

実用的有機酸触媒の開発と応用

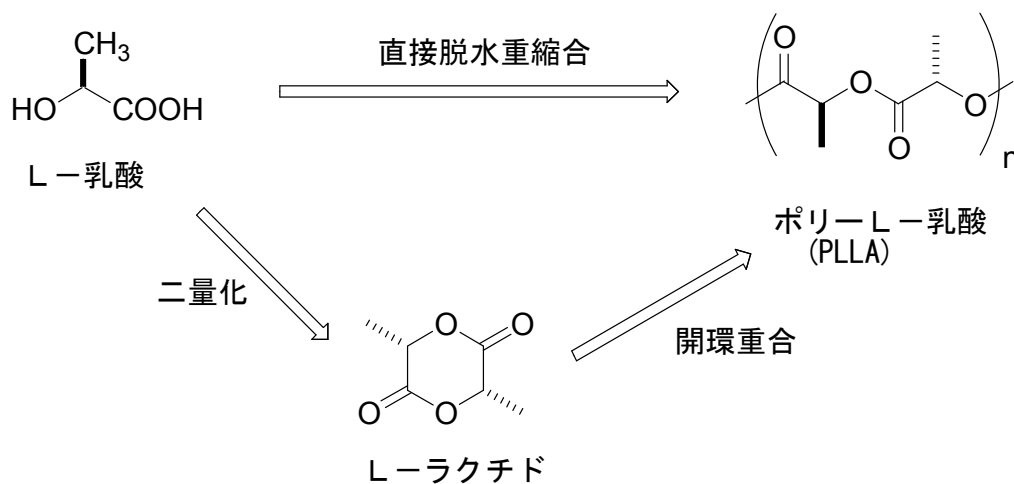
准教授 安孫子 淳

21世紀になって有機合成化学は成熟期を迎え、およそ「合成できない化合物はない」時代になった。有機化合物が現代の我々の生活を豊かにし、欠かすことのできないものである以上、現代有機化学においては、さらに優れた機能を持つ化合物の合成と、真に役に立つ実用的な反応の開発が求められている。地域共同研究センターに専任教員として配置されてから取り組んでいる、実用的有機酸触媒の開発とその応用について、現状を報告する。

[1] ポリ乳酸合成のための有機酸系触媒⁽¹⁾

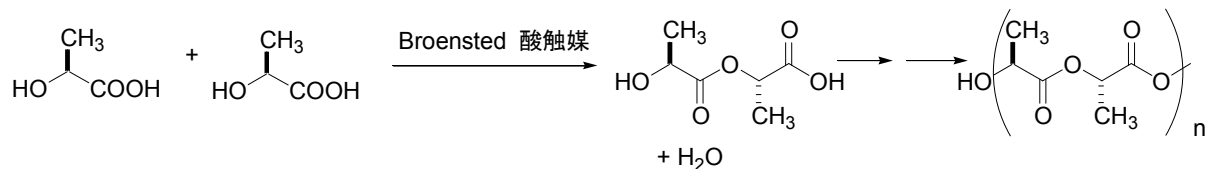
ポリ-L-乳酸に代表されるポリヒドロキシカルボン酸は機械的特性、物理的・化学的性質に優れている上に自然環境下で分解され、最終的には微生物によって水と炭酸ガスになるという生分解性を持っていることから、近年医療用材料や、汎用樹脂代替等、様々な分野で注目されており、今後もその需要が大きく伸びることが期待されている。

ポリ-L-乳酸は乳酸の環状ジエステルモノマーである L-ラクチドの開環重合（ラクチド法）もしくは L-乳酸の直接脱水重縮合によって合成される。ラクチド法の場合、ラクチドの単離により原料が精製され高分子量のポリ-L-乳酸が得られるが、工業的に見て、ラクチドの製造・精製工程の運転面、設備面でのコストが大きくなるので安価な製品を製造するための問題となっている。



一方、L-乳酸の直接脱水重縮合では、用いることができる触媒の種類は豊富とはいえ、パラトルエンスルホン酸や、塩化スズ、また塩化スズとパラトルエンスルホン酸の複合触媒を用いた反応が報告されている。パラトルエンスルホン酸や、塩化スズを用いた報告例では、触媒/L-乳酸比を 2.5wt%として乳酸をオリゴマー化してからモレキュラーシーブを用いて共沸脱水重縮合を行い、分子量 10 万程度のポリマーを合成している。塩化スズとパラトルエンスルホン酸の複合触媒を用いた報告例では、乳酸を一旦無触媒で減圧下において加熱することによりオリゴマーを調整し、触媒（触媒/オリゴ(L-乳酸)比、0.4wt%）を添加して熔融重合し分子量 2 万程度のポリマーを得た後、熱処理して結晶化させ固相系で後重合し分子量数 10 万のポリマーを合成している。このように乳酸の直接重合によるポリ乳酸の合成においては、触媒活性や、プロセスの簡易化についての課題が残されている。

乳酸からのポリ乳酸の生成は、基本的にはエステル化反応であり、触媒存在下共沸脱水により反応を行うことが適当である。そこで、Fischer エステル化反応の触媒を念頭に、有機 Broensted 酸を中心に触媒のスクリーニングを行った。



その結果、ある種の有機酸が、優れた触媒活性を示すことを見出した。特に、PFPT、TPPT、PYT、NMIT は良好な反応性を示し、0.1mol%の触媒を用いてキシレン中 24 時間の反応で分子量 8~10 万程度のポリ乳酸が得られた。

これらの有機酸系触媒は、水に安定であるために直接脱水重縮合に利用できる。従って、市販の乳酸水溶液とキシレンの二層系に触媒を加え、加熱反応中水を系外に取り出すことにより、ポリ乳酸が得られる。本法は従来法に比べオリゴマー化を経る必要がないのでプロセスの簡易化につながると考えられる。

ポリ乳酸は、上述のように、生分解性材料として有望視されているが、実用化のためには機械的・熱的特性の改善が必須である。従来種々のポリマーとのブレンドが検討されているが、もう一つの物性改善の手法である共重合体の合成を検討した。

乳酸と α -ヒドロキシ酸やアミノ酸から共重合体を合成するには、 α -ヒドロキシ酸やアミノ酸の溶解性を考えると、乳酸の水溶液を反応溶媒として直接用いるのが便利である。しかしながら既存のポリ乳酸合成のための触媒は水に対して不安定であるため、乳酸と α -ヒドロキシ酸やアミノ酸を直接共重合する方法は存在せず、対応する環状モノマーを合成し開環重合を行わなければならなかった。我々の見出した有機酸系触媒は水に対して安定であるため、ポリ乳酸と α -ヒドロキシ酸やアミノ酸から直接共重合体が合成できることがわかった。

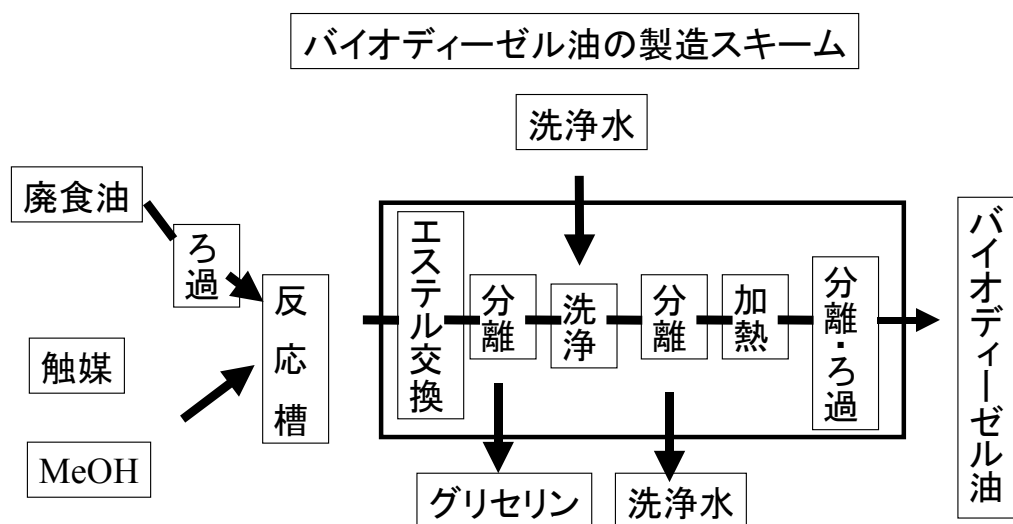
反応基質	触媒	反応条件	収率	Mw	Mw/Mn
L-乳酸	PFPT (0.1 mol%)	Xylene 72h	98	10700	1.63
L-乳酸	TPPT (0.1 mol%)	Xylene 72h	98	83400	1.71
L-乳酸, Phe (10%)	PFPT (0.1 mol%)	Xylene 24h	28	9000	3.34
O-LA, Phe (10%)	PFPT (0.1 mol%)	Xylene 24h	78	37200	1.75
L-乳酸, Ala (10%)	TPPT (0.1 mol%)	Toluene 24h	78	2000	1.14
L-乳酸, GA (10%)	TPPT (0.1 mol%)	Toluene 24h	61	36000	1.80
L-乳酸, GA (100%)	TPPT (0.1 mol%)	Toluene 24h	80	43000	2.00
L-乳酸, MA (10%)	TPPT (0.1 mol%)	Toluene 24h	34	31000	1.40

この方法で、従来簡便な合成法がなかった、乳酸と α -ヒドロキシ酸やアミノ酸の種々の組成の共重合体が合成できるようになった。

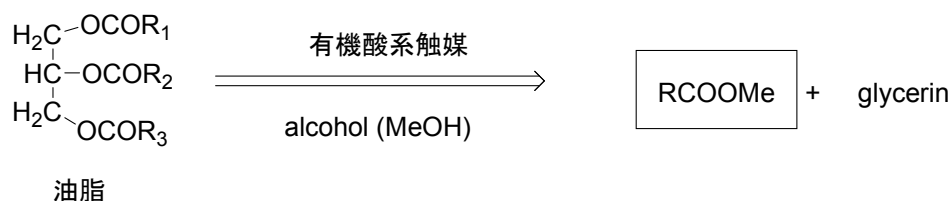
[2] バイオディーゼルオイルの製造法⁽²⁾

油脂類とアルコール類とのエステル交換反応で合成される脂肪酸エステルは、バイオディーゼル燃料として注目されている。バイオディーゼル燃料は、従来の石油系ディーゼル燃料（軽油）に比べて、(1) 燃焼した際の排ガスが 75%程度クリーンになり、(2) 一酸化炭素や炭化水素、粒子状物質などの排気量が 10~20%減少し、(3) 排出ガスに硫黄化合物や硫酸塩を含まず、(4) 潤滑性能が高い、など多くの利点を有している。また、バイオディーゼル燃料は、動植物由来の天然油脂を原料としているため、燃料として用いても二酸化炭素の生成については負荷ゼロとされ、環境にやさしい燃料である。さらに、環境汚染の一因となる廃食用油を原料として用いることもできるため、環境負荷を二重に減らすことができるバイオマス燃料である。

このように、あらゆる点で石油系ディーゼル燃料よりも優れたバイオディーゼル燃料を積極的に利用しようとする動きは、近年徐々に活発化しているが、石油系燃料の 2~3 倍という高コストであることが大きな問題となっている。これは、現在のバイオディーゼル燃料製造プロセスでは水酸化カリウムなどの均相アルカリ触媒が用いられ、製品化の際にこのアルカリ触媒を分離除去するためのコストが加わることによる。また、天然の油脂には遊離脂肪酸が含有されているため、アルカリ触媒が脂肪酸と反応して脂肪酸石鹸が生成することにより、大量のアルカリ触媒が必要となるばかりでなく、生成した脂肪酸石鹸により脂肪酸エステル相（バイオディーゼルオイル）とグリセリン相の分離が困難になるという問題点がある。そのために、触媒の分離プロセスや、石鹸の洗浄除去プロセスが必要となり製造コスト上昇の理由となっている。



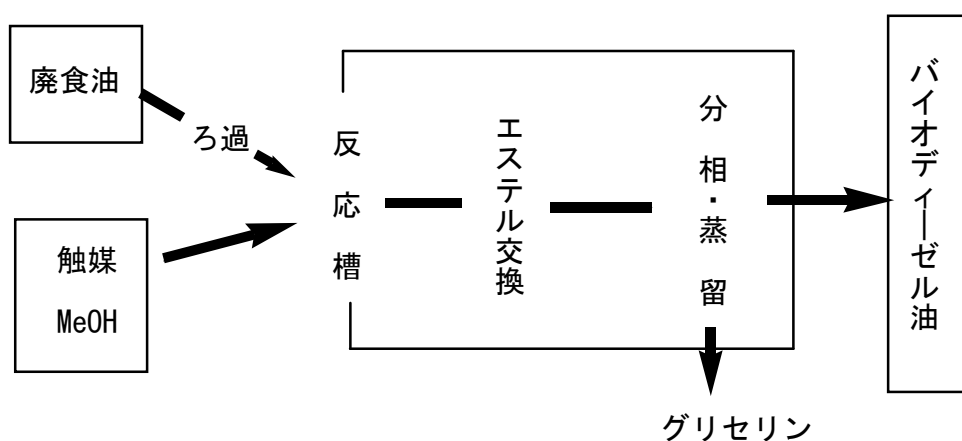
化学的に見ると、油脂からバイオディーゼルの生成は、エステル交換反応であり、Broensted 酸が触媒する。そこで、われわれがポリ乳酸重縮合反応において利用した、有機酸系触媒をバイオディーゼルオイル生成反応に応用したところ、優れた触媒作用を持つことを見出した。反応は反応機構から予想されるように、触媒量に依存した二次反応で、PFPT 1mol%を用いた場合、130℃で、2 当量のアアルコールではエステル転化率は 4 時間では 85.5%、6 時間では 94.3%に達したのに対し、偽一次反応条件下 10 当量のアアルコールを用いると 4 時間でエステル転化率 100%を達成した。



触媒	アルコール	反応条件	エステル転化率
TPPT 1mol%	MeOCH ₂ CH ₂ OH (7eq of esters)	130°C, 10h	88 %
PFPAT 1mol%	MeOH (2eq of esters)	130°C, 4h	85.5%
		130°C, 6h	94.3%
PFPAT 1mol%	MeOH (10eq of esters)	130°C, 4h	100%

有機酸系触媒を利用した本バイオディーゼル燃料の製造方法は、既存の均相アルカリ触媒法に比べると製造過程における洗浄精製工程が省略できる利点があり、また最近実用化研究が進められている固相触媒法に比べると触媒活性が格段に高く製造効率に優れ、さらに固体触媒のろ過・洗浄工程を省略できること、固体触媒の廃棄コストを削減できること、など、実用の面からも優れた方法であるといえる。

新規有機酸触媒を用いたバイオディーゼル油の製法



今回紹介した、有機酸系触媒によるポリ乳酸合成やバイオディーゼル燃料合成研究は、ここ数年取り組んでいる実用的な有機合成反応の開発研究の一端であり、今後これらの成果の実用化へむけて、さらに高い触媒効率を持つ化学種の設計・合成・開発を検討している。

- (1) 特願 2006-165991 安孫子淳、岩橋寿子 「ポリ乳酸合成のための有機酸系触媒」
- (2) 特願 2007-145231 安孫子淳、小畑祐介 「脂肪酸エステルの製造方法」