

結晶性複合酸化物触媒を用いたグルコースの逆アルドール反応

(北海道大*・東北大**) ○大須賀遼太*・石泉*・
すがぬまさとし*・かとうひでき*・なかじまさよたか*
菅沼学史・加藤英樹**・中島清隆*

1. 緒言

再生可能な炭素資源の有効利用は、カーボンニュートラルの実現に向けて重要な課題である。グルコースの逆アルドール反応は、C-C結合を切断し、C4成分であるエリスロース(ERT)とC2成分であるグリコールアルデヒド(GA)を与えることができる重要な技術である¹⁾。しかしながら、ERTおよびGAのホルミル基は反応性が高く複雑な副反応を誘発するため、ERTおよびGAの効率的な合成法は報告されていなかった。我々は、Nb₂O₅を用いたエタノール中でのグルコースの逆アルドール反応を検討し、ゼオライトを共存させることで生成物が *in-situ* でアセタール化され、高収率で ERT および GA のアセタール体を得られることを見出した (Figure 1)。この反応では、Nb₂O₅ のルイス酸点、ゼオライトのブレンステッド酸点が、それぞれ逆アルドールとアセタール化反応を触媒する。一方、ゼオライトが有する強いブレンステッド酸が引き起こす副反応も確認されている。そこで本研究では、Nb⁵⁺と酸化数の異なる5および6族の金属種を複合化することによるブレンステッド酸点の形成と、触媒反応の高効率化を試みた。

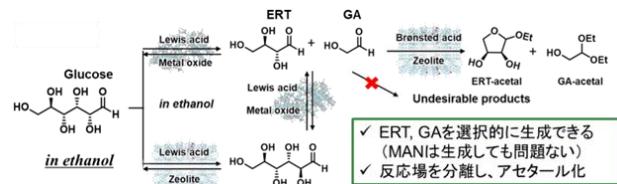


Figure 1. グルコースの逆アルドール反応における *in-situ* アセタール化戦略

2. 実験

錯体重合法により複合酸化物触媒を合成した²⁾。グルコース、触媒、エタノールをテフロン内筒に加え、オートクレーブ内でアルゴン加圧下にて触媒反応を実施した。反応後の溶液を、HPLCを用いて定性・定量した。

3. 実験結果および考察

Table 1 には、グルコースの逆アルドール反応に対する Nb₂O₅ および複合酸化物の触媒活性を示す。Nb₂O₅ のみの場合、目的生成物 (ERT および GA) の生成が確認された一方で、炭素収支 (C.B.) は 80% 程度であった。Nb⁵⁺ と Mo⁶⁺ の複合酸化物 (Mo₃Nb₂O₁₄) は、Nb₂O₅ に比べ ERT および GA 共に高い収率を示し、C.B. も良好な値を示した。ピリジン吸着 IR により Mo₃Nb₂O₁₄ の酸性質を評価した結果、ルイス酸点に加えブレンステッド酸点の生成を確認できた。反応生成物中に ERT および GA のアセタール体が生成しており、本反応においても固体触媒に由来するブレンステッド酸によって *in-situ* アセタール化が進行したことが明らかとなった。Mo₃Nb₂O₁₄ と類似の結晶構造を有する W₃Nb₂O₁₄ は、Nb₂O₅ と同等の転化率でありながら高い目的物収率と C.B. (95%) を示した。また、ERT:GA モル比が 2:1 (理論値) に近いことから、副反応を高度に回避しつつ高選択的に目的生成物が得られたと考えている。

Table 1. グルコースの逆アルドール反応への触媒活性

Catalyst	Conv. (%)	Yield (%-C)				C.B. (%)
		ERT ^[a]	GA ^[b]	MAN	Others	
Nb ₂ O ₅	77.3	12.5	8.2	28.1	8.9	80.4
Mo ₃ Nb ₂ O ₁₄	83.3	30.8	13.5	16.8	11.4	89.3
W ₃ Nb ₂ O ₁₄	72.8	24.2	13.6	16.8	13.2	95.1

Reaction conditions: Glucose, 22.5 mg; Catalyst, 22.5 mg; ethanol, 5 mL; temperature, 190 °C; time, 15 min; pressure, Ar 3.0 MPa. [a] Total yield of ERT and ERT-acetal. [b] Total yield of GA and GA-acetal.

1) Sasaki, M.; Goto, K.; Tajima, K.; Adschari, T.; Arai, K. *Green Chem.* **2002**, 4, 285-287.

2) Kakihana, M.; Yoshimura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1427-1443.