活性炭触媒を用いたキチン由来糖アルコールの脱水縮合反応

(東理大工) ○佐川 拓矢・杉山 拓生・橋詰 峰雄

Dehydration Condensation of Chitin-Derived Sugar Alcohols by Activated Carbon Catalysts (*Tokyo University of Science*) OTakuya Sagawa, Takuo Sugiyama, Mineo Hashizume

Chitin is the most abundant marine biomass and has nitrogen atoms in its *N*-acetylglucosamine units. Therefore, chitin is expected to be used as a feedstock of organonitrogen compounds. In recent, the synthesis of 2-acetamide-2-deoxyisosorbide (ADI) from 2-acetamide-2-deoxysorbitol (ADS) by dehydration condensation using liquid acid as a homogeneous catalyst was reported. However, ADI synthesis using solid acids has not been developed. In this study, activated carbon was used as a solid catalyst for ADI synthesis. Airoxidized activated carbon (AC-Air) was prepared by calcining at 450 °C for 4 hours under air flow. In the case of using AC-Air (substrate/catalyst ratio = 2.3) at 180 °C for 6 hours, ADI was obtained with an HPLC yield of 9.7%. However, the proportion of undetected compounds (Others) in the HPLC measurement was 75%, indicating that some of the products were adsorbed to AC-Air when the reaction was carried out using AC-Air. As a result, and thus further extraction was necessary. When the extraction using a Soxhlet extractor was performed, Others decreased to 26%, and the yield of ADI was determined to be 11%. In this presentation, the reaction with Lewis acids as an additive to further improve the ADI yield will be reported.

Keywords: Chitin; Sugar alcohol; Dehydration Condensation; Activated Carbon Catalyst

キチンは海洋中最大の賦存量を有するバイオマスであり、N-アセチルグルコサミンが多数連なった構造を有することから含窒素有機化合物の原料としての利用が期待されている。最近、キチン由来糖アルコールである2-アセタミド-2-デオキシソルビトー

Scheme 1. Synthesis of ADI from ADS using AC-Air.

ル (ADS) の液体酸を触媒とした脱水縮合反応により、含窒素ポリマーの原料である 2-アセトアミド-2-デオキシイソソルビド (ADI) の合成を報告している (Scheme 1) しかしながら固体酸を用いた ADI 合成の研究例はない。本研究では、活性炭を酸触媒として用いて ADI の合成を行った。活性炭は空気気流下、450 ℃で 4 時間焼成することで得られる空気酸化活性炭 (AC-Air) を使用した。Boehm 法により定量した酸性官能基の量に基づき基質触媒比 2.3 の条件で AC-Air を用いて 180 ℃で 6 時間反応させたところ、HPLC 収率 9.7%で ADI を得た。しかしながら HPLC 測定では未検出の化合物 (Others) の割合が 75%となり、原料や生成物が AC-Air に強く吸着され回収が不十分であったことが考えられた。そこでソックスレー抽出器を用いて抽出を行ったところ、Others の割合は 26%に減少し、ADI の収率は 11%と求められた。さらなる ADI 収率向上のため、添加剤としてルイス酸を加えた反応についても報告する。

1) T. Sagawa, H. Kobayashi, C. Murata, Y. Shichibu, K. Konishi, A. Fukuoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 14883–14888.