

F119

イオン液体中の不斉合成反応におけるアルドール体の 攪拌槽型超臨界 CO₂ 抽出操作の検討

(横国大・工)○(学)林寛子・(正)仁志和彦*・(正)三角隆太・(正)上ノ山周

はじめに イオン液体は反応溶媒としての利用が多数報告されており、反応後に生成物を取り出す手法として、超臨界 CO₂ を用いて生成物を抽出する手法が期待されている。しかし、この抽出手法について定量的な検討は十分なされていない。

本研究では、イオン液体中の不斉合成反応をモデル反応とし、攪拌槽型超臨界 CO₂ 抽出操作を行い、攪拌操作の必要性や抽出回数と回収量について検討した。

1. 実験装置および方法 図1に実験装置概略を示す。図2、表1には不斉アルドール反応の反応式と反応条件を示す。イオン液体には1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩（以下、イオン液体と略す）を用いた。

抽出槽（図1⑦）内にイオン液体、L-プロリン（触媒）およびアセトン、ベンズアルデヒド（反応物）を仕込み、予め常圧で反応を行った。その後、所定の圧力 P_e 、温度 T_e において超臨界 CO₂ で抽出し、ガスクロマトグラフで回収量を測定した。抽出方法の予備検討では、イオン液体にアセトン、ベンズアルデヒドを溶かした未反応の試料を用いた。

2. 実験結果および考察 抽出槽内で反応を行うと反応率は52%であった。表2には、測定した反応率を用いて算出した反応後のイオン液体中の溶質量を示した。

図3には抽出方法の予備検討として、抽出時に10秒間攪拌を行ったときの攪拌強度とベンズアルデヒドの回収量との関係を示した。300rpm までは回転数が大きくなるほど回収量が増加する結果となった。これは、攪拌により超臨界 CO₂ とイオン液体の界面が増大し、イオン液体から超臨界 CO₂ へのベンズアルデヒドの物質移動が促進されたためと考えられる。超臨界 CO₂ は粘度が低く、拡散係数が高いが、迅速に抽出を行うためには攪拌操作が必要であることが判った。

図4には $P_e=10\text{MPa}$ 、 $T_e=35^\circ\text{C}$ で超臨界 CO₂ 抽出を3回行った場合の反応物と生成物の回収量を示した。目的生成物であるアルドール体が超臨界 CO₂ により抽出できることが確認された。なお、触媒の L-プロリンは全く抽出されず、他の物質と分離できることが判った。表3には図4の抽出回数1回目についての見かけの分配比を示した。同値は超臨界 CO₂ 中とイオン液体中のモルの比として定義した。見かけの分配比はアセトンが最も大きく、脱水体、アルドール体、ベンズアルデヒドの順に小さくなった。アセトンの値が他のもの大きく異なることからアルドール体とアセトンの選択的分離は可能と考えられるが、ベンズアルデヒドや

脱水体からの単離は難しいことが判った。

図5には試料量を2倍にして、 $P_e=10\text{MPa}$ 、 $T_e=35^\circ\text{C}$ で超臨界 CO₂ 抽出を行った場合の抽出回数とアルドール体の回収量との関係を示した。試料量を増やした方が1回での回収量が増え、回収効率が向上することが確認できた。抽出回数15回でアルドール体を91%回収できることが判った。

むすびに イオン液体中の不斉合成反応におけるアルドール体の攪拌槽型超臨界 CO₂ 抽出操作を検討した。迅速に抽出を行うためには抽出時の攪拌が重要であることが判った。超臨界 CO₂ 抽出により触媒の L-プロリンは他の物質から分離され、目的生成物のアルドール体の91%以上が回収できることが判った。

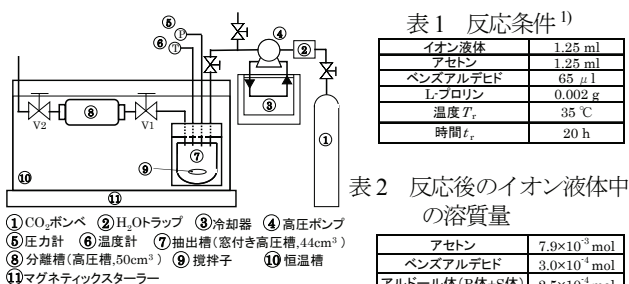


図1 実験装置概略

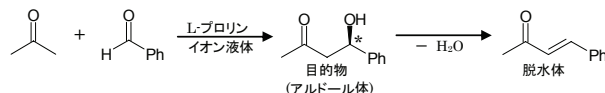
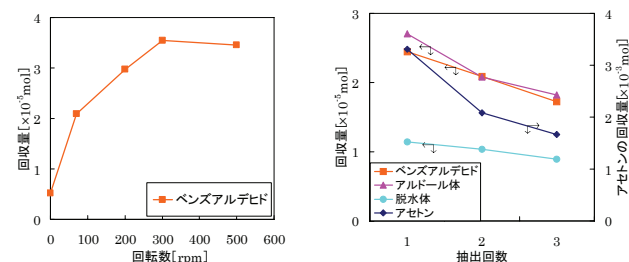
図2 不斉アルドール反応¹⁾とアルドール縮合反応

図3 攪拌強度と回収量の関係 図4 抽出回数と回収量の関係

表3 見かけの分配比[-]

アセトン	0.72
ベンズアルデヒド	0.09
アルドール体	0.12
脱水体	0.20

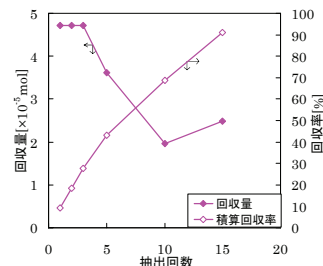


図5 試料量2倍における抽出回数と回収量、積算回収率との関係

参考文献 1) Teck-Peng Loh, Li-Chun Reng, *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 8741-8743

*E-mail: nishi@ynu.ac.jp, TEL: 045-339-3988