

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-202626

(P2010-202626A)

(43) 公開日 平成22年9月16日(2010.9.16)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C07H 3/10 (2006.01)		C07H	3/10	4C057
C07B 61/00 (2006.01)		C07B	61/00 300	4H039

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2009-53068 (P2009-53068)	(71) 出願人	304024430 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学 石川県能美市旭台一丁目1番地
(22) 出願日	平成21年3月6日(2009.3.6)	(74) 代理人	100114074 弁理士 大谷 嘉一
		(72) 発明者	海老谷 幸喜 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学 法人北陸先端科学技術大学院大学内
		(72) 発明者	高垣 敦 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学 法人北陸先端科学技術大学院大学内
		Fターム(参考)	4C057 AA19 BB02 4H039 CA42 CH20

(54) 【発明の名称】 無水糖の製造方法

(57) 【要約】

【課題】分離回収が容易な固体触媒を用い、穏やかな反応条件下にて無水糖を得る新規合成法の提供を目的とする。

【解決手段】非プロトン性極性溶媒中にて、固体酸触媒の存在下、単糖から無水糖を得ることを特徴とする。

グルコースからレボグルコサンと1,6-アンヒドログルコフラノースを得ることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非プロトン性極性溶媒中にて、固体酸触媒の存在下、単糖から無水糖を得ることを特徴とする無水糖の製造方法。

【請求項 2】

グルコースからレボグルコサンと 1, 6 - アンヒドログルコフラノースとを得ることを特徴とする請求項 1 記載の無水糖の製造方法。

【請求項 3】

固体酸触媒は、酸触媒用イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の無水糖の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グルコース等の単糖から無水糖を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、二酸化炭素排出抑制や化石資源エネルギーから再生可能エネルギーへの転換の観点からバイオマスの有効利用が注目されている。

特に、今後は非食系バイオマス（木質系）の変換が求められている。

木質系バイオマスの多くを占めるセルロースは、加水分解により糖化し、単糖のグルコースに変換した後にバイオ燃料や各種化合物の出発原料として利用されている。

この中で、グルコースを脱水することにより得られる無水糖は抗ガン剤原料、生分解性ポリマー原料、光学分割剤等に利用されている非常に価値の高い化合物である。

これまでに提案されている無水糖の合成方法は、セルロースの熱分解、グルコースの熱分解に関するものが殆どである（特許文献 1～6，非特許文献 1）。

しかし、セルロース，グルコースを高温で熱分解し、無水糖を得る方法では、高温での専用の耐熱性装置が必要であることや、高い収率を得るには急激に加熱し、数秒から数分間の反応後にまた急激な冷却が必要であるために反応制御が難しい問題がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0003】

【特許文献 1】特開平 3 - 7 5 2 1 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 3 4 2 2 8 9 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 6 - 2 8 0 4 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 7 - 1 0 6 6 8 5 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 7 - 2 1 7 3 8 6 号公報

【特許文献 6】P C T W O 2 0 0 8 / 0 8 4 7 0 5 公開公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】J. Wood Sci. Vol.47(2001), P502-506

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記従来技術の熱分解法に内在する技術的課題に鑑みて、分離回収が容易な固体触媒を用い、穏やかな反応条件下にて無水糖を得る新規合成法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、非プロトン性極性溶媒中にて、固体酸触媒の存在下、単糖から無水糖を得ることを特徴とする。

グルコースを基質とすると、レボグルコサン（アンヒドログルコピラノース：1, 6 -

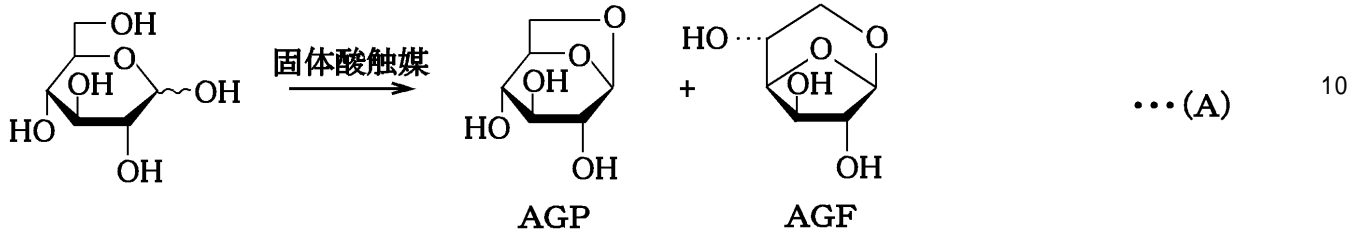
50

anhydro- - D - glucopyranose, 以下、AGPと称する。)及び
1,6-アンヒドログルコフラノース(1,6-anhydro- - D - glucof
uranose, 以下、AGFと称する。)が得られる。

【0007】

この場合の反応スキームを下記反応式(A)に示す。

【化1】



【0008】

固体酸触媒は、固体酸として作用するものであれば特に限定はないが、酸触媒用のイオン交換樹脂が好ましい。

固体酸触媒としては例えば、下記化学式(1)に示すアンバーリスト-15(ローム・アンド・ハース株式会社、アンバーリストは登録商標)及び、化学式(2)で示すナフィオン(登録商標,デュポン社)が挙げられる。

【化2】



【化3】



【発明の効果】

【0009】

本発明は、固体酸触媒を用いたことにより、グルコース等の単糖を基質として、非プロトン性極性溶媒中にて、穏やかな反応条件下で、高収率に無水糖を得ることができる。

また、固体酸触媒を用いたことにより、反応後に中和、分離回収が不要で触媒はそのまま再利用できる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明に係るプロセスの特徴を以下実験結果に基づいて説明するが、これに限定されるものではない。

【0011】

(実験1)

各種溶媒 3 ml 中にグルコース 0.1 g、固体酸触媒アンバーリスト - 15, 0.1 g を加え、所定温度にて 3 時間反応させた結果を表 1 に示す。

【表 1】

Entry	溶媒	反応温度 /°C	グルコース 転化率 /%	収率/% (選択率/%)				
				無水糖			フルク トース	HMF
				AGP	AGF	合計(AGP+AGF)		
1	NMP	100	28.6	10	9	19(65)	0	0
2	NMP	120	70.1	27	25	52(74)	0	0
3	DMF	100	68.7	15	17	32(47)	0	0
4	DMF	120	88.3	33	30	63(71)	0	0
5	DMI	100	48.6	14	17	31(63)	0	0
6	DMI	120	89.9	34	30	64(71)	0	0
7	DMSO	100	38.8	14	12	26(67)	0	0
8	DMSO	120	69.0	26	20	46(66)	0	0

反応条件：グルコース0.1g, Amberlyst-15 0.1g, 溶媒3mL, 3h.

10

【0012】

表中、NMP は N - メチルピロリドン、DMF は N, N - ジメチルホルムアミド、DMI は 1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、DMSO はジメチルスルホキシドを示す。

20

この結果、いずれの非プロトン性極性溶媒を使用してもレボグルコサン (AGP) 及び 1, 6 - アンヒドログルコフラノース (AGF) がそれぞれ収率 10 ~ 34%, 9 ~ 30% の高い収率で得られ、フルクトースや HMF (5 - ヒドロキシメチルフルフラール) の生成は確認されなかった。

なお、分析は高速液体クロマトグラフ (HPLC, カラム Bio-rad 社製, Aminex HPLC - 87X) を用いた。

【0013】

(実験 2)

30

次に触媒の影響を確認すべく、溶媒として DMF 3 ml を使い、グルコース 0.1 g に対して各触媒 0.1 g 加え、100、3 時間反応させた結果を表 2 に示す。

なお、アンバーリスト - 15 を用いて、反応温度を 120 にすると、AGP 収率 33%、AGF 収率 30% に向上した。

【0014】

【表 2】

触媒	転化率 /%	収率/% (選択率/%)		
		AGP ^b	AGF ^c	AGP + AGF
アンバーリスト-15	69	15	17	32(47)
アンバーリスト-15	88 ^d	33 ^d	30 ^d	63(71) ^d
ナフィオンNR50	34	12	14	26(77)
ナフィオンSAC13	3	0	0	0
SO ₄ /ZrO ₂ ^e	7	0	0	0
Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	12	0	0	0
TiO ₂	2	0	0	0
HZSM-5 ^f	2	0	0	0
HY ^g	4	0	0	0
<i>p</i> -TsOH	83	17	12	29(35)
H ₂ SO ₄	99	14	14	28(28)
HCl	62	12	15	27(43)
Blank	2	0	0	0

^a 反応条件 : glucose(0.1g), catalyst(0.1g), DMF(3mL), 100°C, 3h. ^b 1,6-anhydro-β-D glucopyranose^c 1,6-anhydro-β-D-glucofuranose^d 120°C.

^e From Wako Pure Chemicals. ^f JRC-Z5-90H. ^g JRC-Z-HY5.5.

10

20

【0015】

表中、*p*-TsOHは*p*-トルエンスルホン酸を示し、H₂SO₄、HClとともに均一系の触媒である。

また、HZSM-5、HYはゼオライトを示す。

【0016】

実験2から、触媒及び反応温度の影響が大きいことが明らかになったので、触媒の量とグルコースの量との比をモル比1:3と同一にして各反応温度で3時間反応させた結果を表3に示す。

30

【0017】

【表 3】

触媒	反応温度 /°C	転化率 /%	収率/% (選択率/%)		
			AGP ^b	AGF ^c	AGP + AGF
アンバーリスト-15	100	28	14	14	28(>99)
アンバーリスト-15	120	66	25	22	46(70)
ナフィオンNR50	100	36	13	14	26(75)
ナフィオンNR50	120	58	15	17	32(56)
ナフィオンSAC13	100	25	12	11	24(96)
ナフィオンSAC13	120	71	13	17	30(43)
<i>p</i> -TsOH	100	60	15	16	31(52)
H ₂ SO ₄	100	57	13	15	29(51)

^a Reaction conditions:mole ratio of acid amount of catalyst : glucose : DMF=1 : 3 : 250.3h. ^b acid amounts of samples tested are 4.8mmolg⁻¹, 0.9mmolg⁻¹, 5.3mmolg⁻¹, 20.4mmolg⁻¹ for Amberlyst-15, Nafion NR50, Nafion SAC13, *p*-TsOH and H₂SO₄, respectively.

40

【0018】

この結果、固体酸触媒アンバーリスト-15、及びナフィオンNR50は選択率が高い

50

ことが明らかになった。