

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655049

研究課題名（和文） デザイン型多孔性触媒によるセルロースの高効率分解

研究課題名（英文） Highly Efficient Degradation of Cellulose Using Designed Porous Catalysts

研究代表者

植村 卓史 (UEMURA TAKASHI)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50346079

研究成果の概要（和文）：多孔性金属錯体が形成するナノサイズの細孔に反応活性点を付与することで導入される高分子の反応制御を行った。細孔サイズや形状、表面状態を制御することで、オリゴフッ化ビニリデンの末端官能基化やセルロースの加水分解を制御できることが分かってきた。

研究成果の概要（英文）：Polymer reactions have been controlled in porous metal complexes with activation sites in the pores. I performed functionalization of terminal moiety in oligo(vinylidene fluoride) and hydrolysis of cellulose, which depends on the pore size, shape, and functionality of the nanopores.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成22年度	2,200,000	0	2,200,000
平成23年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	240,000	3,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：多孔性金属錯体、バイオマス、セルロース、加水分解

1. 研究開始当初の背景

従来の化石資源の枯渇や地球温暖化によるエネルギー・環境問題は21世紀における人類の最重要課題である。このような問題を解決するためには、環境に優しく石油のように豊富な有機資源を見つけること、もしくは産み出すことが必要である。その中で最も期待されているものの一つにバイオマス資源があり、このバイオマス資源を構成し地球上で最大量を誇るものはセルロースである。セルロースはグルコース分子が β -1,4-グリコシド結合を介することで直鎖状に伸びた高分子であり、分子鎖間で水素結合によるシート構

造を形成している。そのため、非常に高い結晶性を示し、水や有機溶媒にも溶けず、工業的に有効な利用を妨げてきた。しかし、このような豊富な資源であるセルロースを無駄にするのではなく、エネルギー資源としての活用を目的とした様々な技術開発が注目されだしている。特に、セルロースを効率よく加水分解してグルコースを製造することが出来れば、グルコースからのエタノール生産や乳酸への発酵、高分子材料の原料モノマー（炭化水素類）の製造がかなり身近になり、地球規模のエネルギー問題解決への糸口になることは間違いない。

2. 研究の目的

今日、バイオマスの有効活用が二酸化炭素削減、循環型社会の構築などの取り組みを通じて注目されている。特に、豊富な資源であるセルロースを分解してグルコースに変換することができれば、基礎および応用の両面から貢献度は極めて高い。しかし、以前から研究されている酸や酵素触媒を用いる手法は効率、回収性、分離、コストといった観点から有用な方法とはなっていない。

セルロースを加水分解してグルコースを生成する方法は酸による加水分解法もしくは酵素による加水分解法が良く知られている。酸加水分解法は酸の濃度によって、濃酸法と希酸法に分別される。しかし、濃酸法では、温度、圧力とも高く、添加する酸による装置腐食や生成物からの酸除去等の問題もあり、かかる不都合を回避する為に酸の濃度を抑制するとグルコースの生成率が低くなるという欠点がある。また、希酸法では、温度及び圧力が低いため、安価な反応装置材料が利用でき、かつグルコースの収率も高いが、反応時間も長く、しかも経済的に有効な酸回収方法がないという欠点がある。酵素加水分解法に関しては、反応速度が遅く、酵素の価格も高いので、工業的な生産技術としては利用されていない。このような背景の元、固体触媒を用いることで、セルロースの分解をマイルドな条件下で試みる研究が報告されてきている。固体触媒を使用することで、回収性やリサイクル性能が向上するだけでなく、高い触媒活性が発現している系も発見されており、新しい基盤技術として発展が大いに期待されている。しかし、これらの触媒系は完全なアモルファス型であるため、構造情報が乏しく、セルロースと触媒サイトとの相互作用や反応メカニズムの詳細はいまだ不明瞭である。

本研究では、申請者は集積型金属錯体が形成する機能性ナノ空間に着目する。多孔性錯体は細孔サイズを数 nm までの範囲で設計が可能であり、水素結合を始めとする多彩な相互作用基を空間内に導入することができる。このような特徴をつかうことで、セルロース鎖を効果的に補足できるチャンネル空間の設計を行える。また、細孔表面に $-SO_3H$ や $-COOH$ などの強酸性基を配置させることで、取り込まれたセルロースを効果的に分解することも可能になるはずであるセルロースの構造とナノ細孔との相互作用を綿密に考慮することで、多彩な触媒細孔をデザインし、セルロースの加水分解反応の大幅な促進とそのメカニズムの理解を行う。これにより、工業的にも応用が可能なバイオマスからの高効率グルコース変換システムの構築を目指す。

3. 研究の方法

合成条件（温度、溶媒、添加剤）や有機配位子などを考慮することで、多孔性ジルコニウム錯体の合成を行った。マイクロ($< 2nm$)からマクロ孔($> 50nm$)の幅広い範囲で細孔構造のチューニングを行った後、酸処理を施すことで、強酸性のスルホン酸が細孔表面に付与された多孔性触媒の構築を行った。酸性度の決定は固体 NMR を用いて、ゲスト分子のケミカルシフトの変化を追うことで解析を行う。以前の文献からこのような手法で合成される多孔性固体酸は硫酸に匹敵するほどの非常に強い酸性を示すことが報告されており、このような手法を用いることで、セルロースの分解が可能な酸触媒細孔の創製を行った。

ここで得られた固体酸触媒を用いて、セルロースの加水分解を行う。できるだけマイルドな条件下で高効率に反応が進む系を見出すのが最終目標であるが、そこに至るまでに様々な多孔性触媒や実験条件を試し、セルロースの分解において最も効果的な触媒細孔の探索を行う。また、セルロースだけではなく、他の有機高分子の分解や反応の制御もあわせて行った。特に高分子の決まった位置に制御された官能基化を行うことは、新しい機能性高分子材料を創成するという点で非常に有用である。これらの実験を遂行することで、基礎的な側面からだけではなく、工業的応用が可能なバイオマス変換システムの構築を目指し、効果的な触媒細孔の探索を行った。

4. 研究成果

金属イオンと有機配位子との自己集合によって得られる多孔性金属錯体のナノ細孔を触媒反応場として用いることで、種々の反応制御が行われている。セルロースのような高分子型基質がこのような場において効率よく分解反応が促進するかを調べるために、種々の高分子やオリゴマーの細孔内での反応制御を試みた。ここでは特に、末端がヨウ素化されたオリゴフッ化ビニリデン(OVDF)を基質として、塩基点を有する錯体細孔中に導入することで、その末端官能基化(ビニル化)が進行するかどうかを試みた。多孔性金属錯体 $[Zn_2(L)_2(ted)]_n$ ($ted = triethylenediamine$; **1a**, $L = 1,4\text{-naphthalenedicarboxylate}$; **1b**, $L = terephthalate$; **1c**, $L = 9,10\text{-anthracenedicarboxylate}$)の細孔内 (**1a**, **1b**, **1c**それぞれの細孔サイズ= $0.75, 0.57, 0.48nm$)にOVDFを導入し、 $140^\circ C$ で12時間放置すると、**1a**および**1b**を用いた場合、末端

がビニル基に変換されたOVDFが良好な収率で得られた。種々のモデル実験を行った結果、この反応は錯体中の配位子におけるテレフタレート基の酸素部位が塩基点として機能するためであることが明らかになった。**1a**からは高い純度で末端官能基化された生成物を生じたが、**1b**の細孔から得られた生成物には多くの副生成物が混在していることがわかった。また、**1c**を反応場とした場合は反応率が大きく低下することが明らかになった。これらの理由は細孔のサイズによるものであり、OVDFのサイズにちょうどフィットする**1a**が最も適した反応場を提供することが分かった。つまり、高分子型基質を細孔内で効率よく反応させるためには、錯体細孔のサイズを変えることで、その拡散速度や取り込まれ方を変化させることが重要であるとわかった。

そこで、このような多孔性錯体の特徴をつかうことで、セルロース鎖を効果的に補足できるチャンネル空間の設計を行える。また、細孔表面に $-SO_3H$ や $-COOH$ などの強酸性基を配置させることで、取り込まれたセルロースを効果的に分解することも可能になるはずである。本研究では、特に酸触媒として機能することが期待できるリン酸やスルホン酸基含有多孔性金属錯体の合成を行った。具体的には、まず、ジルコニウムと芳香族ジホスホネートからなる多孔性構造(ZrBP)を構築した。合成時のジルコニウムイオン、配位子、フッ酸の添加量を変えることで、細孔系の変化を試みたが、精密な制御には至らず、1nm程度のマイクロ孔と5nm程度のメソ孔が混在する多孔体が生成した。ここで得られた多孔性物質は粉末X線回折測定や吸着測定、電子顕微鏡観察、固体NMR測定によりその構造の解析を行った。この材料を使って、セルロースの加水分解を試みたが、ほとんど反応は進行しなかったため、ZrBPの配位子をスルホン化することでより強力な酸触媒材料の構築を試みた。実験はZrBPを1gに対して、発煙硫酸8mlを加え、しばらく攪拌することで、生成物(S-ZrBP)を得た。得られた生成物のIRスペクトルを測定すると 1044cm^{-1} にピークが見られ、スルホン化が進行していることが確認された。そこで、S-ZrBPとセルロースを1:5の割合で水中で加熱し、セルロースの加水分解を試みた。しかし、分解反応はほとんど進まず(6%程度)、得られた生成物もグルコースやその誘導体とは異なり、NMR, IR, マス測定を試みたが、その同定はできなかった。今後はS-ZrBPの吸着測定や酸性度測定をすることで、固体酸触媒としての性能の評価をしていく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1件)

① Nobuhiro Yanai, Takashi Uemura, Noriyuki Uchida, Silvia Bracco, Angiolina Comotti, Piero Sozzani, Tetsuhiro Kodani, Meiten Koh, Takashi Kanemura, Susumu Kitagawa, “End-Functionalization of a Vinylidene Fluoride Oligomer in Coordination Nanochannels” *J. Mater Chem.* **2011**, *21*, 8021-8025. (査読あり)

[学会発表] (計 2件)

① 植村卓史、“低環境負荷材料の開拓に向けた錯体ナノ空間への高分子拘束” 奈良先端大 未来開拓コロキウム「環境課題に挑戦するサステナブル分子科学」平成24年3月13日 (奈良先端大)

② 植村卓史、“金属錯体ナノ空間で高分子を合成・操作する” 「関東高分子若手研究会 2010 ミニシンポジウム」平成24年9月17日 (北海道支笈湖)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織 (1) 研究代表者

植村 卓史 (UEMURA TAKASHI)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50346079