

バイオマス由来HMFのフミン化とアセタール保護による その抑制に関する計算化学的研究

¹北大院総化, ²北大院理, ³北大WPI-ICReDD, ⁴北大触媒研
○田代啓介¹, 小林正人^{2,3}, 中島清隆⁴, 武次徹也^{2,3}

【序】

バイオマス由来物質ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) からフランジカルボン酸 (FDCA) を代表とする有用な有機化合物を合成する反応は、化石燃料に頼らない有機合成反応として期待されている。ところが、この反応は初期段階の HMF 酸化反応において HMF の自己重合を原因とする副反応が併発することが知られ、実用化に対する大きな障害となっている。副反応によって得られる重合物はフミンと呼ばれ、生成の抑制には反応機構に対する理解が重要であるが、その反応の複雑性から実験的にも理論的にもその詳細な反応機構の解明には至っていない。本研究では、人工力誘起反応 (AFIR) 法を用いた網羅的探索によってフミン生成機構の初期段階を解明するとともに、得られた初期反応描像をもとに中島らによって提案された HMF のアセタール保護に関する効果^[1]について解析を行った。

【結果・考察】

HMF の酸化反応を引き起こす化学種の候補として HMF, H₂O, OH, O₂ について考慮した結果、実験的にみられる室温下での反応を引き起こすと考えられるのは OH-との反応のみであったため、OH-による酸化を初期反応とした重合反応を調査し、3 量体形成までの系統的な反応探索をおこな

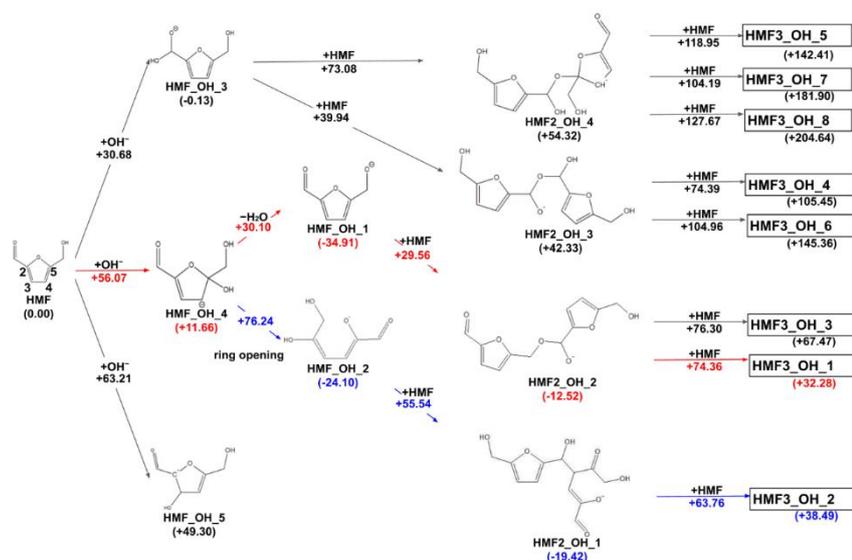


図. フミン生成反応経路地図

った。下図に 3 量体を形成するまでの過程のうち、障壁の小さいものを抽出した反応経路ネットワークを示す。赤線で示した経路が最も安定な 3 量体へと至る経路であり、青線で示した経路は最も安定な 2 量体を経由し 3 量体を形成する反応である。これらの反応はフラン環の 5 位炭素の水酸化を初期反応としており、水酸化による HMF_OH_4 の生成と、HMF_OH_4 の脱水反応や開環反応がフミン生成に大きく寄与することが示唆された。

[1] M. Kim, Y. Su, A. Fukuoka, E.J.M. Hensen, and K. Nakajima, *Angew. Chem. Int. Ed.* 130, 8367-8371 (2018).