

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15613

研究課題名(和文)相分離型イオン液体触媒を用いたスマート反応・分離プロセスの開発

研究課題名(英文)Control of phase separation behavior of ionic liquid catalysts for energy-saving condensation reactions

研究代表者

河野 雄樹 (Yuki, Kohno)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

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、イオン液体触媒(ILC)の分子構造設計により、反応原料や生成物の相分離挙動を制御し、化学反応プロセスの省エネ化を実現する「スマート反応・分離プロセス」の創出を目指した。種々のアルコールとカルボン酸からの脱水縮合反応を対象に、ILCの分子構造が相分離挙動や転化率に与える影響について整理し、反応後に生成するエステルと副生する水を相分離させることで、平衡転化率を向上することに成功した。さらに、相互溶解度が極めて低い反応原料を用いた多相系脱水縮合反応への適用可能性を検証し、原料双方を溶解し、副生する水を相分離することで、100℃以下の温度条件でも高転化率で生成物が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、温和な温度条件で脱水縮合反応を進行可能なイオン液体触媒に関する基盤研究である。イオン液体触媒の分子構造設計により、反応原料や生成物との相分離挙動を制御し、副生する水存在下でも高転化率で生成物が得られることを見出した。さらに、本知見を応用し、従来200℃以上の加熱条件が必要であった、反応原料の相互溶解度が極めて低い多相系脱水縮合反応を100℃以下でも進行可能なイオン液体触媒の開発に成功した。これらの成果は、脱水縮合反応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)：The effect of phase behavior of sulfonic acid-functionalized ionic liquid catalysts (ILCs) with reactants, ester products, and water by-product was investigated for condensation reactions. Some ester products were phase-separated from the ILC, while water by-product was phase-separated from the product phase. Such phase behavior gave higher conversion value. Furthermore, condensation reactions between mutually immiscible reactants such as oleic acid and glycerol were successfully carried out at <100℃ by using the ILC that solubilize both reactants.

研究分野：材料化学

キーワード：イオン液体触媒 脱水縮合反応 相分離

1. 研究開始当初の背景

エステル合成に代表される脱水縮合反応は、副生成物が水のみグリーンかつ高アトムエコノミーな反応であり、各種化学品の合成に幅広く用いられている。一方、この反応は加水分解との平衡反応であるため、生成物を効率良く得るためには、主生成物と副生する水を分離する必要がある。工業的な製造プロセスにおいては、硫酸等の酸触媒を用い、水の沸点以上で反応が行われるが、熱分解などの副反応の発生等により、生成物の分離・精製に多大なエネルギー・コストを要する。また、硫酸等の酸触媒の腐食性も課題とされる。エステル合成の中でも、高級脂肪酸と多価アルコールなど、相互溶解度が極めて低く相分離する反応原料を用いた多相系脱水縮合反応では、反応性の低さが顕著であり、200℃以上の加熱条件が必要とされる。温和な温度条件で脱水縮合反応を進行可能な、新たな省エネ触媒反応プロセスが求められる。

2. 研究の目的

本研究では、脱水縮合反応プロセスの課題解決アプローチとして、触媒機能を持ち、反応原料や生成物との相分離状態を制御できる「イオン液体触媒(ILC)」を設計・合成し、反応プロセスの高効率化・省エネ化を達成する「スマート反応・分離プロセス」を創出することを目的とする。

3. 研究の方法

図1に本研究で用いた ILC の構造を示す。炭素数の異なる反応原料との相分離挙動を制御するため、長鎖アルキル基を持つホスホニウムカチオンや、長鎖アルキル基を持たないイミダゾリウムカチオンを導入し、疎水性のアニオンと組み合わせた。検討内容は以下の通りである。

(1) イオン液体触媒の相分離挙動と反応効率

ILC の分子構造が反応原料・生成物との相分離挙動や反応転化率へ与える影響を調べるため、炭素数(n)が 2-18 のアルコールとカルボン酸を反応原料とする脱水縮合反応を行い、反応溶液の相分離挙動を目視にて観察した。反応終了後の ¹H NMR 測定から、アルコールの転化率を決定した。

(2) 多相系脱水縮合反応への適用

グリセロール(Gly)とオレイン酸(OA)からオレイン酸グリセリルを合成する多相系脱水縮合反応を対象とし、ILC の構造が原料・生成物の相分離挙動や転化率へ与える影響を調べた。また、高転化率が認められた ILC に重合基を修飾し、これを高分子化した不均一系触媒を設計・合成した。各触媒を用いたオレイン酸グリセリル合成における OA 転化率は、HPLC により評価した。

4. 研究成果

(1) イオン液体触媒の相分離挙動と反応効率

まず、ILC1 を用いて炭素数 16 のセチルアルコールとパルミチン酸からパルミチン酸セチルを合成した際の相分離挙動を確認した。ILC1 と反応原料を攪拌しながら 60℃に昇温すると、反応原料と ILC1 は均一に混合した。その後、反応の進行に伴い溶液は白濁し、静置すると生成物であるエステル相(上相)と ILC1 相(下相)とに相分離した。反応後の各相に分配する化学種を ¹H NMR により分析した結果、パルミチン酸セチルを主成分とした生成物相に ILC1 の混入は認められなかった。一方、相分離後の ILC1 相には、副生した水が分配することが明らかとなった。

次に、3種の ILC (ILC1, 2, 3) を用い、炭素数 2-18 のアルコール及びカルボン酸と各 ILC をモル比 1:1:0.3 となるよう混合し、60℃で6時間反応させた際の反応溶液の相分離挙動を比較した(Table 1)。ILC1 を用いた場合の相分離挙動を比較すると、反応原料の炭素数が 2 および 8 のアルコールおよびカルボン酸では、反応前後ともに均一混合状態となったが(Entry 1, 2)、炭素数が 12 以上になると反応原料とは混合し、反応後は相分離した(Entry 3-5)。一方、ILC2 を用いた場合の相分離挙動を比較すると、反応原料が炭素数 2 (Entry 6)を除き、8 以上では反

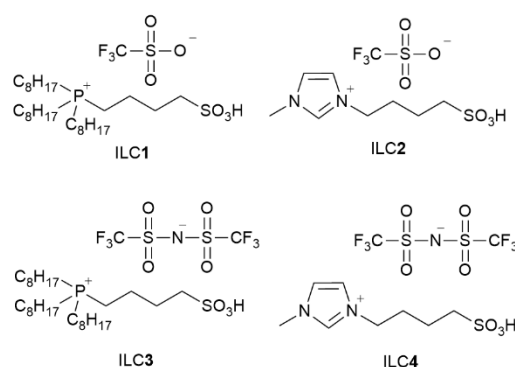


図1. 本研究で用いた ILC の構造

Table 1 反応溶液の相分離挙動と転化率(H: 均一混合、S: 相分離)

Entry	ILC	n	相分離挙動	転化率(%)
1	ILC1	2	H → H	69.0±8.6
2	ILC1	8	H → H	86.5±2.0
3	ILC1	12	H → S	92.2±1.3
4	ILC1	16	H → S	92.5±1.6
5	ILC1	18	H → S	92.7±0.8
6	ILC2	2	H → H	73.8±5.5
7	ILC2	8	S → S	94.9±0.4
8	ILC2	12	S → S	92.9±0.9
9	ILC2	16	S → S	92.6±1.3
10	ILC2	18	S → S	91.6±0.5
11	ILC3	2	H → H	75.3±4.3
12	ILC3	8	H → H	86.8±0.6
13	ILC3	12	H → H	88.4±2.1
14	ILC3	16	H → S	92.3±2.0
15	ILC3	18	H → S	93.4±0.4

応前後でともに相分離した (Entry 7-10)。ILC3 を用いた場合は、反応原料が炭素数 2-12 では反応前後でともに混合し (Entry 11-13)、炭素数 16 以上では反応原料とは均一混合して反応後は相分離した (Entry 14, 15)。これらの結果から、長鎖アルキル基を持つカチオンや、bis(trifluoromethanesulfonyl) imide など疎水性のアニオンからなる ILC は、原料の炭素数が広い範囲でアルコールやカルボン酸と均一混合状態となるのに対し、より親水的な ILC2 は低級アルコールやカルボン酸のみと混合することが明らかとなった。一方、生成物のエステルでは、炭素数の小さい生成物以外の多くの系において、反応後は相分離することが明らかとなった。

相分離挙動と転化率の関係を整理すると、反応後に均一混合状態である場合 (Table 1, H → H) に比べ、相分離する場合 (Table 1, H → S および S → S) に高い転化率が得られた。このことは、平衡反応における生成物の相挙動制御の重要性を示しており、ILC 相に副生成物の水を選択的に分配させて生成物を相分離することで、平衡反応を促進させて転化率が向上できたと考えられる。

(2) 多相系脱水縮合反応への適用

まず、2 種の ILC (ILC3, 4)、OA、Gly をモル比 0.1:1:4 で混合した際の相分離挙動を比較した。ILC3 を用いた場合、上相 (OA 相) と下相 (Gly 相) の間に ILC3 が相分離する三相系を形成した (図 2)。一方、ILC4 を用いた場合は二相系となり、ILC4 の相分離は認められなかった。¹H NMR により各相を分析した結果、ILC3 相には OA と Gly の双方が観察されたのに対し、ILC4 は Gly 相に分配され、OA の溶解は認められなかった。すなわち、反応原料の溶解性は ILC のカチオン構造で変化し、長鎖アルキル基を有する ILC3 が OA と Gly の双方を溶解することが明らかとなった。次に、ILC3 を用い OA と Gly を 60°C で 6 時間反応させた後、室温で静置した際の相分離挙動を調べた。三相系であった反応溶液は二相系に変化し、各相の ¹H NMR 分析から、上相にはエステルと ILC3 が、下相には未反応の Gly と副生した水がそれぞれ主成分として観察された。よって、エステル生成物と副生する水は相分離することが明らかとなった。次に、各 ILC を用いたオレイン酸グリセリル合成の OA 転化率を評価した (反応温度: 60°C、反応時間: 6 時間)。OA と Gly の双方を溶解し、副生する水を相分離する ILC3 を用いた場合、約 90% の転化率を示した。一方、Gly のみ溶解する ILC4 は殆ど反応しなかった。よって、反応原料の極めて低い OA と Gly からのオレイン酸グリセリル合成では、生成物の相分離に加えて、反応原料の溶解性制御が重要であり、相互溶解度の低い原料の双方を溶解し、副生する水を相分離することで、転化率を向上できたと考えられる。

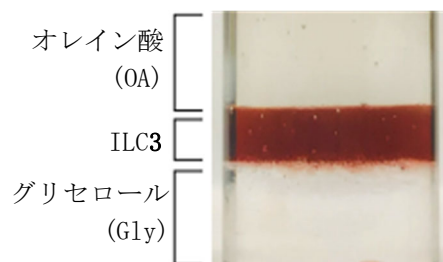


図 2. OA/ILC3/Gly 混合系の相分離挙動 (ILC3 は色素で着色)

高転化率を示した ILC3 のアニオンに重合基を修飾し架橋剤と共に高分子化することで、不均一系の高分子触媒 (PILC3) を合成した (図 3)。Sodium 4-styrenesulfonyl-(trifluoromethanesulfonyl) imide、4-(tri-*n*-octylphosphonio)butanesulfonate、および divinylbenzene をモル比 1:1:10 となるよう水/THF 混合溶媒に溶解し、ビニル基に対し 1mol% の 2,2'-azobis(isobutyronitrile) を混合した。この溶液を凍結脱気し、60°C で 3 時間攪拌して重合した後、1M 塩酸水溶液を加えて攪拌し、プロトン交換を行った。得られた粉末状の PILC3 を吸引濾過し、純水およびヘキサンで洗浄後、80°C で真空乾燥を行った。

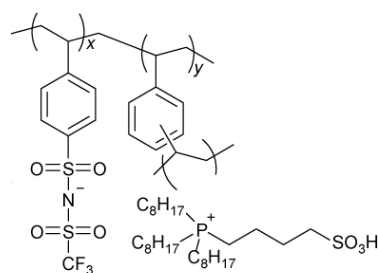


図 3. PILC3 の構造

図 4 に、各触媒を用いたオレイン酸グリセリル合成における、OA 転化率の時間変化を示す。ILC3 を用いた場合、60°C で 4 時間の反応により平衡転化率 90% に達した (図 1, ●)。さらに、ILC3 のアニオンに重合基を修飾して高分子化した不均一系触媒 (PILC3) も触媒活性を示し、24 時間の反応で ILC3 と同程度の転化率を示した (図 4, ●)。一方、既存の *p*-トルエンスルホン酸 (PTSA) を用い、共溶媒として DMSO を加え均一系で反応を行った場合、平衡転化率に達するまで約 3 日間を要し、その転化率は 67% であった (図 4, ●)。よって、原料双方を溶解し、副生する水を相分離する ILC3 や、これを高分子化した不均一系触媒を用いることで、60°C という温和な温度条件で転化率を向上することに成功した。

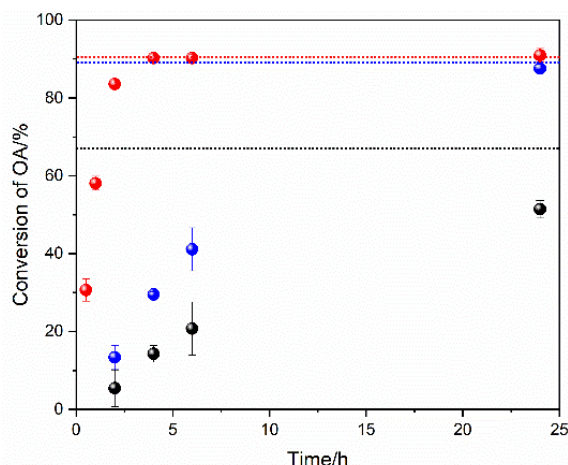


図 4. 反応時間と OA 転化率の関係 (●: ILC3, ●: PILC3, ●: PTSA, 点線: 平衡転化率)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kohno Yuki, Makino Takashi	4. 巻 6
2. 論文標題 Ionic liquid-derived polyelectrolyte promoting the biphasic condensation of immiscible reactants at moderate temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Reaction Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 2014 ~ 2017
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1re00304f	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 河野雄樹、牧野貴至
2. 発表標題 イオン液体を用いた省エネルギー反応・分離技術の開発
3. 学会等名 日本化学会東北支部秋田地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 牧野貴至、河野雄樹、金久保光央
2. 発表標題 Gas Separation and Chemical Reaction Technologies using Task-Specific Ionic Liquids
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河野 雄樹、牧野 貴至
2. 発表標題 省エネルギー反応・分離プロセスに向けたイオン液体の開発
3. 学会等名 化学工学会東北支部第26回東北ジョイント夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河野 雄樹、牧野 貴至
2. 発表標題 多相系脱水縮合反応の省エネ化に向けたイオン液体触媒の開発
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 モノグリセリド合成に用いる高分子化合物	発明者 河野 雄樹、牧野 貴至	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-088979	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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

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