

高選択性、高活性な触媒による直鎖状エステルの新製造技術

広島大学 大学院工学研究院 物質化学工学部門
准教授 中山 祐正

従来技術とその問題点

ラクチドのアルコール分解によるラクチル乳酸アルキルの合成において、いくつかの触媒系が報告されているが、

生成物とラクチドとの副反応が進行する

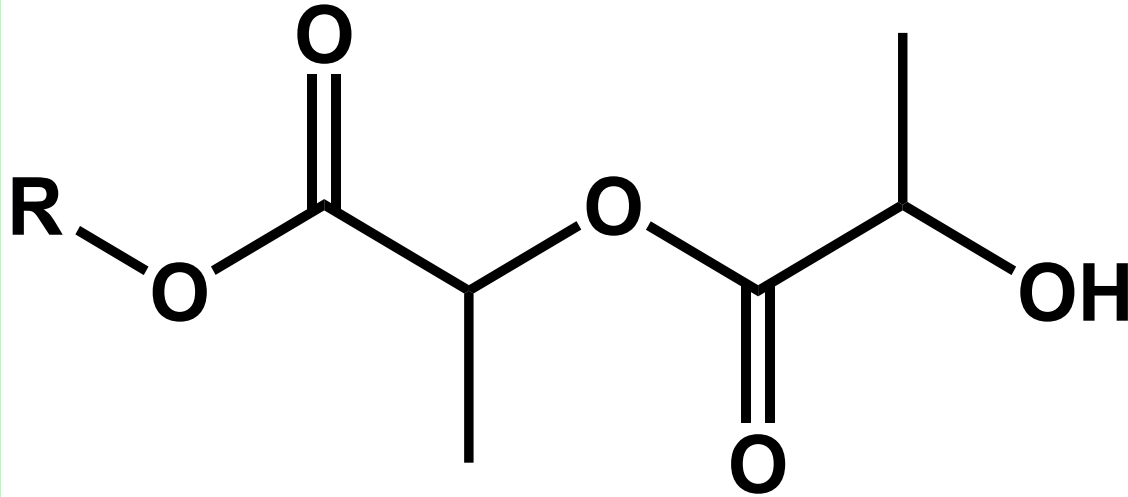
アルコールを過剰に用いる必要がある

等の問題があった。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、選択性を改良することに成功した。
- 従来の触媒系ではラクチル乳酸アルキルを得るためにラクチドに対してアルコールを過剰に用いる必要があったが、本触媒系ではラクチドとアルコールを1:1で用いても過剰なラクチドの付加(重合)やアルコール分解はほとんど進行せず、ラクチル乳酸アルキルを選択的に生成する。

Alkyl lactylactate



Alkyl lactylactate
ラクチル乳酸アルキル

常温・常圧で
無色・無臭の液体
蒸気圧が低い

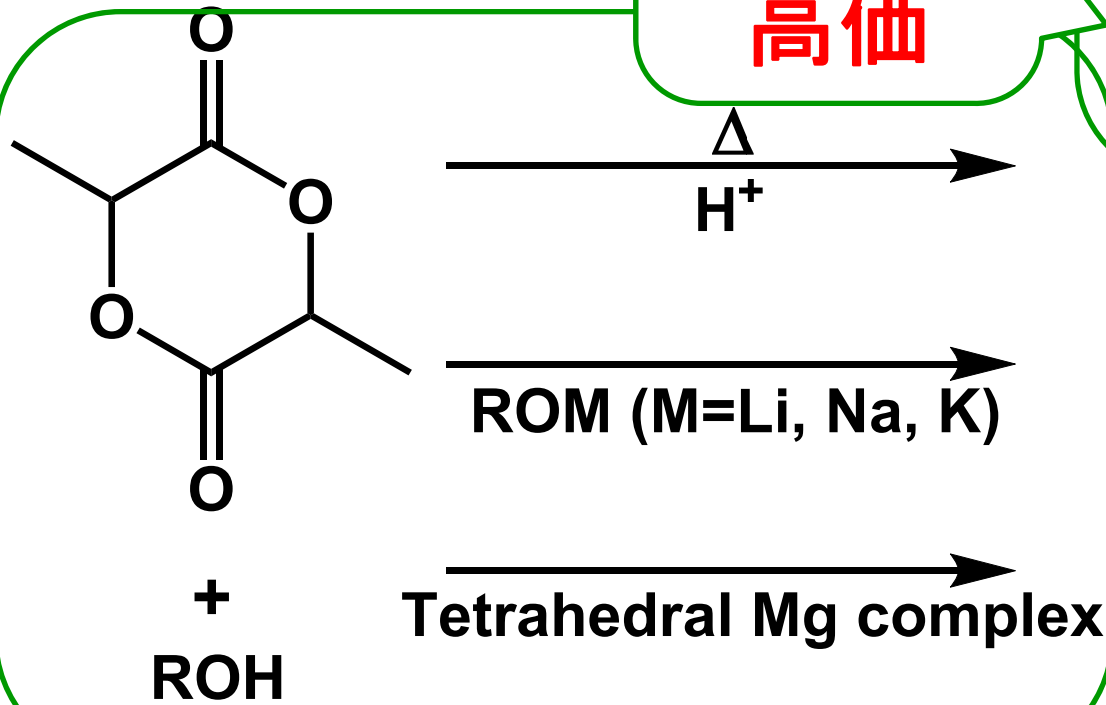
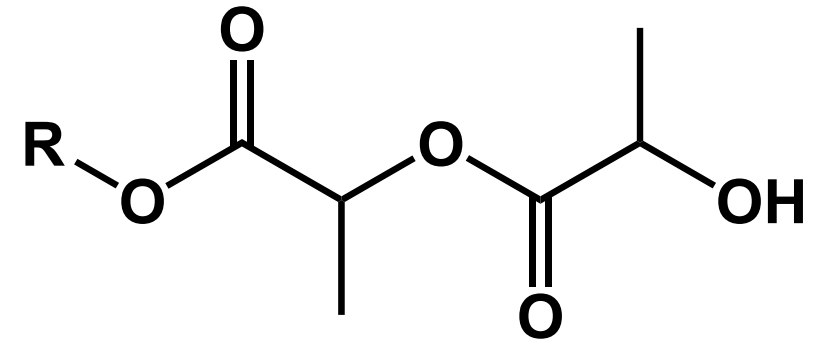
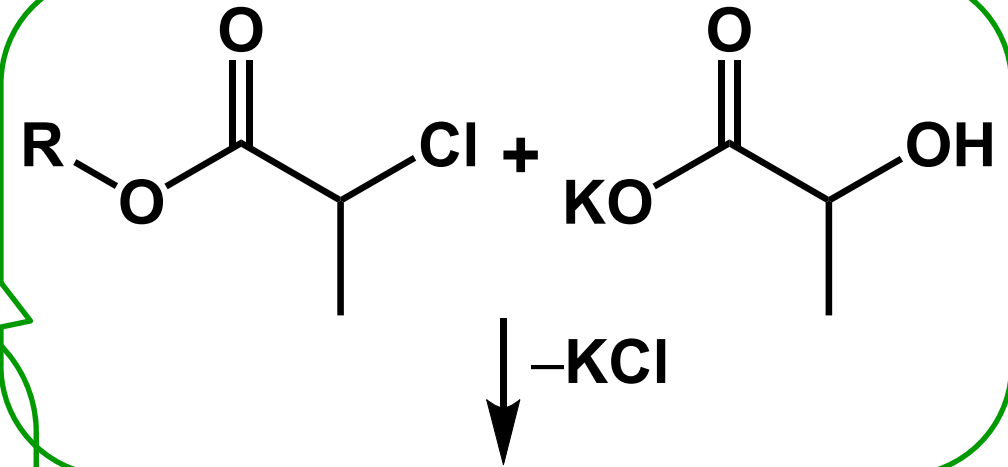
化粧品から食品産業まで
幅広い分野で使用されている

グリーン溶媒、可塑剤、
石膏発泡剤、塗料、接着剤

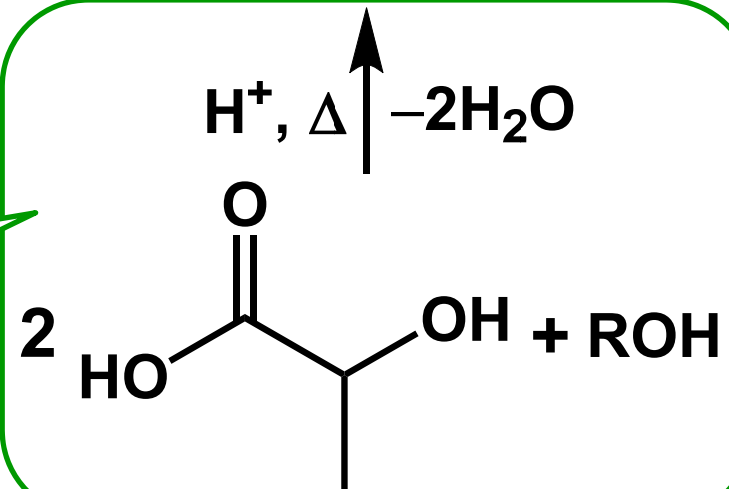
乳酸アルキル基を
環境に配慮した経路
から導入できる

Synthesis of Alkyl lactyllactate

複雜
有害性
高價

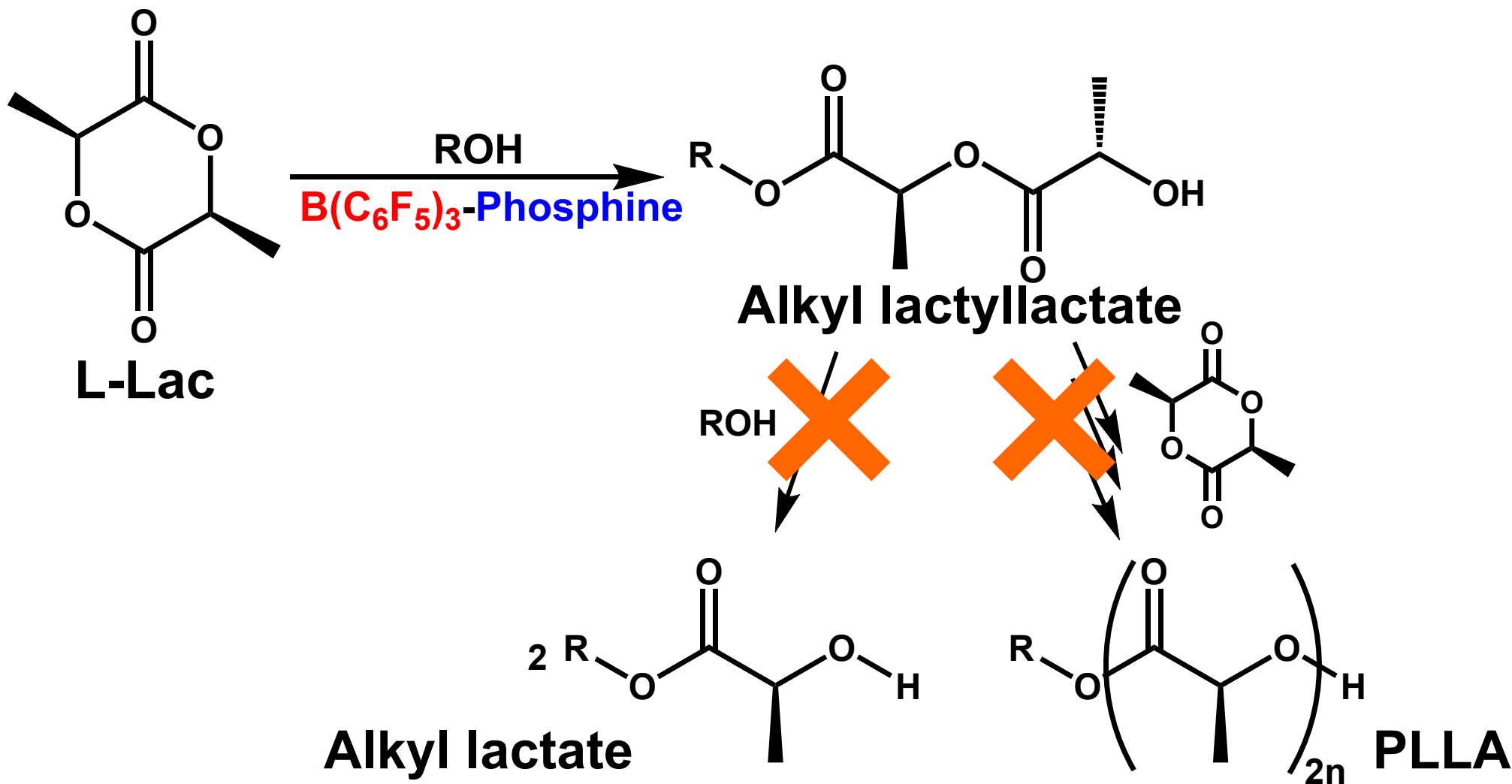


低選擇的



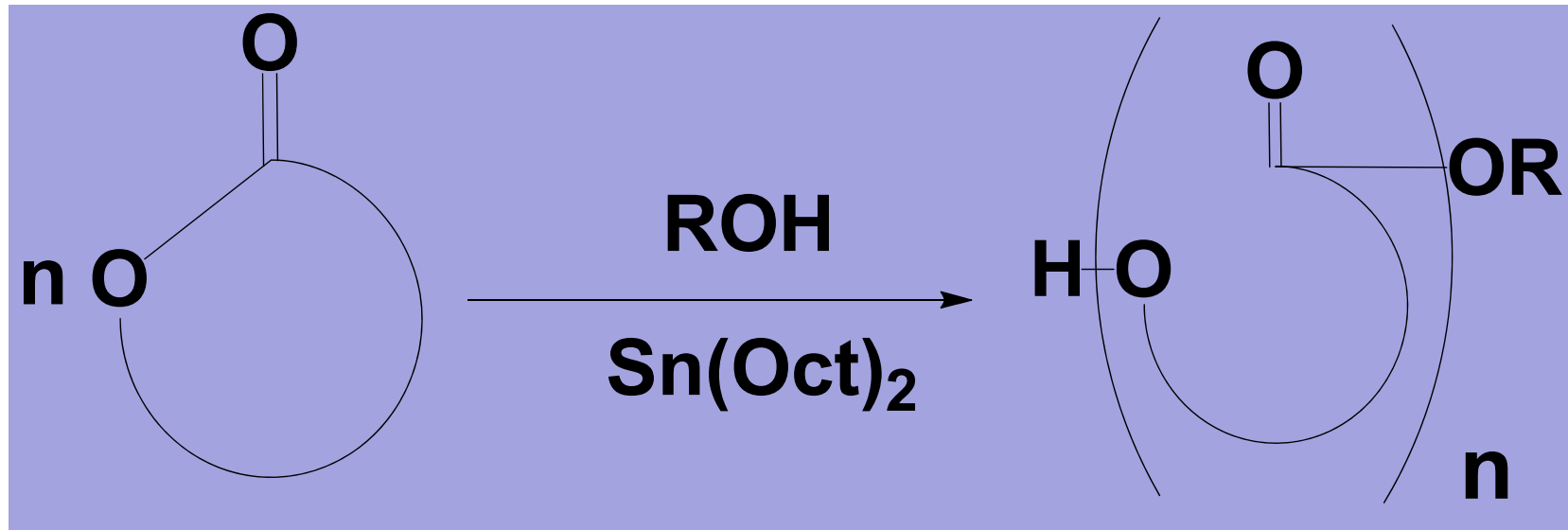
This work

L-Lacとアルコールの1:1付加体を合成する
かさ高いルイスペア触媒系の検討

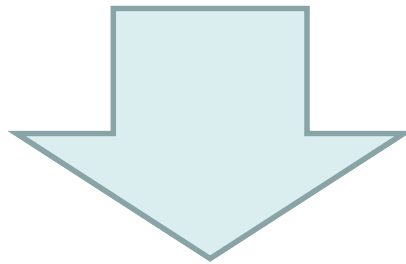


Background

脂肪族ポリエステル一般的な合成法



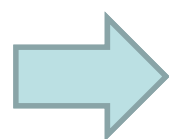
金属残渣による人体や生態系への悪影響の懸念



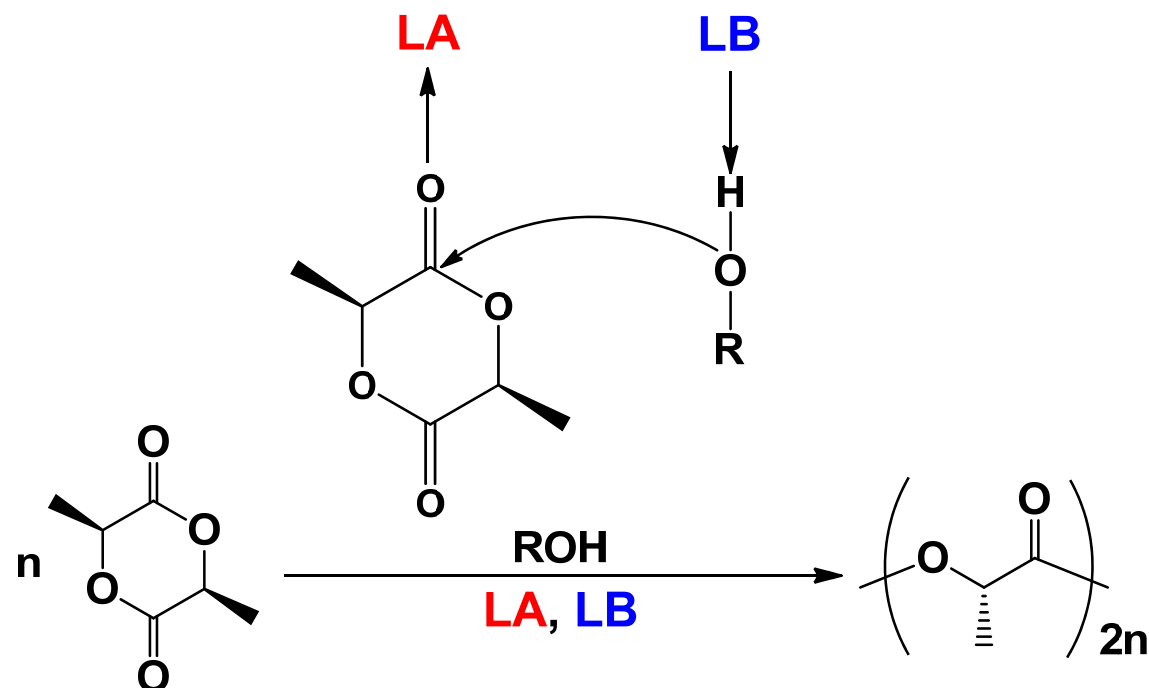
環状エステルの新たな開環重合触媒の開発

Frustrated Lewis Pairs (FLP)

FLPとは

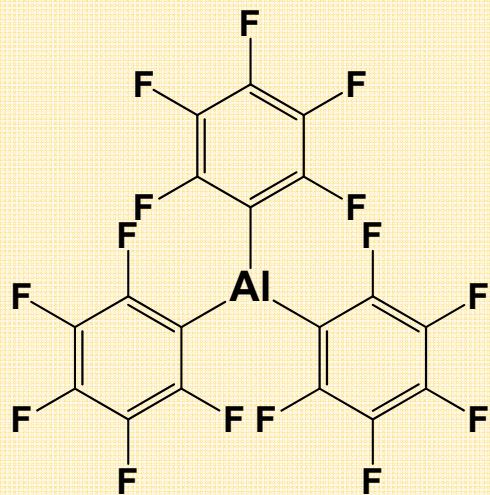


かさ高いルイス酸(LA)とルイス塩基(LB)を組み合わせて、酸・塩基の複合体形成を防ぎつつ、それぞれの協奏的作用を期待するアプローチ

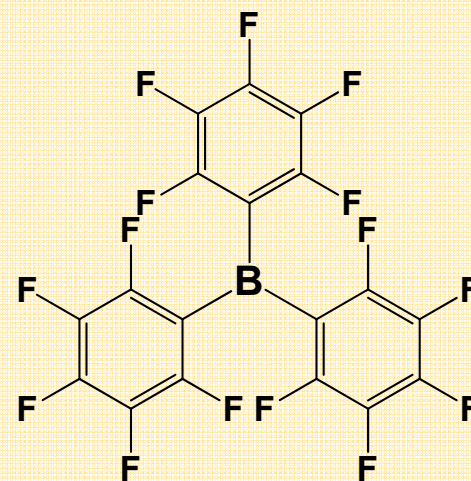


FLPを用いた開環重合触媒系について検討

LA

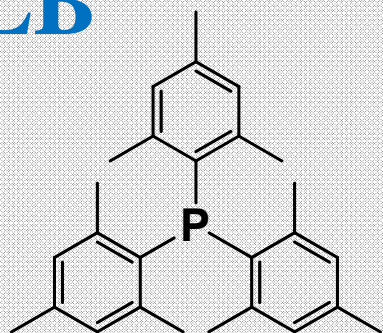


$\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

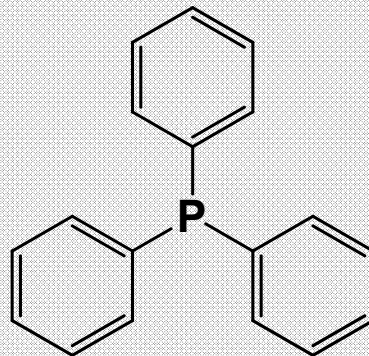


$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

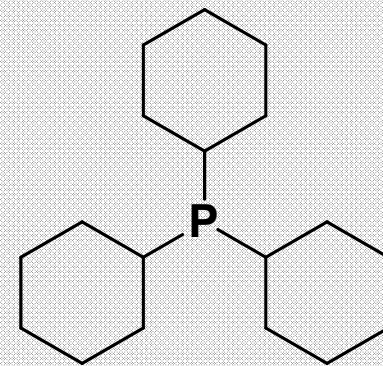
LB



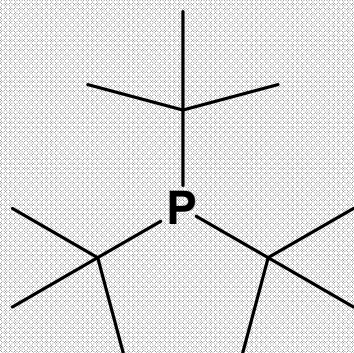
Mes_3P



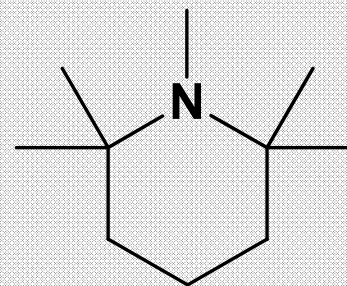
Ph_3P



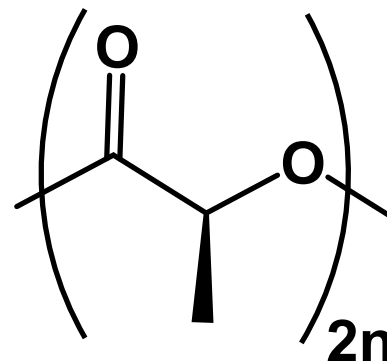
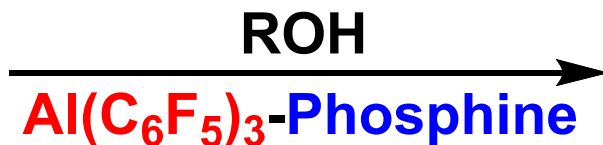
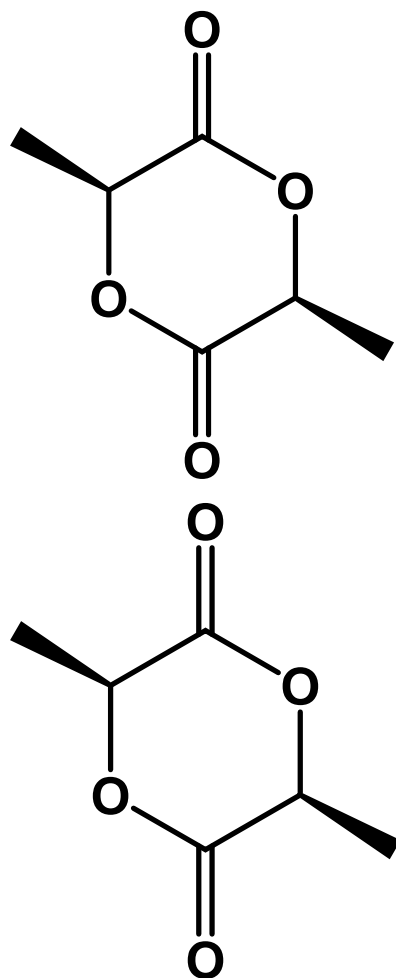
Cy_3P



$(t\text{-Bu})_3\text{P}$



PMP



PLLA

制御された重合が進行

小坂俊介, 田中亮, 中山祐正, 塩野毅, 第62回高分子討論会予稿集, 62, 2408 (2013)



No polymer

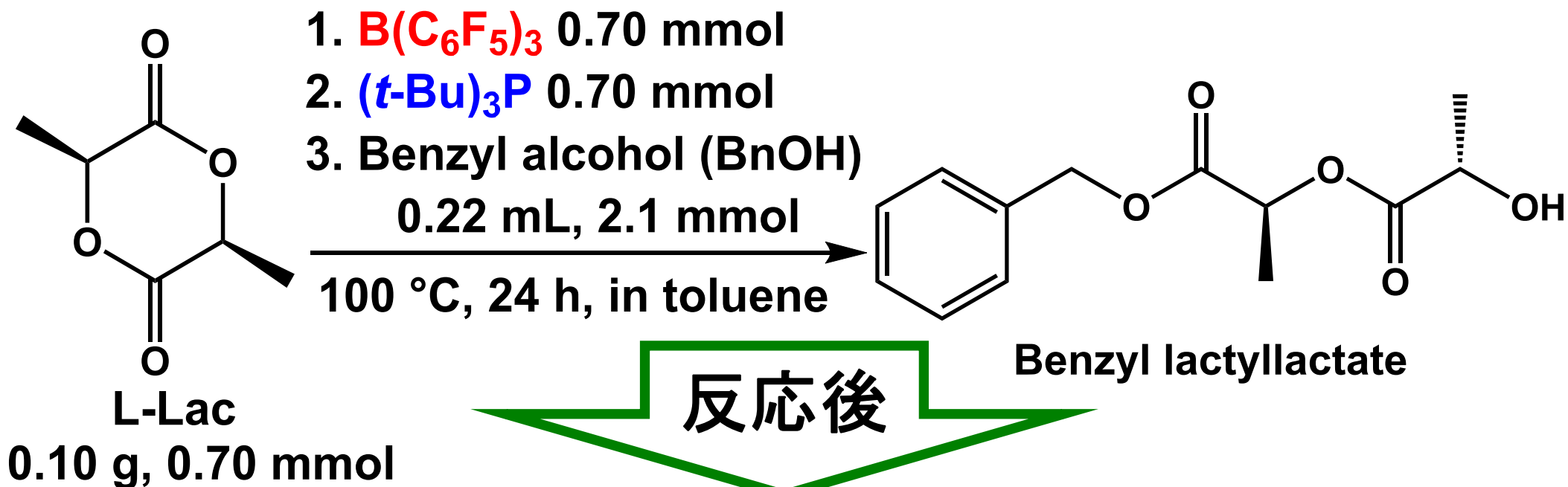


^1H NMR測定

スペクトルにモノマーやポリマーとは異なるピークが現れた。

LLAとROHの1 : 1開環付加体

Reaction of L-Lac and BnOH by using stoichiometric amounts of **LA** and **LB**



反応後

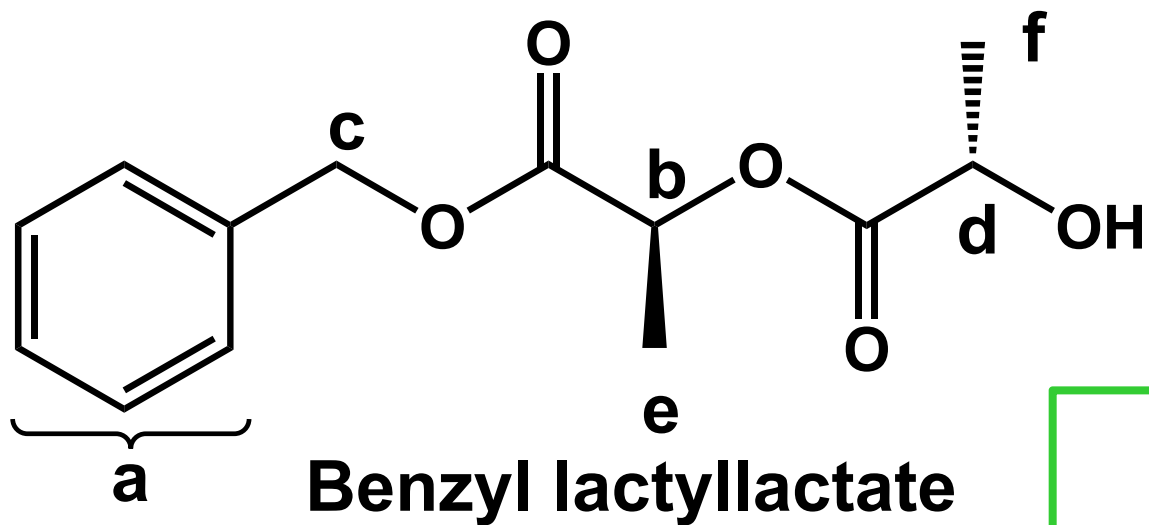
溶媒を減圧留去

残渣すべて

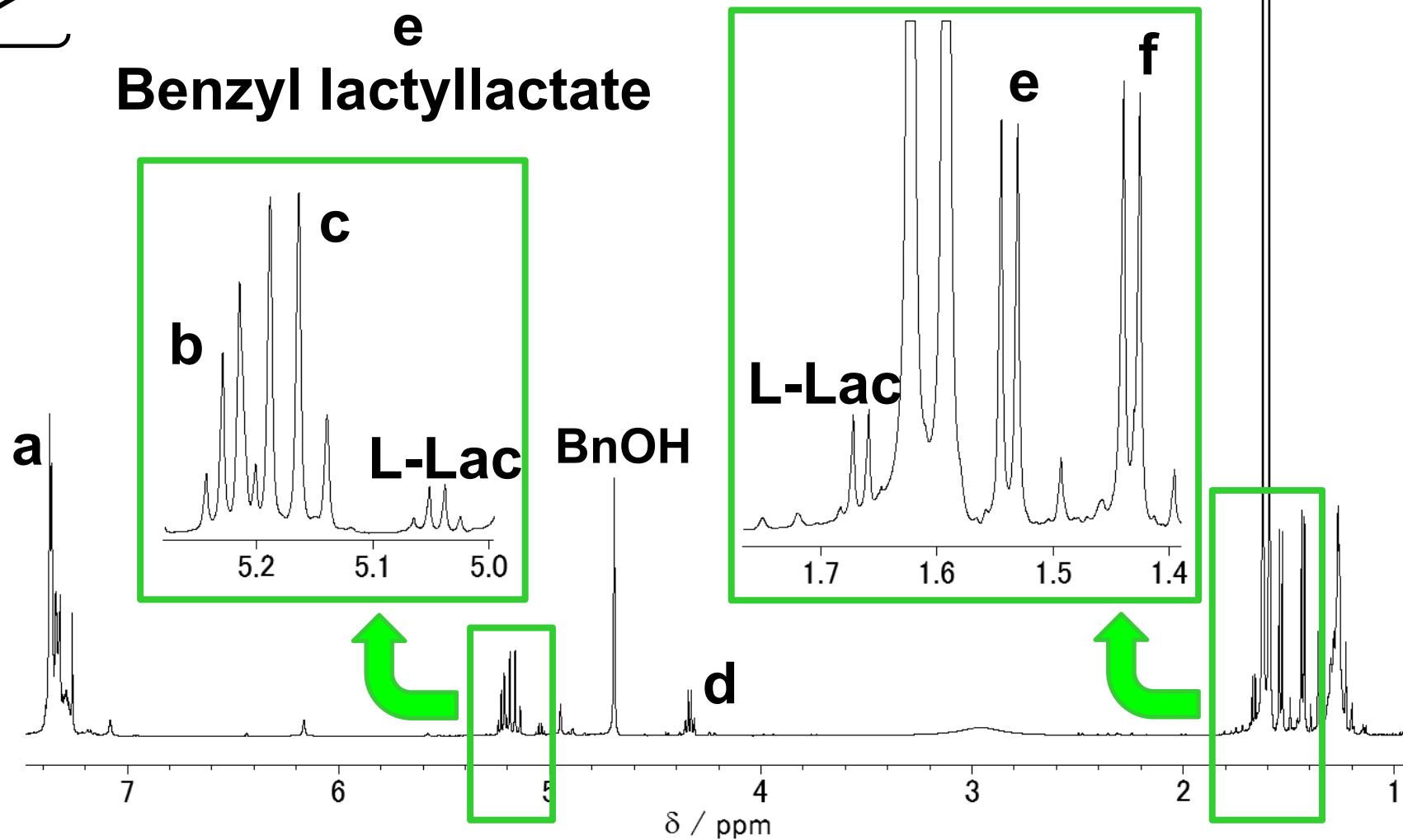
¹H NMR測定

ESI-MS測定

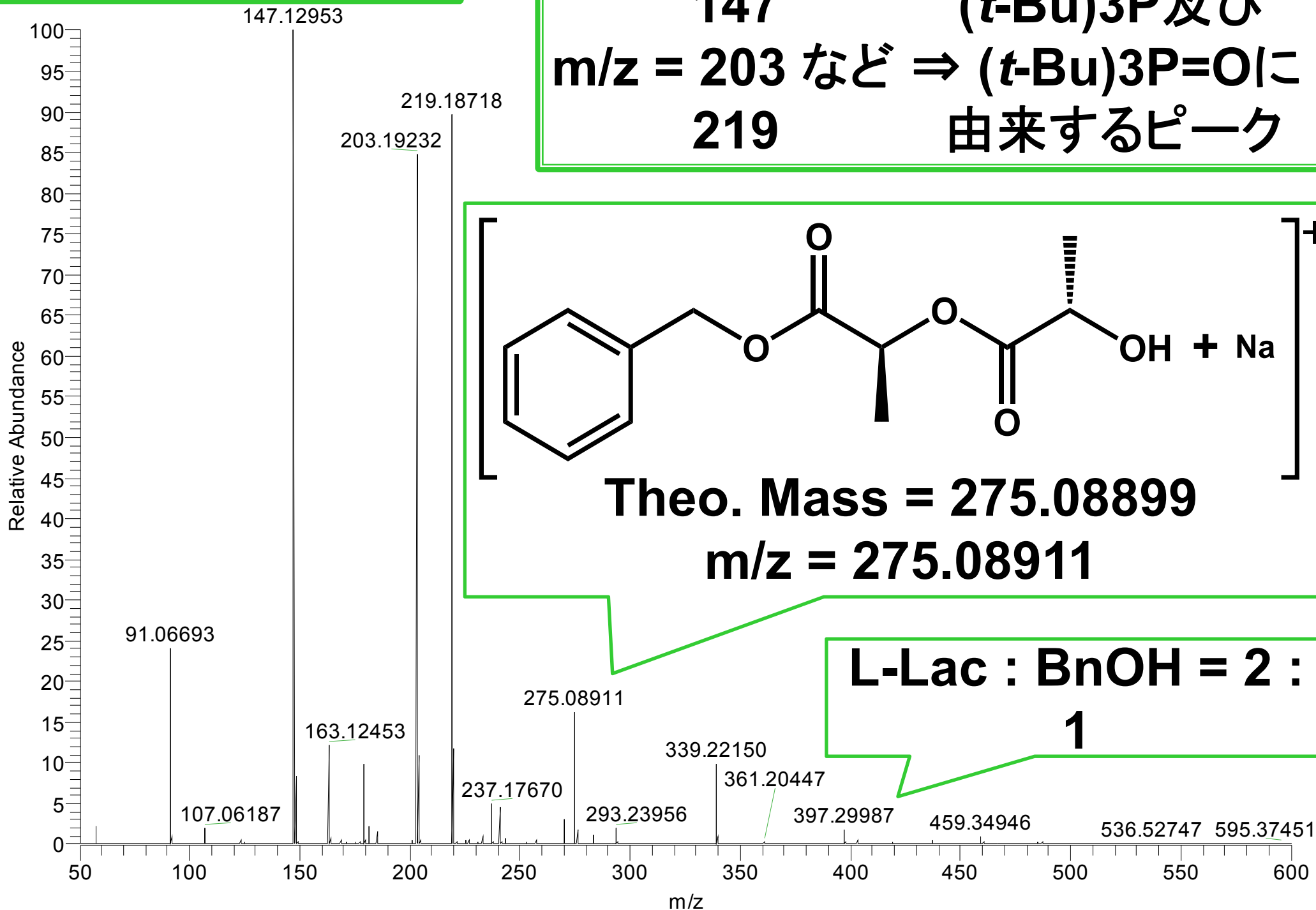
^1H NMR spectrum



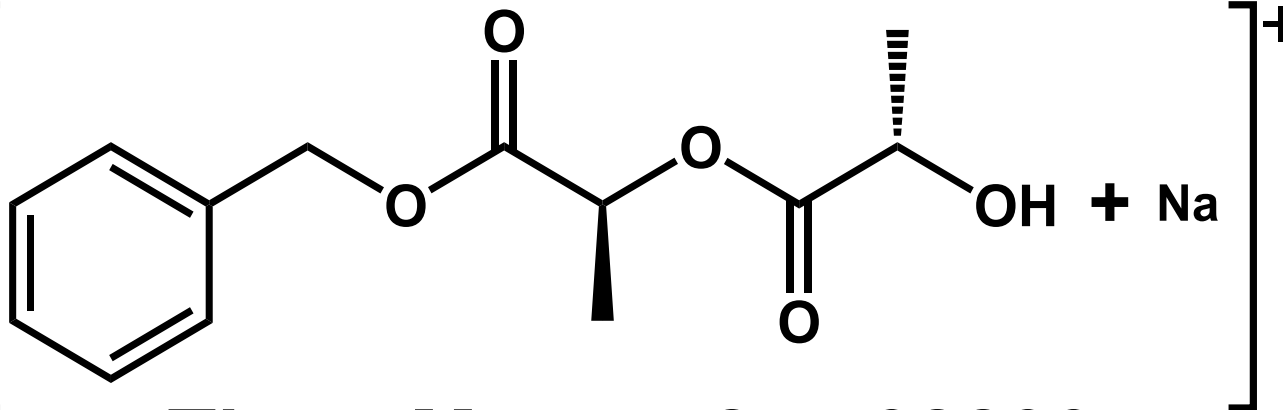
(*t*-Bu)₃P 由来



ESI-MS spectrum



147 $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ 及び
m/z = 203 など $\Rightarrow (t\text{-Bu})_3\text{P}=\text{O}$ に
219 由来するピーク

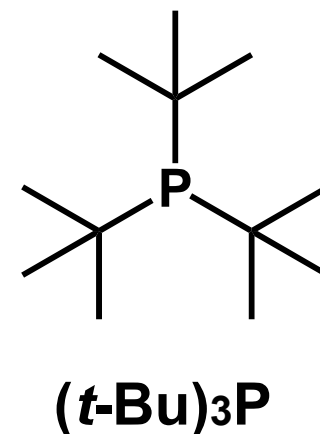
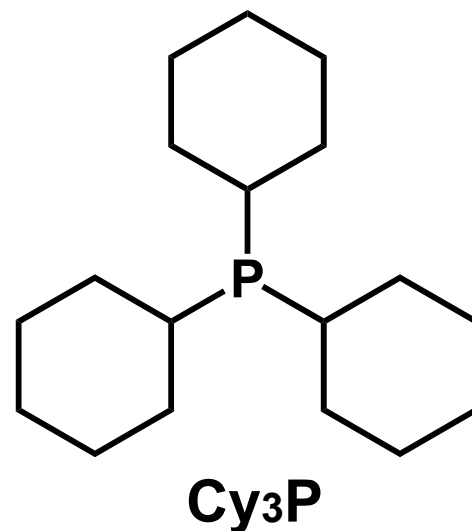
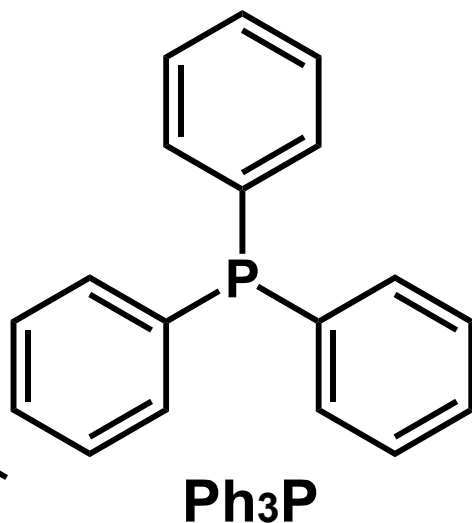
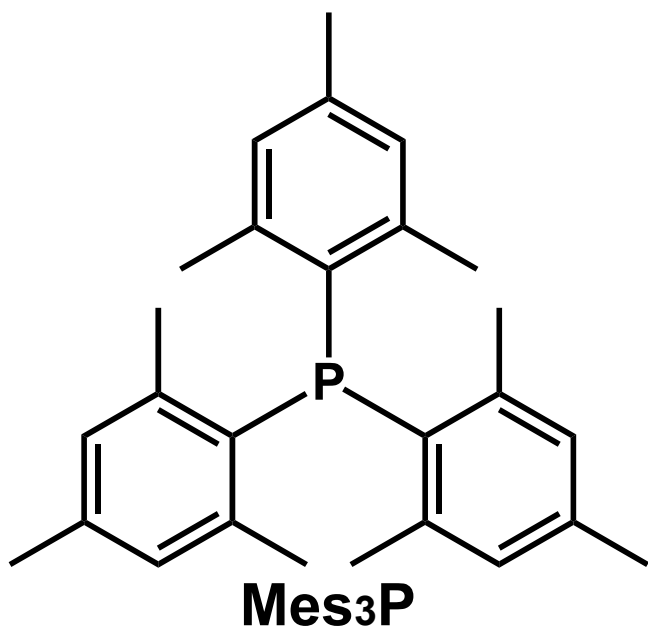
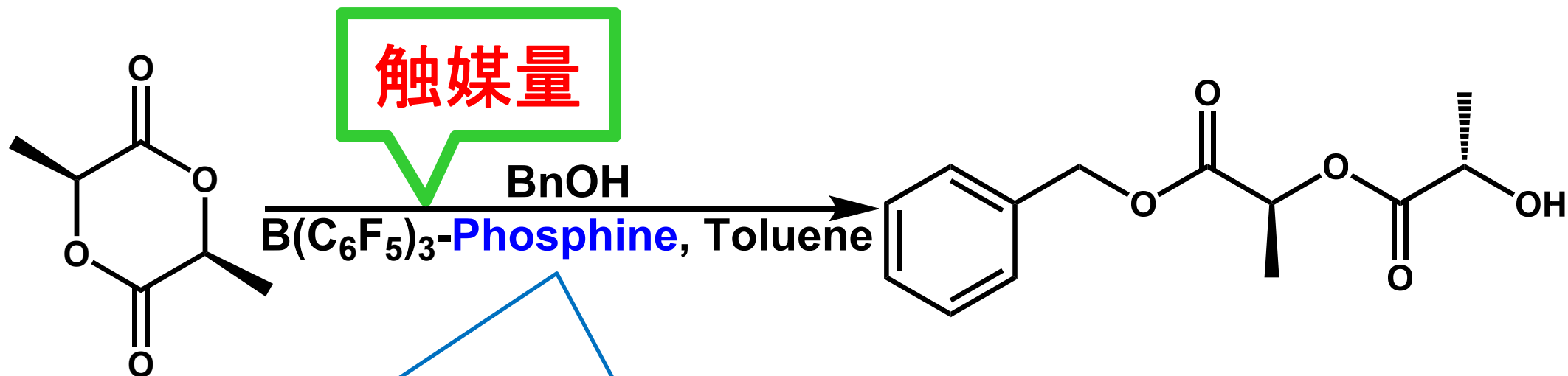


Theo. Mass = 275.08899
m/z = 275.08911

L-Lac : BnOH = 2 :
1

Reaction of L-Lac and BnOH by using $B(C_6F_5)_3$ and various phosphine

触媒量



Reaction of L-Lac and BnOH by using B(C₆F₅)₃ and various phosphine

[L-Lac] : [BnOH] : [LA] : [LB] = 100 : 300 : 1 : 1

Run	Phosphine	Conversion ^a [%]	
		L-Lac	BnOH
1	(<i>t</i> -Bu) ₃ P	45	17
2	Mes ₃ P	43	14
3	Ph ₃ P	67	31
4	Cy ₃ P	97	32

Reaction conditions; Temp. = 100 ° C, Time = 24 h, in 3.8 mL toluene.

L-Lac = 0.10 g (0.69 mmol), ^aDetermined by ¹H NMR analysis.

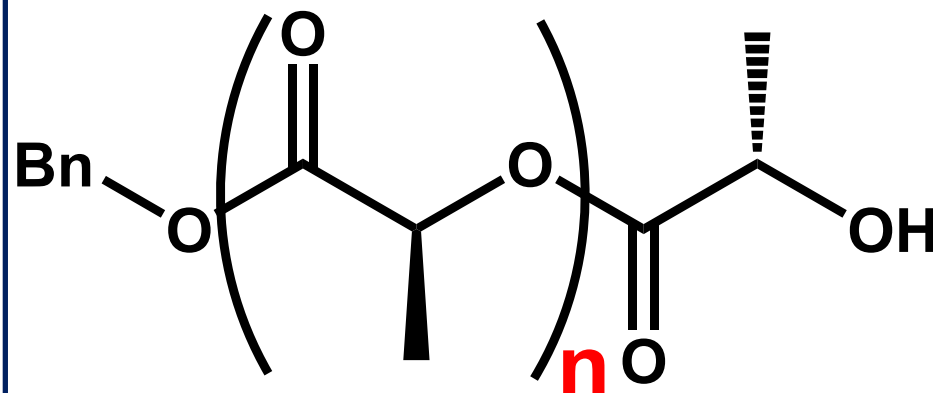
Conversion of L-Lac = $\frac{\text{Int-CH-, 1}}{\text{Int-CH-, 1} + \text{Int-CH-, L-Lac}} \times 100$

Conversion of BnOH = $\frac{\text{Int-CH-, 1}}{\text{Int-CH2-, 1} + \text{Int-CH2-, BnOH}} \times 100$

Influence of feed ratio

Run	Feed ratio		n^a
	[L-Lac]	[BnOH]	
5	100	1	1.9
6	100	10	1.7
7	100	100	1.2
4	100	300	1.1

平均重合度 n



$n = 0$

→ アルコール分解生成物

$n = 1$

→ 1 : 1 付加体

$n \geq 3$

→ L-Lac が二分子以上反応

Reaction conditions; Temp. = 100 ° C, Time = 24 h, in 3.8 mL toluene.

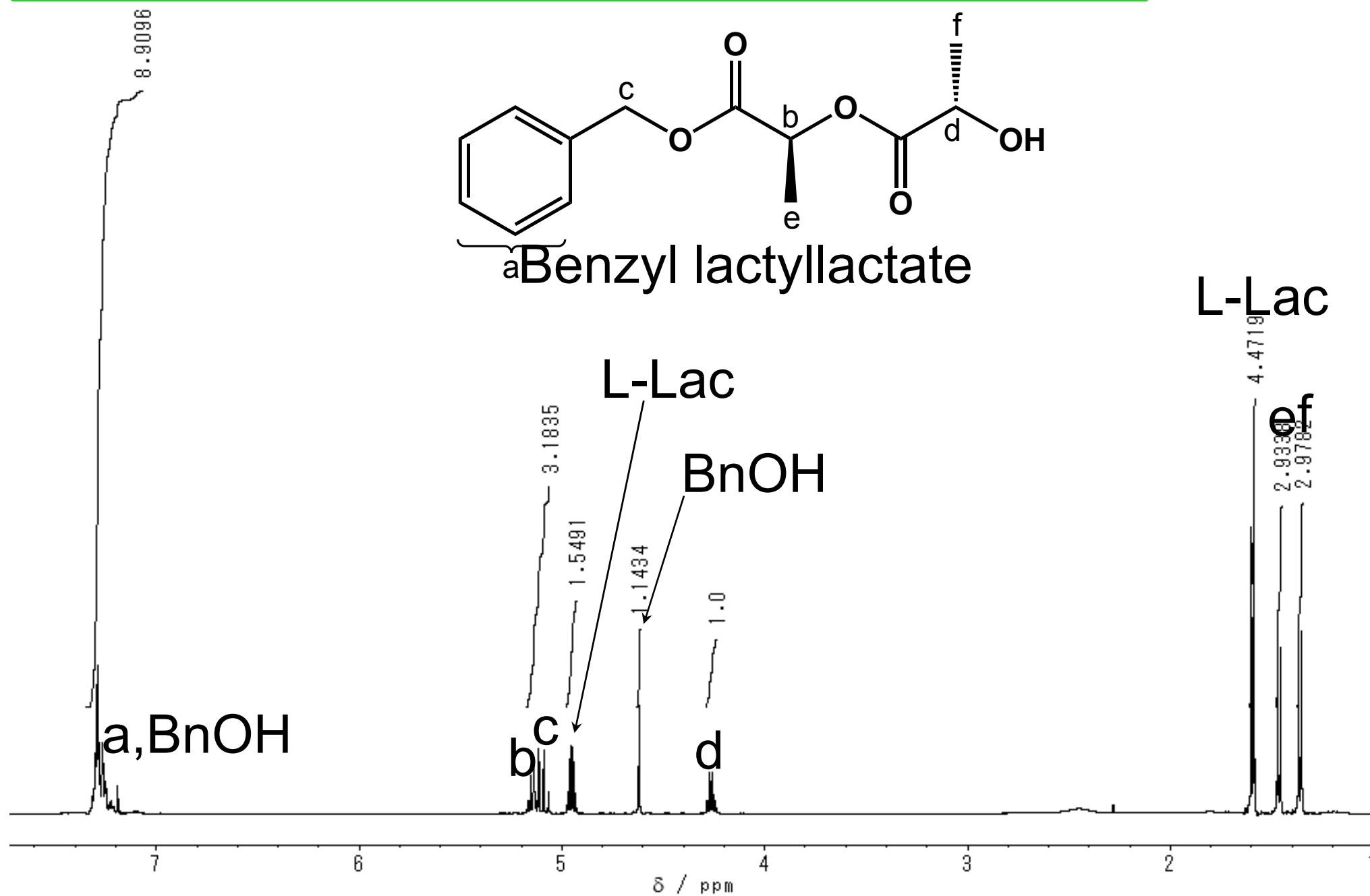
LA = B(C₆F₅)₃, LB = Cy₃P, L-Lac = 0.10 g (0.69 mmol),

[L-Lac] : [LA] : [LB] = 100 : 1 : 1, ^aDetermined by ¹H NMR analysis.

$n = \text{Int-CH-,5.2ppm} / \text{Int-CH-,4.3ppm}$

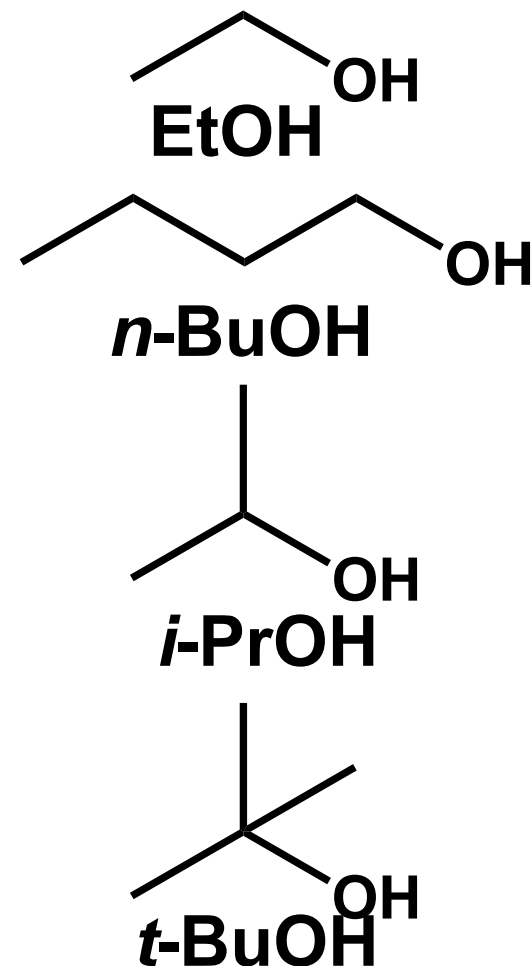
^1H NMR spectrum

(L-Lac : BnOH : LA : LB = 100 : 100 : 1 : 1)



Reaction of L-Lac and various alcohol by using $B(C_6F_5)_3$ and Cy_3P

Run	Alcohol	Yield ^b [%]
4	BnOH	97
9 ^a	EtOH	44
10	<i>n</i> -BuOH	60
11 ^a	<i>i</i> -PrOH	2
12	<i>t</i> -BuOH	<1



Reaction conditions; Temp. = 100 °C, Time = 24 h, in 3.8 mL toluene,
[L-Lac] : [ROH] : [LA] : [LB] = 100 : 300 : 1 : 1, L-Lac = 0.10 g (0.69 mmol)

^aReflux condition. ^bDetermined by ¹H NMR analysis.

Reaction of L-Lac and BnOH by using only B(C₆F₅)₃ or Cy₃P

[L-Lac] : [BnOH] : [LA] or [LB] = 100 : 100 : 1

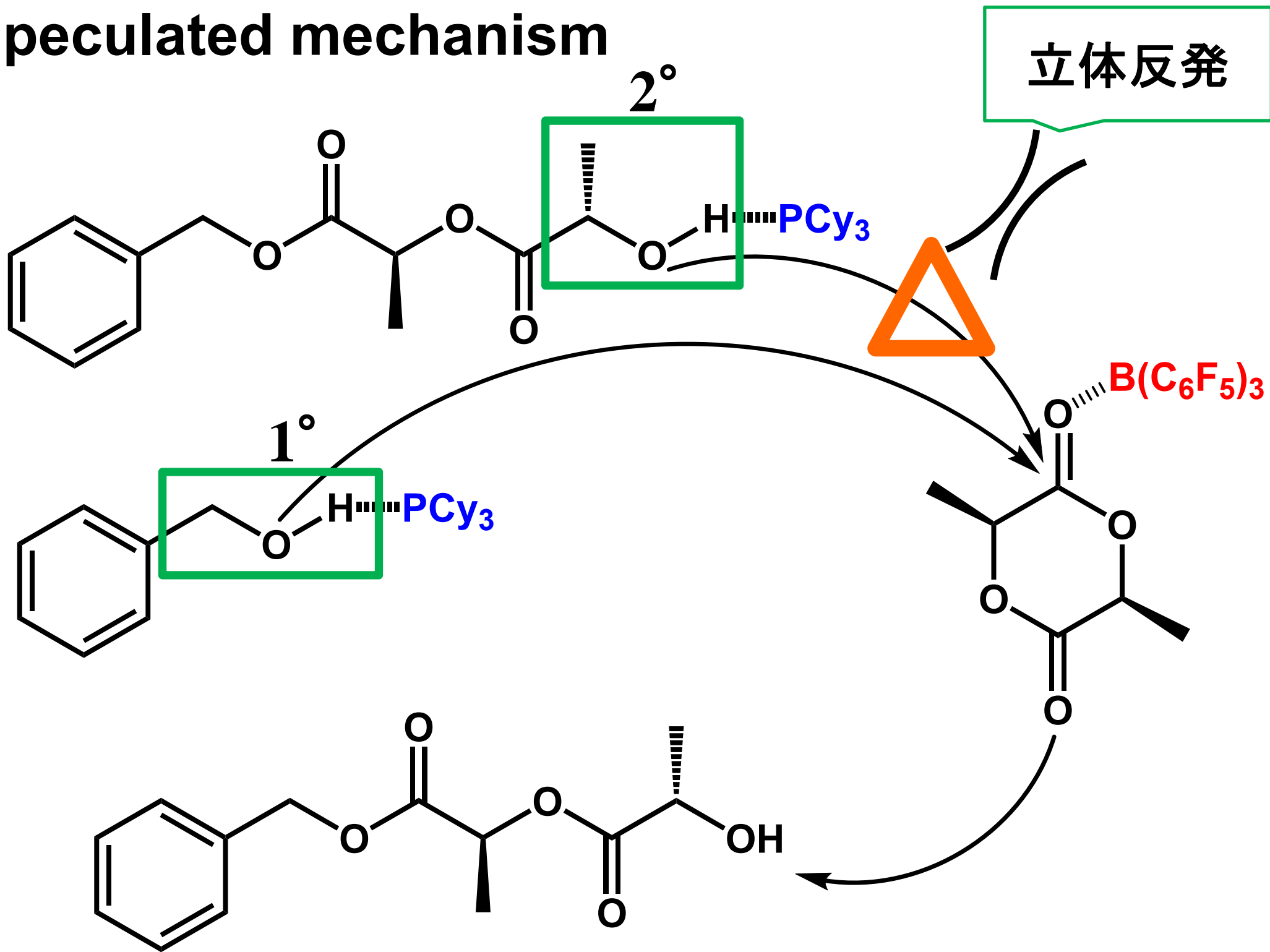
Run	LA	LB	Conversion ^a [%]		n ^a
			L-Lac	BnOH	
7	B(C ₆ F ₅) ₃	Cy ₃ P	59	64	1.2
17	B(C ₆ F ₅) ₃	—	5.5	8.9	1.6
18	—	Cy ₃ P	48	54	1.2
19	—	—	12	14	0.9

Reaction conditions; Temp. = 100 ° C, Time = 24 h, in 3.8 mL toluene.

^aDetermined by ¹H NMR analysis. n = Int-CH-,5.2ppm/Int-CH-,4.3ppm

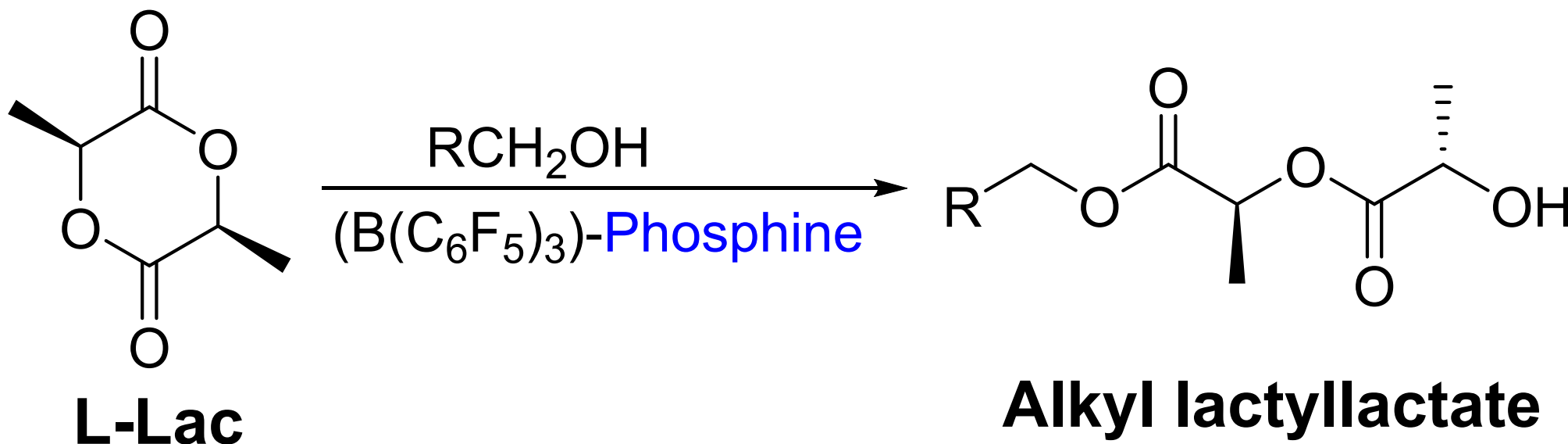
LAとLBは協奏的には作用していない？

Speculated mechanism



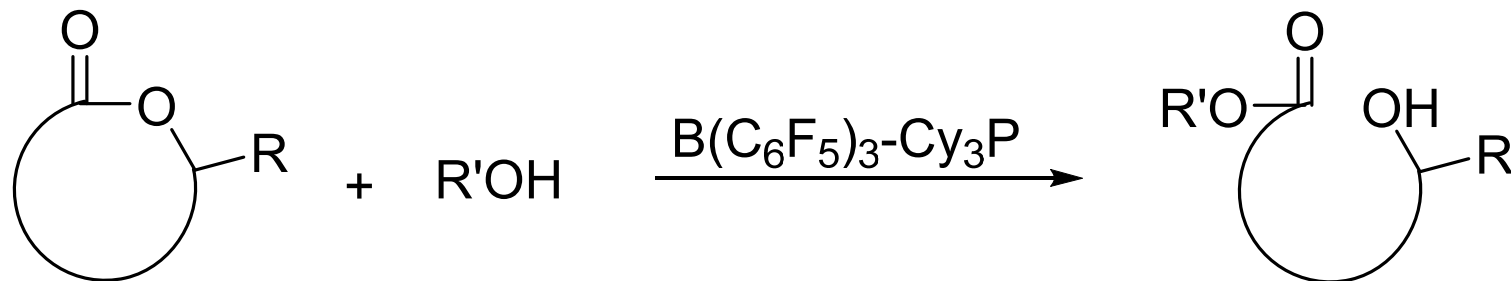
Conclusion

本触媒系において
L-Lacと第一級アルコールが中～高程度の転化率
で反応し高選択的にalkyl lactyllactateを生成した



想定される用途

- アルキル乳酸ラクチル製造に適用することでアルコールの使用料低減やアルコール回収過程の簡略化が期待できる。
- ラクチド以外に、酸素の α 位に置換基を有する環状エステルと第一級アルコールとの付加反応にも適用できると考えられる。



本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : 環状エステルの開環付加触媒及び直鎖状エステルの製造方法
- ・ 出願番号 : 特願2014-048029
- ・ 出願人 : 広島大学
- ・ 発明者 : 中山祐正、塩野毅、田中亮、山口賢太郎

お問い合わせ先

広島大学産学・地域連携センター
産学官連携コーディネーター
野村 武司 (ノムラ タケシ)

TEL 082-424-4305

FAX 082-424-6189

e-mail tnomura@hiroshima-u.ac.jp