

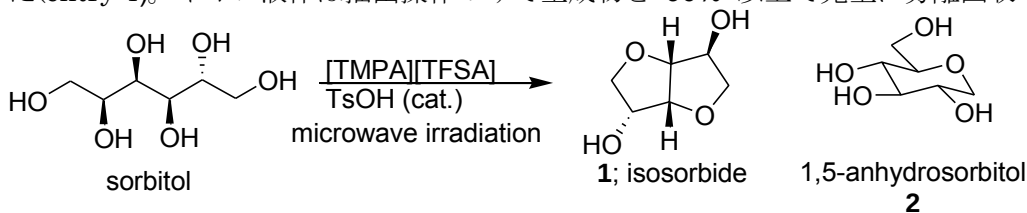
疎水性イオン液体を用いたソルビトールの高速脱水変換反応

Rapid conversion of sorbitol in hydrophobic ionic liquids

村田健虎・上村明男（山口大院医・宇部興産宇部研）

21 世紀社会の持続ある発展を支えるためには、プラスチックやバイオマスの化学資源化のための変換反応は重要な課題である。最近われわれは、バイオマスの化学資源化に着目し、変換反応加えて、放置されてきた生成物「単離」の問題に着目した。この問題を解決するために、疎水性イオン液体の特性が優れていると考えた。そしてセルロースを酸および塩化リチウムとともに疎水性イオン液体中でマイクロ波加熱すると、容易に加水分解でき、得られたグルコースを化学的にきれいな形で単離することを見出してきた¹⁾。ソルビトールはグルコース誘導体のバイオマスであり、ソルビトールをイソソルビドに変換する反応はバイオマスの化学変換の重要な変換である。われわれは疎水性イオン液体のこの特性を活かせば、この反応の効率化と容易な単離が可能である反応の開発ができると考え、以下の検討をおこなった。

疎水性イオン液体である [TPMA][TFSA] を用いて、ソルビトールの変換を行った²⁾。結果を Table 1 に示す。反応温度が 130 °C の場合ではイソソルビドは 16% で得られたが、副生成物である 1,5-アノヒドロソルビトールが 25% で得られた。イオン液体 [TPMA][TFSA] は 93% で得られた (entry 1)。150 °C で反応をおこなっても副生成物である化合物 **2** が多く生成した (entry 2)。ところが反応温度を 180 °C まで上げることでこの選択性は改善され、イソソルビドを収率 60% で得ることができた (entry 3)。200 °C まで温度を上げて同様の結果となった (entry 4)。イオン液体は抽出操作のみで生成物と 90% 以上で完全に分離回収できた。



Entry	Temp. [°C]	Time [min]	TsOH [mol %]	1; Yield [%]	2; Yield [%]	[TPMA][NTf2] recovered [%]
1	130	10	5	16	25	93
2	150	10	6	39	29	94
3	180	10	5	61	5	96
4	200	10	5	60	0	95

この方法では酸触媒である *p*-TsOH とイソソルビドの分離が困難だった。そこで容易に回収でき、再利用可能な固体酸であるイオン交換樹脂を使った反応を検討した。Nafion® (NR-50) を用いた場合は先程と同じ条件でイソソルビドを収率 60% で得ることに成功した。

<参考文献>

- 1) A. Kamimura*, T. Okagawa, N. Oyama, T. Otsuka and M. Yoshimoto *Green Chemistry*, **2012**, 14, 2816-2820
- 2) A. Kamimura,* K. Murata, Y. Tanaka, T. Okagawa, H. Matsumoto, K. Kaiso, and M. Yoshimoto *ChemSusChem* **2014**, 7, 3257 – 3259

発表者紹介

氏名 村田健虎（むらたけんご）

所属 山口大学院医学系研究科

学年 修士1年

研究室 有機合成化学研究室

