

## 高活性・高耐久性のエステル化固定化触媒

### —第二世代型ポリフェノールスルホン酸樹脂触媒の開発に成功—

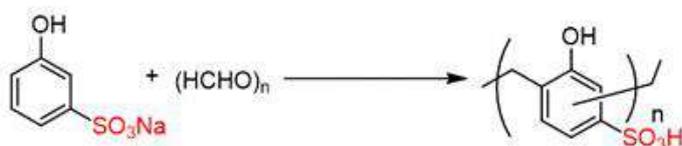
理化学研究所（理研）環境資源科学研究センターグリーンナノ触媒研究チームの山田陽一チームリーダー、自然科学研究機構分子科学研究所の魚住泰広教授らの共同研究チームは、既存の固定化高分子酸触媒よりも高収率（高活性）で、かつ工業的に重要なフロー型反応に適用可能な高耐久性のエステル化に有効な固定化高分子酸触媒の開発に成功しました。

エステル化合物は、化成品、医薬品などさまざまな化学製品に用いられる重要な有機化合物で、業界からは、より効率良くエステル化合物が得られる固定化触媒の開発を求める声が上がっています。

今回、共同研究チームは、メタフェノールスルホン酸とホルムアルデヒドから第二世代型ポリフェノールスルホン酸樹脂触媒を開発しました。この高分子酸触媒は水にも有機溶媒にも溶けず、2013～16年にかけて当研究チームが開発した第一世代型ポリフェノールスルホン酸樹脂触媒に比べて、高い耐久性と物理的な堅牢性を持ち、フロー型反応において既存の固定化高分子酸触媒よりも高い収率でエステル化合物が得られます。15日間にわたるフロー型エステル化反応の連続運転を行ったところ、触媒活性が低下することなく、バイオディーゼル燃料を90%以上の収率で合成することに成功しました。

本研究は、米国の科学雑誌『Organic Letters』のオンライン版に12月16日付で掲載されました。

### 第二世代型ポリフェノールスルホン酸樹脂触媒



### 既存の高分子酸触媒より高活性酸触媒によるフロー型エステル化反応



## 図 第二世代型固定化高分子酸触媒の開発とフロー型エステル化反応への応用

### 研究手法と成果

共同研究チームは、フェノール基の関与が低いと考えられるメタ位にフェノール基を持つメタフェノールスルホン酸を原料として用い、ホルムアルデヒドと重合させることにより、第二世代型ポリフェノールスルホン酸樹脂触媒を合成し（図1）。この高分子酸触媒は堅牢性と化学的安定性に優れた高分子化合物であることが確認されました。



図1 第二世代型高分子酸触媒の生成法

メタフェノールスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドを重合させて、第二世代の高分子酸触媒であるポリフェノールスルホン酸樹脂触媒を生成した。

次に、第二世代型触媒の耐久性を検証するため、アクリル酸とメタノールのフラスコを用いたバッチ型[2]反応を繰り返し行いました（図2）。その結果、第一世代型触媒では数回の使用で触媒活性が低下したのに対し、第二世代型触媒では10回繰り返し使用しても触媒活性は低下することなく、アクリル酸メチルが生成されました。また、一般的な触媒ではエステル化反応を進行させるために、エステル化で生成する水を除去し、化学平衡を右にずらす必要がありますが、第二世代型触媒も第一世代型触媒と同様に、この操作が不要でした。

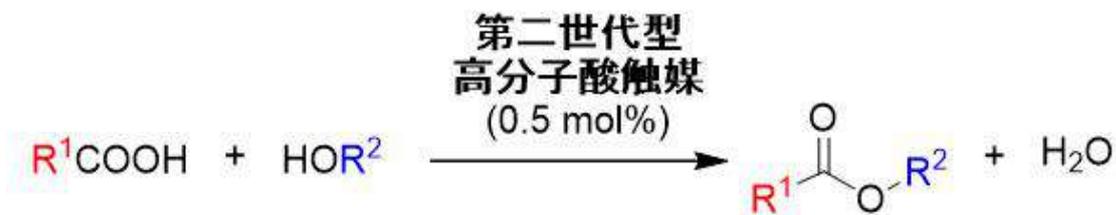


図2 第二世代型高分子酸触媒を用いたバッチ型エステル化反応

第二世代型触媒の存在下で、カルボン酸とアルコールを反応させるとエステルと水が高い収率で生成する。また、この触媒を用いると、従来の水除去の操作が不要になるという利

点がある。

さらに、第二世代型触媒を工業的に重要なフロー型エステル化反応に適用しました。カラムカートリッジに充填した触媒を用いて、アクリル酸とエタノールのエステル化反応を行ったところ、市販の各種高分子酸触媒よりも高い収率でアクリル酸エチルが生成されることが分かりました（図3）。また、さまざまなカルボン酸とアルコールの組み合わせでフロー型反応を行った結果、いずれの場合も高い収率で対応するエステル化合物が生成されました。

加えて、オレイン酸とリノレン酸をそれぞれメタノールとフロー型で反応させました。どちらも15日間ずつ稼働させた結果、触媒活性が低下することなく、対応するバイオディーゼル燃料が90%以上の収率で得られました。



図3 第二世代型高分子酸触媒によるフロー型エステル化反応

カラムカートリッジに充填した第二世代高分子酸触媒を用いるフロー型エステル化反応では、既存の高分子酸触媒よりも高い収率でエステルが得られた。

論文情報

論文タイトル Second-Generation meta-Phenolsulfonic Acid-Formaldehyde Resin as a Catalyst for Continuous-Flow Esterification

掲載雑誌 Organic Letters

DOI [10.1021/acs.orglett.9b04084](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04084)

日文新闻发布全文 [https://www.riken.jp/press/2019/20191217\\_1/index.html](https://www.riken.jp/press/2019/20191217_1/index.html)

文: JST 客观日本编辑部翻译