

## 触媒によるバイオマス資源の化学品への変換

(北海道大) 福岡 淳

## 1. 緒言

バイオマスは再生可能エネルギーの中で唯一の有機化合物からなる資源である。その中でも資源量が多く、食料と競合しない木質及び海洋バイオマスの利用は、脱炭素化に資すると期待されている（図1）。木質バイオマスの主成分はグルコースの高分子であるセルロース、5~6糖の高分子であるヘミセルロース、そして芳香族高分子であるリグニンである。このうち、最も資源量が多いセルロース部分を分解して単量体に変換できれば、様々な化学品を合成することができる[1,2]。しかし、セルロースは水素結合に基づく強固な結晶構造（図2）をもち一般的な溶媒に不溶であり分解が困難である。さらに、高温・強酸条件下で加水分解を行うと、生成するグルコースの逐次反応が容易に進行して副生成物を与え選択性が低下する。

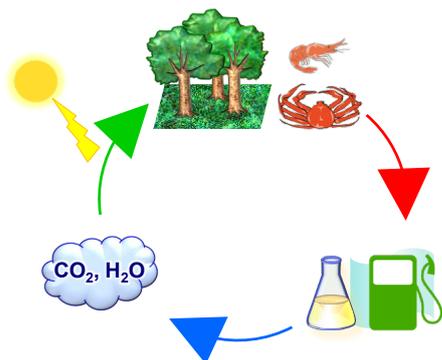


図1. バイオマスを利用した炭素循環

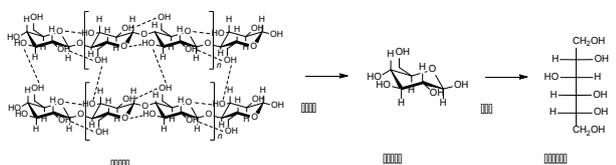


図2. セルロースの構造と加水分解水素化によるソルビトール合成

酵素や硫酸を用いる既存のセルロース分解法は、反応速度・選択性・分離プロセス等で難点があり経済的なプロセスの確立はなされていない。一方、固体触媒は反応後の生成物との分離が容易であり、かつ反応条件の適用範囲が広いという利点をもつにもかかわらず、ほとんど検討されてこなかった。以上の背景から、固体触媒を基軸とする方法によりバイオマスを選択的に分解して基

幹化学品を合成することを研究目的とした。

## 2. 固体触媒によるセルロースの加水分解水素化

我々はまずセルロースの加水分解水素化によるソルビトールの合成に取り組んだ。本法では、セルロースの加水分解で生成したグルコースを反応系中で直ちに水素化し、化学的に安定な糖アルコール（ソルビトール）に変換するため、選択性の向上が期待できる（図2）。ソルビトールは、プラスチックモノマーや緑内障治療薬として重要なイソソルビドなどの化学品原料になる。

その結果、白金やルテニウムなどの担持金属触媒上でセルロースの加水分解水素化反応が進行し、ソルビトールが収率よく得られることを見いだした[3]。この反応には固体基質と固体触媒の衝突が必要で、このような反応は進行しないと長年信じられていたが、我々はこの常識を覆し固体触媒でも反応が進行することを示した。この成果は、世界初の固体触媒によるセルロース分解であることから国内外で注目を集めるとともに、各地で同様の研究が行われるきっかけとなった。

次に、動力学的な検討を行い、担持金属触媒が水素化だけでなくセルロースの加水分解反応も促進することを明らかにした[4]。これにより、固体触媒がセルロースを加水分解できることを初めて実証した。この詳細を調べ、触媒担体の一つである活性炭にも加水分解活性があることを解明した[5]。この加水分解活性と高い耐水性が、活性炭の担体として優れている理由である。

さらに我々は、固体触媒として結晶性アルミノケイ酸塩の一つであるベータゼオライトを用い、疎水性の酸点を形成させると、ソルビトールをイソソルビドに効率的に変換できることを見いだした（図3）[6]。従って、図2と図3を併せてセルロースから実用化学品であるイソソルビドまで固体触媒により一貫して導くことができた。

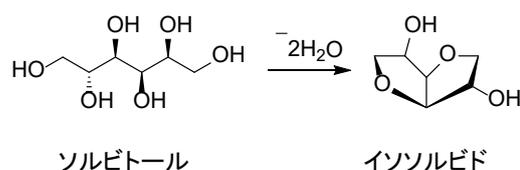


図3. ソルビトールの分子内脱水によるイソソルビドへの変換

### 3. 弱酸点を持つ炭素触媒によるセルロースの加水分解

セルロースの加水分解水素化ではソルビトールなどの糖アルコールが生成するが、加水分解で反応を止められればグルコースが得られる。グルコースは各種有用化合物の原料となり、例えば発酵によるエタノールは燃料となるが、乳酸や5-ヒドロキシメチルフルフラールはバイオポリマーの原料となる。加水分解水素化反応で得た知見から、我々は活性炭を触媒に用いればセルロースを加水分解してグルコースを合成できるのではないかと推測した。炭素を触媒にすることができれば、経済性や元素戦略の観点からも望ましい。しかし、グルコース合成はソルビトール合成よりも格段に難しい。そこで我々は、グルコースを高収率で合成するためには、固体触媒と固体基質間の接触を高めて加水分解速度を最大化することが重要であると考え、活性炭とセルロースを一緒にボールミル処理する前処理方法を考案した。この前処理を用いることにより、反応は20分で完結し、グルコース収率88%を達成した(図4) [7]。ありふれた活性炭により糖を高収率かつ短時間で合成できることから、従来法に比べて圧倒的な優位性があり、多くのメディアに取り上げられた。動力的な検討を行った結果、この前処理により触媒と基質が強制的に接触させられるため、加水分解速度が13倍に向上し、むしろ均一系触媒よりも遥かに活性を高められることが分かった。

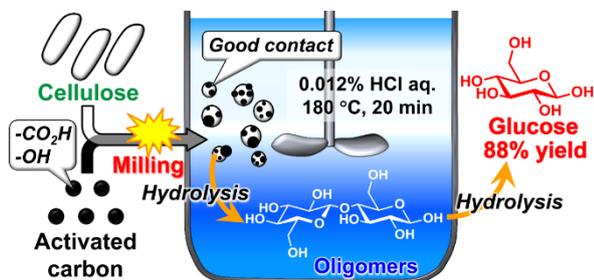


図4. 混合粉碎法を用いたセルロース加水分解

次に、セルロースの活性炭表面への吸着過程と加水分解過程からなる反応機構を解明した(図5) [8]。まず吸着に関し、活性炭の芳香族表面がセルロースをCH- $\pi$  水素結合により吸着することを示した。この時、水分子が疎水性表面から離れて自由度が増す疎水性相互作用が働くため、エントロピーが増大する。このエントロピー変化は一般的な吸着と対照的であり、温度を問わずセルロースの吸着を有利にする。次に、加水分解過程について、弱酸であるカルボキシル基が活性点であり、フェノール性水酸基が隣接すると特に高い活性を示すことを明らかにした。これは、フェノール性水酸基がセルロースと水素結合を形成するこ

とにより、隣接するカルボキシル基がグリコシド結合を攻撃する頻度が増加するためである。従来の研究ではセルロースを人工的に加水分解するためには強酸性が必要とされていたが、疎水性による吸着と弱酸を組み合わせればセルロースを加水分解できるという独創的な触媒設計指針を提示した。



図5. 炭素表面の触媒反応機構

次に、実際の木質バイオマスを効率的に加水分解するための触媒系を構築した。木質バイオマスと純粋なセルロースとの決定的な相違は、加水分解反応後に触媒にリグニンが混入し、活性炭触媒が再使用できないことである。これは固体触媒共通の問題である。そこで、我々は活性炭の触媒機能をもとに、基質である木質バイオマス自身やリグニンを空気酸化する新規触媒調製法を考案した(図6) [9]。つまり、木質を高温で処理すると、炭化してセルロースの吸着点である芳香族が生成する。さらに、空気中の酸素に酸化されて活性点である弱酸点が付与される。本法では、反応後に触媒にリグニンが混ざっても、その混合物を同様に空気酸化すればリグニン部分も含めて触媒となり、触媒の循環が可能となる。これは、一般的な固体触媒を再使用するためには混入物を除去しなければならないことと真逆である。



図6. 木質バイオマスの分解プロセス

この自己完結・循環型プロセスにより、木質バイオマスのセルロース部分からグルコースを、ヘミセルロース部分からキシロースを収率75%以

上で合成することに成功した。これは酵素法に匹敵する収率である。さらに、本法は外部から活性炭の供給を必要としないため、触媒コストは低く抑えられ、しかも廃棄物をほとんど発生しないという利点をもつ。

これまではセルロースをグルコースまで完全に加水分解する反応の開発を行ってきたが、次にセロオリゴ糖の合成を目標とした。セルロースのグリコシド結合を部分的に加水分解して得られる水溶性セロオリゴ糖は、微量でも植物に対してバイオスティミュラントとして作用し、病害耐性や成長を促進することが知られている。従って、農業において農薬や肥料の使用量を減らすことが可能となる。しかし、高機能を示す 3~6 量体のものを効率的に合成する方法がないため、これらは非常に高価（500~2000 円/mg）であり、応用研究は進んでいない。そこで、我々は炭素触媒とセルロースという低コスト材料から付加価値の高い水溶性セロオリゴ糖（3~6 糖）を合成することを試みた。

既に混合ボールミル処理したセルロース/空気酸化炭素触媒を加水分解すると、セロオリゴ糖が得られることが分かっていたが、バッチ式の反応では生成したセロオリゴ糖が系中に留まり続けるため逐次分解を抑制しきれず、高収率を維持したまま分子量分布を制御することは難しい。そこで、セロオリゴ糖の鎖長制御と高収率化を同時に達成するため、セミフロー式の反応法を開発した。空気酸化炭素触媒とセルロースを混合ミル処理後に反応管に充填し、水を流通させながら温度を上昇させていくと、150 °C 付近から加水分解が始まり、生成したセロオリゴ糖は水に溶けるため速やかに系外に排出された。空間速度や反応温度を変化させることにより、オリゴ糖の分子量分布を変えられ、6 量体をピークとする 3 量体以上のセロオリゴ糖を収率 70% で合成することができた（図 7） [10]。セロオリゴ糖合成については、工業プロセス化の観点からリン酸によるセルロース加水分解の系も比較検討している [11]。これらの手法で得られた水溶性オリゴ糖について、現在、共同研究先の企業が圃場試験によりバイオスティミュラントとしての評価を行っている。

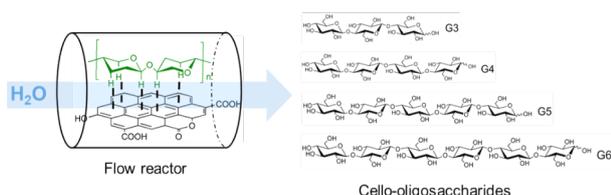


図 7. セミフロー反応系によるセルロースからセロオリゴ糖の合成

#### 4. キチンの選択的解重合と有機窒素化合物の合成

キチンはバイオマスの中でセルロースに次ぐ第二の資源量を誇り、エビやカニの甲羅に大量に含まれている。キチンは *N*-アセチルグルコサミン (NAG) が  $\beta$ -1,4-グリコシド結合によって多数連結した高分子である（図 8）。NAG は、セルロースと似た構造をもつが、グルコースの 2 位の水酸基がアセトアミド基に置き換わったアミノ糖であり、窒素原子を含むことが大きな特徴である。キチンから NAG を合成できれば様々な有機窒素化合物への変換が期待できる。現在、有機窒素化合物の合成における工業的な窒素源は、大量の炭素排出を伴うハーバー・ボッシュ法で製造したアンモニアである。一方、キチンを原料にすれば炭素が循環するとともに、アンモニアを経由しないため窒素も循環可能となる（図 1）。

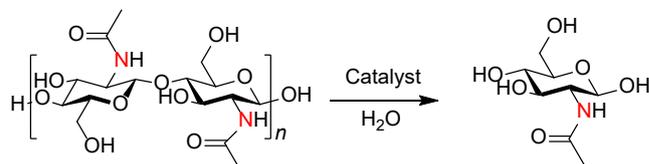


図 8. キチン加水分解による *N*-アセチルグルコサミンの合成

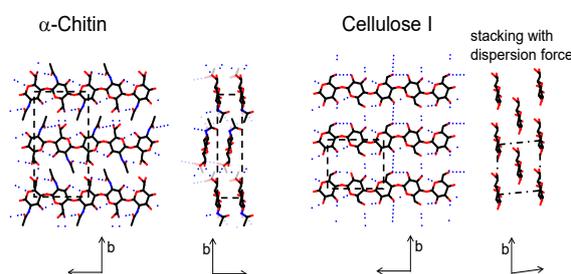


図 9. キチンとセルロースの構造

しかし、キチンは分子内・分子間の多数の水素結合を含んだ三次元的な結晶構造をもつため、セルロース以上に分解が困難である（図 9）。また、加水分解して単糖の NAG にすると 1 位にヘミアセタール基を持つため、反応性が高く容易に分解する。さらにキチン特有の問題もある。それは、キチンから NAG を合成するために加水分解の条件を適用すると、グリコシド結合だけでなく、アミド結合も加水分解を受けてしまうことである。アミノ基が遊離すれば副反応を誘発し、触媒毒にもなり、しかも NAG に比べて付加価値が低下する。このように選択的な分解が困難であることから、キチンはその 99% が利用されずに廃棄されており、研究もごく限られている。たとえば酵素によるキチン分解では数~10 日程度の長時間が必要である。キチンの分解法として濃塩酸を用いる方法もあるが、キチンに対して大過剰量(基質/触

媒比 < 0.01)の濃塩酸を必要とすることが問題である。従って、反応が短時間で完了し、かつ触媒条件で機能する反応系の開発が望まれている。

このような状況を鑑み、新規かつ選択的なキチン分解法の開発に取り組むこととした。我々は、ボールミルと硫酸を用いたメカノカタリシスによりキチンのグリコシド結合のみを選択的に切断することを着想した。実際にキチンに触媒量の硫酸を含浸しボールミル処理を行うと、アミド基を完全に保持したままグリコシド結合が切断できることを見だし、NAGを61%収率で合成することに成功した[12,13]。大量の濃塩酸と酵素を用いる工業法の収率(32%)を大きく上回っている。次にキチン加水分解機構を検討した。まず、本反応は熱反応ではなく、メカノカタリシスによるものであることを明らかにし、さらにボールミルのマクロな力が分子レベルでグリコシド結合を選択的に活性化し、プロトン化と引き続く結合開裂の両方を促進することを示した(図10)[12]。これはメカノカタリシスという現象一般の理解に繋がる重要な知見である。

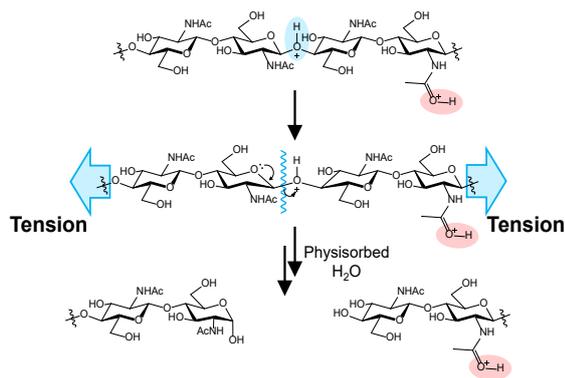


図10. メカノカタリシスによるキチンの加水分解

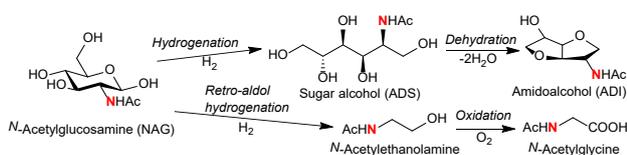


図11. NAGからの有機窒素化合物の合成

我々はさらに、NAGからの有機窒素化合物の合成に取り組んだ(図11)。まず、NAGを糖アルコール(ADS)に選択的に変換できる触媒系を考案し[13]、大量に合成・単離する方法を確立した。次いで、得られた糖アルコールを酸触媒により脱水することにより二環縮合アミドアルコール(ADI)を合成した[14]。この剛直な構造を持つ化合物は、高い耐熱性と機械強度を持つポリウレタンやポリアミドのモノマー前駆体として期待される。また、NAGのアミド基の電子的な性質を

利用してC-C結合を位置選択的に切断できる触媒系を構築し、多くの用途を持つモノエタノールアミンと標準アミノ酸であるグリシンの誘導体を合成することに成功した。

## 5. 結言

以上のように、我々は再生可能資源である木質および海洋バイオマスの利用という観点からセルロースとキチンの触媒変換に取り組み、化学品合成のための新触媒の開発、反応機構の解明、反応プロセスの開拓および誘導体合成を達成してきた。今後は反応プロセスの実用化を目指して研究を進めていきたい。

## 文献

1. H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **15**, 1740-1763 (2013).
2. A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 761-768 (2018).
3. A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5161-5163 (2006).
4. H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **13**, 326-333 (2011).
5. H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **3**, 440-443 (2010).
6. H. Kobayashi, H. Yokoyama, B. Feng, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **17**, 2732-2735 (2015).
7. H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, A. Fukuoka, *ACS Catal.*, **3**, 581-587 (2013).
8. M. Yabushita, H. Kobayashi, J. Hasegawa, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **7**, 1443-1450 (2014).
9. H. Kobayashi, H. Kaiki, A. Shrotri, K. Techikawara, A. Fukuoka, *Chem. Sci.*, **7**, 692-696 (2016).
10. P. Chen, A. Shrotri, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **12**, 2576-2580 (2019).
11. J. Hirayama, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 273-278 (2020).
12. M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Kuroki, S. Ito, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **8**, 3760-3763 (2015).
13. H. Kobayashi, K. Techikawara, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **19**, 3350-3356 (2017).
14. T. Sagawa, K. Kobayashi, C. Murata, Y. Shichibu, K. Konishi, A. Fukuoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 14883-14888 (2019).