

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-127421

(P2018-127421A)

(43) 公開日 平成30年8月16日(2018.8.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 9/54 (2006.01)	C07F 9/54 CSP	4B064
C07D 233/61 (2006.01)	C07D 233/61 102	4D006
B01D 61/44 (2006.01)	B01D 61/44 500	4H050
H01C 10/02 (2006.01)	H01C 10/02	5E030
C12P 7/06 (2006.01)	C12P 7/06	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2017-22527 (P2017-22527)
 (22) 出願日 平成29年2月9日(2017.2.9)

特許法第30条第2項適用申請有り 第7回イオン液体
 討論会、主催：イオン液体研究会、開催期間：2016
 年10月24日(月)～25日(火) 第7回イオン液
 体討論会実行委員会、第7回イオン液体討論会要旨集、
 第172～173頁、発行日2016年10月24日

(71) 出願人 504160781
 国立大学法人金沢大学
 石川県金沢市角間町ヌ7番地
 (71) 出願人 593165487
 学校法人金沢工業大学
 石川県野々市市扇が丘7番1号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100188558
 弁理士 飯田 雅人
 (74) 代理人 100161207
 弁理士 西澤 和純
 (74) 代理人 100139686
 弁理士 鈴木 史朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機塩、動的共有結合を有する化合物、イオン液体、並びに、可変抵抗器及び抵抗値の制御方法、バイオエタノール製造装置及びバイオエタノールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 外部刺激を加えるだけで特性を制御できる有機塩を提供する。

【解決手段】 一般式(c1)で表されるカチオン部と、一般式(a1)で表されるアニオン部と、を有する有機塩。当該有機塩からなるイオン液体、並びに、これを利用した可変抵抗器及びバイオエタノール製造装置。式(c1)中、 X^{C+} は、カチオン基を表す。式(a1)中、 Y^{A-} は、アニオン基を表す。 R^X と R^Y とは、互いに結合して動的共有結合を形成し得る官能基を表す。

[化1]



【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (c 1) で表されるカチオン部と、下記一般式 (a 1) で表されるアニオン部と、を有する有機塩。

【化 1】



[式中、 $X^{C\oplus}$ は、カチオン基を表す。 $Y^{A\ominus}$ は、アニオン基を表す。 R^X と R^Y とは、互いに結合して動的共有結合を形成し得る官能基を表す。]

10

【請求項 2】

水への溶解度は、0.5 [g / 100 g - H₂O] 超である、請求項 1 に記載の有機塩。

【請求項 3】

イミダゾリウム塩である、請求項 1 又は 2 に記載の有機塩。

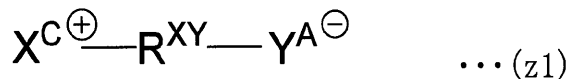
【請求項 4】

ホスホニウム塩である、請求項 1 又は 2 に記載の有機塩。

【請求項 5】

下記一般式 (z 1) で表される化合物。

【化 2】



20

[式中、 $X^{C\oplus}$ は、カチオン基を表す。 $Y^{A\ominus}$ は、アニオン基を表す。 R^{XY} は、動的共有結合を有する基を表す。]

【請求項 6】

前記一般式 (z 1) 中の $X^{C\oplus}$ は、イミダゾリウムカチオン基である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 7】

前記一般式 (z 1) 中の $X^{C\oplus}$ は、ホスホニウムカチオン基である、請求項 5 に記載の化合物。

30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の有機塩からなるイオン液体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のイオン液体を電気抵抗体として用いた可変抵抗器。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のイオン液体を電気抵抗体として用いることにより抵抗値を制御する、抵抗値の制御方法。

【請求項 11】

請求項 8 に記載のイオン液体を抽出媒体としたバイオエタノール製造装置。

40

【請求項 12】

バイオマスからエタノールを製造するバイオエタノールの製造方法において、バイオマスから得られ、不純物として無機塩を含むグルコース原料と、請求項 8 に記載のイオン液体と、の混合液に、窒素ガスを供給しつつ電気透析を行うことによって、前記混合液から無機塩を除去する工程 (I) と、

前記工程 (I) の後、無機塩が除去された混合液に、二酸化炭素ガスを供給しつつ電気透析を行うことにより、イオン液体とグルコースとを分離する工程 (II) と、

前記工程 (II) の後、分離したグルコースを発酵させて、バイオエタノールを得る工程 (III) と、

を有する、バイオエタノールの製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機塩、動的共有結合を有する化合物、イオン液体、並びに、可変抵抗器及び抵抗値の制御方法、バイオエタノール製造装置及びバイオエタノールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

反応溶媒又は電解質に利用できる媒体として、イオン液体が注目されている。

イオン液体は、融点が低く、室温付近でも液体状態で存在するイオン（カチオン、アニオン）のみから構成される有機塩である。かかる有機塩は、熱安定性、化学的安定性及びイオン伝導性が高く、不揮発性、不燃性等の特性を有し、様々な用途への利用が検討されている。

10

【0003】

かかる有機塩は、そのイオン構造のデザイン性が高く、僅かな構造の違いにより性質が大きく変わり得る。

非特許文献1では、イオン構造が相互に類似する有機塩（カチオン、アニオン）と双性イオンとにおいて、イオン構造に含まれる炭素原子の個数が同じであっても、水との相溶性が異なり、有機塩の方が双性イオンに比べて水との相溶性が高いこと、が報告されている。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Effect of ion structures on phase behaviors of hydrophobic and polar ionic liquids after mixing with water ; Y.Fukaya , T.Nakano , N.Nakamura and H .Ohno , PRiME2012 , 2012 The Electrochemical Society

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

かかる有機塩について、従来、水との相溶性、導電率等の特性を制御するには、イオン構造中の炭素原子の個数や極性基の種類等を選択する必要がある。

30

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、外部刺激を加えるだけで特性を制御できる有機塩を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、有機塩のイオン構造が可逆的に変化することによって、その有機塩を含有する液の特性を大きく変化させることができると着想した。そして、本発明者らは、検討により、外部刺激を加えるだけで、分子内又は分子間でカチオンとアニオンとが反応し、動的共有結合を形成して双性イオンを生成する、という新規な有機塩を創作し、本発明を完成するに至った。

40

すなわち、本発明は、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

【0007】

(1) 第1の態様に係る有機塩は、下記一般式(c1)で表されるカチオン部と、下記一般式(a1)で表されるアニオン部と、を有することを特徴とする。

【0008】

【化1】



50

[式中、 X^{C+} は、カチオン基を表す。 Y^{A-} は、アニオン基を表す。 R^{X} と R^{Y} とは、互いに結合して動的共有結合を形成し得る官能基を表す。]

【0009】

(2) 第1の態様に係る有機塩は、水への溶解度が $0.5 [g / 100g - H_2O]$ 超であるものが好ましい。

(3) 第1の態様に係る有機塩の好ましいものとして、イミダゾリウム塩が挙げられる。

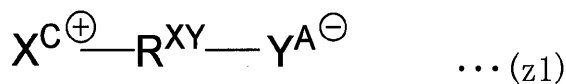
(4) 第1の態様に係る有機塩の好ましいものとして、ホスホニウム塩が挙げられる。

【0010】

(5) 第2の態様に係る化合物は、下記一般式 (z1) で表されることを特徴とする。

【0011】

【化2】



[式中、 X^{C+} は、カチオン基を表す。 Y^{A-} は、アニオン基を表す。 $R^{X,Y}$ は、動的共有結合を有する基を表す。]

【0012】

(6) 第2の態様に係る化合物において、前記一般式 (z1) 中の X^{C+} は、イミダゾリウムカチオン基であるものが好ましい。

(7) 第2の態様に係る化合物において、前記一般式 (z1) 中の X^{C+} は、ホスホニウムカチオン基であるものが好ましい。

【0013】

(8) 第3の態様に係るイオン液体は、前記有機塩からなることを特徴とする。

【0014】

(9) 第4の態様に係る可変抵抗器は、前記イオン液体を電気抵抗体として用いたことを特徴とする。

【0015】

(10) 第5の態様に係る抵抗値の制御方法は、前記イオン液体を電気抵抗体として用いることにより抵抗値を制御することを特徴とする。

【0016】

(11) 第6の態様に係るバイオエタノール製造装置は、前記イオン液体を抽出媒体としたことを特徴とする。

【0017】

(12) 第7の態様に係るバイオエタノールの製造方法は、バイオマスからエタノールを製造するバイオエタノールの製造方法において、バイオマスから得られ、不純物として無機塩を含むグルコース原料と、前記イオン液体と、の混合液に、窒素ガスを供給しつつ電気透析を行うことによって、前記混合液から無機塩を除去する工程 (I) と、前記工程 (I) の後、無機塩が除去された混合液に、二酸化炭素ガスを供給しつつ電気透析を行うことにより、イオン液体とグルコースとを分離する工程 (II) と、前記工程 (II) の後、分離したグルコースを発酵させて、バイオエタノールを得る工程 (III) と、を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、外部刺激を加えるだけで特性を制御できる有機塩を提供することができる。

加えて、本発明によれば、動的共有結合を有する化合物、前記有機塩からなるイオン液体、並びに、前記イオン液体を適用した可変抵抗器及び抵抗値の制御方法、前記イオン液体を適用したバイオエタノール製造装置及びバイオエタノールの製造方法を提供することができる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】有機塩水溶液(1)についての化学平衡の反応式、及び ^1H -NMR測定結果を示すスペクトルである。

【図2】濃度1質量%の有機塩水溶液(1)のpHに対する、化合物(z11)濃度の変化を示す図である。

【図3】濃度1質量%の有機塩水溶液(1)に、 CO_2 ガスと N_2 ガスを交互にバブリングさせながら供給した際の、当該水溶液の導電率の変化を示す図である。

【図4】濃度20質量%の有機塩混合液(21)についての化学平衡の反応式、及びガラス瓶に収容された有機塩混合液(21)のpHに対する外観変化を示す写真である。

【図5】濃度20質量%の有機塩混合液(22)についての化学平衡の反応式、及びガラス瓶に収容された有機塩混合液(22)に、 CO_2 ガスと N_2 ガスを交互にバブリングさせながら供給した際の外観変化を示す写真である。

【図6】有機塩混合液(23)についての化学平衡の反応式、並びに、有機塩混合液(23)に CO_2 ガス又は N_2 ガスをバブリングさせながら供給しつつ液温を変化させた際の外観変化の状態、及び存在比率(モル比)「有機塩(3)/化合物(z13)」を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

(有機塩)

本実施形態の有機塩は、分子内に動的共有結合を有する双性イオンに、外部刺激によって可逆的に変化し得るものである。すなわち、この有機塩は、外部刺激が加えられることによって、分子内に動的共有結合を有する双性イオンに変化し、また、当該双性イオンに外部刺激が加えられることによって、元の有機塩に変化する。

ここでいう「外部刺激」とは、例えばpH変化、光照射、酸化剤もしくは還元剤又は触媒の添加、加熱、ガス供給、電気的刺激をいう。

「動的共有結合」とは、共有結合でありながら、結合の開裂と形成とが可逆的に起こる結合をいう。

【0021】

かかる本実施形態の有機塩は、下記一般式(c1)で表されるカチオン部と、下記一般式(a1)で表されるアニオン部と、を有する。

【0022】

【化3】



[式中、 $\text{X}^{\text{C}\oplus}$ は、カチオン基を表す。 $\text{Y}^{\text{A}\ominus}$ は、アニオン基を表す。 R^{X} と R^{Y} とは、互いに結合して動的共有結合を形成し得る官能基を表す。]

【0023】

前記式(c1)中、 $\text{X}^{\text{C}\oplus}$ は、カチオン基を表す。

ここでいう「カチオン基」とは、正の電荷を帯びた原子又は原子団を含む有機基をいう。前記の正の電荷を帯びた原子又は原子団には、水素原子以外の原子、又は炭化水素基などの置換基が結合していてもよい。

【0024】

前記 $\text{X}^{\text{C}\oplus}$ におけるカチオン基としては、例えばイミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ペリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオンが挙げられる。これらの中でも、前記 $\text{X}^{\text{C}\oplus}$ におけるカチオン基としては、イミダゾリウムカチオン、ホスホニウムカチオンが好ましい。

10

20

30

40

50

尚、上記例示のカチオンは、正の電荷を帯びた原子に、水素原子以外の原子、又は炭化水素基などの置換基が結合しているものを包含する。

【0025】

前記 X^{C+} のカチオン基において、正の電荷を帯びた原子又は原子団に結合していてもよい置換基は、カチオンの種類や要求特性等によって適宜決定され、例えば親水性付与の点から、当該置換基1つの炭素数は、1~12が好ましく、1~8がより好ましく、1~5がさらに好ましい。

当該置換基としては、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基、アリール基（以上、いずれの基もヘテロ原子を有していてもよい）、アルコキシ基、アシル基が挙げられる。これらの中でも、

10

【0026】

前記式 (a1) 中、 Y^{A-} は、アニオン基を表す。

ここでいう「アニオン基」とは、負の電荷を帯びた原子又は原子団を含む有機基をいう。前記の負の電荷を帯びた原子又は原子団には、水素原子以外の原子、又は炭化水素基などの置換基が結合していてもよい。

【0027】

前記 Y^{A-} におけるアニオン基としては、有機酸又は無機酸に由来するアニオンが挙げられる。ここでの有機酸としては、例えば安息香酸、マロン酸、ジスルホン酸が挙げられる。ここでの無機酸としては、例えば硫酸、リン酸が挙げられる。

20

【0028】

前記の式 (c1) 及び式 (a1) 中、 R^X と R^Y とは、互いに結合して動的共有結合を形成し得る官能基を表す。

R^X と R^Y とが互いに結合して形成する動的共有結合としては、例えば $-N=CH-$ 、 $-(OR^A)CH-O-HC(OR^B)-$ 、 $-S-S-$ 、 $-N-O-$ が挙げられる。

R^A 及び R^B は、それぞれ、炭化水素基（好ましくは炭素数1~5の炭化水素基）又は水素原子を表す。

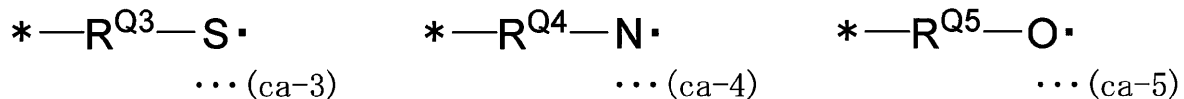
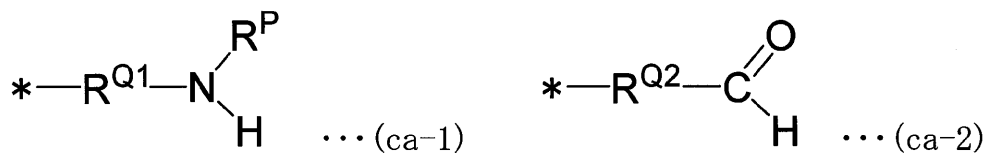
【0029】

R^X 及び R^Y の各々の好適な具体例を以下に示す。式中の「*」は、カチオン基又はアニオン基に結合する結合手であることを意味する。式中の「·」はラジカルを表す。

30

【0030】

【化4】



40

[式中、 R^P は、炭化水素基又は水素原子を表す。 $R^{Q1} \sim R^{Q5}$ は、それぞれ、2価の連結基又は単結合を表す。]

【0031】

前記式 (ca-1) 中、 R^P は、炭化水素基又は水素原子を表す。

R^P における炭化水素基としては、炭素数1~10の炭化水素基が好ましく、炭素数1~5の炭化水素基がより好ましく、炭素数1~5のアルキル基がさらに好ましい。

【0032】

前記式 (ca-1) ~ (ca-5) 中、 $R^{Q1} \sim R^{Q5}$ は、それぞれ、2価の連結基又は単結合を表す。

50

$R^Q 1 \sim R^Q 5$ における2価の連結基は、酸素原子を含む連結基、炭化水素基又はこれらの組合せを表し、炭化水素基が好ましく、炭素数1～10のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～5のアルキレン基がさらに好ましい。

【0033】

例えば、 R^X と R^Y とが互いに結合し、動的共有結合として $-N=CH-$ を形成する場合、 R^X 及び R^Y としては、末端に $-NH_2$ を有する基と、末端に $-HC(=O)$ を有する基と、の組合せが挙げられる。

【0034】

例えば、 R^X と R^Y とが互いに結合し、動的共有結合として $-(OR^A)CH-O-HC(OR^B)-$ を形成する場合、 R^X 及び R^Y としては、末端に $-HC(=O)$ を有する基と、末端に $-HC(=O)$ を有する基と、の組合せが挙げられる。

10

【0035】

例えば、 R^X と R^Y とが互いに結合し、動的共有結合として $-S-S-$ を形成する場合、 R^X 及び R^Y としては、末端に $-S\cdot$ (ラジカル)を有する基と、末端に $-S\cdot$ (ラジカル)を有する基と、の組合せが挙げられる。

【0036】

例えば、 R^X と R^Y とが互いに結合し、動的共有結合として $-N-O-$ を形成する場合、 R^X 及び R^Y としては、末端に $-N\cdot$ (ラジカル)を有する基と、末端に $-O\cdot$ (ラジカル)を有する基と、の組合せが挙げられる。

【0037】

本実施形態の有機塩は、水への溶解度が $0.5 [g / 100 g - H_2O]$ 超であるものが好ましい。このような有機塩であれば、外部刺激によって、分子内に動的共有結合を有する双性イオンとの可逆的な変化を起こしやすくなり、特性の制御性が向上する。加えて、水溶液の調製が容易となる。

20

本実施形態の有機塩は、水への溶解度が $0.5 [g / 100 g - H_2O]$ 超であるものが好ましく、 $1 [g / 100 g - H_2O]$ 以上であるものがより好ましく、 $1 [g / 100 g - H_2O]$ 超であるものがさらに好ましい。

【0038】

また、本実施形態の有機塩は、有機溶媒、又は、有機溶媒と水との混合溶媒と混合した反応系においても、分子内に動的共有結合を有する双性イオンに、外部刺激によって可逆的に変化し得る。ここで用いるのに好適な有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、エチルメチルケトン、アセトン、クロロホルム、ジクロロメタン、キシレン、トルエン、酢酸エチル、ジメチルアセトアミド、ピリジンが挙げられる。

30

本実施形態の有機塩は、例えば上記例示の有機溶媒への溶解度が $0.5 [g / 100 g - \text{有機溶媒}]$ 以上であるものが好ましい。

【0039】

本実施形態の有機塩の好ましいものとしては、イミダゾリウム塩、ホスホニウム塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩、ピリジニウム塩、ピロリジニウム塩が挙げられる。

これらの中でも、導電率の制御性の点から、イミダゾリウム塩が好ましい。

40

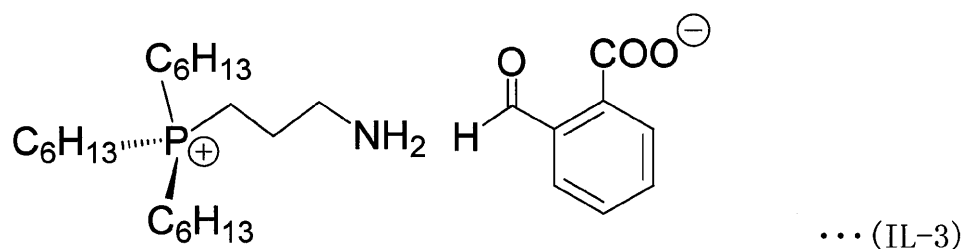
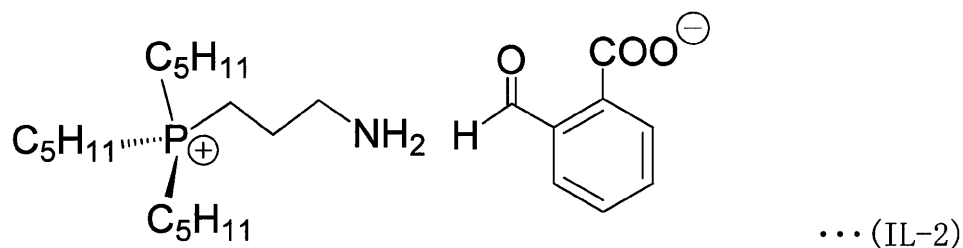
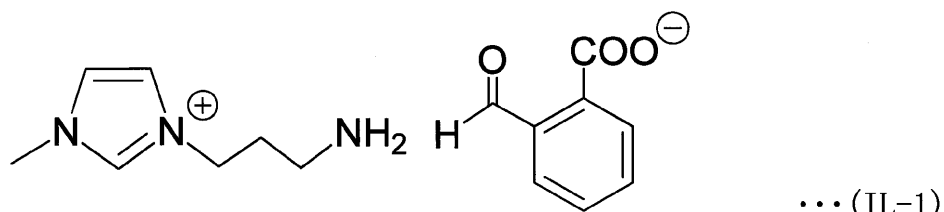
また、これらの中でも、系全体の親水性と疎水性との制御性の点から、ホスホニウム塩が好ましい。

【0040】

本実施形態の有機塩の具体例を以下に示す。

【0041】

【化5】



【0042】

本実施形態の有機塩は、例えば、一般式(c1)で表されるカチオン部を含む化合物と、一般式(a1)で表されるアニオン部を含む化合物と、を混合することにより製造することができる。

【0043】

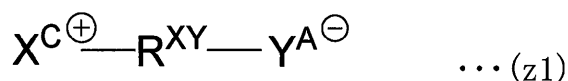
(化合物)

本実施形態の化合物は、下記一般式(z1)で表される。

この一般式(z1)で表される化合物(化合物(z1))は、上述した有機塩が外部刺激によって分子内に動的共有結合を形成してなる双性イオンである。

【0044】

【化6】



[式中、X^{C+}は、カチオン基を表す。Y^{A-}は、アニオン基を表す。R^{XY}は、動的共有結合を有する基を表す。]

【0045】

前記式(z1)中、X^{C+}は、上記式(c1)中のX^Cと同様である。X^{C+}におけるカチオン基としては、イミダゾリウムカチオン、又はホスホニウムカチオンが好ましい。

前記式(z1)中、Y^{A-}は、上記式(a1)中のY^{A-}と同様である。

R^{XY}における動的共有結合としては、例えば - - N = CH - 、 - (OR^A) CH - O - HC (OR^B) - 、 - S - S - 、 - N - O - が挙げられる。

R^A及びR^Bは、それぞれ、炭化水素基(好ましくは炭素数1~5の炭化水素基)又は水素原子を表す。

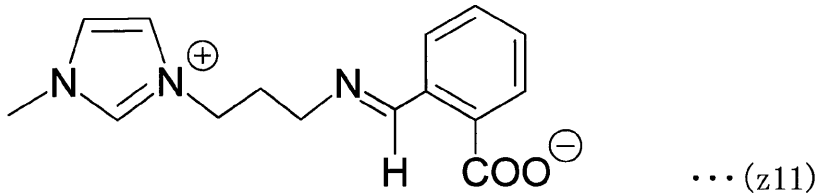
R^{XY}における、動的共有結合を有する基は、前記の動的共有結合と、上記式(c1)中のR^Xの残基と、上記式(a1)中のR^Yの残基と、により形成される基である。

【 0 0 4 6 】

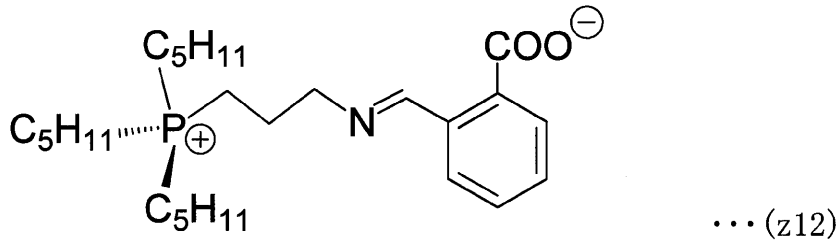
本実施形態の一般式 (z 1) で表される化合物の具体例を以下に示す。

【 0 0 4 7 】

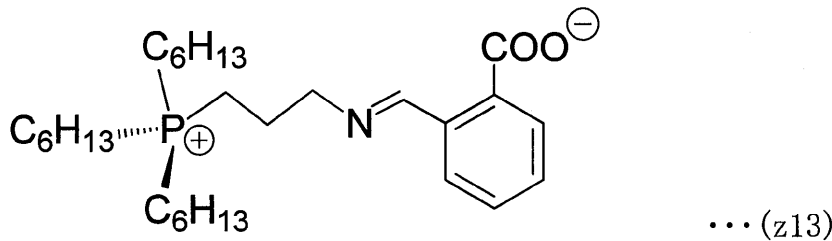
【 化 7 】



10



20



【 0 0 4 8 】

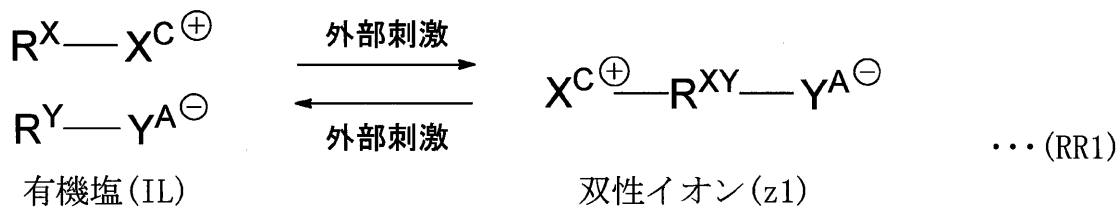
< 第 1 実施形態 >

第 1 実施形態に係る、有機塩と水との混合液においては、下記一般式 (R R 1) で表される化学平衡が成り立つ。

【 0 0 4 9 】

30

【 化 8 】



[式中、 X^{C+} は、カチオン基を表す。 Y^{A-} は、アニオン基を表す。 R^X と R^Y とは、互いに結合して動的共有結合を形成し得る官能基を表す。 R^{XY} は、動的共有結合を有する基を表す。]

40

【 0 0 5 0 】

前記式 (R R 1) 中、 X^{C+} 、 R^X 、 R^Y 及び Y^{A-} は、上記の式 (c 1) 中の X^{C+} 及び R^X 、並びに、式 (a 1) 中の R^Y 及び Y^{A-} とそれぞれ同様である。

R^{XY} は、動的共有結合を有する基を表し、上記の一般式 (z 1) 中の R^{XY} と同様である。

【 0 0 5 1 】

前記一般式 (R R 1) における右方向への反応は、有機塩 (I L) に、外部刺激が加えられることによって、分子内に動的共有結合が形成されて双性イオン (z 1) が生成するものである。

50

この場合の外部刺激としては、例えば、酸化剤もしくは還元剤又は触媒の添加、加熱、光照射、電氣的刺激、pH変化、ガス供給（ガスバブリング等）が挙げられる。

【0052】

前記一般式（RR1）における左方向への反応は、双性イオン（z1）に、外部刺激が加えられることによって、分子内の動的共有結合が開裂して有機塩（IL）が生成するものである。

この場合の外部刺激としては、例えば、酸化剤もしくは還元剤又は触媒の添加、加熱、光照射、電氣的刺激、pH変化、ガス供給（ガスバブリング等）が挙げられる。

【0053】

すなわち、前記一般式（RR1）で表される反応は、可逆的なものである。

10

一般式（RR1）で表される化学平衡の反応系では、反応系内における有機塩（IL）の存在比率が高くなると、混合液の導電率が高くなる。加えて、系全体の親水性が高まり、水への溶解性も高くなる。

一方、反応系内における双性イオン（z1）の存在比率が高くなると、混合液の導電率が低くなる。加えて、系全体の疎水性が高まり、水への溶解性も低くなり、混合液の分離が生じやすくなる。

このように、前記一般式（RR1）で表される反応系においては、外部刺激を加えるだけで、特性を制御できる。

【0054】

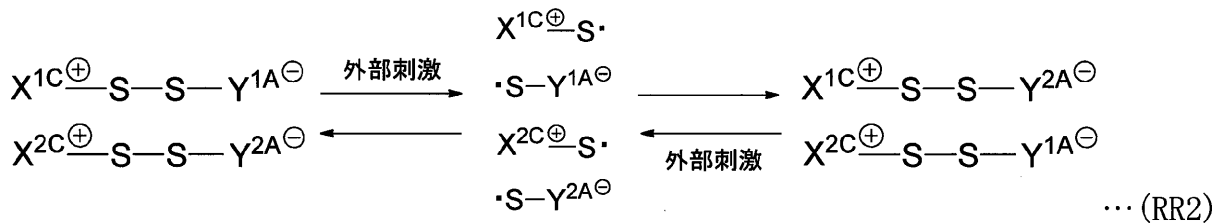
<第2実施形態>

20

第2実施形態に係る、有機塩と水との混合液においては、下記一般式（RR2）で表される化学平衡が成り立つ。

【0055】

【化9】



30

双性イオン群(z2)

双性イオン群(z3)

[式中、X^{1C+}及びX^{2C+}は、それぞれカチオン基を表す。Y^{1A-}及びY^{2A-}は、それぞれアニオン基を表す。]

【0056】

前記式（RR2）中、X^{1C+}及びX^{2C+}は、それぞれカチオン基を表し、上記式（c1）中のX^{C+}についての説明と同様である。

前記式（RR2）中、Y^{1A-}及びY^{2A-}は、それぞれアニオン基を表し、上記式（a1）中のY^{A-}についての説明と同様である。

【0057】

40

前記一般式（RR2）における右方向への反応は、双性イオン群（z2）に、外部刺激が加えられて、ラジカル（X^{1C+}-S·）（X^{2C+}-S·）（·S-Y^{1A-}）（·S-Y^{2A-}）が生じ、カチオン基とアニオン基とが組み変わり、分子内に新たな動的共有結合（-S-S-）が形成されることで、双性イオン群（z3）が生成するものである。

この場合の外部刺激としては、例えば、光照射、酸化剤もしくは還元剤又は触媒の添加、加熱、電氣的刺激、pH変化、ガス供給（ガスバブリング等）が挙げられる。

【0058】

前記一般式（RR2）における左方向への反応は、双性イオン群（z3）に、外部刺激が加えられて、ラジカル（X^{1C+}-S·）（X^{2C+}-S·）（·S-Y^{2A-}）（·

50

S - Y^{1 A -})が生じ、カチオン基とアニオン基とが組み変わり、分子内に新たな動的共有結合(-S-S-)が形成されることで、双性イオン群(z₂)が生成するものである。

この場合の外部刺激としては、例えば、光照射、酸化剤もしくは還元剤又は触媒の添加、加熱、電氣的刺激、pH変化、ガス供給(ガスバブリング等)が挙げられる。

【0059】

すなわち、前記一般式(RR₂)で表される反応は、可逆的なものである。

一般式(RR₂)で表される化学平衡の反応系では、外部刺激により、反応系内の双性イオン群(z₂)と双性イオン群(z₃)との存在比率を変化させることで、特性を制御できる。

【0060】

(イオン液体)

上述した実施形態の有機塩は、イオン液体として好適に利用できる。

かかる実施形態の有機塩は、室温(例えば0~30)付近でも液体状態で存在するものであり、熱安定性、化学的安定性及びイオン伝導性が高く、不揮発性、不燃性等の特性を有している。

かかる実施形態の有機塩からなるイオン液体は、例えば、イオン液体を電気抵抗体として用いた可変抵抗器、イオン液体を抽出媒体としたバイオエタノール製造装置に好適に利用できる。

【0061】

(可変抵抗器、抵抗値の制御方法)

本実施形態の可変抵抗器は、上述した実施形態の有機塩からなるイオン液体を、電気抵抗体として用いたものであり、特に液体抵抗器として有用である。

従来液体抵抗器においては、炭酸ナトリウム水溶液等を電気抵抗体とし、電極間の距離を変化させることにより、抵抗値を無段階に調整できる。

これに対し、本実施形態の可変抵抗器においては、上述した実施形態の有機塩(イオン液体)が電気抵抗体として用いられている。このため、当該有機塩に外部刺激を加えることで、当該イオン液体と、分子内に動的共有結合を有する双性イオンと、に可逆的に変化し、これに連動して導電率が変化する。本実施形態の可変抵抗器では、電気抵抗体それ自体の導電率が変化するため、従来のように、電極間の距離を変化させずとも抵抗値を変えられる。かかる本実施形態の可変抵抗器によれば、小型化が可能である。

加えて、外部刺激として、例えばCO₂ガスの供給を採用すれば、当該イオン液体を含む系内へ供給するCO₂ガスの分圧により、イオン液体と双性イオンとの存在比率を変えられて、導電率を調整することができる。すなわち、当該イオン液体を電気抵抗体として用いることにより抵抗値を制御することができる。

【0062】

(バイオエタノール製造装置)

本実施形態のバイオエタノール製造装置は、上述した実施形態の有機塩からなるイオン液体を、抽出媒体としている。

上記一般式(RR₁)で表される化学平衡の反応系に電圧を印加した際、有機塩(IL)の存在比率が高い場合には、電位差に伴って移動するイオン(カチオン、アニオン)量が相対的に増加する。一方、双性イオン(z₁)の存在比率が高い場合には、電位差に伴って移動するイオン(カチオン、アニオン)量が相対的に減少する。

例えば、一般式(RR₁)で表される化学平衡の反応系に、電気透析法を組み合わせることで、特定成分の分離が可能となる。

【0063】

かかるバイオエタノール製造装置を適用したバイオエタノールを製造する方法として、例えば以下に示すバイオエタノールの製造方法が挙げられる。

【0064】

(バイオエタノールの製造方法)

10

20

30

40

50

本実施形態は、バイオマスからエタノールを製造するバイオエタノールの製造方法である。かかる本実施形態のバイオエタノールの製造方法は、下記の工程（Ⅰ）と工程（ⅠⅠ）と工程（ⅠⅠⅠ）とを有する。

【0065】

[工程（Ⅰ）]

工程（Ⅰ）では、バイオマスから得られ、不純物として無機塩を含むグルコース原料と、上述した実施形態の有機塩からなるイオン液体と、の混合液に、窒素ガス（ N_2 ガス）を供給しつつ電気透析を行うことによって、前記混合液から無機塩を除去する。

【0066】

前記グルコース原料は、例えばセルロースの加水分解により得られる。

10

前記グルコース原料と、上述した実施形態の有機塩からなるイオン液体と、を混合して混合液を調製し、当該混合液に N_2 ガスを供給する。 N_2 ガスの供給により、混合液は、イオン液体を構成するカチオンとアニオンとが反応して、動的共有結合を有する双性イオン（ $z1$ ）の存在比率が高まる。この後、電気透析を行う。双性イオン（ $z1$ ）の存在比率が高められた混合液に電圧を印加した際、電位差に伴って特に無機塩が移動し、膜を透過する。これにより、前記混合液から選択的に無機塩が除去される。

【0067】

[工程（ⅠⅠ）]

工程（ⅠⅠ）では、前記工程（Ⅰ）の後、無機塩が除去された混合液に、二酸化炭素ガス（ CO_2 ガス）を供給しつつ電気透析を行うことにより、イオン液体とグルコースとを分離する。

20

【0068】

前記工程（Ⅰ）の後、無機塩が除去された混合液に CO_2 ガスを供給する。 CO_2 ガスの供給により、混合液は、双性イオン（ $z1$ ）内の動的共有結合が開裂してカチオンとアニオンとに解離し、有機塩（ IL ）の存在比率が高まる。この後、電気透析を行う。有機塩（ IL ）の存在比率が高められた混合液に電圧を印加した際、電位差に伴って特に有機塩（ IL ）塩のイオン（カチオン、アニオン）が移動し、膜を透過する。これにより、イオン液体とグルコースとを分離する。回収したイオン液体は、再利用が可能である。

【0069】

[工程（ⅠⅠⅠ）]

工程（ⅠⅠⅠ）では、前記工程（ⅠⅠ）の後、分離したグルコースを発酵させて、バイオエタノールを得る。

30

【0070】

グルコースの発酵は、公知の発酵技術を用いて行うことができる。例えば、グルコースにエタノール発酵菌等を加えて発酵する。

エタノール発酵菌としては、例えば、サッカロミセス・セレピシエ等のサッカロミセス属の酵母；シゾサッカロミセス・ポンベ、シゾサッカロミセス・ジャポニカス、シゾサッカロミセス・オクトスポラス等のシゾサッカロミセス属の酵母； $KO11$ 株等の大腸菌が挙げられる。

グルコースの発酵温度及び発酵時間は、使用するエタノール発酵菌等の種類に応じて適宜設定される。

40

【0071】

かかる本実施形態のバイオエタノールの製造方法によれば、上述した実施形態の有機塩からなるイオン液体を、抽出媒体として採用しているため、不純物である無機塩の除去、及び、イオン液体とグルコースとの分離を容易に行うことができる。

【実施例】

【0072】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0073】

50

< 有機塩の製造 >

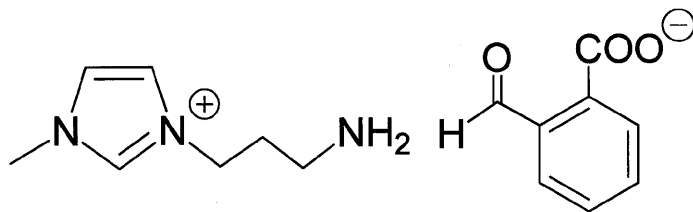
(実施例 1)

1 - メチルイミダゾール (10.9 g) と、3 - プロモプロピルアミン (30.6 g) と、を 80 mL のテトラヒドロフランに溶解し、90 で 5 時間攪拌した。テトラヒドロフランを留去した後、メタノール / 酢酸エチルを用いて再結晶を行い、精製した。次に、イオン交換樹脂 (製品名 Amberlite IRN 78A) を用いることでブリオンを OH イオンに交換し、この後、フタルアルデヒド酸を加えて混合することにより、下記化学式 (IL-1) で表される有機塩 (1) を得た。過剰に添加したフタルアルデヒド酸は、酸化アルミニウムによって除去した。

【0074】

【化10】

10



... (IL-1)

【0075】

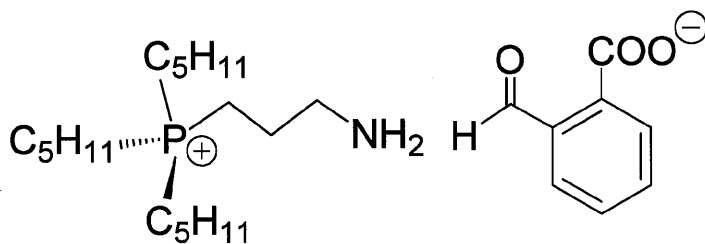
(実施例 2)

実施例 1 における 1 - メチルイミダゾールをトリヘプチルホスフィンに変更し、また、「メタノール / 酢酸エチルを用いた再結晶」を「ヘキサンを用いた洗浄」に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作によって、下記化学式 (IL-2) で表される有機塩 (2) を得た。

【0076】

【化11】

20



... (IL-2)

30

【0077】

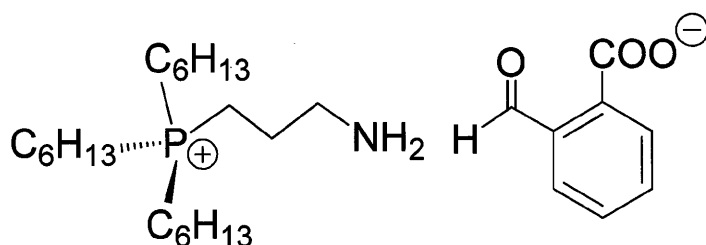
(実施例 3)

実施例 1 における 1 - メチルイミダゾールをトリヘキシルホスフィンに変更し、また、「メタノール / 酢酸エチルを用いた再結晶」を「ヘキサンを用いた洗浄」に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作によって、下記化学式 (IL-3) で表される有機塩 (3) を得た。

【0078】

【化12】

40



... (IL-3)

50

【 0 0 7 9 】

< 可逆変化 (1) >

実施例 1 の有機塩 (1) を用いて以下に示す評価を行った。

【 0 0 8 0 】

[pH に対する構造変化]

水に有機塩 (1) を溶解して、濃度 1 質量 % の有機塩水溶液 (1) を調製した。この有機塩水溶液 (1) を 2.5 に調整し、ここに水酸化ナトリウム又は酢酸を添加して、当該水溶液の pH を 4 から 12 まで変化させた。かかる pH 範囲にある有機塩水溶液 (1) を、¹H - NMR 測定した。

【 0 0 8 1 】

図 1 は、有機塩水溶液 (1) についての化学平衡の反応式、及び ¹H - NMR 測定結果を示すスペクトルである。

図 1 において、水酸化ナトリウム添加により、有機塩水溶液 (1) の pH が 6.47 から pH 10.52 へ変化するのに伴い、スペクトルに変化が認められた。有機塩 (1) のアニオン部におけるホルミル基の水素原子 (丸印) に由来する約 9.7 ppm のピークが小さくなり、化合物 (z 1 1) におけるイミンを構成する炭素原子に結合した水素原子 (丸印) に由来する約 8.2 ppm のピークが大きくなっている。すなわち、pH が高くなるのに伴い、有機塩 (1) が減少し、化合物 (z 1 1) が増加している。

【 0 0 8 2 】

図 2 は、濃度 1 質量 % の有機塩水溶液 (1) の pH に対する、化合物 (z 1 1) 濃度の変化を示す図である。

横軸は、2.5 での有機塩水溶液 (1) の pH を示している。縦軸は、化合物 (z 1 1) 濃度 (モル %) を示している。ここでの濃度は、有機塩 (1) と化合物 (z 1 1) との合計に占める化合物 (z 1 1) の割合を意味する。

図 2 より、pH が高くなるに伴い、化合物 (z 1 1) 濃度が高まり、また、pH が低くなるに伴い、有機塩 (1) 濃度が高まること、すなわち、可逆的な変化が起きていることが確認できる。

【 0 0 8 3 】

[導電率の測定]

濃度 1 質量 % の有機塩水溶液 (1) に、CO₂ ガスと N₂ ガスとを交互にバブリングさせながら供給しつつ、当該水溶液の導電率を測定 (温度条件 2.5) した。

【 0 0 8 4 】

図 3 は、濃度 1 質量 % の有機塩水溶液 (1) に、CO₂ ガスと N₂ ガスとを交互にバブリングさせながら供給した際の、当該水溶液の導電率の変化を示す図である。

横軸は、CO₂ ガス又は N₂ ガスの供給時間 (h) を示している。縦軸は、当該水溶液の導電率 (mS / cm) を示している。

CO₂ ガスを供給する (当該水溶液の pH が低下する) ことにより、当該水溶液の導電率は 0.71 mS / cm から 4.70 mS / cm まで高くなること ; これに続けて、N₂ ガスを供給する (当該水溶液の低下した pH が戻る) ことにより、当該水溶液の導電率は 4.70 mS / cm から 0.79 mS / cm まで低くなることが確認された。

続けて、CO₂ ガスと N₂ ガスとを交互にバブリングさせながら供給する操作を 2 回 (合計 3 回) 繰り返したところ、1 回目の供給操作と同様の導電率変化を示した。すなわち、可逆的な変化が起きていることが確認できる。

【 0 0 8 5 】

< 可逆変化 (2) >

実施例 2 の有機塩 (2) を用いて以下に示す評価を行った。

【 0 0 8 6 】

[水との相溶性の評価 - 1]

水と有機塩 (2) とを混合して、濃度 20 質量 % の有機塩混合液 (2 1) を調製した。

前記有機塩混合液 (2 1) を 2.5 に調整 (初期 pH は 7.7) し、ここに酢酸を添加

10

20

30

40

50

し、次いで水酸化ナトリウムを順に添加した。

【 0 0 8 7 】

図 4 は、有機塩 (2) についての化学平衡の反応式、及びガラス瓶に収容された有機塩混合液 (2 1) の pH に対する外観変化を示す写真である。

初期 pH 7 . 7 の有機塩混合液 (2 1) は、無色透明な上相と着色した下相との 2 相に分離していた。これに続けて酢酸が添加された pH 3 . 6 の有機塩混合液 (2 1) は、無色透明な 1 相であった。さらに続けて水酸化ナトリウムが添加された pH 7 . 2 の有機塩混合液 (2 1) は、無色透明な上相と着色した下相との 2 相に分離していた。

【 0 0 8 8 】

酢酸及び水酸化ナトリウムを添加した際のそれぞれの混合液を、 ^{13}C -NMR 測定して、混合液中の有機塩 (2) と化合物 (z 1 2) との存在比率を測定した。この測定結果を表 1 に示した。

【 0 0 8 9 】

【表 1】

有機塩混合液(21)		
初期	酢酸 添加	水酸化ナトリウム 添加
pH7.7	pH3.6	pH7.2
2相に分離	1相	2相に分離
34.2モル%	81.3モル%	18.0モル%
65.8モル%	18.7モル%	82.0モル%
29.1モル%	/	
70.9モル%		
	有機塩(2)	
無色透明な相	化合物(z12)	
	有機塩(2)	
着色した相	化合物(z12)	

10

20

30

【0090】

40

表1において、無色透明な相に存在する有機塩(2)の割合は、有機塩混合液(21)のpHが7.7である場合に約34モル%であり、pHが3.6である場合に約81モル%と高くなり、pHが7.2である場合に約18モル%と低く変化していた。

この結果から、pH変化によって、混合液中の有機塩(2)と化合物(z12)との存在比率を制御できることが確認できる。

すなわち、実施例2の有機塩(2)によれば、外部刺激によって、1相及び2相の系を可逆的に調製できるため、特性の制御が可能である。

【0091】

[水との相溶性の評価 - 2]

水と有機塩(2)とを混合して、濃度20質量%の有機塩混合液(22)を調製した。

50

前記有機塩混合液(22)を30 に調整(初期pHは8.3)し、ここにCO₂ガスをバブリングさせながら供給し、次いでN₂ガスをバブリングさせながら供給し、次いで、さらにCO₂ガスをバブリングさせながら供給した。

【0092】

図5は、有機塩(2)についての化学平衡の反応式、及びガラス瓶に収容された有機塩混合液(22)に、CO₂ガスとN₂ガスを交互にバブリングさせながら供給した際の外観変化を示す写真である。

初期pH8.3の有機塩混合液(22)は、無色透明な上相と着色した下相との2相に分離していた。これに続けて、CO₂ガスをバブリングさせながら供給した有機塩混合液(22)は、pHが7.3となり、無色透明な1相であった。さらに続けて、N₂ガスをバブリングさせながら供給した有機塩混合液(22)は、pHが7.7となり、無色透明な上相と着色した下相との2相に分離した。次いで、さらにCO₂ガスをバブリングさせながら供給した有機塩混合液(22)は、pHが7.1となり、無色透明な1相であった。

10

【0093】

CO₂ガス又はN₂ガスを供給した際のそれぞれの混合液を、¹³C-NMR測定して、混合液中の有機塩(2)と化合物(z12)との存在比率を測定した。この測定結果を表2に示した。

【0094】

【表 2】

有機塩混合液 (22)				
	初期	CO ₂ ガス供給	N ₂ ガス供給	CO ₂ ガス供給
	pH8.3	pH7.3	pH7.7	pH7.1
	2相に分離	1相	2相に分離	1相
無色透明な相	24.0モル%	62.0モル%	43.4モル%	62.0モル%
	76.0モル%	38.0モル%	56.6モル%	38.0モル%
着色した相	27.3モル%	/	40.0モル%	/
	72.7モル%		60.0モル%	

10

20

30

40

【0095】

表 2 において、無色透明な相に存在する有機塩 (2) の割合は、有機塩混合液 (21) が初期の場合 (pH 8.3) に 24 モル% であり、CO₂ ガスを供給した場合 (pH 7.3) に 62 モル% と高くなり、次いで N₂ ガスを供給した場合 (pH 7.7) に約 43 モ

50

ル%と低くなり、次いで、さらにCO₂ガスを供給した場合(pH7.1)に62モル%と高くなるように、連続的に変化していた。

この結果から、CO₂ガス及びN₂ガスの供給によって、混合液中の有機塩(2)と化合物(z12)との存在比率を制御できることが確認できる。

すなわち、実施例2の有機塩(2)においては、外部刺激としてCO₂ガス及びN₂ガスの供給によっても、1相及び2相の系を可逆的に調製できるため、特性の制御が可能である。

【0096】

<可逆変化(3)>

実施例3の有機塩(3)を用いて以下に示す評価を行った。

10

【0097】

[水との相溶性の評価 - 3]

水と有機塩(3)とを混合して、濃度0.5質量%の有機塩混合液(23)を調製した。

前記有機塩混合液(23)を22に調整し、ここにCO₂ガスをバブリングさせながら供給しつつ、90まで徐々に加温した。

また、これとは別途、前記有機塩混合液(23)を22に調整し、ここにN₂ガスをバブリングさせながら供給しつつ、90まで徐々に加温した。

【0098】

図6は、有機塩混合液(23)についての化学平衡の反応式、並びに、有機塩混合液(23)にCO₂ガス又はN₂ガスをバブリングさせながら供給しつつ液温を変化させた際の外観変化の状態、及び存在比率(モル比)「有機塩(3)/化合物(z13)」を示す図である。

20

各ガスを供給した有機塩混合液(23)の初期状態は、いずれも、無色透明な1相であった。

CO₂ガスを供給した有機塩混合液(23)は、液温に関係なく常に、無色透明な1相であった。

N₂ガスを供給した有機塩混合液(23)は、42付近で1相から2相(無色透明な上相と着色した下相と)に外観が変化し、その後90付近で再び、無色透明な1相となった。すなわち、下限臨界溶液温度(LCST)が認められ、有機塩混合液(23)は可逆的な相分離挙動を示した。

30

前記のように、CO₂ガスを供給した場合と、N₂ガスを供給した場合と、で挙動が相違していた。

【0099】

CO₂ガスを供給した際の混合液を、¹³C-NMR測定して、混合液における無色透明な1相中の有機塩(3)と化合物(z13)との存在比率を測定した。

また、N₂ガスを供給した際の混合液を、¹³C-NMR測定して、無色透明な上相と着色した下相とに分離した2相のうち、無色透明な相中の有機塩(3)と化合物(z13)との存在比率(モル比)を測定した。

この測定結果を「有機塩(3)/化合物(z13)」として図6中に示した。

40

【0100】

図6において、有機塩混合液(23)にCO₂ガスを供給した場合の存在比率(モル比)と、有機塩混合液(23)にN₂ガスを供給した場合の存在比率(モル比)と、は大きく相違していた。特定の温度範囲で、N₂ガスを供給することにより、化合物(z13)の存在割合が高められ、系全体の疎水性が高くなっている。

すなわち、実施例3の有機塩(3)においては、外部刺激としてCO₂ガス及びN₂ガスの供給並びに加熱によって、系全体の親水性と疎水性とのバランスを制御できる。

【産業上の利用可能性】

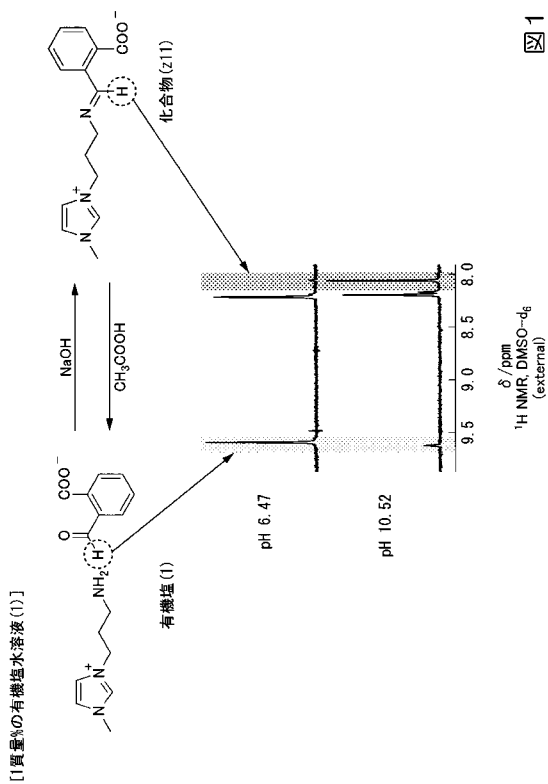
【0101】

本発明に係る有機塩は、イオン液体として好適なものである。

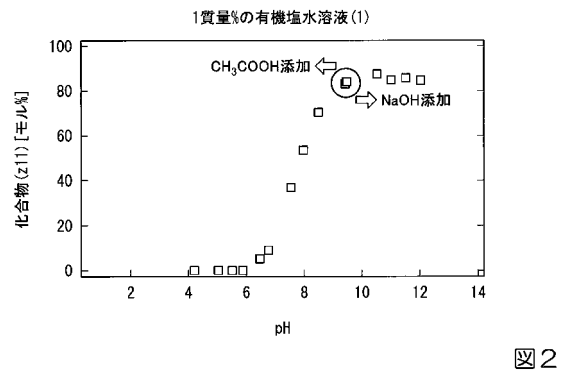
50

かかる有機塩からなるイオン液体は、当該イオン液体を電気抵抗体として用いた可変抵抗器、スイッチ、キャパシタ、当該イオン液体を抽出媒体としたバイオエタノール製造装置等の用途に利用が可能である。

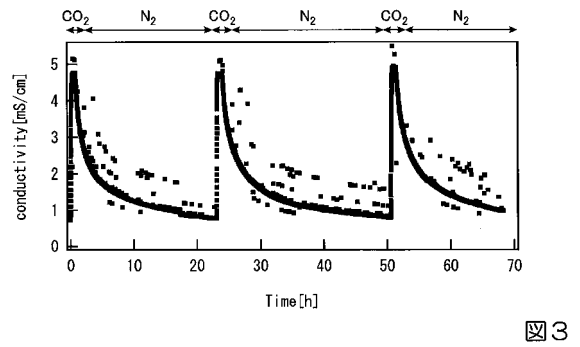
【図1】



【図2】



【図3】



【 図 4 】

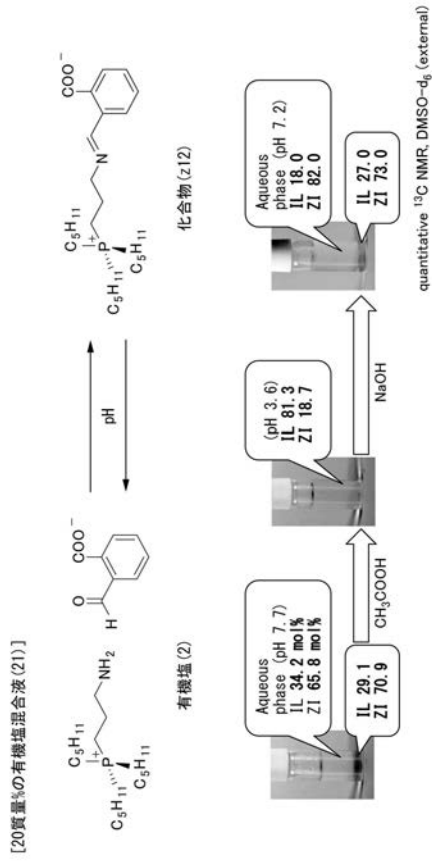


図 4

【 図 5 】

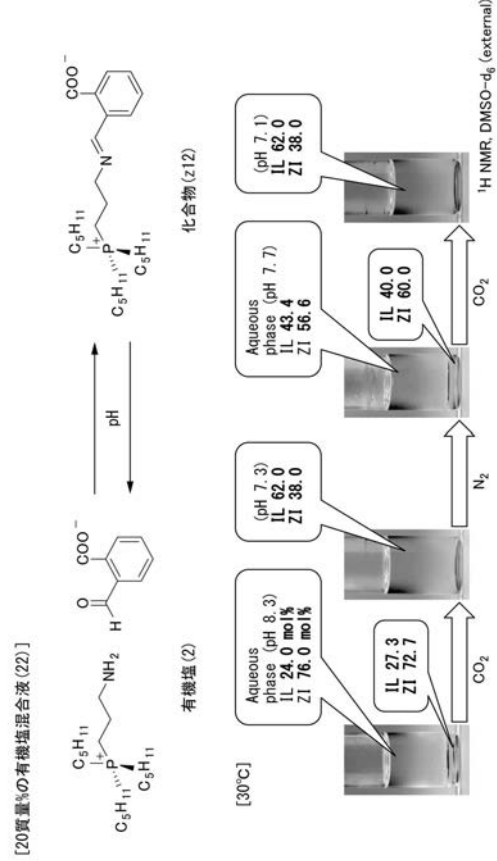


図 5

【 図 6 】

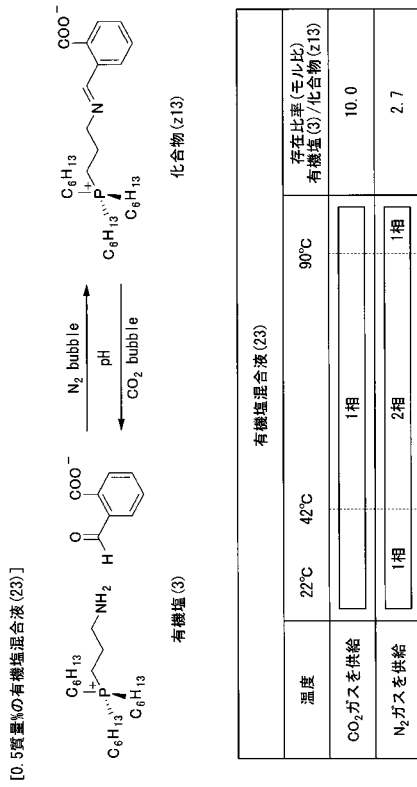


図 6

フロントページの続き

(出願人による申告)平成25年度、独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 センター・オブ・イノベーションプログラム「革新材料による次世代インフラシステムの構築」委託研究開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願、並びに、平成24年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業(先端的低炭素化技術開発)「リグノセルロースのイオン液体による前処理とリグニンの低分子化反応」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(74)代理人 100192773

弁理士 土屋 亮

(72)発明者 黒田 浩介

石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内

(72)発明者 高橋 憲司

石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内

Fターム(参考) 4B064 AC03 CB30 CC21 CC22 CC30 CD09 DA16

4D006 GA17 PA04 PB20 PB70

4H050 AA01 AA03 AB90

5E030 BA30 DA07