

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14768

研究課題名(和文)セルロースからの5-ヒドロキシメチルフルフラール新規調製法

研究課題名(英文)Novel synthetic method of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose

研究代表者

粕谷 夏基 (KASUYA, Natsuki)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90262229

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：高濃度臭化リチウム水溶液へのセルロースの溶解性を利用し、セルロースの加水分解および5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)の生成を行わせるため、ブレンステッド酸、固体酸・塩基触媒、光触媒、ルイス酸と界面活性剤を複合した触媒など、様々な触媒を試した。その中で、ブレンステッド酸によるセルロースの加水分解、中和処理を経た後に耐圧試験管にルイス酸(SnCl₂)とドデシル硫酸ナトリウム塩を複合した触媒系を添加した場合に最も高いHMF収率33.7%が得られた。このときのHMFの選択率は33.7%、固体残渣率は21.8%となった。

研究成果の概要(英文)：To make hydrolysis of cellulose and production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in a highly concentrated aqueous solution of lithium bromide which dissolves cellulose, various catalysts including a Bronsted acid, a solid acid/ base catalyst, a photocatalyst, a combined catalyst in which Lewis acid and a surfactant is combined, were tested. Among them, the highest HMF yield of 33.7% was obtained when a catalyst system in which a Lewis acid (SnCl₂) and sodium dodecylsulfate was combined was added to a pressure-resistant test tube following the hydrolysis of cellulose and the neutralization with Bronsted acid. At this time, the selectivity of HMF was 33.7%, and the rate of residual solid was 21.8%.

研究分野：生物高分子化学

キーワード：セルロース 5-ヒドロキシメチルフルフラール 塩化リチウム

1. 研究開始当初の背景

(1) 5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) は可搬燃料や化成品原料として植物バイオマスから大量に供給される可能性を秘める化合物であるが、これを効率よく得ることを目指した研究の多くが、これまで単糖 (果糖やキシロース、グルコースなど) を原料としてきた。申請者もグルコースを原料として硫酸水相/有機相での HMF 合成を過去に検討し、最大約 20% の HMF 誘導体収率を確認した (未発表)。しかし、セルロース溶媒としてのイオン液体の登場に伴い、原料として高分子のセルロースを用い、酸触媒/助触媒 (CrCl₃ など) を併用することによって一段の操作で HMF を得ようとする報告も多くなってきた (例えば Z. C. Zhang *et al.*, *Science*, **316**, 1597 (2007))。この場合、HMF は、セルロース→グルコース→フルクトース (果糖)→HMF という経路で生成するが、フルクトース→HMF の変換に伴う水の脱離 (脱水) 反応は、水溶液中で阻害され易いため、あまり水を含まないイオン液体 (全く水がないと前々段のセルロース加水分解等に支障がある) への期待が強いが、HMF の収率が低いことや、イオン液体の高価格・毒性・精製に要するエネルギーの大きさ、触媒の毒性 (Cr 系) など問題も多い。

(2) 研究代表者は、水系でも高濃度無機塩水溶液であれば、塩の溶解 (水和イオンの生成) に多量の水分子が拘束されるため、フルクトース→HMF の脱水反応を阻害する程の影響は与えないのではないかと考えた。そこで、例えば最近発見されたセルロース溶媒系である臭化リチウムの高濃度水溶液 (LiBr/H₂O) (Y.-J. Yang *et al.*, *Cellulose*, **21**, 1175 (2014)) を用い、これに固体酸、固体塩基等を加えて触媒とすれば、環境にやさしく、精製しやすい反応系が実現できると期待した。

固体酸の使用で十分な収率が得られない場合は、固体触媒から適当な高濃度酸触媒

(HCl などの鉱酸水溶液) に変えると、HMF の塩素化物を含む HMF 誘導体を得られ、さらにこれを水中で加水分解して HMF を得ることも考えられる (M. Mascal *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7927 (2008))。この場合、操作は二段以上になるが、収率向上が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、セルロースの高濃度無機塩水溶液を用い、環境に配慮し、小規模・低コスト生産が可能な HMF の合成方法を見出すことを目的とした。

HMF は可搬燃料や化成品原料として植物バイオマスから供給される可能性を秘めるため、その効率的な合成法についての研究が関心を集めている。特にセルロース溶媒としてのイオン液体の登場後は、原料にセルロースを用いた一段操作での HMF 合成法の研究報告が増えてきた。しかし、イオン液体を用いた研究には収率やコスト、毒性など課題も多い。

そこで、既述したように、イオン液体を用いず、高濃度無機塩水溶液をセルロース溶媒として用いることにより、低コストで環境に配慮した HMF 合成法の開発を目指した。

3. 研究の方法

セルロースの高濃度無機塩水溶液に対して、下記を中心に検討項目を設定し、それぞれが HMF の収率に及ぼす単独および複合的な影響について検討することとした。(1)セルロースの濃度、(2)固体酸触媒・固体塩基触媒の組合せか、液体酸触媒単独か (どちらも触媒の種類・添加量などを変える)、(3)光触媒添加 (助触媒的な役割) の有無、(4)反応溶媒系をセルロースの無機塩水溶液 (1 相) だけとするか、あるいは非相溶の有機溶媒を加えて 2 相とするか (2 相系とする場合は有機相となる溶媒の種類)。ただし、検討の範囲が広がるため、予備的な検討を行って有望と

思えない項目や条件は検討から随時除くこととした。反応温度、時間等は、種々の条件間で比較ができるよう、共通の水準を設定した上で諸反応を実施し、HMFの収率や、セルロースの分解率、生成グルコースから得られる割合（選択率）等を総合的に解析することとした。

4. 研究成果

(1) セルロースの高濃度無機塩水溶液の溶解性について

文献や予備実験を参考に臭化リチウム水溶液の濃度を 60 wt% に設定し、この水溶解性へのセルロースの溶解性を検討した。なお、溶解にはステンレス製マイクロポンベの内壁にガラス製チューブが挿入できる容器を用い、所定量の試料や無機塩水溶液を添加後、120°C で 1 時間加熱している。このときの溶解性と加熱処理前後でのセルロースの重合度変化（粘度法の分子量測定法による測定；3 回測定の平均）を以下に示す。

表 セルロース試料の濃度と溶解性

セルロース濃度 (wt%)	1.0	4.0	5.1	6.0	6.2	6.5	7.0	8.0
溶解	○	○	○	○	○	△	△	△

○：完全溶解 △：一部溶解

加熱前の重合度(250.4)に対し、6.0 wt%のセルロース濃度での加熱溶解後の重合度は 163 ± 13 となった。この溶解の条件下では、セルロースの加水分解は充分に進んでおらず HMF の生成もなかった。

次に、上記高濃度無機塩水溶液に溶解した高分子セルロースを加水分解すると同時に HMF 合成を行わせる条件を検討した。セルロース加水分解および HMF 合成をする上で必要な酸触媒については、グルコースを用いた予備実験において、固体触媒（Amberlyst-15 + ハイドロタルサイト；単独 1 種類の固体酸触媒での反応等は既往の文献等を考慮して除外した）や光触媒(Si や Ag)の効果を検討したが、固体触媒では 0.1%、キセノンランプ照

射下 80°C での光触媒(Si)反応では HMF 収率が 0%（フルクトースが出発物質なら 5.3%）であった。また、硫酸や臭化水素酸（HBr）などの液体ブレンステッド酸を用いたり、これらに水可溶・水不溶の有機溶媒である（THF や MIBK など）を混合したうえで反応させるなどの検討も行ったが、いずれも十分な収率で HMF が得られなかったため、当初の加水分解と HMF 合成を同時に行わせる方法を断念し、加水分解を先行させた後、ワンポットながら別の触媒を添加して HMF 合成することとした。

(2) セルロース溶液の酸加水分解

セルロース/臭化リチウム水溶液中でのセルロースの加水分解条件を検討した。酸には HBr を用いた。80°C の反応における酸濃度、反応時間、残渣グルコース回収率、固形残渣率等を表に記載している。値は 3 回の測定の平均値を示している。

表 セルロース加水分解条件でのグルコース回収率と固形残渣率

No.	時間 (min)	酸濃度 (wt%)	グルコース収率 (%)	固形残渣収率 (wt%)
1	15	2.0	94.9	2.0
2	30	2.0	90.7	3.9
3	15	1.2	87.1	1.3
4	30	1.2	82.3	2.0

回収率や残渣率に関しては条件間で統計的に有意な差はなかったが、短時間の反応でグルコース回収率が高く、しかも固形残渣が少ない No.1 の条件を最もよい条件として以下の検討に採用した。

(3) セルロース加水分解水溶液から Lewis 酸を用いて HMF 合成を行う。

LiBr 塩の高濃度水溶液に溶解したセルロースを含む溶液に HBr 水溶液を加えて短時間でグルコースにした後、HMF の合成反応を行う上での触媒として Lewis 酸の触媒を検討した。Lewis 酸自体は水溶液中で水と反応して H^+ を出す性質が知られ、酸触媒としての作用機作としてはブレンステッド酸となんら

違いがないとも考えられるが、実際はその反応は比較的遅く、Lewis 酸と界面活性剤とを組み合わせた触媒系などを用いると、この触媒系が水溶液中でも Lewis 酸として反応を直接触媒するという報告が近年数多くなされている。しかし、HMF の合成反応において Lewis 酸と界面活性剤を組み合わせると検討した例はこれまでにないため、本研究ではこれらを用いた検討を行った。

Lewis 酸と界面活性剤 (ドデシル硫酸ナトリウム; NaDOS) を組み合わせた触媒として、3 種の触媒系 ($Zn(DOS)_2$, $Cu(DOS)_2$, $Sn(DOS)_2$) を調製し (DOS; ドデシル硫酸) 検討を行った。調製は、それぞれ金属塩化物 $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$ の水溶液を、NaDOC の水溶液に 70°C で加え、冷却後、濾過、水洗、乾燥により行った。生成物中の金属の定量は、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)を用いたキレート滴定法により行った。C, H の定量は九州大学理学部中央分析所に依頼した。Cl, S の定量は酸素フラスコ燃焼法と滴定法を組み合わせると定量を行った。結果を以下に示す。

表 $Zn(DOS)_2$ の理論値と測定値

	C	H	S	Zn	Cl
理論値	48.50	8.48	10.79	10.69	-
測定値	46.20	8.71	10.54	6.47	0.13

表 $Cu(DOS)_2$ の理論値と測定値

	C	H	S	Cu	Cl
理論値	48.35	8.45	10.76	10.97	-
測定値	45.36	8.82	10.49	7.13	0.08

表 $Sn(DOS)_2$ の理論値と測定値

	C	H	S	Sn	Cl
理論値	44.38	7.76	9.88	18.28	-
測定値	39.79	7.21	9.68	5.53	0.23

いずれにおいても C, H, S 元素についての理論値と測定値との差異はあまり大きくなく、原料の金属塩が含んでいる Cl もあまり残

っていないが、金属については理論値と測定値で大きな違いが出ていた。現時点の推定では NaDOS が洗浄で取り除かれずに残っている可能性を考えている。精製の際の収率の低下が大きく、課題は残ったが必要な触媒はある程度できたとして粗結晶のまま以降の検討を進めた。

グルコース濃度 6.0 wt% となるようにグルコース/臭化リチウム水溶液を調製し、理論量でグルコースに対し 10 mol% となるように触媒系を加え、以下のような条件で 3 時間の加熱処理を行った。反応終了後、溶液の酸性を *aq*NaOH で中和して、固体残渣をろ過した後、濾液を全量回収して一定体積まで水で希釈し、グルコースや HMF の定量分析に供した。

表 検討した HMF 合成の条件

No.	温度	触媒	No.	温度	触媒
1	120°C	-	9	140°C	-
2	120°C	NaDOS	10	140°C	NaDOS
3	120°C	$ZnCl_2$	11	140°C	$ZnCl_2$
4	120°C	$CuCl_2$	12	140°C	$CuCl_2$
5	120°C	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	13	140°C	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$
6	120°C	$Zn(DOS)_2$	14	140°C	$Zn(DOS)_2$
7	120°C	$Cu(DOS)_2$	15	140°C	$Cu(DOS)_2$
8	120°C	$Sn(DOS)_2$	16	140°C	$Sn(DOS)_2$

また、それらの結果を下表に記載する。

表 種々の条件下での HMF 収率、固形残渣収率、転換率、選択率

No.	温度	触媒	HMF 収率 (%)	固形残渣収率 (wt%)	転換率 (%)	選択率 (%)
1	120°C	-	3.8	0	62.3	6.1
2	120°C	NaDOS	10.7	1.2	71.3	15.0
3	120°C	$ZnCl_2$	0	0	51.4	0
4	120°C	$CuCl_2$	0	11.6	65.0	0
5	120°C	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	0	6.9	66.0	0
6	120°C	$Zn(DOS)_2$	6.2	12.5	72.0	8.6
7	120°C	$Cu(DOS)_2$	4.4	25.3	74.7	5.9
8	120°C	$Sn(DOS)_2$	0	15.2	63.7	0
9	140°C	-	12.3	5.1	68.0	18.1
10	140°C	NaDOS	6.8	27.1	83.8	8.2
11	140°C	$ZnCl_2$	8.4	1.6	50.3	16.6
12	140°C	$CuCl_2$	0	40.0	100	0
13	140°C	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	28.9	50.5	98.6	29.3
14	140°C	$Zn(DOS)_2$	0	40.5	100	0
15	140°C	$Cu(DOS)_2$	0	36.0	94.2	0
16	140°C	$Sn(DOS)_2$	30.5	47.8	92.6	33.0

ここで、転換率はグルコースがグルコース以外の物質に転換された割合を意味し、選択率は転換されたグルコースのうち、どれだけ

HMF に転換されたかを示す割合を意味する。

この結果から、Sn(DOS)₂ を用いて 140°C で反応 (3 時間) させたときが、最も HMF 収率や選択率が高く、それぞれ 30.5%と 33.0%となっている。このとき、固形残渣の割合は高く 47.8%であった。Sn 以外の金属は Cu も Zn も HMF 収率や選択率が極めて低い値を示した。Sn では、界面活性剤を用いない SnCl₂·2H₂O の場合でも極めて高い効果を示している。

興味深いことは、界面活性剤である NaDOS だけで反応させた場合でもある程度の HMF 収率や選択率が得られていることである。固形残渣の割合が低いことも関心を惹く。今後の検討課題としたい。

以上は、グルコースを用いて Lewis 酸と界面活性剤を組み合わせた触媒系で検討を行ったものであるが、最後にセルロースを 6.0 wt%の割合で臭化リチウム水溶液に溶解し、既述の加水分解、中和を行った後、上記の Sn(DOS)₂ の触媒系を加えワンポッドで反応させた結果を示す。

表 セルロース加水分解水溶液を用いて HMF 合成を行った時の HMF 収率等。

触媒種	HMF 収率(%)	固形残渣収率(wt%)	変換率(%)	選択率(%)
Sn(DOS) ₂	33.8	21.7	100	33.8

ほぼグルコースのときの結果と同じ値が得られている。これまでにセルロースから HMF を合成する方法についての報告は数多く、極めて高い HMF 収率が報告されているものもあるが、研究代表者らはその妥当性に関し十分な知見を持っていない。今回、セルロースからの HMF 収率 33.8%で選択率 33.8%という値は必ずしも高くないが、これらの値はイオン液体[EMIN]Cl を用いて、その中で MgCl₂·6H₂O、フェニルホウ酸などともにセルロースを反応させた B.R. Caes ら(*Chemical Science*, **4**, 196-199 (2013))の HMF 収率 ≤41% と比べて大きな差異はない。ただし、例えば

同じ[EMIN]Cl 中で重金属と水などを利用した合成実験(Y. Su et als., *Applied Catalysis A: General*, **361**, 117-122 (2009))などでは HMF の収率 ≤58%も報告されている。

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)

[学会発表](計 3 件)

(1)方田 大遥、毛利 嘉一、粕谷 夏基、第 67 回日本木材学会大会、2017 年 3 月 18 日、「臭化リチウム水溶液中における 5-ヒドロキシメチルフルフラールの合成」、「アクロス福岡 (福岡県福岡市)」

(2)毛利 嘉一、方田 大遥、粕谷 夏基、片山 義博、第 67 回日本木材学会大会、2017 年 3 月 18 日、「両親媒性ルイス酸触媒によるグルコースから 5-エトキシメチルフルフラールのワンポッド合成に関する研究」、「アクロス福岡 (福岡県福岡市)」

(3)方田 大遥、粕谷 夏基、第 66 回日本木材学会大会、2016 年 3 月 28 日、「臭化リチウム水溶液中におけるセルロースの加水分解挙動 - 5 ヒドロキシメチルフルフラール合成に向けて - 」、「名古屋大学 (愛知県名古屋市)」

6. 研究組織

(1)研究代表者

粕谷 夏基 (KASUYA Natsuki)

東京農工大学・大学院農学研究院・准教授、
研究者番号：90262229