HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	触媒法による海洋バイオマス変換の研究［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	鉄地河原, 浩太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13676号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74101
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kota_Techikawara_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　鉄地河原　浩太

学 位 論 文 題 名

触媒法による海洋バイオマス変換の研究

限りある石油資源への依存から脱却するため、再生可能な資源であるバイオマスの有効利用が望まれる。N-アセチルグルコサミン (NAG) のポリマーであるキチンはカニの甲羅などに含まれ、セルロースに次ぎ地球上で二番目に豊富に存在するバイオマスである。キチンはセルロースの 2 位の水酸基がアセトアミド基に置き換わった構造を持つ天然高分子である。そのため、キチンを利用できればこれまでのバイオマス利用ではほとんど検討されてこなかった再生可能窒素化学品への道が開けると期待されるが、現在はキチンの 99 % 以上が廃棄されており、残りの用途も健康食品などに限られている。これはキチンの単量体への効率的な分解方法が確立されていないためである。従来法では、例えば NAG を得るためにはキチンに対し 100 等量以上の濃塩酸と酵素を使用して加水分解する必要があり、効率的な分解方法の開発が望まれている。

著者は様々な触媒プロセスを組み合わせることによりこれらの問題点の解決を目指した。キチンのアセトアミド基は水中で容易に加水分解されアミノ基になるが、アミン存在下で糖化合物を加熱するとメイラード反応などの副反応を起こすため、選択的なキチン変換のためには脱アセチル化の抑制が鍵となる。そこで触媒を用いた多段階の反応でキチンを穏やかな条件で転換していくことでこれを達成しようと検討した。

第 1 章では、本研究の目的および先行研究について述べた。

第 2 章では、酸と機械的な力を利用したキチンの加水分解について述べた。キチンは強固な結晶構造を有し反応性が低いが、少量の酸触媒とボールミルの機械的な力を組み合わせることで部分的な加水分解が進行し、水に不溶であるキチンを水溶性のオリゴマーに変換できることを見出した。これを機械的加水分解と名付けた。本法の特徴として、基質選択的な加水分解が可能である。キチンにはグリコシド結合とアミド結合が含まれているため、従来の熱水中での加水分解ではアミドの加水分解も併発してしまう。一方で、ボールミルによる機械的な力は長い分子鎖に対して張力として働くため、その結節点であるグリコシド結合に力が加えられる一方、NAG ユニット内に存在するアミド結合には大きな力は加わらない。そのため、アセチル基を残したままキチンを加水分解することが可能である。触媒量の硫酸を用いて機械的加水分解を行うことによりキチンから水溶性のオリゴマーが約 80 %C の収率で得られた。さらにこのオリゴマーを 175 ℃の熱水中で短時間処理することで、キチンの単量体である NAG を炭素収率 61 %C で得た。硫酸の触媒回転数 TON は 2.4 であり、現行の塩酸法での TON 0.009 に比べ、飛躍的に酸の利用効率を高めることができた。

第 3 章では、NAG 以外のキチンの新たな誘導体として含窒素糖アルコールである 2-アセトアミド-2-デオキシソルビトール (ADS) の合成について述べた。セルロース由来の糖アルコールであるソルビトールは甘味料や医薬品原料、プラスチック原料などに利用されており、ADS でも同様に、ポリアミドといった高付加価値の化成品用途の展開が期待できる。機械的加水分解により反応性が向上したキチンオリゴマーを利用し、担持ルテニウム触媒を用いて加水分解水素化することで、ADS の高収率合成を目指した。様々な反応条件を検討した結果、1 ステップでの加水分解および水素化では ADS 収率は最大でも 25 %C に留まった。セルロースの反応に比べて選択性が著しく低く、アセトアミド基がオリゴマーの反応性に大きく影響を与えていることが示唆された。ADS の収率を向上させるため、加水分解と水素化の工程を分け、それぞれを最適化した。その結果、pH 2、175 ℃の高温条件で NAG を収率 61% で得たのちに、溶液を精製することなく、pH 3、120 ℃の低温条件で水素化を行うことにより ADS を通算収率 52 %C で合成できた。水素化工程における担持ルテニウムの TON は 19 であり、触媒反応によるグリーンなプロセスでのキチンからの ADS 合成を達成した。

第 4 章では、NAG の塩基性条件下でのレトロアルドール反応と水素化反応により、N-アセチルエタノールアミン (AMEA) が得られ、さらに AMEA を酸素で酸化することで標準アミノ酸保護体であるアセチルグリシン (AcGly) が合成できることを述べた。グリシンは食品添加物や農薬、化粧品などに利用される基幹原料であり、世界的に大量に利用されている化合物である。現行のグリシンの工業的な製法はストレッカー法やヒダントイン法であるが、どちらもシアン化合物やアンモニアといっ

た毒劇薬を原料に使用している。そのためキチン由来の NAG から無害な反応剤を用いてアミノ酸を合成することができれば、より環境に調和したプロセスとすることができる。予備検討から 1 段階での NAG からの直接アミノ酸合成では脱アセチルや脱アミドといった副反応を抑制することが困難であり、レトロアルドール反応と酸化反応を分けて検討する必要があった。反応条件を検討した結果、NAG を炭酸水素ナトリウム水溶液中、担持ルテニウム触媒によって 120 ℃で水素化することにより、アセチル基の脱離を抑制しながら AMEA を収率 15 %C で合成できることが分かった。類似構造を持つグルコースで同様の反応を行ったところ炭素鎖の切断位置の選択性に差があることが分かった。これは、NAG がそのままレトロアルドール反応を受けるのに対し、グルコースはフルクトースに異性化した後に反応しやすいためである。この反応性の違いの起源を解明するため DFT 計算により検討した結果、グルコースのフルクトースへの異性化に相当する NAG のイミンへの異性化がエネルギー的に不利であることが分かった。さらに、この差がアセトアミド基の共鳴安定化の喪失に起因することを明らかにした。AMEA の酸化反応は、水素化と同じ炭酸水素ナトリウム水溶液および担持ルテニウム触媒を用いて行うことができ、AcGly を最大で収率 21 %C で合成することができた。水素化とは溶媒と触媒が共通しており、反応雰囲気を変えるだけで NAG から AcGly までの一連の反応を行うことができることを見出した。

第 5 章では本研究で得られた結果とその意義について総括している。キチンは甲殻類の外骨格に多く含まれており、セルロースに次いで大量に存在するバイオマスであるうえ、分子内に窒素を含有している。したがって、キチンは再生可能含窒素化学品原料として期待されるが、現行法ではキチンの分解のために大量の濃塩酸や酵素を用いる必要があり環境負荷が大きい。本博士論文では、環境に調和した触媒反応プロセスによるキチンの分解および利用法を提案した。まずキチンに機械的加水分解を適用することで、酸の使用量を大幅に減らしつつ、グリコシド結合を選択的に切断することが可能になり、水溶性のオリゴマーが得られた。このオリゴマーを中間体として用いることによりさらなる変換反応への適用が容易になり、実際に加水分解による単糖の合成、水素化による含窒素糖アルコールの合成、レトロアルドール反応・水素化によるモノエタノールアミン誘導体の合成、その酸化によるアミノ酸の合成を実現した。これらはいずれもキチンを化学品として効率的に利用するための触媒を利用した新規反応である。さらに本研究を通じて NAG に含まれるアセトアミド基の反応への影響を詳らかにしている。これら一連の知見は、キチンを含窒素化学品原料として利用するための基盤であり、これによりキチン変換の研究が発展していくことを著者は確信している。