構造は省略)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

① Yuki Kohno, Takashi Makino, Mitsuhiro Kanakubo, “Control of phase separation behaviour of ionic liquid catalysts with reactants/products toward synthesis of long-chain wax esters at moderate temperatures, *Reaction Chemistry & Engineering*, 査読有, 4, 627-633 (2019).

DOI: 10.1039/c8re00253c

② Hiroyuki Ohno, Masahiro Yoshizawa-Fujita, Yuki Kohno, “Functional Design of Ionic Liquids: Unprecedented Liquids that Contribute to Energy Technology, Bioscience, and Materials Sciences”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, 92, 852-868 (2019) (Review paper).

DOI: 10.1246/bcsj.20180401

③ Akiyoshi Okafuji, Yuki Kohno, Nobuhumi Nakamura, Hiroyuki Ohno, “Design of thermoresponsive poly(ionic liquid) gels containing proline units to catalyse aldol reaction in water”, *Polymer*, 査読有, 134, 20-23 (2018).

DOI: 10.1016/j.polymer.2017.11.047

④ Hiroyuki Ohno, Masahiro Yoshizawa-Fujita, Yuki Kohno, “Design and properties of functional zwitterions derived from ionic liquids”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 20, 10978-10991 (2018) (Review paper).

DOI: 10.1039/c7cp08592c

⑤ Yuki Kohno, Douglas L. Gin, Richard D. Noble, Hiroyuki Ohno, “A thermoresponsive poly(ionic liquid) membrane enables concentration of proteins from aqueous media”, *Chemical Communications*, 査読有, 52, 7497-7500 (2016).

DOI: 10.1039/c6cc02703b

[学会発表] (計 7 件)

① 河野雄樹、「Design and Application of Thermoresponsive Ionic Liquid-Based Functional Materials」、平成 28 年度化学系学協会東北大会 (2016)

② 河野雄樹、牧野貴至、金久保光央、「イオン液体触媒の相分離挙動がエステル合成反応の反応効率へ与える影響」、分離技術会年会 (2018)

③ Yuki Kohno, Takashi Makino, Mitsuhiro Kanakubo, “Phase behavior and reactivity of ionic liquid catalysts for esterification of long-chain fatty alcohols/carboxylic acids under mild conditions”, 8th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS' 18) (2018)

[図書] (計 1 件)

① Yuki Kohno, Hiroyuki Ohno, Royal Society of Chemistry, Polymerized Ionic Liquids, Chapter 4, Switchable Hydrophobicity and Hydrophilicity, 117-142 (2017).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：エステル化合物の製造方法

発明者：河野雄樹、牧野貴至、金久保光央

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2018-234380

出願年：2018 年

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。