



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	A Study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	藪下, 瑞帆
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11922号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58997
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Mizuho_Yabushita_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 藪下 瑞帆

学 位 論 文 題 名

A Study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals

(非可食バイオマスの触媒的変換に関する研究)

温室効果ガス排出削減による持続可能な社会の実現の観点から、再生可能な資源であるバイオマスの有効利用法の確立が切望されている。バイオリファイナリーの中でも、天然賦存量が多く、食料と競合しないセルロースとキチンを分解し中間原料として有用な単量体（グルコース、*N*-アセチルグルコサミン）に変換する反応は特に重要である。しかし、セルロースやキチンは強固な結晶構造を有するため、反応性に乏しく分解が困難である。そこで本研究では、触媒を用いてこれら難分解性バイオマスの高効率解重合を行うことを第一の目的とし、固体触媒の設計および反応法の検討によりこれを達成した。このような高難度反応を進行させることのできる触媒の活性点ならびにその反応機構を明らかにすることは、より高活性な触媒の設計・開発を行うための重要な指針となる。そこで触媒反応機構の解明を第二の研究目的とし、各種分析法を基にして新しい反応機構を解明した。本論文は以下の六章により構成される。

第一章では、研究対象分野について概説した。まず本論文でとりあげたセルロースおよびキチンについて、構造的特徴と資源としての潜在的有用性を述べ、単量体であるグルコースならびに *N*-アセチルグルコサミンの用途を記した。次に、これまでに報告されてきたセルロースおよびキチンの触媒的解重合法を紹介し、それらの特徴と克服すべき課題を論じた。さらに、本学位論文の研究目的を述べた。

第二章では、分離・再使用が容易な固体触媒を用いて、セルロースからの高収率・高選択的グルコース合成法を述べた。筆者の所属する研究室では、強酸点を有しないメソポーラス炭素がセルロース加水分解反応を加速することを見出しているが、その触媒活性には改善の余地があった。そこで本研究では、まず高活性な触媒を探索するために各種炭素系材料のスクリーニングを実施した。その結果、アルカリ賦活炭 K26 が既存の触媒を大きく凌ぐ加水分解活性を示すことを見出した。また、各種物理化学的手法による構造キャラクタリゼーションならびに対照実験を行い、炭素材料の触媒活性は弱酸性の酸素官能基量に対して正の相関を示すことを明らかにした。スルホ基等の強酸点を持つ従来の触媒は実バイオマス試料に含まれる塩と容易にイオン交換して失活すると報告されているが、弱酸性の炭素触媒は耐久性を持つという利点がある。次に基質と触媒の反応界面に着目し、反応成績の向上を図った。本反応は固体基質であるセルロースと固体触媒である炭素の界面で起こる固体-固体反応である。固体-固体反応では固体間の接触が限定的であり、反応が十分には進行しない。そこで、固体-固体の接触を形成するためにセルロースと炭素を混合して粉碎する新規の前処理法（混合粉碎法）を開発した。調製した試料を反応に用いたところ、最適条件においてグルコース収率 88%、選択率 90%を得ることができ、世界最高レベルの反応成績を達成した。また、本前処理法が実バイオマス試料であるバガスパルプにも適用可能であることを実証し、キシロースとグルコースを高収率で得ることに成功した。すなわち、弱酸を利用するという触媒設

計と固体-固体の接触向上を組み合わせることにより、課題であったバイオマスからの高効率単糖合成を達成した。

第三章はセルロース加水分解反応に対する炭素触媒の活性点ならびにその反応機構の解明について述べた。活性点モデルとなる有機化合物の加水分解活性を比較・検討し、サリチル酸やフタル酸にある隣接した弱酸性含酸素官能基が高い加水分解活性を示すことを明らかにした。動力的および熱力学的解析から、一方の含酸素官能基が基質との相互作用を促すことにより、もう一方の含酸素官能基であるカルボキシル基がグリコシド結合を切断する機会を増大させることが示唆された。つまり、本触媒系は活性化エネルギーを低下させるのではなく、アレニウス式における頻度因子を増加させることにより反応を加速する。一方で、サリチル酸とフタル酸はともにアルカリ賦活炭 K26 よりも加水分解活性が低く、従って、炭素触媒の高い活性には含酸素官能基の他にも因子が存在することが示唆された。固体触媒系では反応を効率的に進行させるためには固体表面への基質の吸着が重要であるため、この吸着過程に着目した。種々の検討から、重合度が大きい糖分子ほど炭素に強く吸着すること、吸着は炭素上の含酸素官能基量には依存しないこと、吸着過程は負のエンタルピー変化と正のエントロピー変化を持つことが分かった。負のエンタルピー変化は $\text{CH}\cdots\pi$ 水素結合の形成を示唆し、正のエントロピー変化は疎水性相互作用に起因すると考えられる。従って、基質の炭素表面への吸着は疎水性官能基的作用により起こることが分かった。以上の知見を基にして、触媒反応機構を提案した。すなわち、疎水性官能基的作用により基質が炭素に吸着した後、炭素上の含酸素官能基が $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合を形成し活性点上に基質を固定化する。これにより隣接するカルボキシル基によるグリコシド結合の活性化・加水分解が促される。加水分解後、重合度の低下に伴い生成物と炭素表面との相互作用が弱くなるため、生成物が脱離する。

第四章では、キチンの新規解重合法について述べた。キチンの解重合法は、その高い有用性にも関わらず酵素法を除いてほとんど報告されていない。その主たる原因は、これまでの人工触媒系において副反応としてキチン中のアセチル基が脱離してしまい、生成物の付加価値が低下することである。そこで、二段階反応による脱アセチル化を伴わないキチンの単量体化法を開発した。一段目では、硫酸および微量の水分存在下でキチンに機械的粉碎処理を施すことによりオリゴマーを得た。オリゴマーはキチンよりも反応性が高く、後段の反応を温和な条件で迅速に行うことができる。なお、硫酸の代わりに固体触媒を用いて同様の操作を行ったが、オリゴマーはほとんど得られなかった。次に、二段目の反応としてメタノール溶媒中で短鎖オリゴマーに対する加メタノール分解を実施した。その結果、単量体として付加価値の高い 1-O-メチル-N-アセチルグルコサミンを収率 67% で合成できた。酵素法では同等の N-アセチルグルコサミン収率が報告されているが、本法により反応時間を半分以下に短縮することが可能となった。

第五章では、ソルビトールの脱水反応について述べた。第二章において、セルロースからグルコースを高収率・高選択的に合成できることを述べたが、得られたグルコースは担持金属触媒により容易にソルビトールに転換可能である。ソルビトールの代表的な用途の一つに脱水反応による 1,4-ソルビタン合成が挙げられるが、1,4-ソルビタンは容易に逐次的な脱水反応を受けるためその選択合成が課題となっている。そこで、まずソルビトール脱水反応における種々の固体酸触媒の触媒活性を評価したところ、硫酸化ジルコニアが 1,4-ソルビタン収率 63%、選択率 68% と他の触媒よりも選択性良く 1,4-ソルビタンを与えることが分かった。しかし、詳細な検討の結果、固体触媒から溶出した微量の硫酸により 1,4-ソルビタンが生成していることが示唆された。そこで、硫酸を用いたソルビトール脱水反応について詳細に検討した。動力的解析により、ソルビトールおよび 1,4-ソルビタンの脱水反応は同程度の速度で進行することが分かった。一方、ソルビトールと硫酸の相互作用（付加体の生成）は、1,4-ソルビタンと硫酸の組み合わせと比較して 4.3 倍も高くなった。すなわち、ソルビトール存在下では 1,4-ソルビタンと硫酸の相互作用が阻害されるため、1,4-ソルビタンの逐次脱水反応が進行しにくくなると結論した。

最後に、第六章では以上の結果ならびに考察をまとめ、本研究を総括した。