連続フロー水素化を活用するフランカルボン酸類のラクトンへの変換

(東大院理¹·東大院理GSC社会連携講座²) 〇川瀬 智也¹·石谷 暖郎²·小林 修^{1,2} Hydrogenative Conversion of Furancarboxylic Acid Derivatives into Lactones under Continuous-flow Conditions (School of Science¹ and GSC Social Cooperation Laboratory², The Univ. of Tokyo) 〇 Tomoya KAWASE¹, Haruro ISHITANI², Shū KOBAYASHI^{1,2}

Utilization of biomass-derived feedstocks as base materials for valuable chemical compounds is highly important for sustainable and carbon neutral society. Xylan, a challenging woody biomass feedstock for valorization, is a main component of hemicelluloses, and upgrading of its derivative 2-furoic acid into value-added compounds is highly desired. Processing 2-furoic acid under hydrogenation conditions with Pt catalysts, transformations including ring saturation, and C–O bond cleavage proceeded. There are several reports of hydrogenolysis of 2-furoic acid to give 5-hydroxyvaleric acid and its equivalent; however highly pressurized conditions were usually required. In this study, we have tried much milder conditions, and found that using trifluoroethanol as a solvent gave δ -valerolactone (2) selectively. The conversion is useful for an easy access to a monomer of biomass-derived polyesters.

Keywords: Heterogeneous Platinum Catalyst; Hydrogenolysis; Biomass Chemical Upgrading; Continuous-flow Reaction; Green Chemistry

バイオマス原料の有用化学品への変換は、カーボンニュートラルの実現に向け重要な社会課題となっている。今回演者らは、キシラン由来の基礎化学品である 2-フランカルボン酸の高付加価値化を検討した。不均一系 Pt 触媒を用いたところ、フラン環の水素化と C-O 開裂が進行し、ヒドロキシカルボン酸誘導体とラクトン等が生成した。同様の反応に対する過去の報告例では、高圧水素条件を必要とした $^{1-2)}$ 。そこで演者らは、比較的穏和な条件でも効率的に反応を進行させることのできる触媒系を探索し、トリフルオロエタノール溶媒を用いることで、 δ -バレロラクトン($\mathbf{2}$)が選択的に得られることを見出した。さらに、ここで最適化された触媒条件をもとに、連続フロー系へ展開した。本講演では、これらの検討の詳細を報告する。

- 1) Tomishige, K. et al. Green Chem. 2019, 21, 6133.
- 2) Sun, Q., Wang, S., Liu, H. ACS Catal. 2019, 9, 11413.