

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810078

研究課題名(和文)水と二酸化炭素から発生する炭酸を用いたバイオマスの環境低負荷分解反応の開拓

研究課題名(英文)Development of environmentally benign decomposition reaction of the biomass using the carbonic acid which occurs from water and carbon dioxide

研究代表者

本九町 卓 (MOTOKUCHO, Suguru)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：70404241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：単糖類を二酸化炭素加圧下で加熱することで、目的とするグルコシド化反応を誘起することを明らかとした。本反応は、糖類の5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)化にも適用可能であった。本反応では、90、7.0 MPa程度の比較的温和な条件で、揮発性の酸などの他の化合物を添加することなく進行することを見出し、中和などの操作が不要である。二酸化炭素の圧力、反応温度、反応時間は、転化率へ影響を与えることが明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Glucose and its derivatives were directly converted to 5-hydroxymethyl-2-furfural (5-HMF) in aqueous medium under pressurized CO₂ in the absence of any other reagents, such as non-volatile acids. This procedure is free from neutralization of the reaction mixture is not necessary. The maximum yield of 5-HMF was 92% in the reaction at 90 °C under 7.0 MPa of CO₂.

研究分野：高分子化学

キーワード：二酸化炭素 炭酸 糖

1. 研究開始当初の背景

近年、二酸化炭素 (CO₂) の排出量の規制がますます強く叫ばれているが、CO₂ は、資源の乏しい我が国でも容易かつ大量に入手可能な資源とみなすことができる。また、環境保護の観点から、CO₂ や水のような無毒、不燃の安全な物質を用いた化学反応の開発は、急務である。

申請者は、CO₂ を利用した化学反応に着手するに当たり、現行、全く手付かずである炭酸に着目した。炭酸は、水に溶解した CO₂ の一部が水分子の付加により、(1)式で示す平衡反応によって生じる。この反応の平衡定数は、25 °C で 1.7×10^{-3} であり、著しく左辺に偏っているため水溶液中の CO₂ の大部分は CO₂ 分子として存在しており、炭酸は見かけ上の pKa (= 6.35) が高い非常に弱い酸であるため、酸として化学反応に用いた例は皆無である。

2. 研究の目的

これまで、天然高分子を原料とする分解反応の開拓が精力的に進められているが、特殊な触媒の開発、触媒の後処理と除去、副反応の制御など様々な問題を有する。本申請では、水と二酸化炭素を混ぜるだけで発生する炭酸を用いた酸触媒反応を開拓することを目的とする。具体的には、臨界圧力近傍の高圧二酸化炭素を用いて炭酸を発生し、これを用いて酸触媒反応を誘起し、様々な分解反応を主とした有機反応を行う。

3. 研究の方法

セルロースの分解反応による有用化合物の合成

セルロースは、天然由来高分子の中でも難分解性高分子であるが、申請者は予備実験を行い、すでに本申請で提案する炭酸を用いることでセルロースが分解することを確認している。研究当初は、セルロースの分解反応を行い得られる生成物の組成比および選択的分解反応の確立を目指す。分解生成物中には、単糖であるグルコースおよびオリゴ糖が含まれていることを確認しているが、これらの組成比は、現在のところ不明であり、各生成物の選択的生成法についても研究を遂行する。

具体的な実験は、セルロースと水を耐圧反応容器内に入れ、高圧 CO₂ とともに攪拌する。この際、加熱により、高温での反応も行うことで、種々の反応条件 (H₂O と CO₂ の量比、CO₂ の圧力、温度など) が、1) 分解率に与える影響と計上している高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 用のカラムを用いて、2) 分解生成物中の生成物の組成比に与える影響を明らかにする。

予測される副反応としてグルコースが酸により、5-ヒドロキシメチルフルフラール (5-HMF) およびレブリン酸 (LA) へ転化する可能性がある。これらの副生成物は、それ

ぞれ石油由来の原料に代わる化合物として利用が研究されており (例えば、*Science*, **312**, 1861, (2006))、これをセルロースから選択的に合成することは、きわめて重要な研究課題である。

4. 研究成果

高圧二酸化炭素中でのセルコースの加熱を行ったところ、種々様々な有機酸および異性化糖が生成した。この中でもグルコース、フルクトースおよび 5-HMF が生成していることを見出した。グルコースは加熱によってフルクトースに異性化することが知られているので、フルクトースを対象として水を溶媒として、加圧二酸化炭素中で加熱攪拌を行ったところ 5-HMF が生成していることを見出した。詳細な反応条件を検討したので以下に述べる。

フルクトースの水溶液を 7.0MPa の二酸化炭素下で加熱攪拌したところ温度に依存して 5-HMF を生成することを見出した。

種々の反応温度における 5-HMF の収率と反応時間の関係を図 1 に示す。反応温度を 90 °C とした場合、フルクトースの転化率の上昇に伴って選択的に 5-HMF を生成することを見出した。この時の選択率は非常に高く 95% 以上であった。次に 120 °C で同様の反応を行ったところ、フルクトースは、90 °C の時に比べて速やかに転化率が上昇し、高収率で 5-HMF を与えた。しかしながら、選択率が低くなり、48 時間以上反応を行ったところ、黒色固体の生成が観測された。このことは、酸性条件下で 5-HMF を加熱攪拌すると 5-HMF の重合が起こり、黒色固体が生成することが報告されている。120 °C, 7.0MPa の条件で 5-HMF のみを加熱攪拌したところ、同様の黒色固体が生成し、フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトルはよく一致する吸収バンドを与えた。

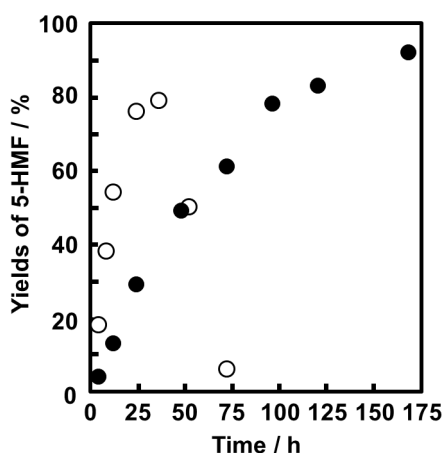


Figure 1. Time dependence of yields of 5-HMF at 90 (●) and 120 °C (○) under 7.0 MPa CO₂.

さらに高温の 180 で反応を行った場合、加熱から非常に短い 30 分ほどで、フルクトースはすべて消費され、黒色固体が生成していることを確認した。この黒色固体の FT-IR スペクトルは、前述の黒色固体のそれとよく一致した。これらのことから高圧二酸化炭素下、高温ではフルクトースは 5-HMF に変換されることを明らかにした。さらに 5-HMF が重合しうることが明らかとなったが、90 程度であれば、選択的に 5-HMF が生成することを明らかとした。

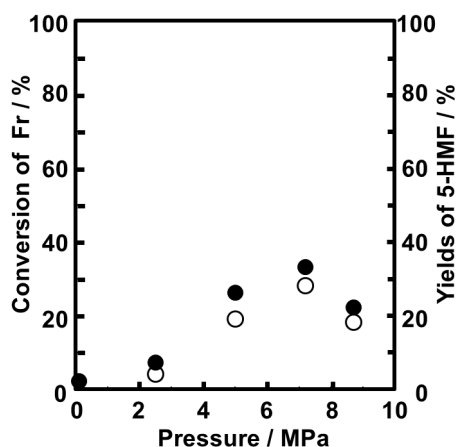


Figure 2. CO₂ Pressure dependence of conversion of Fr (●) and yields of 5-HMF (○) at 90 °C for 24 h.

次に二酸化炭素の圧力依存性について評価を行った。その結果を図 2 に示す。圧力の上昇に伴って転化率および 5-HMF の収率は向上した。このことは、二酸化炭素の導入によりフルクトースの水溶液中に二酸化炭素が溶解し、炭酸を生成するために系が酸性となったことで、フルクトースの 5-HMF 化が進行したと考えられる。さらに圧力を高くすることで二酸化炭素の溶解量がより多くなり、より多くの炭酸が系中で発生することで酸性度が高くなり、フルクトースから 5-HMF の生成がより有利になったものと考えられる。

次に 7.0MPa 以上の高圧では、転化率、5-HMF の収率ともに低下した。このことは、二酸化炭素の臨界圧力以上であることから、二酸化炭素は超臨界二酸化炭素へと相転移が起こり、水への溶解度が変化し、このため系中の炭酸濃度が低下し、フルクトースの 5-HMF 化の効率が低下したためと推察される。興味深いことに 7.0MPa 以上の圧力では、5-HMF の選択率が向上した。このことは、先述のとおり二酸化炭素が超臨界流体へと相転移したと関連していると考えられる。すなわち、系中で生成した 5-HMF は、疎水性の化合物であるので水媒体中から超臨界流体中へ抽出されると考えられる。このことにより 5-HMF は、酸性の水媒体中からほぼ中性の超臨界二酸化炭素中へ移動することで酸による重合反応が抑制されたため選択率が上昇したと考えられる。

以上、単糖からの高効率、高選択的な 5-HMF

化反応を開拓するに至った。

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 9 件)

Preparation of novel polypropylene oligomer compatibilizer for polypropylene /microfibrinous cellulose composite and its addition effect Hisayuki Nakatani, Suguru Motokucho, Kensuke Miyazaki *Polymer Bulletin*, 査読有 72, pp.2633-2647, 2015.

Difference in polystyrene oxo-biodegradation behavior between copper phthalocyanine modified TiO₂ and ZnO paint photocatalyst systems Hisayuki Nakatani, Suguru Motokucho, Kensuke Miyazaki *Polymer Degradation and Stability* 査読有, 120, pp. 1-9, 2015.

Improvement of the Low-Temperature Property of Aliphatic Polycarbonate Glycols-Based Polyurethane Elastomers Ken Kojio, Mutsuhisa Furukawa, Machiko Shimada, Makoto Shimada, Takuya Komatsu, Shuhei Nozaki, Suguru Motokucho, and Kohji Yoshinaga *Sci. Adv. Mater.* 査読有, 7, pp. 934-939, 2015.

ブロックポリマーの逆ミセルを用いた ZnO ナノ粒子の合成と ZnO/PMMA ハイブリッドの作製 吉永耕二, 米澤敦史, 本九町卓, 小椎尾 謙 *Kobunshi Ronbunshu*, 査読有, 71(12), pp. 644-650, 2014.

ポリウレタンエラストマー中のハードセグメント鎖の結晶化挙動 小椎尾 謙, 松村 隼, 野崎 修平, 本九町卓, 古川 睦久, 吉永 耕二, 高原 淳 *Kobunshi Ronbunshu*, 査読有, 71(11), pp. 608-614, 2014.

Water- and moisture-sensitive polymeric releasing system by hydrolysis of acetal moieties coexisting with acidic units Hiroshi Morikawa, Dai Motegi, Kensuke Umemiya, Saki Watanabe, Hisatoyo Morinaga and Suguru Motokucho *Chemistry Letters*, 査読有, 43(11), pp. 1746-1748, 2014.

Inclusion of fullerene in polymer chains grafted on silica nanoparticles in an organic solvent Kohji Yoshinaga, Yin Yang, Teruhisa Ohno, Suguru Motokucho and Ken Kojio *Polymer Journal*, 査読有, 46, pp. 623-627, 2014.

Microphase-separated structure and dynamic viscoelastic properties of polyurethanes elastomers prepared at various temperatures and cross-linking agent contents Ken Kojio, Shun Matsumura, Takuya Komatsu, Shuhei Nozaki, Suguru Motokucho, Mutsuhisa Furukawa, and Kohji Yoshinaga *Journal of the Society of Rheology, Japan*, 査読有, No. 2, pp. 143-149, 2014.

Physical properties of poly(tetrahydrofuran)-block-poly(2-ethyl-2-oxazoline) triblock copolymer Suguru Motokucho, Mutsuhisa Furukawa, Masahiro Kawashima, Ken Kojio, Kohji Yoshinaga *Polymer Journal*, 査読有, 45(11), pp.1115-1119, 2013.

〔学会発表〕(計4件)

本九町 卓, 山田 悠太, 中山 侑, 中谷 久之
「ポリウレタン存在下での二酸化炭素とエポキシの反応による五員環カーボネートの合成」

第64回高分子学会年次大会, 2015年05月28日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌).

中山 侑, 本九町 卓, 中谷 久之

「高圧二酸化炭素下での種々の条件がポリウレタンの加水分解に及ぼす影響」

第4回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム 2015年08月7日, 日本大学理工学部駿河台校舎(東京都千代田区)

中山 侑, 本九町 卓, 中谷 久之

「高圧二酸化炭素を用いたポリウレタンの無触媒下での加水分解法」

第64回高分子討論会 2015年09月17日
東北大学(宮城県仙台市)

Suguru Motokucho, Yu Nakayama, Kouhei Hayashi, Hisayuki Nakatani

“Hydrolysis of Polyurethane under High Pressure Carbon Dioxide”

11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015) 2015年10月19日

Pacifico Yokohama(神奈川県横浜市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本九町 卓 (MOTOKUCHO, Suguru)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号: 70404241