

明 細 書

発明の名称：炭水化物含有原料から乳酸類を製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭水化物含有原料からスズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物を触媒として用いて乳酸類を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、工業的に実施されている乳酸の製造法は糖類の乳酸発酵によるものである（特許文献１参照）。しかしながらこの方法でセルロースを乳酸発酵の原料とするには、酸又は酵素などを用いた糖化工程を経る必要がある。また一般に発酵による乳酸製造法は反応速度が遅く、巨大な発酵槽が必要となり、生成する乳酸の濃度が低いため、精製のためのエネルギー消費量が大きくなる問題がある。加えて、乳酸発酵は発酵の進行とともに溶液のｐＨが低下することにより、乳酸菌の発酵効率が低下してしまうため、塩基で中和させながら発酵が行われる。従って、この乳酸発酵法により生成するのは乳酸塩であり、乳酸塩より乳酸を遊離させるために酸で処理することが行われ、そこから生じる中和塩の処理もプロセス上大きな問題となっている。

[0003] 生物学的な方法によらない乳酸の製造法としては、炭水化物をアルカリ存在下で水熱処理する化学的な方法が知られている。例えば糖類（非特許文献１、２参照）、セルロース（特許文献２、非特許文献３参照）、又は有機性廃棄物（非特許文献４参照）をこの方法で処理すると、高温高圧の反応条件下で分解した炭水化物の一部が異性化して乳酸が生成する。しかし、この方法では乳酸は触媒として加えられたアルカリと反応し、乳酸塩となっているため、乳酸を酸として分離するためには反応液になんらかの無機酸を添加して酸性にしなければならず、アルカリと無機酸が量論的に消費されるという問題がある。

[0004] アルカリを使わない乳酸の化学的製造法としては、金属ハロゲン化合物を触

媒として、デンプン、オリゴ糖又は単糖を、アルコールと反応させることにより、乳酸エステルに変換する方法が報告されている（特許文献3参照）。しかし、本発明者らが検討したところ、この方法は200℃未満ではセルロース系の原料を分解できず、乳酸や乳酸エステルの生成が認められなかった。

[0005] またアルカリを使用せず、セルロース系の原料を化学的な反応により直接、乳酸へ変換した例も報告されているが、これは非常に高温高圧（温度350℃以上400℃未満、圧力20MPa以上35MPa）の反応条件を必要としておりエネルギー消費量が大きい上、乳酸の収率も不十分である（特許文献4参照）。

[0006] またセルロース系の原料より一段階で乳酸を製造した報告として、第3族金属塩を触媒として用いた例（特許文献5、6参照）および希土類金属酸化物を触媒として用いた例（特許文献7参照）が報告されている。これらの方法では比較的、原料濃度の低い条件でのみ乳酸収率が高く、実用上より高い原料濃度で乳酸収率の良好な製造法が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平6-311886号公報
特許文献2：特開2005-232116号公報
特許文献3：特開2004-359660号公報
特許文献4：特開2004-323403号公報
特許文献5：特開2008-120796号公報
特許文献6：特開2009-263242号公報
特許文献7：特開2009-263241号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：Byung Y. Y. and Montgomery R., Carbohydrate Research, Vol. 280 (1996) p. 27-45
非特許文献2：Byung Y. Y. and Montgomery R., Carbohydrate Research, Vol.

. 280 (1996) p. 47-57

非特許文献3 : Niemelae K. and Sjoestroem E., Biomass, 11 (1986) p. 215-221

非特許文献4 : Armando T.Q. et al., Journal of Hazardous Materials, B93 (2002)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、炭水化物含有原料から乳酸類を効率的に製造するための代替法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を触媒として用いることにより、触媒使用量が少量でも、炭水化物含有原料から乳酸類（乳酸及び／又は乳酸エステル）を効率的に製造できることを見出した。また、本発明者らは、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と組み合わせて、触媒として用いることにより、炭水化物含有原料から乳酸類（乳酸及び／又は乳酸エステル）を効率的に製造できることを見出した。これらの知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は以下を包含する。

[0012] [1] 炭水化物含有原料を、触媒を含有する溶媒中で加熱処理して乳酸及び／又は乳酸エステルを製造する方法であって、

該触媒がスズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であり、

該溶媒が水及び／又はアルコールを含有する、

ことを特徴とする、上記乳酸/乳酸エステルの製造法。

- [0013] [2] 溶媒がさらに、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む、[1]の乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [0014] [3] スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とがアート錯体を形成していることを特徴とする、[1]又は[2]の乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [0015] [4] スズ化合物が、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩、及びスズ又は有機スズのハロゲン化物からなる群から選択される、[1]～[3]のいずれかの乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [0016] [5] インジウム化合物がハロゲン化物塩、カルボン酸塩、インジウムアルコキシド及びインジウムアセチルアセテートからなる群から選択される[1]～[4]のいずれかの乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [0017] [6] レニウム化合物が、ハロゲン化物又はカルボニル配位子を含む化合物である[1]～[5]のいずれかの乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [0018] [7] 溶媒がフェノール性化合物をさらに含む、[1]～[6]のいずれかの乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [0019] [8] 加熱処理を、100℃～300℃にて行う、[1]～[7]のいずれかの乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [0020] [9] 炭水化物含有原料が、セルロース、可溶性多糖類、単糖類の群から選択される少なくとも1種である、[1]～[8]のいずれかの乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [0021] また、本発明は以下を包含する。
- [0022] (1) スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の少なくと

も 1 種を含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することを特徴とする、乳酸及び／又は乳酸エステル製造方法。

[0023] (2) 水及び／又はアルコールを含有する溶媒が、スズもしくは有機スズのハロゲン化物、インジウム化合物、レニウム化合物、マグネシウム化合物、及び第一遷移系列金属の化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中にさらに含む、(1)の方法。

[0024] (3) パーフルオロアルキルスルホン酸塩が、トリフルオロメタンスルホン酸塩である、(1)又は(2)の方法。

[0025] (4) 炭水化物含有原料がセルロースを含む、(1)～(3)のいずれかの方法。

[0026] (5) 水及び／又はアルコールを含有する溶媒がフェノール性化合物をさらに含む、(1)～(4)のいずれかの方法。

[0027] さらに、本発明は以下を包含する。

[0028] 〈1〉 触媒としてスズ又は有機スズのハロゲン化物及びスズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩からなる群より選択される一種以上のスズ含有化合物を含み、かつ助触媒としてリチウムのハロゲン化物、マグネシウムのハロゲン化物、第一遷移系列金属のハロゲン化物及び四級アンモニウム塩からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することを特徴とする、乳酸類の製造方法。

[0029] 〈2〉 触媒として用いるスズ又は有機スズのハロゲン化物が塩化物である、〈1〉の方法。

[0030] 〈3〉 触媒として用いるパーフルオロアルキルスルホン酸塩が、トリフルオロメタンスルホン酸塩である、〈1〉又は〈2〉の方法。

[0031] 〈4〉 助触媒として用いるリチウムのハロゲン化物、マグネシウムのハロゲン化物及び第一遷移系列金属のハロゲン化物が塩化物である、〈1〉～〈

3〉のいずれかの方法。

[0032] 〈5〉 助触媒として用いる四級アンモニウム塩がハロゲン化物である、〈1〉～〈3〉のいずれかの方法。

[0033] 〈6〉 加熱処理が、100℃～300℃で加熱することによるものである、〈1〉～〈5〉のいずれかの方法。

[0034] さらにまた、本発明は以下を包含する。

[0035] [1] インジウムアルコキシド及びインジウムアセチルアセトナートからなる群より選択される少なくとも1種を含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することを特徴とする、乳酸及び／又は乳酸エステルの製造方法。

[0036] [2] 水及び／又はアルコールを含有する溶媒がフェノール性化合物をさらに含む、[1]の方法。

[0037] [3] 加熱処理が、100℃～300℃で加熱することによるものである、[1]又は[2]の方法。

[0038] またさらに、本発明は以下を包含する。

[0039] {1} 1種以上のレニウム化合物を少なくとも含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することを特徴とする、乳酸類の製造方法。

[0040] {2} 1種以上のレニウム化合物がカルボニル配位子を含む、{1}の方法。

[0041] {3} 1種以上のレニウム以外の金属化合物を、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中にさらに含む、{1}又は{2}の方法。

[0042] {4} レニウム以外の金属化合物が、マグネシウム化合物及び第一遷移系金属化合物からなる群から1種以上選択される、{3}の方法。

[0043] {5} レニウム化合物とレニウム以外の金属化合物が、レニウムとレニウム以外の金属を含む2種類以上の金属を含む金属化合物を生成する、{3}又は{4}の方法。

[0044] {6} 加熱処理を、100℃～300℃で加熱することにより行う、{1}

} ~ {5} のいずれかの方法。

[0045] そしてさらに、本発明は以下を包含する。

[0046] 《1》 インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の金属化合物と、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩、及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の塩とを触媒とし、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することを特徴とする、乳酸類の製造方法。

[0047] 《2》 インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の金属化合物と、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩、及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の塩とがアート錯体を形成していることを特徴とする、《1》の乳酸類の製造方法。

[0048] 《3》 インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の金属化合物が、ハロゲン化物塩及びカルボン酸塩からなる群から選択される、《1》または《2》の乳酸類の製造方法。

[0049] 《4》 インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の金属化合物が塩化物塩である、《3》の乳酸類の製造方法。

[0050] 《5》 アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩、及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の塩が、ハロゲン化物塩、カルボン酸塩及びホウ酸塩からなる群から選択される、《1》～《4》のいずれかの乳酸類の製造方法。

[0051] 《6》 さらに、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の少なくとも1種を触媒として利用することを含む、《1》～《5》のいずれかの乳酸類の製造方法。

- [0052] 《7》 パーフルオロアルキルスルホン酸塩が、トリフルオロメタンスルホン酸塩である、《6》の乳酸類の製造方法。
- [0053] 《8》 炭水化物含有原料がセルロースを含む、《6》または《7》の乳酸類の製造方法。
- [0054] 《9》 加熱処理を、100℃～300℃にて行う、《1》～《8》のいずれかの乳酸類の製造方法。
- [0055] 本明細書は本願の優先権の基礎である日本国特許出願2010-082834号、2010-244542号、2010-082174号、2010-244406号、2010-244486号の明細書および／または図面に記載される内容を包含する。

発明の効果

- [0056] 本発明の方法では、セルロース等の炭水化物含有原料から、少量の触媒を用いて、乳酸類を効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

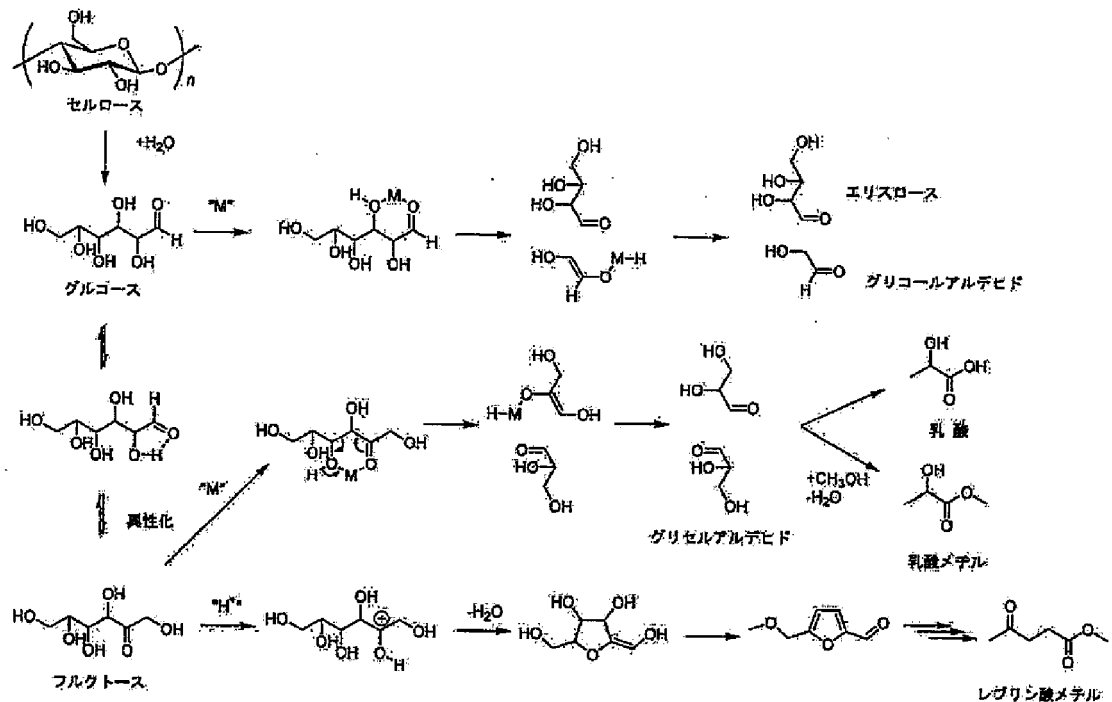
- [0057] [図1] 図1は、レニウムカルボニル及び塩化マンガン四水和物より生成されるアート錯体についての、ESI/MS測定結果を示す。
- [図2] 図2は、塩化インジウム（III）四水和物及びビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムクロライドより生成されるアート錯体についての、ESI/MS測定結果を示す。

発明を実施するための形態

- [0058] 本発明は、触媒として機能する、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含めた、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することにより、乳酸及び／又は乳酸エステルを含む反応生成物を取得することができる。
- [0059] 本発明の方法を用いれば、炭水化物含有原料中の炭水化物、例えば、セルロース、でんぷん、オリゴ糖、二糖類などの多糖、グルコース、フルクトースなどの単糖を、少量の触媒を使用しても、乳酸及び／又は乳酸エステルを簡便かつ高効率に製造することができる。

[0060] 炭水化物含有原料からの乳酸又は乳酸エステルの生成反応は、セルロースを出発原料とする場合には、例えば、以下のように進行する。

[化1]



[0061] セルロースはアルコール中又は水中、高温高圧下で加溶媒分解されて糖類を生成する。この反応条件下では、生成された糖類はさらに分解して低分子化合物に変化するか、逆に重合して炭素質の高分子化合物となる。その分解反応としては、脱水反応とレトロアルドリゼーションがある。脱水反応では5-メトキシメチルフルフラール、レトロアルドリゼーションでは、グリコールアルデヒド（二炭糖）、ジヒドロキシアセトン又はグリセルアルデヒド（三炭糖）、エリスリトール（四炭糖）が生成する。このうち三炭糖は、異性化により、乳酸に変換することができる。さらに乳酸は、アルコールとの脱水縮合反応により乳酸エステルへと変換される。

[0062] 本発明の方法において原料として使用できる炭水化物含有原料は、炭水化物を含有する任意の原料であってよい。限定するものではないが、炭水化物含有原料は、単糖、オリゴ糖（単糖が2～9個結合したもの）、若しくは多糖（単糖が10個以上結合したもの）などの任意の炭水化物、又はそれを含

む生物由来材料であってよい。多糖としては、限定するものではないが、セルロースやでんぷん、オリゴ糖、二糖類が好ましい。単糖としては、限定するものではないが、グルコース、フルクトースが好ましい。炭水化物含有原料は、例えば、セルロース、ホロセルロース、セロビオース、デンプン（例えば、可溶性デンプン）、マルトース、グルコース、マンノース、フルクトース、ガラクトース、グロース等の六炭糖を含む炭水化物、ヘミセルロース、キシロース、アラビノース等の五炭糖を含むヘミセルロース系物質、又はそれらの少なくとも1つを含有する、例えばリグノセルロース系の原料であってもよい。炭水化物含有原料は、特に限定されないが、例えば、上記のような炭水化物（例えば、セルロース等）を含むバイオマス材料であってもよい。炭水化物含有原料の例としては、古紙、製材残材、麦藁、コーンストーパー、コーンコブ、トウモロコシの穂などの農産廃棄物をはじめとするリグノセルロース系バイオマス材料、デンプンやグルコース等の糖類を含む食品廃棄物等が挙げられる。本発明の方法において使用する炭水化物含有原料はセルロース等の炭水化物に加えて水を含んでいることも好ましい。

[0063] 本発明において、「スズ化合物」としては、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩ならびにスズ又は有機スズのハロゲン化物、アセチルアセトン化合物、アルコキシド化合物、カルボン酸塩化合物、リン酸塩化合物、硫酸塩化合物、硝酸塩化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩ならびにスズ又は有機スズのハロゲン化物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である。本発明において「有機スズ」とは、1つ以上の有機置換基（炭化水素基）が結合したスズ（ S_n ）をいう。本発明で使用され得る有機スズのスズ原子上に結合する置換基としては、特に限定されないが例えば、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基などが挙げられる。スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩は、スズ（ II ）塩であってもスズ（ IV ）塩であってもよい。「パーフルオロアルキルスルホン酸塩」としては、特に限定されないが、例えばトリフ

ルオロメタンスルホン酸塩、ペンタフルオロメタンスルホン酸塩、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ノナフルオロブタンスルホン酸塩等が挙げられる。本発明において、より好ましいパーフルオロアルキルスルホン酸塩は、トリフルオロメタンスルホン酸塩（慣用名：トリフレート）である。スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸スズ（I I）（ $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ ）（Tfはトリフルオロメチルスルホニル基 CF_3SO_2- を表す。以後同様。）をとりわけ好適に使用することができる。有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸ジブチルスズ（I I）をとりわけ好適に使用することができる。「スズ又は有機スズのハロゲン化物」としては、スズ又は有機スズのフッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物が挙げられ、そのようなスズ又は有機スズのハロゲン化物としては、限定されるものではないが、例えば、塩化スズ（I I）、ジ-n-ブチルスズ（I I）塩化物が挙げられる。

[0064] インジウム化合物としては、例えばインジウムのハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アセチルアセトン化合物、アルコキシド化合物、カルボン酸塩化合物、リン酸塩化合物、硫酸塩化合物、硝酸塩化合物などが挙げられ、限定されるものではないが、例えば、臭化インジウム（ InBr_3 ）が挙げられる。

[0065] レニウム化合物としては、例えばレニウムのハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アセチルアセトン化合物、アルコキシド化合物、カルボン酸塩化合物、リン酸塩化合物、硫酸塩化合物、硝酸塩化合物、カルボニル配位子を含むものなどが挙げられ、そのようなレニウム化合物としては、限定されるものではないが、例えば、レニウムカルボニル（ $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ）が挙げられる。

[0066] 一つの反応系において、スズ化合物、インジウム化合物およびレニウム化合物からなる群より選択される化合物の1種類を使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

- [0067] 本発明の方法に用いる、水及び／又はアルコールを含有する溶媒は、水若しくはアルコール、又はその両方を含む溶液である。この溶媒は、水又はアルコール単独であってもよいし、水とアルコールの混合液であってもよいし、それらに他の成分、例えば他の有機溶媒が混合された溶液であってもよい。水としては、蒸留水、イオン交換水、工業用水等を使用することができる。アルコールとしては、特に限定されないが、炭素数1から8までの脂肪族アルコールが好ましい。例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、エチレングリコールなどを挙げることができる。含水アルコールも本発明において溶媒として好適に使用できる。1種又は2種以上のアルコールが溶媒に含まれていてもよい。また本発明の方法において、乳酸を製造する場合は水を溶媒として使用し、乳酸エステルを製造する場合は、アルコールを含有する溶媒を使用すればよい。
- [0068] 炭水化物含有原料に対する、水及び／又はアルコールを含有する溶媒の使用量は、当業者が適宜選択することができ、特に限定されるものではないが、通常、重量比で原料：溶媒＝1：1～1：1000であり、好ましくは1：5～1：100である。
- [0069] 水及び／又はアルコールを含有する溶媒に含有させる、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される化合物の合計量（使用量）としては、限定するものではないが、炭水化物含有原料中のグルコース残基1mol当たり、質量比で0.001～1.0mol、好ましくは0.005mol～0.1mol、例えば0.01～0.05molに相当する量を使用できる。使用量が少な過ぎるとセルロースなど多糖類の分解が進行しにくく、多過ぎると副反応のため乳酸または乳酸エステルの収率が低下するため好ましくない。
- [0070] また本発明の方法では、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物に加えて、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、ア

ルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物をさらなる触媒として組み合わせて使用することもできる。

[0071] スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物に加えて、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物をさらなる触媒として組み合わせて使用することによって、多糖類および単糖類から乳酸及び／又は乳酸エステルを効率的に製造することができる。

[0072] 第一遷移系列金属の化合物としては、第一遷移系列金属（すなわち、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛）のハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アセチルアセトン化合物、アルコキシド化合物、カルボン酸塩化合物、リン酸塩化合物、硫酸塩化合物、硝酸塩化合物、ホウ酸化合物、フェノール化合物などが挙げられる。好ましくは、限定されるものではないが、ハロゲン化物（特に、塩化物）、カルボン酸塩化合物、ホウ酸化合物、フェノール化合物などが挙げられ、例えば、塩化マンガン四水和物、塩化マンガン四水和物、塩化コバルト六水和物、塩化コバルト六水和物、塩化ニッケル四水和物、塩化鉄（II）六水和物などが挙げられる。

[0073] リチウム化合物としては、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アセチルアセトン化合物、アルコキシド化合物、カルボン酸塩化合物、リン酸塩化合物、硫酸塩化合物、硝酸塩化合物、ホウ酸化合物、フェノール化合物などが挙げられる。好ましくは、限定されるものではないが、ハロゲン化物（特に、塩化物）、カルボン酸塩化合物、ホウ酸化合物、フェノール化合物などが挙げられ、例えば、塩化リチウムが挙げられる。

[0074] マグネシウム化合物としては、マグネシウムのハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アセチルアセトン化合物、アルコキシド

化合物、カルボン酸塩化合物、リン酸塩化合物、硫酸塩化合物、硝酸塩化合物、ホウ酸化合物、フェノール化合物などが挙げられる。好ましくは、限定されるものではないが、ハロゲン化物（特に、塩化物）、カルボン酸塩化合物、ホウ酸化合物、フェノール化合物などが挙げられ、例えば、塩化マグネシウム四水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、塩化マグネシウム六水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) などが挙げられる。

[0075] アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩としては、ハロゲン化物塩、カルボン酸塩、ホウ酸塩、フェニル化合物などが挙げられ、限定されるものではないが、例えば、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムクロライド ($[\text{PPN}]\text{Cl}$)、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムブロミド ($[\text{PPN}]\text{Br}$)、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムヨード ($[\text{PPN}]\text{I}$)、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムカルボン酸 ($[\text{PPN}]\text{OOCCH}_3$)、塩化テトラエチルアンモニウム (Et_4NCl)、塩酸トリエチルアミン (Et_3NHCl)、塩化トリオクチルメチルアンモニウム (Oct_3NMeCl)、塩化トリエチル（２－メトキシエトキシメチル）アンモニウム ($\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$)、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド ($[\text{bmim}]\text{Cl}$)、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムアセテート ($[\text{bmim}]\text{OAc}$)、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムクロリド ($[\text{bdmim}]\text{Cl}$)、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート ($[\text{bmim}]\text{BF}_4$)、テトラフェニルホスホニウムクロライド (Ph_4PCl)、塩化リチウム、ピコリン酸ナトリウム、ナトリウム（トリヒドロキシ）フェニルボラートなどが挙げられる。

[0076] 四級アンモニウム塩としては、特に限定されないが、例えば四級アンモニウム塩のハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、カルボン酸化合物、ホウ酸化合物、フェノール化合物が挙げられ、限定されるものではないが、例えば、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリオクチルメチルアンモニウム

ムクロリドなどをとりわけ好適に使用することができる。

[0077] 第一遷移系列金属の化合物の使用量としては、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量 1.0 mol に対して 0 ~ 1.0 mol に相当する量を使用できる。スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と同量又はそれより少ない量を用いることが好ましく、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量 1.0 mol に対して 0.01 ~ 0.9 mol、例えば 0.2 ~ 0.8 mol の範囲で使用する事がさらに好ましい。

[0078] リチウム化合物の使用量は、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量 1.0 mol に対して 0.1 ~ 10.0 mol であり、好ましくはスズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量と同等又はそれ以上の範囲であり、さらに好ましくは 1.0 mol から 4.0 mol の範囲である。

[0079] マグネシウム化合物の使用量としては、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量 1.0 mol に対して 0 ~ 1.0 mol に相当する量を使用できる。スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と同量又はそれより少ない量を用いることが好ましく、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量 1.0 mol に対して 0.01 ~ 0.9 mol、例えば 0.2 ~ 0.8 mol の範囲で使用する事がさらに好ましい。

[0080] アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩の使用量は、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量 1.0 mol に対して 0 ~ 100 mol に相当する量を使用できるスズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物

からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量 1. 0 mol に対して 0. 01 ~ 10. 0 mol、例えば 0. 1 ~ 1. 0 mol の範囲で使用する事がさらに好ましい。

[0081] 四級アンモニウム塩の使用量は、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量 1. 0 mol に対して 0. 1 ~ 10. 0 mol であり、好ましくはスズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量と同等又はそれ以上の範囲であり、さらに好ましくは 1. 0 mol から 4. 0 mol の範囲である。

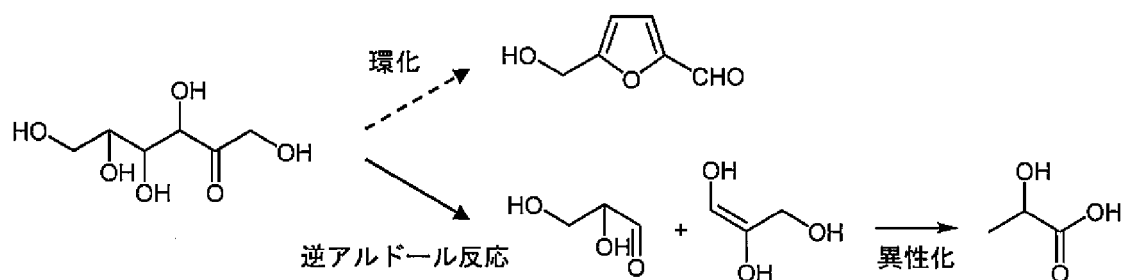
[0082] なお、本明細書において、リチウムのハロゲン化物、マグネシウムのハロゲン化物、第一遷移系列金属のハロゲン化物及び四級アンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を、特に「助触媒」と記載する場合がある。ここで「助触媒」とは、スズ化合物、インジウム化合物及び／又はレニウム化合物の存在下において、当該スズ化合物、インジウム化合物及び／又はレニウム化合物と共同して作用することによりセルロースなどの多糖類の分解反応、及び糖の分解・異性化反応を促進・強化する化合物を意味する。助触媒自体は単独で、すなわち、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩またはスズ化合物、インジウム化合物もしくはレニウム化合物の非存在下において、セルロースの分解反応、及び糖の分解・異性化反応を触媒しても良いし、しなくても良い。したがって、「助触媒」には、リチウムのハロゲン化物、マグネシウムのハロゲン化物、第一遷移系列金属のハロゲン化物及び四級アンモニウム塩に限定されることなく、上記される化合物の様々なものが含まれ得る。

[0083] 本発明の方法において、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を組み合わせ使用した場合、これらの化

合物が反応溶液中で結合し、１種類以上のアート錯体を形成しても良い。アート錯体とは、ルイス酸性を有する、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物などの化合物に、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩などの化合物より供給されるアニオン種を配位させることにより生成する錯体型金属酸塩を意味する。

[0084] アート錯体を、触媒として用いることによって、以下のように、糖の環化を抑制しつつ、選択的に糖の逆アルドール反応を進行させることができる。したがって、炭水化物含有原料より効率的に乳酸類への異性化反応をすすめることができる。

[化2]



[0085] 本発明の方法では、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物ならびに第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも１種の化合物に加えて、さらにフェノール性化合物を溶媒に添加して使用することもできる。フェノール性化合物としては、特に限定するものではないが、例としてカテコール、３－フルオロカテコール、２，２’－ビフェノール、３－キノリノールなどが挙げられる。フェノール性化合物の使用量は、当業者であれば適宜調節することができるが、上記化合物の使用量 1.0 mol に対して 0.1～10.0 mol であることが好ましく、1.0 mol から 4.0 mol の範囲であることがさらに好ましい。

[0086] 本発明の方法では、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物が

らなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種からなる化合物ならびにフェノール性化合物などを共に使用する場合には、それらも、スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と共に、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中に加えればよい。加熱処理の条件は、原料に含まれる糖類やアルコールの種類などによって当業者であれば適宜調節することができるが、100℃～300℃が好ましく、100℃～250℃がより好ましく、例えば150℃～195℃が好ましい。

[0087] 以下、本発明を具体的な実施形態を挙げて詳細に説明する。但し、本発明の技術的範囲はこれら実施形態に限定されるものではない。

[0088] (1) スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩を触媒とする方法

本発明の一実施形態において、少なくとも一種の、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩を、炭水化物含有原料の分解反応、及び糖の分解・異性化反応のための触媒として使用する。スズ又は有機スズの「パーフルオロアルキルスルホン酸塩」としては、上記される化合物を使用することができ、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸塩（慣用名：トリフラート）である。スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) ($\text{Sn}(\text{OTf})_2$) (Tfはトリフルオロメチルスルホニル基 CF_3SO_2- を表す。以後同様。) をとりわけ好適に使用することができる。有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸ジブチルスズ (I I) をとりわけ好適に使用することができる。1つの反応系で、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩を1種類使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

- [0089] 本実施形態に用いる、水及び／又はアルコールを含有する溶媒およびその使用量は、上に定義するとおりである。本実施形態において、乳酸を製造する場合は水を溶媒として使用し、乳酸エステルを製造する場合は、アルコールを含有する溶媒を使用すればよい。
- [0090] 水及び／又はアルコールを含有する溶媒に含有させる、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の合計量（使用量）としては、限定するものではないが、炭水化物含有原料中のグルコース残基 1 mol 当たり、質量比で 0.001 ~ 1.0 mol、好ましくは 0.005 mol ~ 0.1 mol、例えば 0.01 ~ 0.05 mol に相当する量を使用できる。使用量が少な過ぎるとセルロースなど多糖類の分解が進行しにくく、多過ぎると副反応のため乳酸または乳酸エステルの収率が低下するため好ましくない。
- [0091] スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩から選択される少なくとも一種の化合物は、多糖類からの乳酸及び／又は乳酸エステルの製造において触媒として好適に使用することができる。
- [0092] 本実施形態では、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩に、スズ又は有機スズのハロゲン化物、インジウム化合物およびレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物をさらなる触媒として組み合わせて使用することもできる。
- [0093] スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩から選択される少なくとも一種の化合物に加えて、スズ又は有機スズのハロゲン化物、インジウム化合物およびレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物をさらなる触媒として組み合わせて使用することによって、多糖類および単糖類から乳酸及び／又は乳酸エステルを効率的に製造することができる。
- [0094] 「スズ又は有機スズのハロゲン化物」としては、上記される化合物を使用することができ、限定されるものではないが、例えば、塩化スズ（II）、ジ-n-ブチルスズ（II）塩化物が挙げられる。
- [0095] インジウム化合物としては、上記される化合物を使用することができ、限

定されるものではないが、例えば、臭化インジウム (InBr_3) が挙げられる。

[0096] レニウム化合物としては、上記される化合物を使用することができ、限定されるものではないが、例えば、レニウムカルボニル ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) が挙げられる。

[0097] スズ又は有機スズのハロゲン化物の使用量としては、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $0\sim 1000\text{mol}$ に相当する量を使用できる。パーフルオロアルキルスルホン酸塩と同量又はそれより多い量を用いることが好ましく、パーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $1.0\sim 50\text{mol}$ 、例えば $2.0\sim 5.0\text{mol}$ の範囲で使用するがさらに好ましい。

[0098] インジウム化合物の使用量としては、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $0\sim 1000\text{mol}$ に相当する量を使用できる。スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩と同量又はそれより多い量を用いることが好ましく、パーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $1.0\sim 50\text{mol}$ 、例えば $2.0\sim 5.0\text{mol}$ の範囲で使用するがさらに好ましい。

[0099] レニウム化合物の使用量としては、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $0\sim 100\text{mol}$ に相当する量を使用できる。パーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $0.01\sim 10.0\text{mol}$ 、例えば $0.1\sim 1.0\text{mol}$ の範囲で使用するがさらに好ましい。

[0100] また本発明の方法では、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩に、スズ又は有機スズのハロゲン化物、インジウム化合物およびレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物をさらなる触媒として組み合わせ、さらに、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも 1 種

の化合物をまたさらなる触媒として組み合わせて使用することもできる。

- [0101] スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩から選択される少なくとも一種の化合物に加えて、スズ又は有機スズのハロゲン化物、インジウム化合物およびレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物をさらなる触媒として組み合わせて使用し、さらに第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも１種からなる化合物をまたさらなる触媒として組み合わせて使用することによって、多糖類および単糖類から乳酸及び／又は乳酸エステルを効率的に製造することができる。
- [0102] 第一遷移系列金属の化合物としては、上記される化合物を使用することができ、限定されるものではないが、例えば、塩化マンガン四水和物、塩化マンガン四水和物、塩化コバルト六水和物、塩化コバルト六水和物、塩化ニッケル四水和物、塩化鉄（Ⅱ）六水和物などが挙げられる。
- [0103] リチウム化合物としては、上記される化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、塩化リチウムが挙げられる。
- [0104] マグネシウム化合物としては、上記される化合物を使用することができ、限定されるものではないが、例えば、塩化マグネシウム四水和物（ $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、塩化マグネシウム六水和物（ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）などが挙げられる。
- [0105] アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩としては、上記される化合物を使用することができ、限定されるものではないが、例えば、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムクロライド（ $[\text{PPN}]\text{Cl}$ ）、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムブロミド（ $[\text{PPN}]\text{Br}$ ）、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムヨード（ $[\text{PPN}]\text{I}$ ）、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムカルボン酸（ $[\text{PPN}]\text{OOC}$ ）、塩化テトラエチルアンモニウム（ Et_4NCl ）、塩酸トリエチルアミン（ Et_3NHCl ）、塩化トリオクチルメチルアンモニウム（ Oct_3NM

e Cl)、塩化トリエチル(2-メトキシエトキシメチル)アンモニウム($\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド($[\text{bmim}]\text{Cl}$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート($[\text{bmim}]\text{OAc}$)、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド($[\text{bdmim}]\text{Cl}$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート($[\text{bmim}]\text{BF}_4$)、テトラフェニルホスホニウムクロライド(Ph_4PCl)、塩化リチウム、ピコリン酸ナトリウム、ナトリウム(トリヒドロキシ)フェニルボラートなどが挙げられる。

[0106] 四級アンモニウム塩としては、上記される化合物を使用することができ、限定されるものではないが、例えば、ビス(トリフェニルホスフィン)イミニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリドなどをとりわけ好適に使用することができる。

[0107] 第一遷移系列金属の化合物の使用量としては、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $0\sim 1.0\text{mol}$ に相当する量を使用できる。パーフルオロアルキルスルホン酸塩と同量又はそれより少ない量を用いることが好ましく、パーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $0.01\sim 0.9\text{mol}$ 、例えば $0.2\sim 0.8\text{mol}$ の範囲で使用する事がさらに好ましい。

[0108] リチウム化合物の使用量は、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $0.1\sim 10.0\text{mol}$ であり、好ましくはパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量と同等又はそれ以上の範囲であり、さらに好ましくは 1.0mol から 4.0mol の範囲である。

[0109] マグネシウム化合物の使用量としては、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0mol に対して $0\sim 1.0\text{mol}$ に相当する量を使用できる。パーフルオロアルキルスルホン酸塩と同量又はそれより少ない量を用いることが好ましく、パーフルオロアルキルスルホン酸塩

の使用量 1.0 mol に対して 0.01 ~ 0.9 mol、例えば 0.2 ~ 0.8 mol の範囲で使用する事がさらに好ましい。

[0110] アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩の使用量は、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0 mol に対して 0 ~ 100 mol に相当する量を使用できる。パーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0 mol に対して 0.01 ~ 10.0 mol、例えば 0.1 ~ 1.0 mol の範囲で使用する事がさらに好ましい。

[0111] 四級アンモニウム塩の使用量は、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量 1.0 mol に対して 0.1 ~ 10.0 mol であり、好ましくはパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量と同等又はそれ以上の範囲であり、さらに好ましくは 1.0 mol から 4.0 mol の範囲である。

[0112] 本実施形態において、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩、スズ又は有機スズのハロゲン化物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物と、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を組み合わせ使用した場合、これらの化合物が反応溶液中で結合し、1 種類以上のアート錯体を形成しても良く、上記のとおりアート錯体を、触媒として用いることによって、糖の環化を抑制しつつ、選択的に糖の逆アルドール反応を進行させることができ、炭水化物含有原料より効率的に乳酸類への異性化反応をすすめることができる。

[0113] 本実施形態では、少なくとも 1 種のスズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩と、スズ又は有機スズのハロゲン化物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物並びに第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物に加えて、さらにフ

フェノール性化合物を溶媒に添加して使用することもできる。フェノール性化合物としては、特に限定するものではないが、例としてカテコール、3-フルオロカテコール、2, 2'-ビフェノール、3-キノリノールなどが挙げられる。フェノール性化合物の使用量は、当業者であれば適宜調節することができるが、上記化合物の使用量 1.0 mol に対して 0.1 ~ 10.0 mol であることが好ましく、1.0 mol から 4.0 mol の範囲であることがさらに好ましい。

[0114] 本実施形態では、少なくとも 1 種のスズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩を含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理する。スズ又は有機スズのハロゲン化物、インジウム化合物およびレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物や第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも 1 種からなる化合物ならびにフェノール性化合物などを共に使用する場合には、それらも、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩と共に、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中に加えればよい。加熱処理の条件は、原料に含まれる糖類やアルコールの種類などによって当業者であれば適宜調節することができるが、100℃~300℃が好ましく、100℃~250℃がより好ましく、例えば 150℃~195℃が好ましい。

[0115] (2) スズ化合物を触媒とする方法

本発明のまた別の実施形態において、触媒として機能する少なくとも 1 種のスズ化合物を含めた、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することにより、乳酸及び／又は乳酸エステルを反応生成物として取得することができる。さらに、本実施形態では、少なくとも 1 種のスズ化合物に加えて、リチウム化合物、マグネシウム化合物、第一遷移系列金属化合物及び四級アンモニウム塩からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含めた、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で

、炭水化物含有原料を加熱処理することにより、乳酸及び／又は乳酸エステルを反応生成物として取得することができる。

[0116] 本実施形態を用いれば、炭水化物含有原料中の炭水化物、例えば、セルロース、でんぷんやオリゴ糖などの多糖、フルクトースなどの単糖から、比較的低温の反応温度を用いても、乳酸及び／又は乳酸エステルを簡便かつ高効率に製造することができる。

[0117] 本実施形態において原料として使用できる炭水化物含有原料は、糖類を含有する任意の原料であってよく、限定するものではないが、上に定義するものを利用できる。

[0118] 本発明の方法では、少なくとも1種のスズ化合物を、多糖の分解反応、及び糖の分解・異性化反応のための触媒として使用する。

[0119] 本発明の方法において「スズ化合物」とは、上記される化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば塩化スズ（I I）、塩化スズ（I V）五水和物、臭化スズ（I I）、*n*-ブチルスズ（I I）塩化物、三塩化フェニルスズ、トリフルオロメタンスルホン酸スズ（I I）（ $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸ジブチルスズ（I I）（ $\text{nBu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$ ）をとりわけ好適に使用することができる。

[0120] 1つの反応系において、スズ化合物の1種類を使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0121] 本発明の方法ではさらに、リチウム化合物、マグネシウム化合物、第一遷移系列金属化合物及び四級アンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を、セルロースの分解反応、及び糖の分解・異性化反応のためのさらなる触媒として使用する。

[0122] 「リチウム化合物、マグネシウム化合物、第一遷移系列金属化合物」としては、上記の化合物を使用することができ、好ましくは、リチウム、マグネシウム及び第一遷移系列金属（すなわち、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛）のフッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物が挙げられ、さらに好ましくは塩化物である

。特に限定されないが、例えば、塩化リチウム、塩化マンガン四水和物、塩化コバルト六水和物、塩化コバルト六水和物、塩化ニッケル四水和物、塩化鉄（Ⅱ）六水和物などを取りわけ好適に使用することができる。

[0123] 「四級アンモニウム塩」としては、上記の化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば四級アンモニウム塩のハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）が挙げられ、そのような四級アンモニウム塩のハロゲン化物としては、限定されるものではないが、例えば、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリドなどを取りわけ好適に使用することができる。

[0124] また、本実施形態においては、リチウム化合物、マグネシウム化合物、第一遷移系列金属化合物及び四級アンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物に加えて、または代えて、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩なども利用することができる。アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩としては、上記される化合物を使用することができ、限定されるものではないが、例えば、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムクロライド（ $[\text{PPN}] \text{Cl}$ ）、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムブロミド（ $[\text{PPN}] \text{Br}$ ）、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムヨード（ $[\text{PPN}] \text{I}$ ）、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムカルボン酸（ $[\text{PPN}] \text{OOC}$ ）、塩化テトラエチルアンモニウム（ Et_4NCl ）、塩酸トリエチルアミン（ Et_3NHCl ）、塩化トリオクチルメチルアンモニウム（ Oct_3NMeCl ）、塩化トリエチル（2-メトキシエトキシメチル）アンモニウム（ $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$ ）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（ $[\text{bmim}] \text{Cl}$ ）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート（ $[\text{bmim}] \text{OAc}$ ）、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド（ $[\text{bdmim}] \text{Cl}$ ）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート（ $[\text{bmim}] \text{BF}_4$ ）、テトラフェニルホスホニウム

クロライド (Ph_4PCl)、塩化リチウム、ピコリン酸ナトリウム、ナトリウム (トリヒドロキシ) フェニルボラートなどが挙げられる。

[0125] 1つの反応系において、リチウム化合物、マグネシウム化合物、第一遷移系列金属化合物及び四級アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩からなる群から選択される化合物の1種類を使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0126] 本実施形態の方法に用いる、水及び／又はアルコールを含有する溶媒およびその使用量は、上に定義するとおりである。

[0127] 水及び／又はアルコールを含有する溶媒に含有させる、触媒として用いるスズ化合物の合計量 (使用量) としては、限定するものではないが、炭水化物含有原料中のグルコース残基又はフルクトース残基 1mol 当たり、質量比で $0.001 \sim 1.0\text{mol}$ 、好ましくは $0.005\text{mol} \sim 0.1\text{mol}$ 、例えば $0.01 \sim 0.05\text{mol}$ に相当する量を使用できる。使用量が少な過ぎるとセルロースの分解反応、及び糖の分解・異性化反応が進行しにくく、多過ぎると副反応のため目的とする乳酸類の収率が低下するため好ましくない。

[0128] また、スズ化合物に加えて用いられる、リチウム化合物、マグネシウム化合物、第一遷移系列金属化合物、四級アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩および四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の使用量は、当業者であれば適宜調節することができるが、触媒として用いるスズ化合物の使用量 1.0mol に対して $0.1 \sim 10.0\text{mol}$ であり、好ましくはスズ化合物の使用量と同等又はそれ以上の範囲であり、さらに好ましくは 1.0mol から 4.0mol の範囲である。

[0129] 本実施形態において、スズ化合物と助触媒を組み合わせ使用した場合、これらの化合物が反応溶液中で結合し、1種類以上のアート錯体を形成しても良く、上記のとおりアート錯体を、触媒として用いることによって、糖の環化を抑制しつつ、選択的に糖の逆アルドール反応を進行させることができ、炭水化物含有原料より効率的に乳酸類への異性化反応をすすめることができ

きる。

[0130] 本実施形態では、スズ化合物並びにリチウム化合物、マグネシウム化合物、第一遷移系金属化合物、四級アンモニウム、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩および四級ホスホニウム塩より選択される少なくとも1種の化合物を含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理する。加熱処理の条件は、原料に含まれる糖類やアルコールの種類などによって当業者であれば適宜調節することができるが、100℃～300℃が好ましく、100℃～250℃がより好ましく、例えば150℃～160℃を好適に使用できる。本実施形態ではこのように比較的lowの加熱温度で実施できる。

[0131] (3) レニウム化合物を触媒とする方法

本発明のまた別の実施形態において、触媒として機能する、レニウム化合物を含めた、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することにより、乳酸及び／又は乳酸エステルを反応生成物として取得することができる。

[0132] 本実施形態を用いれば、炭水化物含有原料中の炭水化物、例えば、セルロースなどの多糖、フルクトースなどの単糖、オリゴ糖から、比較的低温の反応温度を用いても、乳酸及び／又は乳酸エステルを簡便かつ高効率に製造することができる。

[0133] 本実施形態において原料として使用できる炭水化物含有原料は、炭水化物を含有する任意の原料であってよく、限定するものではないが、上に定義するものを利用できる。

[0134] 本実施形態では、少なくとも1種のレニウム化合物を、セルロースの分解反応、及び／又は糖の分解・異性化反応のための触媒として使用する。本実施形態において「レニウム化合物」とは、例えば、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物を含む）、アセチルアセトン化合物、アルコキシド化合物、カルボン酸塩化合物、カルボニル化合物、リン酸塩化合物、硫酸塩化合物、硝酸塩化合物などが挙げられる。特に限定されるものでは

ないが、レニウム化合物はカルボニル配位子を含むものが好ましく、例えば、レニウムカルボニルが挙げられる。1つの反応系で、1種類のレニウム化合物を使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0135] 本実施形態に用いる、水及び／又はアルコールを含有する溶媒およびその使用量は、上に定義するとおりである。

[0136] 水及び／又はアルコールを含有する溶媒に含有させる、レニウム化合物の合計量（使用量）としては、限定するものではないが、炭水化物含有原料中のグルコース残基またはフルクトース残基 1 mol 当たり、質量比で 0.001 ~ 100.0 mol、好ましくは 0.005 mol ~ 10.0 mol、例えば 0.01 ~ 0.1 mol に相当する量を使用できる。使用量が少な過ぎるとセルロースの分解反応、及び糖の分解・異性化反応が進行しにくいため好ましくない。

[0137] 本実施形態では、レニウム化合物に、レニウム以外の金属化合物を組み合わせ使用することもできる。本発明の方法において「レニウム以外の金属化合物」とは、マグネシウム、スズ又は第一遷移系列金属（すなわち、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛）のハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物を含む）、アセチルアセトン化合物、アルコキシド化合物、カルボン酸塩化合物、カルボニル化合物、リン酸塩化合物、硫酸塩化合物、硝酸塩化合物又はパーフルオロアルキルスルホン酸塩が挙げられる。

[0138] 特に限定されるものではないが、本実施形態で使用され得るマグネシウム化合物としては、例えば、マグネシウムのハロゲン化物（水和物を含む）や、マグネシウムのパーフルオロアルキルスルホン酸塩が挙げられる。マグネシウムのハロゲン化物としては、例えば、塩化マグネシウム六水和物が挙げられ、とりわけ好適に使用することができる。本明細書において「マグネシウムのパーフルオロアルキルスルホン酸塩」とは、特に限定されないが、例えばトリフルオロメタンスルホン酸塩、ペンタフルオロメタンスルホン酸塩、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ノナフルオロブタンスルホン酸塩

等が挙げられる。本実施形態において、より好ましいパーフルオロアルキルスルホン酸塩は、トリフルオロメタンスルホン酸塩（慣用名：トリフレート）である。マグネシウムのパーフルオロアルキルスルホン酸塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OTf})_2$) (Tf はトリフルオロメチルスルホニル基 CF_3SO_2- を表す。以後同様。) が挙げられ、とりわけ好適に使用することができる。

[0139] 特に限定されるものではないが、本実施形態で使用され得るスズ化合物としては、上記される化合物を使用することができ、特に限定されるものではないが、例えば、塩化スズ (I I)、ジ-n-ブチルスズ (I I) 塩化物が挙げられ、とりわけ好適に使用することができる。

[0140] 特に限定されるものではないが、本実施形態で使用され得る第一遷移系列金属化合物としては、上記される化合物を使用することができ、特に限定されるものではないが、塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、塩化鉄 (I I) 六水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化コバルト六水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化ニッケル四水和物 ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) などを取りわけ好適に使用することができる。

[0141] また、本実施形態においては、「レニウム以外の金属化合物」として、上記化合物に加えて、または代えて、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩、四級アンモニウム塩なども利用することができる。アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩としては、上記される化合物を使用することができ、限定されるものではないが、例えば、ビス(トリフェニルホスフィン)イミニウムクロライド ($[\text{PPN}]\text{Cl}$)、ビス(トリフェニルホスフィン)イミニウムブロミド ($[\text{PPN}]\text{Br}$)、ビス(トリフェニルホスフィン)イミニウムヨード ($[\text{PPN}]\text{I}$)、ビス(トリフェニルホスフィン)イミニウムカルボン酸 ($[\text{PPN}]\text{OOCCH}_3$)、塩化テトラエチルアンモニウム (Et_4NCl)、塩酸トリエチルアミン (Et_3NHCl)、塩化トリオクチルメチルアンモニウム (Oct_3NMeCl)、塩化トリエチル(2-メトキシエトキシメチル)アンモニウム (Me

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ($[\text{bmim}]\text{Cl}$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート ($[\text{bmim}]\text{OAc}$)、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド ($[\text{bdmim}]\text{Cl}$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート ($[\text{bmim}]\text{BF}_4$)、テトラフェニルホスホニウムクロライド (Ph_4PCl)、塩化リチウム、ピコリン酸ナトリウム、ナトリウム (トリヒドロキシ) フェニルボラート、ビス (トリフェニルホスフィン) イミニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリドなどが挙げられる。

[0142] 1つの反応系において、レニウム化合物と、1又は複数種のレニウム以外の金属化合物を組み合わせ使用してもよい。

[0143] 本実施形態において、レニウム化合物とレニウム以外の金属化合物を組み合わせ使用した場合、これらの化合物が反応溶液中で結合し、レニウムとレニウム以外の金属を含む2種類以上の金属を含む金属化合物を形成しても良い。あるいは、レニウムとレニウム以外の金属を含む2種類以上の金属を含む金属化合物をあらかじめ合成して反応溶液に加えても良い。生成された金属化合物は、上記セルロースの分解反応、及び／又は糖の分解・異性化反応のための触媒として機能する。特に限定されるものではないが、このようなレニウムとレニウム以外の金属を含む2種類以上の金属を含む金属化合物としては、レニウムカルボニル錯体を取りわけ好適に使用することができる。また、本実施形態において、レニウム化合物とレニウム以外の金属化合物を組み合わせ使用した場合、これらの化合物が反応溶液中で結合し、1種類以上のアート錯体を形成しても良い。ここでアート錯体は、ルイス酸性を有するレニウム化合物に、レニウム以外の金属化合物より供給されるアニオン種を配位させることにより生成する錯体型金属酸塩を意味する。

[0144] アート錯体を、触媒として用いることによって、上記のとおり、糖の環化を抑制しつつ、選択的に糖の逆アルドール反応を進行させることができ、炭水化物含有原料より効率的に乳酸類への異性化反応をすすめることができる

。

[0145] レニウム以外の金属化合物を使用する場合、その使用量は、当業者であれば適宜調節することができるが、レニウム化合物の使用量 1.0 mol に対して $0.1 \sim 10.0 \text{ mol}$ であり、好ましくはレニウム化合物の使用量と同等又はそれ以上の範囲であり、さらに好ましくは 1.0 mol から 4.0 mol の範囲である。

[0146] また本実施形態は、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の存在下にて実施することができる。スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の存在下にて実施することによって、レニウム化合物単独又はレニウム化合物及びレニウム以外の金属化合物の組み合わせを使用した場合と比べて、乳酸類の収率を高めることができる。「スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩」は、スズ (I I) 塩であってもスズ (I V) 塩であってもよい。パーフルオロアルキルスルホン酸塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸塩が好ましく、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) ($\text{Sn}(\text{OTf})_2$) や、トリフルオロメタンスルホン酸ジブチルスズ (I I) (${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$) などを取りわけ好適に使用することができる。

[0147] スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩を使用する場合、その使用量は、当業者であれば適宜調節することができるが、レニウム化合物の使用量と同等又はそれ以上の範囲より選択することができ、レニウム化合物の使用量 1.0 mol に対して、好ましくは 1.0 mol から 4.0 mol の範囲である。

[0148] 本実施形態では、レニウム化合物を含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理する。レニウム以外の金属化合物やスズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩を共に使用する場合には、そのレニウム以外の金属化合物やスズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩も、レニウム化合物と共に、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中に加えればよい。あるいは、レニウム化合物とレニウム

以外の金属化合物より、上記レニウムとレニウム以外の２種類以上の金属を含む金属化合物を生成した後、当該レニウムとレニウム以外の２種類以上の金属を含む金属化合物を、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中に加えても良い。加熱処理の条件は、原料に含まれる糖類やアルコールの種類などによって当業者であれば適宜調節することができるが、１００℃～３００℃が好ましく、１００℃～２５０℃がより好ましく、例えば１５０℃～２００℃を好適に使用できる。

[0149] （４）インジウム化合物等を触媒とする方法

本発明のまた別の実施形態において、触媒として機能する、インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも１種の金属化合物を含めた、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することにより、乳酸及び／又は乳酸エステルを反応生成物として取得することができる。さらに、本実施形態では、少なくとも１種の上記化合物に加えて、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩、及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも１種の化合物を含めた、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することにより、乳酸及び／又は乳酸エステルを反応生成物として取得することができる。

[0150] 本実施形態を用いれば、炭水化物含有原料中の炭水化物、例えば、でんぷんやオリゴ糖などの多糖、フルクトースなどの単糖から、比較的低温の反応温度を用いても、乳酸及び／又は乳酸エステルを簡便かつ高効率に製造することができる。

[0151] 本実施形態において原料として使用できる炭水化物含有原料は、炭水化物を含有する任意の原料であってよく、限定するものではないが、上に定義するものを利用できる。

[0152] 本実施形態では、インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも

1種の金属化合物を、多糖の分解反応、及び糖の分解・異性化反応のための触媒として使用する。

[0153] 本実施形態において「インジウム化合物」、「スズ化合物」、及び「レニウム化合物」としては、上に定義されるものを使用することができ、好ましくはハロゲン化物塩及びカルボン酸塩である。このような金属化合物としては、限定されるものではないが、例えば、臭化インジウム（I I I）、塩化インジウム（I I I）、ヨウ化インジウム（I I I）、塩化インジウム（I I I）四水和物、酢酸インジウム（I I I）、アセチルアセトンインジウム（I I I）、塩化スズ（I I）、ジ-n-ブチルスズ（I I）塩化物、レニウムカルボニルなどが挙げられる。

[0154] 本実施形態において「ガリウム化合物」および「アルミニウム化合物」としては、これら金属のハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）塩、アセチルアセトン化合物、アルコキシド化合物、カルボン酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩などが挙げられ、好ましくはハロゲン化物塩及びカルボン酸塩が挙げられる。例えば、限定されるものではないが、三塩化ガリウム（I I I）、塩化アルミニウム（I I I）六水和物などが挙げられる。

[0155] 1つの反応系において、インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0156] 本実施形態ではさらに、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩および四級ホスホニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を、セルロースの分解反応、及び糖の分解・異性化反応のための、さらなる触媒として使用する。

[0157] 「アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩および四級ホスホニウム塩」としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級ホスホニウム塩としては、上記される化合物を使用する

ことができ、限定されるものではないが、例えば、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムクロライド（ $[\text{PPN}] \text{Cl}$ ）、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムブロミド（ $[\text{PPN}] \text{Br}$ ）、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムヨード（ $[\text{PPN}] \text{I}$ ）、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムカルボン酸（ $[\text{PPN}] \text{OOCCH}_3$ ）、塩化テトラエチルアンモニウム（ Et_4NCl ）、塩酸トリエチルアミン（ Et_3NHCl ）、塩化トリオクチルメチルアンモニウム（ Oct_3NMeCl ）、塩化トリエチル（2-メトキシエトキシメチル）アンモニウム（ $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$ ）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（ $[\text{bmim}] \text{Cl}$ ）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート（ $[\text{bmim}] \text{OAc}$ ）、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド（ $[\text{bdmim}] \text{Cl}$ ）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート（ $[\text{bmim}] \text{BF}_4$ ）、テトラフェニルホスホニウムクロライド（ Ph_4PCl ）、塩化リチウム、ピコリン酸ナトリウム、ナトリウム（トリヒドロキシ）フェニルボラート、ビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリドなどが挙げられる。

[0158] 1つの反応系において、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩および四級ホスホニウム塩からなる群から選択される1種類の化合物を使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0159] 本実施形態に用いる、水及び／又はアルコールを含有する溶媒およびその使用量は、上に定義するとおりである。

[0160] 水及び／又はアルコールを含有する溶媒に含有させる、触媒として用いるインジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物の合計量（使用量）としては、限定するものではないが、炭水化物含有原料中のグルコース残基又はフルクトース残基1mol当たり、質量比で0.001～

1. 0 mol、好ましくは0.005 mol～0.1 mol、例えば0.01～0.05 molに相当する量を使用できる。

[0161] また、さらなる触媒として用いる、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩および四級ホスホニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種の化合物の使用量は、当業者であれば適宜調節することができるが、触媒として用いるインジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物から選択される化合物の使用量1.0 molに対して0.1～10.0 molであり、好ましくはインジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物から選択される化合物の使用量と同等又はそれ以上の範囲であり、さらに好ましくは1.0 molから4.0 molの範囲である。

[0162] 本実施形態において、インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物から選択される化合物とアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩および四級ホスホニウム塩から選択される化合物を組み合わせ使用した場合、これらの化合物が反応溶液中で結合し、1種類以上のアート錯体を形成しても良い。ここでアート錯体は、ルイス酸性を有するインジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物から選択される化合物に、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩および四級ホスホニウム塩から選択される化合物より供給されるアニオン種を配位させることにより生成する錯体型金属酸塩を意味する。

[0163] アート錯体を、触媒として用いることによって、上記のとおり、糖の環化を抑制しつつ、選択的に糖の逆アルドール反応を進行させることができ、炭水化物含有原料より効率的に乳酸類への異性化反応をすすめることができる。

[0164] 本実施形態では、インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合

物、スズ化合物、及びレニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の金属化合物並びにアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩、及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の塩に加えて、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩をさらなる触媒として組み合わせて使用することもできる。スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩は、セルロースなどの多糖類の分解反応及び糖の分解・異性化反応のための触媒として使用することができ、従って炭水化物含有原料がセルロースなどの多糖類を含む場合に特に好適である。

[0165] スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩としては、上記される化合物を使用することができ、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸塩（慣用名：トリフラート）であり、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸スズ（I I）、トリフルオロメタンスルホン酸ジブチルスズ（I I）を使用することができる。

[0166] スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩の使用量としては、インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物から選択される化合物の使用量1.0molに対して0～1000molに相当する量を使用できる。インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物から選択される化合物と同量又はそれより多い量を用いることが好ましく、インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物から選択される化合物の使用量1.0molに対して1.0～50mol、例えば1.0～20molの範囲で使用する事がさらに好ましい。

[0167] 本実施形態では、インジウム化合物、ガリウム化合物、アルミニウム化合物、スズ化合物、及びレニウム化合物より選択される少なくとも1種の化合物並びにアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩および四級ホスホニウム塩より選択される少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じてスズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン

酸塩を含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理する。加熱処理の条件は、原料に含まれる糖類やアルコールの種類などによって当業者であれば適宜調節することができるが、 100°C ～ 300°C が好ましく、 100°C ～ 250°C がより好ましく、例えば 150°C ～ 160°C を好適に使用できる。本発明の方法ではこのように比較的低めの加熱温度で実施できる。

[0168] (5) インジウムアルコキシド等を触媒とする方法

本発明のさらに別の実施形態において、触媒として機能する、インジウムアルコキシド及びインジウムアセチルアセトナートからなる群より選択される少なくとも1種を含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理することにより、乳酸及び／又は乳酸エステルを含む反応生成物を取得することができる。

[0169] 本実施形態を用いれば、炭水化物含有原料中の炭水化物から、乳酸及び／又は乳酸エステルを簡便かつ非常に高効率に製造することができる。

[0170] 本実施形態において原料として使用できる炭水化物含有原料は、炭水化物を含有する任意の原料であってよく、限定するものではないが、上に定義するものを利用できる。

[0171] 本実施形態では、インジウムアルコキシド又はインジウムアセチルアセトナートを、炭水化物含有原料に対する分解反応及び異性化反応、さらに中間体として生成する三炭糖の乳酸及び／又は乳酸エステルへの異性化反応のための触媒として用いる。本実施形態の好適な一実施形態では、インジウムアルコキシドを用いることが好ましい。本実施形態の別の実施形態では、インジウムアセチルアセトナートを用いることが好ましい。本実施形態のさらに別の実施形態では、インジウムアセチルアセトナートとインジウムアルコキシドの両方を用いてもよい。本実施形態で使用され得るインジウムアルコキシドとしては、例えば、インジウムメトキシド、インジウムエトキシド、インジウムイソプロポキシド、インジウム-*n*-ブトキシド、及びインジウム-*t*-ブトキシドなどが挙げられる。本実施形態で使用され得るインジウムア

セチルアセトナートとしては、例えば、アセチルアセトンインジウム、トリス（2，2，6，6－テトラメチルー3，5－ヘプタンジオナト）インジウム、及びインジウムトリフルオロアセチルアセトナートなどが挙げられる。1つの反応系で、インジウムアルコキシド及びインジウムアセチルアセトナートのうち1種類を使用してもよいし、2種類以上を使用してもよい。

[0172] 本実施形態に用いる、水及び／又はアルコールを含有する溶媒およびその使用量は、上に定義するとおりである。

[0173] 水及び／又はアルコールを含有する溶媒に含有させる、インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナートの合計量（使用量）としては、限定するものではないが、炭水化物含有原料中のグルコース残基 1 mmol に対して、質量比で $0.00001 \sim 1.0\text{ mol}$ 、好ましくは $0.005\text{ mol} \sim 0.1\text{ mol}$ 、例えば $0.01 \sim 0.05\text{ mol}$ に相当する量を使用できる。

[0174] インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナートを用いた乳酸類の製造方法は単糖からの乳酸類の生成に特に適しており、従って炭水化物含有原料が単糖を含む場合に特に好適である。

[0175] 本実施形態では、インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナートに加えて、さらにフェノール性化合物を溶媒に添加して使用することも好ましい。フェノール性化合物としては、特に限定するものではないが、例としてフェノール、クレゾール、アルキルフェノール、カテコール、ピロガロール、アルコキシフェノール、サリチル酸、サリチル酸エステル、2，2'－ビフェノール、及びキノリノールなどが挙げられる。フェノール性化合物の使用量は、当業者であれば適宜調節することができるが、インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナートの合計量（使用量） 1.0 mol に対して $0.1 \sim 10.0\text{ mol}$ であることが好ましく、 1.0 mol から 4.0 mol の範囲であることがさらに好ましい。フェノール性化合物の添加により、乳酸類の収率を大幅に向上させることができる。

[0176] 本実施形態では、インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナートを含む、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中で、炭水化物含有原料を加熱処理する。本実施形態では、加熱処理前に、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中に、インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナート、及び炭水化物含有原料を添加することが好ましい。フェノール性化合物も、インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナートと共に、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中に加えればよい。加熱処理の条件は、原料に含まれる糖類やアルコールの種類などによって当業者であれば適宜調節することができるが、 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、例えば $140^{\circ}\text{C}\sim 195^{\circ}\text{C}$ を好適に使用できる。

[0177] 上記（１）～（５）の実施形態はいずれも、比較的低めの加熱温度で実施することができる。当該加熱処理は、酸素の非存在下で行うことも好ましい。酸素の非存在条件にするためには、加熱処理前に不活性ガスを反応容器に充填して、空気をパージ（排除）することが好適である。不活性ガスの種類は特に限定されるものではないが、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、炭酸ガスなどが例として挙げられる。また、加熱処理は、加圧下で行うことも好ましい。反応圧力は大気圧以上であることが好ましく、 $0.3\text{ MPa}\sim 20\text{ MPa}$ が好ましく、 $0.4\text{ MPa}\sim 10\text{ MPa}$ がさらに好ましい。

[0178] 上記（１）～（５）の実施形態において、水及び／又はアルコールを含有する溶媒中での反応は、限定するものではないが、例えばオートクレーブ中で行うことが好ましい。また他の好ましい反応形態として、連続流通系反応方法（連続法）が挙げられる。原料・溶媒・触媒を混合した反応液を、所定温度、圧力に制御された反応器に連続的に供給して、所定時間反応器内に滞留させて反応させることができる。

[0179] 上記（１）～（５）の実施形態では、例えば、電磁攪拌式オートクレーブに、スズ化合物、レニウム化合物、およびインジウム化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物と、必要に応じてその他の化合物（マグ

ネシウム化合物、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、及びフェノール性化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物)、炭水化物含有原料、並びに水及び／又はアルコールを含有する溶媒を仕込み、不活性ガスで空気をパージした後、上記加熱温度まで加熱して所定時間反応させればよい。加熱時間は、当業者であれば適宜調節でき、特に限定するものではないが、加熱温度に達してから3時間～24時間とすればよく、5時間～12時間が好ましい。所定の加熱時間経過後は、加熱を停止し、室温まで放冷させればよい。室温まで冷却した後、オートクレーブから反応生成物を取り出す。

[0180] また連続流通系反応方法を用いる場合においては、スズ化合物、レニウム化合物、およびインジウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物と、必要に応じてその他の化合物（マグネシウム化合物、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物及びアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第一遷移系列金属塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、及びフェノール性化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物）、炭水化物含有原料、並びに水及び／又はアルコールを含有する溶媒を混合した反応液を、所定の加熱温度及び圧力に制御された反応器に連続的に供給し、所定の加熱時間にわたり反応器内に滞留させて反応させればよい。加熱時間経過後は、加熱を停止し、室温まで放冷させればよい。室温まで冷却した後、反応器から反応生成物を取り出す。

[0181] 以上のような方法により、乳酸及び／又は乳酸エステルを高収率で生成させることができる。炭水化物含有原料がセルロースを含む場合、セルロースから効率よく加溶媒分解された糖類から乳酸類が多量に生成されることになる。本発明の方法によれば、乳酸及び／又は乳酸エステルを、炭水化物含有原料中の1グルコース残基又は1フルクトース残基当たり生成されたモル数の基準で、9%～50%の収率で得ることができる。尚、収率は、原料のセルロースより理論上生成される、1グルコース残基当たりの乳酸類のモル

数（乳酸類／グルコース残基＝2 mol／1 mol）又は1フルクトース残基当たりの乳酸類のモル数（乳酸類／フルクトース残基＝5 mol／2.5 mol）に対する、乳酸及び／又は乳酸エステルのモル数（mol）の百分率（%）で表される。

[0182] 特に、上記「（1）スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩を触媒とする方法」において、使用した溶媒がアルコールを含有する場合には、炭水化物含有原料中の1グルコース残基又は1フルクトース残基当たりの基準で、例えば20%～40%程度の収率で得ることができる。また、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩に加えて、パーフルオロアルキルスルホン酸塩以外のスズ化合物（とりわけ、塩化スズ又はジ-*n*-ブチルスズ塩化物等のスズ又は有機スズのハロゲン化物）を使用する場合、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩単独の場合と比較して、乳酸及び／又は乳酸エステルの収率を例えば1～10%増加させることもできる。さらに、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩に加えて、インジウム化合物（とりわけ、インジウムハロゲン化物）、レニウム化合物、マグネシウム化合物、第一遷移系列金属の化合物からなる群より選択される1種類以上の化合物を使用する場合は、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩単独の場合あるいはスズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩に加えて、パーフルオロアルキルスルホン酸塩以外のスズ化合物（とりわけ、塩化スズ又はジ-*n*-ブチルスズ塩化物等のスズ又は有機スズのハロゲン化物）を使用する場合と比較して、乳酸及び／又は乳酸エステルの収率を例えば1～20%程度増加させることもできる。さらに、スズ有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩単独の場合、又はスズ若しくは有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩に加えて、パーフルオロアルキルスルホン酸塩以外のスズ化合物（とりわけ、塩化スズ又はジ-*n*-ブチルスズ塩化物等のスズ又は有機スズのハロゲン化物）を使用する場合、あるいはそれらにインジウム化合物（とりわけ、インジウムハロゲン化物）、レニウム化合物、マグネシウム化合物、第一遷移系列

金属の化合物からなる群より選択される１種類以上の化合物を使用する場合に、さらにフェノール性化合物を加えて使用する場合、フェノール化合物を加えない場合と比較して、乳酸及び／又は乳酸エステルの収率を例えば１～２０％程度増加させることができる。

[0183] また、上記「（２）スズ化合物を触媒とする方法」によれば、乳酸類を、セルロースや単糖等を含む炭水化物含有原料中の１グルコース残基又は１フルクトース残基当たりの基準で、４５％～６０％程度の収率で得ることができる。

[0184] さらに、上記「（３）レニウム化合物を触媒とする方法」によれば、レニウム化合物を単独で使用した場合、乳酸類（例えば、乳酸エステル）を、セルロースや単糖等を含む炭水化物含有原料中の１グルコース残基または１フルクトース残基当たりに生成されたモル数の基準で、１５％～３０％の収率で得ることができる。また、レニウム化合物に加えて、レニウム以外の金属化合物やスズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩を使用する場合、レニウム化合物単独の場合と比較して、乳酸類の収率を例えば５～５０％増加させることもできる。

[0185] そして、上記「（４）インジウム化合物等を触媒とする方法」によれば、インジウム化合物等に加えて、アルカリ金属塩等を使用する場合、乳酸類を、炭水化物含有原料中の１グルコース残基当たりに生成されたモル数の基準で、１５％～７５％、例えば５０～７０％の収率で得ることができる。

[0186] またさらに、上記「（５）インジウムアルコキシド等を触媒とする方法」によれば、乳酸及び／又は乳酸エステルを、炭水化物含有原料中の１グルコース残基当たりに生成されたモル数の基準で、５％～６０％、例えば３０～５０％の収率で得ることができる。インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナートに加えて、フェノール性化合物を組み合わせ使用した場合には、インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナート単独で使用した場合と比較して、乳酸及び／又は乳酸エステルの収率を例えば５～１５％増加させることもできる。インジウムアルコキシ

ド及び／又はインジウムアセチルアセトナートに加えて、フェノール性化合物を組み合わせて使用した場合には、インジウムアルコキシド及び／又はインジウムアセチルアセトナート単独で使用的場合と比較して、乳酸及び／又は乳酸エステル収率を例えば5～15%増加させることもできる。

[0187] 上記のようにして得られる反応液から、乳酸又は乳酸エステルを分離することも好ましい。この分離は、例えば液体クロマトグラフィー等の当業者に公知の有機酸分離方法によって行うことができる。

[0188] 本発明の方法では、触媒として使用する酸の使用量を少量に抑えながらも乳酸エステル収率を向上させることができ有用である。

実施例

[0189] 以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明の技術的範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

[0190] (1) スズ化合物を触媒とする方法

(実施例1)

50 mL容のステンレス製オートクレーブに、120℃の空气中で2時間以上乾燥させたセルロース0.405 g (グルコース残基2.5 mmol相当)、トリフルオロメタンスルホン酸スズ(II) ($\text{Sn}(\text{OTf})_2$; $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$) 8 mg (0.02 mmol) 及びメタノール20 mLと、攪拌子を加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPaまで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を攪拌しながら、マントルヒーターを用いてオートクレーブ内部が190℃になるまで加熱した。その後10時間、190℃に保持しながら攪拌を続けた後、加熱を停止し室温中で放冷した。室温まで冷却したオートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表1に示す。なお各収率は、原料のセルロースより理論上生成される、1グルコース残基当たりの乳酸類のモル数(乳酸類/グルコース残基=5 mmol/2.5 mmol)に対する、各生成物のモル数(mol)の百分率(%)で表した

。表 1 中の「-」は検出限界以下であることを示し、「trace」は 0.05%未満であることを示す。

[0191] (実施例 2)

トリフルオロメタン・スルホン酸スズ (11) に代えてトリフルオロメタン・スルホン酸ジ-*n*-ブチルスズ (11) ($(n\text{Bu})_2\text{Sn}$ (OTf)²) を用いた点以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 1 に示す。

[0192] (実施例 3)

メタノールに代えて純水を用いた点以外は、実施例 2 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 1 に示す。

[0193] (比較例 1)

トリフルオロメタン・スルホン酸スズ (11) に代えてトリフルオロメタン・スルホン酸アルミニウム (Al (OTf)³) (0.1 mmol) を使用し、5 時間の反応時間で行った。その他の条件は実施例 1 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 1 に示す。

[0194] (比較例 2)

トリフルオロメタン・スルホン酸スズ (11) に代えてトリフルオロメタン・スルホン酸鉄 (Fe (OTf)²) (0.1 mmol) を使用し、5 時間の反応時間で行った。その他の条件は実施例 1 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 1 に示す。

[0195] (比較例 3)

トリフルオロメタン・スルホン酸スズ (11) に代えてトリフルオロメタン・スルホン酸亜鉛 (Zn (OTf)²) (0.1 mmol) を使用し、5 時間の反応時間で加熱処理を行った。その他の条件は実施例 1 と同様に反応を行い

、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 1 に示す。

[0196] (比較例 4)

トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) (0.02 mmol) に代えて p-トルエンスルホン酸一水和物 (PTSA · H₂O) 19 mg (0.1 mmol) を使用し、5 時間の反応時間で加熱処理を行った。その他の条件は実施例 1 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 1 に示す。

[0197] (比較例 5)

トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) に代えて塩化スズ (I I) (SnCl₂) を使用した点以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 1 に示す。

[0198] (比較例 6)

トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) に代えてジ-n-ブチルスズ (I I) 塩化物 ((ⁿBu)₂SnCl₂) を使用した点以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 1 に示す。

[0199] (比較例 7)

トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) に代えてジ-n-ブチルスズ (I I) オキシド ((ⁿBu)₂SnO) を使用した点以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 1 に示す。

[0200] (比較例 8)

トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) に代えてジ-n-ブチルスズ (I I) 酢酸塩 ((ⁿBu)₂Sn(OAc)₂) を使用した点以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を表 1 に示す。

[0201] (結果)

表 1 に示すように、スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩である $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ 、ジ-*n*-ブチルスズのトリフルオロメタンスルホン酸塩である $(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$ を触媒として用いた結果、乳酸及び乳酸エステル（乳酸類）を高い収率で得ることができた。また、水中での反応では、乳酸を高い収率で得ることができた（実施例 3）。

[0202] 一方、スズ又は有機スズ以外の金属のトリフルオロメタンスルホン酸塩を用いた場合は、乳酸類が生成しても非常に少量であった（比較例 1～3）。

[0203] また *p*-トルエンスルホン酸一水和物（PTSA・ H_2O ）を酸触媒として用いた場合（比較例 4）には、実施例 1～3 と比べて 5 倍量の触媒を使用したにもかかわらず、乳酸類の収率は 0.8% に過ぎず、これは例えば実施例 1 で得られた収率の 32 分の 1 以下であった。

[0204] さらに、トリフルオロメタンスルホン酸塩ではなく塩化物である塩化スズ（ I I ）、ジ-*n*-ブチルスズ（ I I ）塩化物を使用した場合には、乳酸類は生成しなかった。同様にジ-*n*-ブチルスズ（ I I ）オキシド又はジ-*n*-ブチルスズ（ I I ）酢酸塩を使用した場合にも、乳酸類は非常に少量しか生成しなかった（比較例 5～8）。

[表1]

	触 媒	触媒量 (mmol)	溶 媒	反応 時間 (h)	収 率 (%)			
					乳酸 メチル	乳 酸	合 計	レブリン酸 メチル
実施例 1	$\text{Sn}(\text{OTf})_2$	0.02	メタノール	10	14.3	11.7	26.0	22.4
実施例 2	$(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$	0.02	メタノール	10	28.8	6.0	34.8	22.4
実施例 3	$(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$	0.02	水	10	-	15.7	15.7	0.9 (レブリン酸)
比較例 1	$\text{Al}(\text{OTf})_3$	0.1	メタノール	5	1.4	trace	1.4	60.6
比較例 2	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	0.1	メタノール	5	0.4	0.8	1.2	0.6
比較例 3	$\text{Zn}(\text{OTf})_2$	0.1	メタノール	5	2.0	1.8	3.8	1.9
比較例 4	$\text{PTSA} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.1	メタノール	5	0.4	0.4	0.8	49.1
比較例 5	SnCl_2	0.02	メタノール	10	-	-	-	0.4
比較例 6	$(n\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$	0.02	メタノール	10	-	-	-	0.9
比較例 7	$(n\text{Bu})_2\text{SnO}$	0.02	メタノール	10	0.4	0.9	1.3	-
比較例 8	$(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$	0.02	メタノール	10	0.4	0.3	0.7	0.5

[0205] (実施例 4)

50 mL 容のステンレス製オートクレーブに、120°Cの空气中で2時間以上乾燥させたセルロース0.405 g (グルコース残基2.5 mmol 相当)、トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) 8 mg (0.02 mmol)、トリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (I I) 11 mg (0.02 mmol) 及びメタノール20 mLと、攪拌子とを加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPaまで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を攪拌しながら、マントルヒーターを用いてオートクレーブ内部が190°Cになるまで加熱した。その後10時間、190°Cに保持しながら攪拌を続けた後、加熱を停止して室温中で放冷した。室温まで冷却させた後、オートクレーブから反応溶液を取り出し、実施例1と同様に溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。

[0206] その結果、乳酸メチルが19.0%、乳酸が2.3%の収率(合計収率21.3%)で得られた。このように本方法では、2種類のスズ/有機スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩を触媒として用いた場合にも、乳酸及び乳酸エステルを高い収率で得ることができることが示された。

[0207] (実施例 5)

50 mL 容のステンレス製オートクレーブ(日東高圧製)に、120°Cの空气中で2時間以上乾燥させたセルロース0.405 g (グルコース残基2.5 mmol 相当)、トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) (触媒 A) 8 mg (0.02 mmol)、塩化スズ (I I) (SnCl_2) (触媒 B) 15 mg (0.08 mmol) 及びメタノール20 mLと、攪拌子とを加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPaまで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を攪拌しながら、マントルヒーターを用いてオートクレーブ内部が190°Cになるまで加熱した。その後10時間、190°Cに保持しながら攪拌を続けた後、加熱を停止して室温中で放冷した。室温まで冷却させた後、オートクレーブから反応

溶液を取り出し、実施例 1 と同様に溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 2 に示す。表 2 中の「t r a c e」は 0. 0 5 % 未満であることを示す。

[0208] (実施例 6)

塩化スズ (I I) の代わりにジ n - ブチルスズ塩化物 ($(n\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$) 24 mg (0. 0 8 mmol) を使用した点以外は、実施例 5 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 2 に示す。

[0209] (実施例 7)

50 mL 容のステンレス製オートクレーブに、120°C の空气中で 2 時間以上乾燥させたセルロース 0. 405 g (グルコース残基 2. 5 mmol 相当)、トリフルオロメタンスルホン酸ジ n - ブチルスズ (I I) ($(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$) 11 mg (0. 0 2 mmol) (触媒 A)、塩化スズ (I I) (SnCl_2) (触媒 B) 15 mg (0. 0 8 mmol) 及びメタノール 20 mL と、撹拌子を加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0. 5 MPa まで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を撹拌しながら、マントルヒーターを用いてオートクレーブ内部が 190°C になるまで加熱した。その後 10 時間、190°C に保持しながら撹拌を続けた後、加熱を停止して室温中で放冷した。室温まで冷却させた後、オートクレーブから反応溶液を取り出し、実施例 1 と同様に溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 2 に示す。

[0210] (実施例 8)

トリフルオロメタンスルホン酸ジ n - ブチルスズ (I I) (触媒 A) の使用量を 43 mg (0. 0 8 mmol) (触媒 A) とし、塩化スズ (I I) (触媒 B) の使用量を 4 mg (0. 0 2 mmol) とした点以外は、実施例 7 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマト

グラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 2 に示す。

[0211] (実施例 9)

セルロース、トリフルオロメタンスルホン酸ジ-*n*-ブチルスズ (I I)、塩化スズ (I I)、及びメタノールに、さらにカテコール 18 mg (0.16 mmol) を加えて反応を行った点以外は、実施例 7 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 2 に示す。

[0212] (実施例 10)

塩化スズ (I I) の代わりにジ-*n*-ブチルスズ塩化物 ($(nBu)_2SnCl_2$) 24 mg (0.08 mmol) を用いた点以外は、実施例 7 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 2 に示す。

[0213] (比較例 9)

トリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) の代わりに *p*-トルエンスルホン酸一水和物 (PTSA · H₂O) 4 mg (0.02 mmol) を用いた点以外は、実施例 6 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 2 に示す。

[0214] (結果)

表 2 に示されるように、スズ／有機スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩を、トリフルオロメタンスルホン酸塩以外のスズ化合物と共に使用しても、乳酸類を高い収率で得ることができた。特にスズ／有機スズの塩化物との併用では、より高い収率が得られる傾向が強かった。一方、トリフルオロメタンスルホン酸塩以外のスズ化合物を触媒として使用した場合 (比較例 9) には、乳酸類はほとんど生成しなかった。

[0215] また、二種類の触媒の使用量比率を変えた実施例 7 及び 8 では、

触媒の合計使用量（触媒 A + B）に対するトリフルオロメタンスルホン酸ジ-*n*-ブチルスズ（I I）（触媒 A）の割合がより低い（20%；実施例 7）方が、その割合がより高い（80%；実施例 8）場合よりも乳酸類の収率は高かった。従って、スズ／有機スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩に他のスズ化合物を加える場合、触媒の合計使用量に対するスズのトリフルオロメタンスルホン酸塩の割合を比較的低くすることが、乳酸類を高い収率で得る上で有用であることが示された。

[0216] なお、実施例 9 においてフェノール性化合物であるカテコールをさらに加えて反応させた結果、カテコール不添加（実施例 7）よりも高い収率で乳酸類が得られた。

[表2]

	触 媒 A (使用量 (mmol))	触 媒 B (使用量 (mmol))	添加物 (mmol)	収 率 (%)			
				乳酸 メチル	乳 酸	合 計 (乳酸類)	レブリン酸 メチル
実施例 5	Sn(OTf) ₂ (0.02)	SnCl ₂ (0.08)		15.9	12.1	28.0	24.9
実施例 6	Sn(OTf) ₂ (0.02)	(ⁿ Bu) ₂ SnCl ₂ (0.08)		29.9	6.6	36.5	12.3
実施例 7	(ⁿ Bu) ₂ Sn(OTf) ₂ (0.02)	SnCl ₂ (0.08)		15.7	11.5	27.2	26.1
実施例 8	(ⁿ Bu) ₂ Sn(OTf) ₂ (0.08)	SnCl ₂ (0.02)		24.4	trace	24.4	16.4
実施例 9	(ⁿ Bu) ₂ Sn(OTf) ₂ (0.02)	SnCl ₂ (0.08)	カテコール (0.16)	23.5	11.7	35.2	15.2
実施例 10	(ⁿ Bu) ₂ Sn(OTf) ₂ (0.02)	(ⁿ Bu) ₂ SnCl ₂ (0.08)		31.3	5.5	36.8	13.1
比較例 9	PTSA・H ₂ O (0.02)	(ⁿ Bu) ₂ SnCl ₂ (0.08)		0.3	trace	0.3	1.3

[0217] （実施例 11）

50 mL 容のステンレス製オートクレーブに、120℃の空气中で2時間以上乾燥させたセルロース 0.405 g（グルコース残基 2.5 mmol 相当）、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-*n*-ブチルスズ（I I）（(ⁿBu)₂Sn(OTf)₂；Tf = CF₃SO₂）11 mg（0.02 mmol）

1) および臭化インジウム (InBr_3) 28mg (0.08mmol) ならびにメタノール20mLと、攪拌子とを加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5MPaまで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を攪拌しながら、マントルヒーターを用いてオートクレーブ内部が190℃になるまで加熱した。その後10時間、190℃に保持しながら攪拌を続けた後、加熱を停止し室温中で放冷した。室温まで冷却したオートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表3に示す。表3中の「—」は検出限界以下であることを示す。

[0218] (実施例12)

セルロース、トリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (II)、臭化インジウム、及びメタノールに、さらにカテコール11mg (0.1mmol) を加えて反応を行った点以外は、実施例11と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表3に示す。

[0219] (比較例10)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (II) を用いず、臭化インジウム (InBr_3) 18mg (0.05mmol) のみを用いた点以外は、実施例11と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表3に示す。

[0220] (結果)

表3に示されるように、有機スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩を、臭化インジウムと共に使用することによって、有機スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩を単独で用いる場合(上記実施例2(表1))よりも、乳酸類を高い収率で得ることができた。従って、スズ/有機スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩とインジウム化合物を併用することによって、乳酸類を高

い収率で得る上で有用であることが示された。

[0221] なお、実施例 1 2 においてフェノール性化合物であるカテコールをさらに加えて反応させた結果、カテコール不添加（実施例 1 1）よりも高い収率で乳酸類が得られた。

[表3]

	触媒/mmol		添加物/mmol	温度	時間	収 率 /%			
				/°C	/h	乳酸 メチル	乳酸	合計 (乳酸類)	レブリン酸 メチル
実施例11	${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$ /0.02	InBr_3 /0.08		190	10	30.6	6.1	36.7	24.1
実施例12	${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$ /0.02	InBr_3 /0.08	Catechol /0.1	190	10	32.0	7.9	39.9	24.4
比較例10		InBr_3 /0.05		180	10	—	—	—	—

[0222] (実施例 13)

50 mL 容のステンレス製オートクレーブに、120°Cの空气中で2時間以上乾燥させたセルロース0.405 g (グルコース残基 2.5 mmol 相当)、トリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (II) ($(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$) 53 mg (0.1 mmol) 及びレニウムカルボニル ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) 33 mg (0.05 mmol) ならびにメタノール20 mL と、撹拌子とを加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPa まで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を撹拌しながら、電気炉を用いてオートクレーブ内部が190°Cになるまで加熱した。その後10時間、190°Cに保持しながら撹拌を続けた後、加熱を停止し室温中で放冷した。室温まで冷却したオートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表4に示す。表4中の「—」は検出限界以下であることを示す。

[0223] (実施例 14)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸スズ (II) ($\text{Sn}(\text{OTf})_2$; $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$) 42 mg (0.1 mmol) 及びレニウムカルボニル ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) 33 mg (0.05 mmol) を使用した。それ以外は、実施例13と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表4に示す。

[0224] (実施例 15)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (II) ($(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$) 64 mg (0.12 mmol) 及び塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 20 mg (0.1 mmol) を使用し、24時間の反応時間で200°Cの加熱処理を行なった。それ以外は、実施例13と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後

掲の表 4 に示す。

[0225] (実施例 16)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-*n*-ブチルスズ (I I) ($(nBu)_2Sn(OTf)_2$) 32 mg (0.06 mmol)、塩化マンガン四水和物 ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) 10 mg (0.05 mmol) 及びレニウムカルボニル ($Re_2(CO)_{10}$) 16 mg (0.025 mmol) を使用し、24 時間の反応時間で 200°C の加熱処理を行なった。それ以外は、実施例 13 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 4 に示す。

[0226] (実施例 17)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-*n*-ブチルスズ (I I) ($(nBu)_2Sn(OTf)_2$) 64 mg (0.12 mmol)、塩化マンガン四水和物 ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) 20 mg (0.1 mmol) 及びレニウムカルボニル ($Re_2(CO)_{10}$) 33 mg (0.05 mmol) を使用し、24 時間の反応時間で 200°C の加熱処理を行なった。それ以外は、実施例 13 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 4 に示す。

[0227] (実施例 18)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-*n*-ブチルスズ (I I) ($(nBu)_2Sn(OTf)_2$) 32 mg (0.06 mmol)、塩化マグネシウム六水和物 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 10 mg (0.05 mmol) 及びレニウムカルボニル ($Re_2(CO)_{10}$) 16 mg (0.025 mmol) を使用し、62 時間の反応時間で 200°C の加熱処理を行った。それ以外は、実施例 13 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 4 に示す。

[0228] (実施例 19)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) ($\text{Sn}(\text{OTf})_2$; $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$) 50 mg (0.12 mmol)、塩化マグネシウム六水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20 mg (0.1 mmol) 及びレニウムカルボニル ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) 33 mg (0.05 mmol) を使用し、10 時間の反応時間で 200°C の加熱処理を行った。それ以外は、実施例 13 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 4 に示す。

[0229] (結果)

表 4 に示すように、スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩である $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ もしくはジ-*n*-ブチルスズのトリフルオロメタンスルホン酸塩である ($n\text{Bu}$) $_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$ を、レニウムカルボニル ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) 及び／又は塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) もしくは塩化マグネシウム六水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と組み合わせて触媒として用いた結果、 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ または ($n\text{Bu}$) $_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$ を単独で用いた場合(上記実施例 1 および 2 (表 1)) と比べて、乳酸類、特に乳酸エステルを高い収率で得られたが、実施例 1 および 2 と異なり乳酸は生成しなかった。

[0230] また、 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ もしくはジ-*n*-ブチルスズのトリフルオロメタンスルホン酸塩である ($n\text{Bu}$) $_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$ 、レニウムカルボニル ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) および塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) もしくは塩化マグネシウム六水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と組み合わせて触媒として用いた場合(実施例 16-19)、 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ もしくはジ-*n*-ブチルスズのトリフルオロメタンスルホン酸塩である ($n\text{Bu}$) $_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$ とレニウムカルボニル ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) または塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) もしくは塩化マグネシウム六水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の 2 種の触媒を用いた場合(実施例 13-15) と比べて、乳酸類、特に乳

酸エステルを高い収率で得ることができた。従って、スズ／有機スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩とレニウム化合物およびマンガン化合物もしくはマグネシウム化合物と併用することによって、乳酸類を高い収率で得る上で有用であることが示された。

[表4]

	触媒/mmol			温度	時間	収 率 /%			
				/°C	/h	乳酸 メチル	乳酸	合計 (乳酸類)	レブリン酸 メチル
実施例13	${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.1$		$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.05$	190	10	27.9	—	27.9	14.3
実施例14	$\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.1$		$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.05$	190	10	16.4	—	16.4	32.0
実施例15	${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.12$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 0.1$		200	24	31.9	—	31.9	9.5
実施例16	${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.06$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 0.05$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.025$	200	24	46.4	—	46.4	2.6
実施例17	${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.12$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 0.1$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.05$	200	24	42.2	—	42.2	6.5
実施例18	${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.06$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 0.05$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.025$	200	62	44.4	—	44.4	4.2
実施例19	$\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.12$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 0.1$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.05$	200	10	38.6	—	38.6	9.6

[0231] (実施例 20)

50 mL 容のステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子工業製）に、原料として D-フルクトース 0.45 g (2.5 mmol)、触媒として塩化スズ (II) 5 mg (0.025 mmol)、助触媒として塩化マンガン四水和物 20 mg (0.1 mmol)、溶媒としてメタノール 10 mL と、撹拌子を加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPa まで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を撹拌しながら、電気炉を用いてオートクレーブを 150°C になるまで加熱した。その後、150°C に保持しながら 5 時間撹拌を続けた後、オートクレーブを室温中で放冷した。冷却後、オートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。なお各収率は、原料の D-フルクトースより理論上生成される、乳酸類のモル数（乳酸類／フルクトース = 5 mmol / 2.5 mmol）に対する、生成物のモル数（mol）の百分率（%）で表した。表中の「trace」は 0.5% 未満であることを示す。

[0232] (実施例 21)

塩化スズ (II) に代えて臭化スズ (II) 7 mg (0.025 mmol) を用いた点以外は、実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0233] (実施例 22)

塩化スズ (II) に代えて n-ブチルスズ三塩化物 28 mg (0.1 mmol) を用いた点以外は、実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0234] (実施例 23)

塩化スズ (II) に代えて三塩化フェニルスズ 30 mg (0.1 mmol) を使用し、10 時間の反応時間で加熱処理を行った。その他の条件は実施

例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0235] (実施例 24)

塩化スズ (I I) に代えてトリフルオロメタンスルホン酸スズ 42 mg (0.1 mmol) を使用し、塩化マンガン四水和物に代えて塩化マグネシウム六水和物 20 mg (0.1 mmol) を使用した。その他の条件は実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0236] (実施例 25)

塩化スズ (I I) に代えて、トリフルオロメタンスルホン酸スズ 8 mg (0.02 mmol) 及び *n*-ブチルスズ三塩化物 23 mg (0.08 mmol) を用いた点以外は、実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0237] (比較例 11)

触媒として塩化スズ (I I) 24 mg (0.125 mmol) を使用し、助触媒を用いなかった点以外は、実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0238] (比較例 12)

触媒として臭化スズ (I I) 35 mg (0.125 mmol) を使用し、助触媒を用いなかった点以外は、実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0239] (比較例 13)

触媒として塩化スズ (IV) 五水和物 35 mg (0.1 mmol) を使用し、助触媒を用いず、10 時間の反応時間で加熱処理を行った。その他の条件は実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーによ

り定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表5に示す。

[0240] (比較例14)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸スズ21mg (0.05mmol)を使用し、助触媒を用いず、160℃にて加熱処理を行った。その他の条件は実施例20と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表5に示す。

[0241] (比較例15)

助触媒として塩化マンガン四水和物20mg (0.1mmol)を使用し、触媒を用いなかった点以外は、実施例20と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表5に示す。

[0242] (比較例16)

助触媒として塩化マグネシウム六水和物20mg (0.1mmol)を使用し、触媒を用いなかった点以外は、実施例20と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表5に示す。

[0243] (実施例26)

塩化マンガン四水和物に代えて塩化コバルト六水和物6mg (0.025mmol)を使用し、160℃にて加熱処理を行った。その他の条件は実施例20と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表5に示す。

[0244] (実施例27)

触媒として塩化スズ(II)9mg (0.05mmol)を使用し、助触媒として塩化コバルト六水和物12mg (0.05mmol)を使用し、160℃にて加熱処理を行った。その他の条件は実施例20と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表5に示す。

[0245] (実施例 28)

塩化マンガン四水和物に代えて塩化ニッケル六水和物 6 mg (0.025 mmol) を使用し、160℃にて加熱処理を行った。その他の条件は実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0246] (実施例 29)

触媒として塩化スズ (II) 9 mg (0.05 mmol) を使用し、助触媒として塩化ニッケル六水和物 12 mg (0.05 mmol) を使用し、160℃にて加熱処理を行った。その他の条件は実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0247] (比較例 17)

触媒として塩化スズ (II) 5 mg (0.025 mmol) を使用し、助触媒を用いず、160℃にて加熱処理を行った。その他の条件は実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0248] (比較例 18)

触媒として塩化スズ (II) 9 mg (0.05 mmol) を使用し、助触媒を用いず、160℃にて加熱処理を行った。その他の条件は実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0249] (比較例 19)

助触媒として塩化コバルト六水和物 24 mg (0.1 mmol) を使用し、触媒を用いず、160℃にて加熱処理を行った。その他の条件は実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0250] (比較例 20)

助触媒として塩化ニッケル六水和物 24 mg (0.1 mmol) を使用し

、触媒を用いなかった点以外は、実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0251] (実施例 30)

塩化マンガン四水和物に代えて塩化リチウム 4 mg (0.1 mmol) を使用した以外は、実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0252] (実施例 31)

塩化マンガン四水和物に代えて塩化鉄 (II) 四水和物 20 mg (0.1 mmol) を使用した以外は、実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0253] (比較例 21)

助触媒として塩化リチウム 4 mg (0.1 mmol) を使用し、触媒を用いなかった。その他の条件は実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0254] (比較例 22)

助触媒として塩化鉄 (II) 四水和物 20 mg (0.1 mmol) を使用し、触媒を用いなかった。その他の条件は実施例 20 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 5 に示す。

[0255] (結果)

表 5 に示すように、スズ含有化合物と助触媒を組み合わせで用いた場合 (実施例 20 - 31)、スズ含有化合物又は助触媒のいずれかを用いなかった場合 (比較例 11 - 22) と比べて、乳酸エステルを高い収率で得ることができた。助触媒として、塩化マンガン四水和物又は塩化マグネシウム六水和

物を用いた場合（実施例 20－25）に、乳酸エステルを高い収率で得られる傾向がみられた。また、2 種のスズ含有化合物を助触媒と組み合わせて用いた場合（実施例 25）、特に高い収率が得られた。さらに、二種類の触媒の使用量比率を変えた実施例 26 及び 27 並びに実施例 28 及び 29 では、スズ含有化合物と助触媒の合計使用量がより多い方（実施例 27 及び 29）が、その使用量がより少ない場合（実施例 26 及び 28）よりも乳酸エステルの収率は高かった。従って、スズ含有化合物と助触媒の合計使用量を比較的高くすることが、乳酸エステルを高い収率で得る上で有用であることが示された。

[表5]

	スズ含有化合物（触媒）(mmol)	助触媒 (mmol)	温度 /°C	時間 /h	収 率 /%	
					乳酸 メチル	レブリン酸 メチル
実施例20	SnCl ₂ (0.025)	MnCl ₂ ・4H ₂ O (0.1)	150	5	59	1
実施例21	SnBr ₂ (0.025)	MnCl ₂ ・4H ₂ O (0.1)	150	5	49	1
実施例22	ⁿ BuSnCl ₃ (0.1)	MnCl ₂ ・4H ₂ O (0.1)	150	5	60	3
実施例23	PhSnCl ₃ (0.1)	MnCl ₂ ・4H ₂ O (0.1)	150	10	55	trace
実施例24	Sn(OTf) ₂ (0.1)	MgCl ₂ ・6H ₂ O (0.1)	150	5	56	2
実施例25	Sn(OTf) ₂ (0.02) + ⁿ BuSnCl ₃ (0.08)	MnCl ₂ ・4H ₂ O (0.1)	150	5	61	3
比較例11	SnCl ₂ (0.125)		150	5	48	11
比較例12	SnBr ₂ (0.125)		150	5	34	19
比較例13	SnCl ₄ ・5H ₂ O (0.1)		150	10	40	7
比較例14	Sn(OTf) ₂ (0.05)		160	5	14	52
比較例15		MnCl ₂ ・4H ₂ O (0.1)	150	5	4	trace
比較例16		MgCl ₂ ・6H ₂ O (0.1)	150	5	13	1

[0256]

	スズ含有化合物 (触媒) (mmol)	助触媒 (mmol)	温度 /°C	時間 /h	収 率 /%	
					乳酸 メチル	レブリン酸 メチル
実施例26	SnCl ₂ (0.025)	CoCl ₂ ・6H ₂ O (0.025)	160	5	49	1
実施例27	SnCl ₂ (0.05)	CoCl ₂ ・6H ₂ O (0.05)	160	5	51	2
実施例28	SnCl ₂ (0.025)	NiCl ₂ ・6H ₂ O (0.025)	160	5	51	1
実施例29	SnCl ₂ (0.05)	NiCl ₂ ・6H ₂ O (0.05)	160	5	54	1
比較例17	SnCl ₂ (0.025)		160	5	39	4
比較例18	SnCl ₂ (0.05)		160	5	44	6
比較例19		CoCl ₂ ・6H ₂ O (0.1)	160	5	20	2
比較例20		NiCl ₂ ・6H ₂ O (0.1)	150	5	11	1

	スズ触媒 (mmol)	助触媒 (mmol)	温度 /°C	時間 /h	収 率 /%	
					乳酸 メチル	レブリン酸 メチル
実施例30	SnCl ₂ (0.025)	LiCl (0.1)	150	5	45	1
実施例31	SnCl ₂ (0.025)	FeCl ₂ ・4H ₂ O (0.1)	150	5	46	1
比較例21		LiCl (0.1)	150	5	1	trace
比較例22		FeCl ₂ ・4H ₂ O (0.1)	150	5	7	trace

[0257] (実施例32)

50mL容のステンレス製オートクレーブ(耐圧硝子工業製)に、原料としてD-フルクトース0.45g(2.5mmol)、触媒として塩化スズ(IV)五水和物35mg(0.1mmol)、助触媒としてピストリフェニルホスファインミニウムクロリド57mg(0.1mmol)、溶媒としてメタノール20mLと、攪拌子を加え、蓋を開めた。このオートクレーブ

中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPa まで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を攪拌しながら、電気炉を用いてオートクレーブを150℃になるまで加熱した。その後、150℃に保持しながら10時間攪拌を続けた後、オートクレーブを室温中で放冷した。冷却後、オートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表6に示す。なお各収率は、実施例20と同様に、原料のD-フルクトースより理論上生成される、乳酸類のモル数（乳酸類／フルクトース＝5 mmol / 2.5 mmol）に対する、生成物のモル数（mol）の百分率（%）で表した。

[0258] （実施例33）

助触媒としてビストリフェニルホスフィンイミニウムクロリド115mg（0.2 mmol）を使用した以外は、実施例32と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表6に示す。

[0259] （実施例34）

塩化スズ（IV）五水和物に代えて、三塩化フェニルスズ30mg（0.1 mmol）を使用した以外は、実施例32と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表6に示す。

[0260] （実施例35）

助触媒としてトリオクチルメチルアンモニウムクロリド40mg（0.1 mmol）を使用した以外は、実施例32と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表6に示す。

[0261] （実施例36）

助触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド28mg（0.1 mmol）を使用した以外は、実施例32と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収

率を後掲の表 6 に示す。

[0262] (比較例 23)

触媒として塩化スズ (IV) 五水和物 35 mg (0.1 mmol) を使用し、助触媒を用いなかった点以外は、実施例 32 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 6 に示す。

[0263] (結果)

表 6 に示されるように、スズ／有機スズの塩化物を四級アンモニウム塩と共に使用した場合 (実施例 32-36)、四級アンモニウム塩を使用しなかった場合 (比較例 13) と比べて、乳酸類を高い収率で得ることができた。また、有機スズの塩化物を用いた場合 (実施例 34)、スズの塩化物を用いた場合と比べて (実施例 32)、より高い収率が得られた。

[表6]

	スズ含有化合物（触媒）(mmol)	助触媒 (mmol)	温度 /°C	時間 /h	収 率 /%	
					乳酸 メチル	レブリン酸 メチル
実施例32	SnCl ₄ ・5H ₂ O (0.1)	[PPN] ⁺ Cl ⁻ (0.1)	150	10	52	3
実施例33	SnCl ₄ ・5H ₂ O (0.1)	[PPN] ⁺ Cl ⁻ (0.2)	150	10	53	2
実施例34	PhSnCl ₃ (0.1)	[PPN] ⁺ Cl ⁻ (0.1)	150	10	58	2
実施例35	SnCl ₄ ・5H ₂ O (0.1)	[Oct ₃ MeN] ⁺ Cl ⁻ (0.1)	150	10	52	2
実施例36	SnCl ₄ ・5H ₂ O (0.1)	[Bu ₄ N] ⁺ Br ⁻ (0.1)	150	10	50	3
比較例23	SnCl ₄ ・5H ₂ O (0.1)		150	10	40	7

[0264] (2) レニウム化合物を触媒とする方法

(実施例37)

50 mL容のステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子工業製）に、原料としてD-フルクトース0.45 g（2.5 mmol）、触媒としてレニウムカルボニル130.6 mg（0.2 mmol）、溶媒としてメタノール20 mLと、撹拌子を加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPaまで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を撹拌しながら、電気炉を用いてオートクレーブを150℃になるまで加熱した。その後、150℃に保持しながら10時間撹拌を続けた後、オートクレーブを室温中で放冷した。冷却後、オートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表7に示す。なお各収率は、原料のD-フルクトースより理論上生成される、乳酸類のモル数（乳酸類／フルクトース＝5 mmol／2.5 mmol）に対する、生成物のモル数（mol）の百分率（%）で表した。表7中の「t r a c e」は0.5%未満であることを示す。

[0265] （実施例38）

触媒として、レニウムカルボニル65.3 mg（0.1 mmol）及びさらに塩化マグネシウム六水和物20.3 mg（0.1 mmol）を加えて反応を行った点以外は、実施例37と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表7に示す。

[0266] （実施例39）

触媒として、レニウムカルボニル65.3 mg（0.1 mmol）及びさらに塩化マンガン四水和物19.8 mg（0.1 mmol）を用いた点以外は、実施例37と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表7に示す。

[0267] （実施例40）

触媒として、レニウムカルボニル65.3 mg（0.1 mmol）及びさ

らに塩化鉄六水和物 19.9 mg (0.1 mmol) を用いた点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0268] (実施例 41)

触媒として、レニウムカルボニル 65.3 mg (0.1 mmol) 及びさらに塩化コバルト六水和物 23.8 mg (0.1 mmol) を用いた点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0269] (実施例 42)

触媒として、レニウムカルボニル 65.3 mg (0.1 mmol) 及びさらに塩化ニッケル四水和物 23.8 mg (0.1 mmol) を用いた点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0270] (実施例 43)

触媒として、レニウムカルボニル 65.3 mg (0.1 mmol) 及びさらに塩化スズ (II) 19 mg (0.1 mmol) を用いた点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0271] (比較例 24)

触媒として塩化マンガン四水和物 39.6 mg (0.2 mmol) を単独で用いた点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0272] (実施例 44)

触媒として、レニウムカルボニル 16.3 mg (0.025 mmol) 及びさらに塩化マンガン四水和物 19.8 mg (0.1 mmol) を用いた点

以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0273] (実施例 45)

触媒として、レニウムカルボニル 32.7 mg (0.05 mmol) 及びさらに塩化マンガン四水和物 19.8 mg (0.1 mmol) を用いた点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0274] (実施例 46)

原料の D-フルクトース 0.45 g (2.5 mmol) に代えてグルコース 0.45 g (2.5 mmol) を用いた点、触媒として、レニウムカルボニル 32.7 mg (0.05 mmol) 及び塩化マンガン四水和物 19.8 mg (0.1 mmol) を用いた点、ならびに 160°C にて 24 時間の反応時間で加熱処理を行った点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0275] (実施例 47)

原料の D-フルクトース 0.45 g (2.5 mmol) に代えてスクロース 0.428 g (1.25 mmol) を用いた点、触媒として、レニウムカルボニル 65.3 mg (0.1 mmol) 及び塩化マンガン四水和物 19.8 mg (0.1 mmol) を用いた点、180°C で加熱処理を行った点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0276] (実施例 48)

触媒として、レニウムカルボニル 16.3 mg (0.025 mmol) 及びさらにトリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム 16.1 mg (0.0

5 mmol) を用いた点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0277] (実施例 49)

触媒として、塩化マンガン四水和物 19.8 mg (0.1 mmol)、レニウムカルボニル 32.7 mg (0.05 mmol) 及び塩化スズ (II) 9.5 mg (0.05 mmol) の組み合わせを用いた点以外は、実施例 37 と同様に反応を行い、各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 7 に示す。

[0278] (結果)

表 7 に示すように、触媒として、レニウムカルボニルを単独で使

用した場合 (実施例 37)、乳酸エステルを高い収率で得ることができた。

[0279] また、レニウムカルボニルをレニウム以外の金属化合物と共に使用しても、乳酸エステルを高い収率で得ることができた (実施例 38-43, 48, 49)。特に、塩化マグネシウム六水和物又は塩化マンガン四水和物との併用では、より高い収率が得られた (実施例 38, 39)。また、レニウムカルボニルを 2 種のレニウム以外の金属化合物と共に使用した場合 (実施例 49)、特に高い収率が得られた。一方、レニウム以外の金属化合物を触媒として単独で使

用した場合 (比較例 24) には、乳酸エステルの生成量は低かった。

[0280] さらに、二種類の触媒の使用量比率を変えた実施例 43 及び 45 では、触媒の合計使用量に対するレニウムカルボニルの割合がより高い (約 33%; 実施例 43) 方が、その割合がより低い (20%; 実施例 45) 場合よりも乳酸エステルの収率は高かった。従って、レニウムカルボニルに他のレニウム以外の金属化合物を加える場合、触媒の合計使用量に対するレニウムカルボニルの割合を比較的高くすることが、乳酸エステルを高い収率で得る上で有用であることが示された。

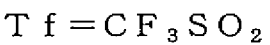
[0281] またさらに、レニウムカルボニルとレニウム以外の金属化合物との併用に

よって、フルクトース以外の糖を原料として、乳酸エステルを高い収率で得ることができた（実施例 46, 47）。

[表7]

	原料 /mmol	触媒 /mmol		温度 /°C	時間 /h	収 率 /%		回収率 /%
						乳酸 メチル	レブリン酸 メチル	
実施例37	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.2		150	10	23	6	12
実施例38	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.1	MgCl ₂ · 6H ₂ O/0.1	150	10	51	3	5
実施例39	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.1	MnCl ₂ · 4H ₂ O/0.1	150	10	52	trace	6
実施例40	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.1	FeCl ₂ · 6H ₂ O/0.1	150	10	44	trace	4
実施例41	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.1	CoCl ₂ · 6H ₂ O/0.1	150	10	42	trace	5
実施例42	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.1	NiCl ₂ ·4H ₂ O/0.1	150	10	38	1	8
実施例43	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.1	SnCl ₂ /0.1	150	10	43	6	3
比較例24	フルクトース /2.5	MnCl ₂ · 4H ₂ O/0.2		150	10	16	trace	40

	原料 /mmol	触媒/mmol			温度 /°C	時間 /h	収 率 /%		回収率 /%
							乳酸 メチル	レブリン酸 メチル	糖類
実施例44	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.025	MnCl ₂ ・ 4H ₂ O/0.1		150	10	38	trace	12
実施例45	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.05	MnCl ₂ ・ 4H ₂ O/0.1		150	10	49	trace	10
実施例46	グルコース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.05	MnCl ₂ ・ 4H ₂ O/0.1		160	24	44	1	4
実施例47	スクロース /1.25	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.1	MnCl ₂ ・ 4H ₂ O/0.1		180	10	49	3	6
実施例48	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ /0.025	Mg(OTf) ₂ /0.05		150	10	30	6	15
実施例49	フルクトース /2.5	Re ₂ (CO) ₁₀ / 0.05	MnCl ₂ ・ 4H ₂ O/0.1	SnCl ₂ /0 .05	150	10	60	1	1



[0283] (実施例50)

50 mL容のステンレス製オートクレーブに、120°Cの空気中で2時間以上乾燥させたセルロース0.405 g (グルコース残基 2.5 mmol 相当)、トリフルオロメタンスルホン酸ジブチルスズ(11) 31.9 mg (0.06 mmol)、塩化マンガン四水和物9.9 mg (0.05

mmol) 及びレニウムカルボニル 16.3 mg (0.025 mmol) ならびにメタノール 20 mL と、攪拌子とを加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPa まで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を攪拌しながら、マントルヒーターを用いてオートクレーブ内部が 200°C になるまで加熱した。その後 24 時間、200°C に保持しながら攪拌を続けた後、加熱を停止し室温中で放冷した。室温まで冷却したオートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 8 に示す。表 8 中の「—」は検出限界以下であることを示す。

[0284] (実施例 5 1)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (II) 63.7 mg (0.12 mmol)、塩化マンガン四水和物 19.8 mg (0.1 mmol) 及びレニウムカルボニル 32.6 mg (0.05 mmol) を用いた。それ以外は、実施例 50 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 8 に示す。

[0285] (実施例 5 2)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (II) 31.9 mg (0.06 mmol)、塩化マグネシウム六水和物 10.2 mg (0.05 mmol) 及びレニウムカルボニル 16.3 mg (0.025 mmol) を使用し、62 時間の反応時間で加熱処理を行った。それ以外は、実施例 50 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 8 に示す。

[0286] (実施例 5 3)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸スズ (II) 50.0 mg (0.12 mmol)、塩化マンガン四水和物 19.8 mg (0.1 mmol)

及びレニウムカルボニル ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) 32.6 mg (0.05 mmol) を使用し、10時間の反応時間で加熱処理を行った。それ以外は、実施例50と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表8に示す。

[0287] (比較例25)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (II) 63.7 mg (0.12 mmol) 及び塩化マンガン四水和物 19.8 mg (0.1 mmol) を使用した。それ以外は、実施例50と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表8に示す。

[0288] (比較例26)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (II) 10.6 mg (0.02 mmol) のみを使用し、10時間の反応時間で190°Cの加熱処理を行った。それ以外は、実施例50と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表8に示す。

[0289] (比較例27)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸スズ (II) 8.3 mg (0.02 mmol) のみを使用し、10時間の反応時間で190°Cの加熱処理を行った。それ以外は、実施例50と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表8に示す。

[0290] (比較例28)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸ジ-n-ブチルスズ (II) 53.1 mg (0.1 mmol) のみを使用し、10時間の反応時間で190°Cの加熱処理を行った。それ以外は、実施例50と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析し

た。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 8 に示す。

[0291] (比較例 29)

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸スズ (I I) 41.6 mg (0.1 mmol) のみを使用し、10 時間の反応時間で 190°C の加熱処理を行った。それ以外は、実施例 50 と同様に反応を行った。得られた反応溶液中の各種生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 8 に示す。

[0292] (結果)

表 8 に示すように、スズ又は有機スズのトリフルオロメタンスルホン酸塩の存在下にて、レニウムカルボニルをマグネシウム化合物又はマンガン化合物と組み合わせて触媒として用いた場合 (実施例 50-53)、当該 3 種の触媒の組み合わせを用いない場合 (比較例 25-29) と比べて、セルロースを原料として、乳酸エステルを高い収率で得られた。また、三種類の触媒の使用量比率を変えた実施例 50 及び 51 では、触媒の合計使用量がより低い方が、その割合がより高い場合よりも乳酸エステルの収率は高かった。従って、三種類の触媒を加える場合、触媒の合計使用量を比較的低くすることが、乳酸エステルを高い収率で得る上で有用であることが示された。なお、レニウムカルボニル又はマンガン化合物を用いた場合、乳酸エステルは生成されるが、乳酸は生成しなかった。

[表8]

	触媒 / mmol			温度	時間	収 率 / %			
				/°C	/h	乳酸 メチル	乳酸	合計 (乳酸類)	レブリン酸 メチル
実施例50	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.025$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 0.05$	$^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.06$	200	24	46	—	46	3
実施例51	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.05$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 0.1$	$^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.12$	200	24	42	—	42	7
実施例52	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.025$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 0.05$	$^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.06$	200	62	44	—	44	4
実施例53	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} / 0.05$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 0.1$	$\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.12$	200	10	39	—	39	10
比較例25		$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 0.1$	$^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.12$	200	24	32	—	32	10
比較例26			$^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.02$	190	10	29	6	35	22
比較例27			$\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.02$	190	10	14	12	26	22
比較例28			$^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.1$	190	10	23	2	25	20
比較例29			$\text{Sn}(\text{OTf})_2 / 0.1$	190	10	20	4	24	24

T f = C F₃ S O₂

[0293] (実施例 5 4)

レニウムのアート錯体の生成

高圧反応容器に塩化マンガン四水和物 9.9 mg (0.05 mmol) 及びレニウムカルボニル 16.3 mg (0.025 mmol)、メタノール 10 mL を加え、密封し窒素で 0.5 MPa まで加圧した。その後、電気炉で 45 分かけて室温から 150°C まで昇温し、直ちに反応容器を冷却し内容物について ESI/MS 測定を行った。

[0294] 測定結果よりレニウムのアート錯体の生成が観察された(図 1)。

[0295] したがって、レニウムカルボニルは、レニウム以外の金属化合物とアート錯体を形成し、当該錯体がセルロースの分解反応、及び糖の分解・異性化反応のための触媒として作用することが示唆される。

[0296] (3) インジウムアルコキシド等を触媒とする方法

(実施例 5 5)

インジウム化合物を用いたフルクトースからの乳酸エステル合成

内容積 50 mL のステンレス製加圧反応装置(日東高圧製)に、インジウム化合物としてインジウムイソプロポキシド 15 mg (0.05 mmol)、原料炭水化物としてフルクトース 0.450 g (2.5 mmol)、溶媒としてメタノール 10 mL を室温で加えた後、該装置の反応器中に窒素ガス 0.5 MPa を圧入し、マントルヒーターを用いて反応器内部が 150°C になるまで加熱した。150°C で 10 時間保持した後、加熱を停止して放冷した。反応装置を室温まで冷却した後、放圧して残存有機相を抜き取り、得られた溶液を液体クロマトグラフィーにて定量分析した。その結果、乳酸メチルが 2.4 mmol 生成していた。この乳酸メチルの収率は、フルクトース基準、すなわち原料のフルクトース 1 モル当たりの生成モル数の百分率(%)で表すと、収率 48% であった。

[0297] (実施例 5 6)

インジウム化合物を用いたフルクトースからの乳酸合成

内容積 50 mL のステンレス製加圧反応装置(日東高圧製)に、インジウ

ム化合物としてインジウムイソプロポキシドを15mg (0.05mmol)、原料炭水化物としてフルクトースを0.450g (2.5mmol)、溶媒として純水10mLを室温に加えた後、該装置の反応器中に窒素ガス0.5MPaを圧入し、マントルヒーターを用いて反応器内部が160℃になるまで加熱した。160℃で5時間保持した後、加熱を停止して放冷した。反応装置を室温まで冷却した後、放圧して残存有機相を抜き取り、得られた溶液を液体クロマトグラフィーにて定量分析した。その結果、乳酸が0.24mmol生成していた。この乳酸の収率は、フルクトース基準、すなわち原料のフルクトース1モル当たりの生成モル数の百分率(%)で表すと、収率5%であった。

[0298] (実施例57)

インジウム化合物を用いたグルコースからの乳酸エステル合成

原料炭水化物としてフルクトースの代わりにグルコース0.450g (2.5mmol)を用い、反応温度を180℃にした他は、実施例55と同じ条件で反応を行った。その結果、乳酸メチルが2.0mmol (グルコース基準で収率40%)生成し、副生成物としてレブリン酸メチルが0.08mmol (グルコース基準で収率3%)生成した。グルコース基準とは、すなわち原料のグルコース1モル当たりの生成モル数の百分率(%)である。

[0299] (実施例58)

インジウムアセチルアセトナートを用いたグルコースからの乳酸エステル合成

インジウム化合物としてアセチルアセトンインジウム(In(acac)₃)20.8mg (0.05mmol)を用いた他は、実施例55と同じ条件で反応を行った。その結果、乳酸メチルが1.55mmol (フルクトース基準で収率31%)生成し、レブリン酸メチルは全く生成しなかった。

[0300] (実施例59)

フェノール性化合物の添加効果

インジウムイソプロポキシド、フルクトース及びメタノールに加えて、反

応器にフェノール性化合物としてカテコールを0.1 mmol加えた他は、実施例55と同じ条件で反応を行った。その結果、乳酸メチルが2.6 mmol（フルクトース基準で収率52%）生成し、副生成物としてレブリン酸メチルが0.15 mmol（グルコース基準で収率6%）生成した。

[0301]（実施例60）

フェノール性化合物の添加効果

インジウムイソプロポキシド、フルクトース及びメタノールに加えて、反応器にフェノール性化合物として2,2-ビフェノールを0.1 mmol加えた他は、実施例55と同じ条件で反応を行った。その結果、乳酸メチルが2.5 mmol（フルクトース基準で収率50%）生成した。

[0302]（4）インジウム化合物等を触媒とする方法

（実施例61）

内容積50 mlのステンレス製加圧反応装置（日東高圧製）に、金属化合物として塩化インジウム（III）四水和物14.9 mg（0.05 mmol）および塩としてビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムクロライド28.7 mg（0.05 mmol）、原料炭水化物としてフルクトース0.45 g（2.5 mmol）、溶媒としてメタノール20 mLと、撹拌子を加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPaまで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を撹拌しながら、電気炉を用いてオートクレーブを150℃になるまで加熱した。その後、150℃に保持しながら5時間撹拌を続けた後、オートクレーブを室温中で放冷した。冷却後、オートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表9に示す。なお各収率は、原料のD-フルクトースより理論上生成される、乳酸類のモル数（乳酸類／フルクトース＝5 mmol／2.5 mmol）に対する、生成物のモル数（mol）の百分率（%）で表した。

[0303]（実施例62）

加熱温度を180℃とした以外は、実施例61と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表9に示す。

[0304] (実施例63)

金属化合物として臭化インジウム(III) 17.7 mg (0.05 mmol)を用いた以外は、実施例62と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表9に示す。

[0305] (実施例64)

金属化合物として酢酸インジウム(III) 14.6 mg (0.05 mmol)を用いた以外は、実施例62と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表9に示す。

[0306] (実施例65)

金属化合物としてアセチルアセトンインジウム(III) 20.6 mg (0.05 mmol)を用いた以外は、実施例62と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表9に示す。

[0307] (実施例66)

塩としてビス(トリフェニルホスフィン)イミニウムブロミド 30.9 mg (0.05 mmol)を用いた以外は、実施例62と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表9に示す。

[0308] (実施例67)

塩としてビス(トリフェニルホスフィン)イミニウムヨード 33.3 mg (0.05 mmol)を用いた以外は、実施例62と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表9に示す。

[0309] (実施例 6 8)

塩として塩化リチウム 2. 1 mg (0. 05 mmol) を用いた以外は、実施例 6 2 と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 9 に示す。

[0310] (実施例 6 9)

塩として 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート 9. 9 mg (0. 05 mmol) を用いた以外は、実施例 6 2 と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 9 に示す。

[0311] (実施例 7 0)

塩として 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート 11. 3 mg (0. 05 mmol) を用いた以外は、実施例 6 2 と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 9 に示す。

[0312] (実施例 7 1)

塩としてピコリン酸ナトリウム 7. 3 mg (0. 05 mmol) を用いた以外は、実施例 6 2 と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 9 に示す。

[0313] (実施例 7 2)

塩としてナトリウム (トリヒドロキシ) フェニルボラート 8. 1 mg (0. 05 mmol) を用いた以外は、実施例 6 2 と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 9 に示す。

[0314] (実施例 7 3)

金属化合物として三塩化ガリウム (III) 8. 8 mg (0. 05 mmol) を用いて、加熱温度を 190 °C とし、2 時間攪拌した以外は、実施例 6

1と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表9に示す。

[0315] (実施例74)

金属化合物として塩化アルミニウム(III)六水和物12.1mg(0.05mmol)を用いて、加熱温度を190℃とし、2時間攪拌した以外は、実施例61と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表9に示す。

[0316] (結果)

表9に示すように、金属化合物と塩との反応により生成したアート錯体を触媒として用いた結果、乳酸類を高い収率で得ることができた。特に、金属化合物として塩化インジウム(III)四水和物を用いて、塩としてビス(トリフェニルホスフィン)イミニウム塩、塩化リチウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、ピコリン酸ナトリウムまたはナトリウム(トリヒドロキシ)フェニルボラートを用いて、かつ加熱温度を180℃とした場合(実施例62, 63, 66, 67, 68, 69, 71および72)、60%を超える高い収率で乳酸類が得られた。

[表9]

実施例	金属化合物	塩	温度(°C)	時間(h)	収率(%)
61	InCl ₃ 4H ₂ O	[PPN]Cl	150	5	51.1%
62	InCl ₃ 4H ₂ O	[PPN]Cl	180	5	62.8%
63	InBr ₃	[PPN]Cl	180	5	60.9%
64	In(OAc) ₃	[PPN]Cl	180	5	51.0%
65	In(acac) ₃	[PPN]Cl	180	5	26.7%
66	InCl ₃ 4H ₂ O	[PPN]Br	180	5	62.5%
67	InCl ₃ 4H ₂ O	[PPN]I	180	5	63.0%
68	InCl ₃ 4H ₂ O	LiCl	180	5	61.0%
69	InCl ₃ 4H ₂ O	[bmim]OAc	180	5	61.4%
70	InCl ₃ 4H ₂ O	[bmim]BF ₄	180	5	58.6%
71	InCl ₃ 4H ₂ O	ピコリン酸ナトリウム	180	5	65.0%
72	InCl ₃ 4H ₂ O	ナトリウム(トリヒドロキシ) フェニルボラート	180	5	63.3%
73	GaCl ₃	[PPN]Cl	190	2	33.9%
74	AlCl ₃ 6H ₂ O	[PPN]Cl	190	2	20.9%

[0317] (実施例 7 5)

アート錯体の生成

金属化合物として塩化インジウム (I I I) 四水和物 (0.05mmol) と塩としてビス (トリフェニルホスフィン) イミニウムクロライド (0.05mmol) を、メタノール (20mL) に溶解させ、オートクレーブ中で窒素ガス (0.5MPa) 下 190°C にて 2 時間加熱した (原料炭水化物の糖は加えていないが、実施例 6 1 の反応条件と同条件)。その後、オートクレーブを室温中で放冷した。冷却後、オートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の生成物を E S I - M S にて測定した。

[0318] 測定結果より、InCl₄⁻ のアート錯体の生成が観察された (図 2)。

[0319] したがって、塩化インジウム (I I I) 四水和物と、ビス (トリフェニルホスフィン) イミニウムクロライドは、アート錯体を形成し、当該錯体が糖の分解・異性化反応のための触媒として作用することが示唆される。

[0320] (実施例 7 6)

内容積 1 9 0 m l のステンレス製加圧反応装置 (東京理化製) に、金属化

合物として塩化インジウム（111）四水和物 14.9 mg（0.05 mmol）とジチルスズトリフラート 31.9 mg（0.06 mmol）および塩としてピス（トリフェニルホスフィニ）イミニウムクロライド 28.7 mg（0.05 mmol）、原料炭水化物としてセルロース 0.405 g（グルコース単位として 2.5 mmol 相当）、溶媒としてメタノール 20 mL と、攪拌子を加え、蓋を閉めた。このオートクレーブ中の空気を窒素ガスでパージし、0.5 MPa まで加圧した後、マグネティックスターラーで混合物を攪拌しながら、電気炉を用いてオートクレーブを 190℃になるまで加熱した。その後、190℃に保持しながら 10 時間攪拌を続けた後、オートクレーブを室温中で放冷した。冷却後、オートクレーブ中から反応溶液を取り出し、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 10 に示す。なお各収率は、原料のセルロースより理論上生成される、乳酸類のモル数（乳酸類／セルロース中のグルコース単位＝5 mmol / 2.5 mmol）に対する、生成物のモル数（mmol）の百分率（%）で表した。

[0321]（実施例 77）

金属化合物として塩化インジウム（111）四水和物 14.9 mg（0.05 mmol）とスズトリフラート 25.0 mg（0.06 mmol）を用いた以外は、実施例 76 と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 10 に示す。

[表 10]

実施例	金属化合物	塩	温度 (°C)	時間 (h)	収率 (%)
76	Bu ₂ Sn(OTf) ₂	[PPN]Cl	190	10	32.6%
77	Sn(OTf) ₂	[PPN]Cl	190	10	28.7%

[0322]（比較例 30）

金属化合物としてジブチルスズトリフラート 31.9 mg (0.06 mmol) のみを用い、塩を添加しなかったこと以外は、実施例 76 と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 11 に示す。

[0323] (比較例 31)

金属化合物としてスズトリフラート 25.0 mg (0.06 mmol) を用いた以外は、比較例 30 と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 11 に示す。

[0324] (比較例 32)

金属化合物として塩化インジウム (III) 四水和物 14.9 mg (0.05 mmol) および塩としてビス (トリフェニルホスフィン) イミニウムクロライド 28.7 mg (0.05 mmol) を用いた以外は、比較例 30 と同様に反応を行い、溶液中の生成物を液体クロマトグラフィーにより定量分析した。その分析結果における乳酸類の収率を後掲の表 11 に示す。

[表11]

比較例	金属化合物	塩	温度 (°C)	時間 (h)	収率 (%)
30	Bu ₂ Sn(OTf) ₂	—	190	10	16.0%
31	Sn(OTf) ₂	—	190	10	18.0%
32	InCl ₃ ·4H ₂ O	[PPN]Cl	190	10	—

[0325] 実施例 76, 77 および比較例 30 ~ 32 の結果より、インジウム化合物と塩の組み合わせにさらにスズ化合物を併用することで、セルロースからの乳酸収率が向上することが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0326] 本発明の方法は、セルロースに代表される多糖類および単糖を含むバイオマスを乳酸や乳酸エステルへ効率的に変換する新規な触媒反応系を提供する。本発明の方法を用いれば、炭水化物含有原料、例えばセルロース資源を含

むバイオマスを利用した、乳酸及び／又は乳酸エステルの効率的な製造が可能となる。この方法によれば大量の強酸を用いることなく、副生成物の生成を抑制しつつ、乳酸及び／又は乳酸エステル、とりわけ乳酸エステルを高収率で製造することができる。

[0327] 本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書にとり入れるものとする。

請求の範囲

- [請求項1] 炭水化物含有原料を、触媒を含有する溶媒中で加熱処理して乳酸及び／又は乳酸エステルを製造する方法であって、
該触媒がスズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であり、
該溶媒が水及び／又はアルコールを含有する、
ことを特徴とする、上記乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [請求項2] 溶媒がさらに、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む、請求項1に記載の乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [請求項3] スズ化合物、インジウム化合物及びレニウム化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、第一遷移系列金属の化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とがアート錯体を形成していることを特徴とする、請求項1又は2に記載の乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [請求項4] スズ化合物が、スズ又は有機スズのパーフルオロアルキルスルホン酸塩、及びスズ又は有機スズのハロゲン化物からなる群から選択される、請求項1～3のいずれか1項に記載の乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [請求項5] インジウム化合物がハロゲン化物塩、カルボン酸塩、インジウムアルコキシド及びインジウムアセチルアセテートからなる群から選択される請求項1～4のいずれか1項に記載の乳酸/乳酸エステルの製造法。
- [請求項6] レニウム化合物が、ハロゲン化物又はカルボニル配位子を含む化合

物である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の乳酸/乳酸エステルの製造法。

[請求項7] 溶媒がフェノール性化合物をさらに含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の乳酸/乳酸エステルの製造法。

[請求項8] 加熱処理を、 100°C ～ 300°C にて行う、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の乳酸/乳酸エステルの製造法。

[請求項9] 炭水化物含有原料が、セルロース、可溶性多糖類、単糖類の群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の乳酸/乳酸エステルの製造法。