

ハイブリッド酸触媒によるセルロースからのレプリン酸エステル合成

(産総研) 富永健一・福島友史子・佐藤一彦

近年、化石資源の枯渇に対する懸念や原油価格の高騰から、燃料や化成品の原料をバイオマス資源に求める必要性はますます高まっています。中でも、地球上に最も多く存在しかつ非可食なバイオマス資源であるセルロースを原料として各種化学品を合成する技術は極めて重要です。

セルロースから製造可能な化学品として、私たちは「レプリン酸 (Levulinic acid)」に注目しています。レプリン酸は炭素数5のカルボン酸ですが、レプリン酸からは燃料添加剤、各種機能性樹脂材料、光合成促進剤、生分解性除草剤など多種多様な化学品が合成可能であり、バイオマス由来の基幹物質として高いポテンシャルを有しています。

セルロースや糖などの炭水化物を原料としてレプリン酸を合成する反応はこれまでも幾つか報告されてきましたが、いずれも量論量程度以上の多量の酸が必要とされてきました(Table 1)。しかしながら、私たちは、二種類の異なる酸を組み合わせることで、触媒量の酸によりセルロースから一段で収率よくレプリン酸エステルを合成する反応を開発することに成功いたしました(Table 2)。セルロースからレプリン酸に至るには、セルロースから糖への分解、糖の脱水・異性化など幾つかの複雑な反応過程がありますが、異なる種類の酸が存在することでこれらの過程が効率よく進行するようになったものと考えられます。

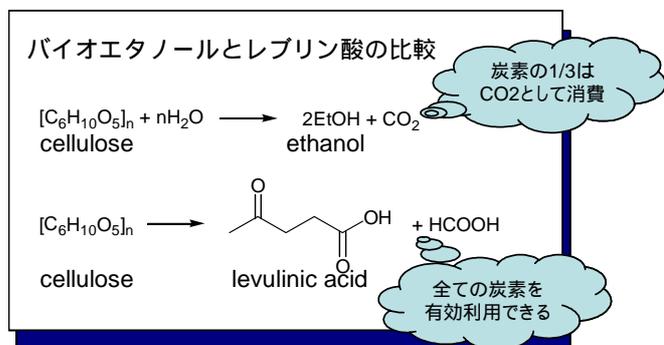


Table 1 これまでに報告されたレプリン酸合成反応

酸の種類	酸の量 / mol %	原料	温度 / °C	収率 / %	出典
HCl	205	sucrose	100	22	B. F. McKenzie, <i>Org. Syn., coll. 1</i> , 335 (1941).
HCl	1160	glucose	108	62	J. Dahlmann, <i>Chem. Ber.</i> , 101 , 4251 (1968).
H ₂ SO ₄	39	glucose	170	71	Y. Nakamura, <i>JP Pat.</i> 1166813 (1980).
H ₂ SO ₄	300	cellulose	205 / 195	60 / -70	S. W. Fitzpatrick et al. <i>US Pat.</i> 5608105 (1995).

Table 2 ハイブリッド酸触媒によるレプリン酸エステル合成反応

ルイス酸 (濃度: mol%)	ブレンステッド酸 (濃度: mol%)	原料	温度 / °C	収率 / %
In(OTf) ₃ (0.8)	PTSA (4.0)	cellulose	180	70
Al(OTf) ₃ (0.8)	PTSA (4.0)	cellulose	180	65
In(OTf) ₃ (0.8)	-	cellulose	180	45
-	PTSA (4.0)	cellulose	180	34

反応条件: ルイス酸 (0.02 mmol), ブレンステッド酸 (0.1 mmol), セルロース (グルコース 2.5 mmol 相当), MeOH (20 mL), N₂ (0.5MPa), 180 °C, 5 h.

