

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18271

研究課題名(和文) バイオマス構成単糖を骨格とするポリマー合成触媒と環境調和型プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of a catalyst and environment-conscious process for the synthesis of biomass based polymers with monosaccharide framework

研究代表者

本田 正義 (Honda, Masayoshi)

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・特別研究員

研究者番号：70734078

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：自然界に豊富に存在する炭素資源であるセルロースと二酸化炭素の直接反応により、新規ポリマーの開発を行った。セルロースを溶解するための溶媒、反応を進行するための触媒の開発、生成物の洗浄方法について検討を行った。その結果、酸化セリウムを触媒に用いることでセルロースを部分的に修飾することに成功した。得られた生成物は元のセルロースに比べて約100 高い耐熱性を持つことが明らかとなり、詳しい構造解析を進めていく予定である。

研究成果の概要(英文)：Both cellulose and carbon dioxide are abundant natural carbon resources. In this research, the development of a new polymer was conducted by the direct reaction of these two chemicals. We investigated the development of a solvent to dissolve cellulose, a new catalyst to proceed the reaction and a washing method of the products. As a result, cerium oxide was found to be an effective catalyst and cellulose was partially modified. It can be observed that the formed product has about 100 degrees Celsius higher degradation temperature than that of original cellulose. To reveal this interesting nature, we are planning to analyze the structure of this product in detail.

研究分野：触媒化学

キーワード：セルロース 二酸化炭素 酸化セリウム カーボネート カーバメート

1. 研究開始当初の背景

セルロースと二酸化炭素はいずれも自然界に存在する豊富で安価な炭素資源である。これらの化合物を原料としてポリマー等の有用化成品に変換することで地球温暖化や石油資源の枯渇等の問題に大きく貢献する可能性を持つ。特に食糧と競合しない木質系バイオマスやキチン・キトサン等に含まれる糖類を変換する反応が注目されている。本研究はこれらの成分を用いたポリカーボネートやポリウレタンの合成を目指す。これらのポリマーは工業的に汎用なポリマーであるにもかかわらず、一般的にホスゲンやイソシアネート等の毒性の高い物質を使用する環境負荷の大きなプロセスであることが問題となっている。またバイオマスの構成成分であるセルロースやキチンはいずれも水や有機溶媒に不溶であるため、化学反応に用いる障害となっている。通常は酢酸セルロースに代表されるように、セルロースの水酸基を置換することで強固な水素結合を無くし、有機溶媒に溶解させることが可能となる。あるいはボールミル等の前処理後に反応に用いるが、エネルギー消費量が多いことや大量合成に向かないという欠点がある。

これに対し本研究は、バイオマスを構成する糖類を二酸化炭素を用いて直接カルボニル化する新規固体触媒の開発を行う。ここではホスゲンやイソシアネートの毒性の高い物質やハロゲン等の代替を行う低環境負荷なプロセスと前処理等を必要としない反応系の実現を目指す。

研究代表者はこれまで二酸化炭素を用いた直鎖カーボネート、環状カーボネート、カーボネートオリゴマー、直鎖カーバメート、尿素体の合成に有効な固体触媒の反応系を開発してきた。特に直鎖カーボネートの代表である炭酸ジメチル(DMC)合成では、低い平衡収率の改善にニトリル脱水剤を組み合わせることで収率を 0.7% から 96% まで向上させることに成功している。今回の研究内容も水が副生することから、これまでの知見を活かした収率の向上が期待できる。また過熱水蒸気によるセルロースの分解も行っており、生成物の分析に関する経験を持っている。

2. 研究の目的

- (1) セルロース等のバイオマス成分をオリゴマーとして液相に溶解し、エステル化に有効な固体触媒を開発する
- (2) 単糖等のモデル化合物を位置選択的にエステル化する触媒を開発して、反応機構の解明を行う
- (3) 前述の(ii)で生成したエステル化モノマーの重合を行い、生成したポリマーの構造と物性を制御する

3. 研究の方法

- (1) バイオマス成分の液相への溶解方法の検討を行う

反応に使用する試薬、あるいは反応中に生成すると考えられる中間体を用いてセルロースを液相に溶解することを想定している。例えば炭酸エチレンを用いた混合溶媒系では、炭酸エチレンによるカーボネートイオンの生成により、セルロースの水素結合を弱めることでセルロースが溶解することが知られている¹⁾。本研究においても触媒上でカーボネートイオンが生成することを想定しており、セルロースと水酸基が触媒と相互作用することを期待する。ここでは炭酸ジメチルのような他のカーボネートの添加、あるいはこれらのカーボネートが反応中に生成するような系を構築する。カーボネートはアルコールと二酸化炭素から合成できるため低環境負荷な溶媒であるが、溶媒の使用量削減も視野に入れる。

液相に溶解したバイオマス成分をカーボネート、カーバメート化する触媒を開発するための反応試験を行う

これまでモノマー合成において有効であった酸化セリウムや酸化ジルコニウム、スズ化合物を用いて反応を行い、生成物の定性、定量を行う。

様々なバイオマス成分に展開する

セルロースと言っても重合度や不純物含有量、結晶化度等の違うものが存在する。これらの違いがエステル化反応における収率や選択率にどれほど影響を与えるのかを調べる。これにより将来的に実バイオマスを利用できるかどうかの可否を判断する。

- (2) バイオマス成分を構成する単糖をカーバメート化する反応試験を行う

セルロースの構成単位であるグルコース、あるいはキトサンの構成単位であるグルコサミンをモデル化合物に用い、これらの水酸基やアミノ基をカーバメート化する。これまでの知見からカーバメートよりもカーボネートの方が平衡制約が厳しいため、より反応が進行しやすいと考えられるカーバメート合成を選択した。最初は収率の向上を目指して反応条件の検討を行うが、ある程度反応が進行することが明らかになった場合は位置選択性に着目する。これらの単糖が持つ水酸基とアミノ基のうち、単糖を構成する 6 位の炭素に結合した水酸基がのみ 1 級であるので、この部分が比較的反応すると予想している。

触媒の開発・キャラクタリゼーションと反応機構の解明

触媒は酸化セリウムをベースに沈殿法で調製する。本反応には酸・塩基特性が重要な役割を果たしていると考えているため、アンモニアと二酸化炭素による昇温脱離測定(TPD)を行う。より単純な構造を持つアルコールやアミンをモデル化合物に用いた反応速度論解析や FTIR 測定により、反応機構の解明も行う。

- (3) 生成したカーバメートの重合反応を行いポリウレタンを合成する
合成した単糖骨格を持つカーバメートを重

合し、ポリウレタンを合成する。ここではカーバメートの合成に用いた触媒に金属を担持し、重合活性も持たせることができるかどうかを調べる。通常ポリウレタン合成に用いるスズやチタン等の金属が有効であると予想している。

ポリマーの構造と物性を制御する生成したポリマーの FTIR 測定や DSC 測定により、反応条件を変えることでポリマーの構造や熱物性にどのような変化が起こるかを調べる。最後にこれら一連の工程をワンポットで行い、分離・精製の回数を最小限で行うプロセスを目指す。

4. 研究成果

初めに 1-ブチルアミンを用いてセルロースのカーバメート化反応を行った。二酸化炭素加圧によりセルロースが溶媒中に溶解することを期待したが、本反応条件においてはほとんど溶解しなかった。ここでは 1-ブチルアミンのアミノ基がセルロースの水素結合と相互作用することで溶解性が向上すると考えていたが、アルキル基による疎水性効果の方が大きく、結果的に貧溶媒となってしまった。

そこで既存の塩化リチウム / 有機溶媒系を試すことにした。セルロースの前処理として、水、アセトン、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)やジメチルスルホキシド(DMSO)等の有機溶媒にこの順に 1-2 日浸しておく溶媒置換法、さらに 9 wt% 水酸化ナトリウム水溶液に浸しておく方法を行った。これらの場合、溶液が透明になることを確認した。また溶媒置換を行わず、セルロースをそのまま反応に用いた実験も行った。触媒には 20 種類の固体酸化物に加えて、類似の反応に用いることの多い炭酸セシウムと 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)を塩基性の均一系触媒として反応に用いた。反応後の溶液を分析すると、DBU 等のいくつかの触媒では尿素体の生成が確認され、目的の反応ではなく副反応が主に進行していることが明らかになった。一方、酸化セリウムを触媒に用いた場合には目的生成物と思われる固体が生成した。FTIR 測定を行ったところ、1830 と 1780 cm^{-1} 付近にピークを持ち、いずれも C=O 伸縮振動に帰属できる。これまでの報告によると 1830 cm^{-1} のピークは分子内環化による環状物、1780 cm^{-1} のピークは目的とする直鎖状の生成物と考えられる。

酸化セリウム触媒を用いることでセルロースと二酸化炭素が反応していることが示唆されたため、生成物の構造を詳しく調べることとした。ここではより簡易な構造を持つセルロースカーボネートの合成を行った。当初の予定ではメタノール等のアルコールを用いて直鎖状のものを合成する予定であったが、アルコールはセルロースの貧溶媒であるため、アルコールを添加せずセルロースの環状カーボネート化を目指すことにした。固

体の生成物の FTIR 測定を行ったところ、先ほどのアミンを添加したカーバメート化と同じ位置にピークが現れた。これは結局、カーバメート化は進行しておらず、アミンが存在する条件においてもカーボネート化反応のみが進行することを意味している。FTIR 測定でカルボニルのピークが 2 本存在するのは分子内と分子間での結合によると考えられる。

反応条件の検討を行ったところ、反応温度 130 以上でカーボネート化したセルロースが生成することが分かった。次に生成物の回収方法と分析方法を確立するために、洗浄方法を検討した。生成する固体には目的生成物以外に、溶媒に添加した塩化リチウムと酸化セリウム触媒が含まれている。様々な方法を検討した中で、塩化リチウムは容易に除去することができ、過剰のメタノールに滴下後 1 晩攪拌、その後ろの残渣を再び過剰の水に入れて 1 晩攪拌することで残存リチウム量が 0.2% 以下になった。一方、目的生成物は様々な溶媒への溶解度が低く、固体触媒である酸化セリウムとの分離は未だ達成できていない。

生成物の構造解析を行うため、 ^1H , ^{13}C NMR 測定を行った。前述の通り、目的生成物の溶解性が悪いため、ここでは 9% 水酸化ナトリウム水溶液に溶解した成分のみを NMR で測定した。反応後固体の ^1H NMR では 9.9 ppm に新たなピークが現れており、カーボネートに結合する $-\text{CH}_2-$ に帰属できる。セルロースの 6 位の水酸基に結合する $-\text{CH}_2-$ に由来すると考えている。元のセルロースに比べての 6 位の水酸基に相当するピーク面積の減少量は 10% 程度であった。一方、2 位と 3 位の水酸基に相当するピーク面積がどちらも約 20% 程度減少しており、反応では主にこの部分がカーボネート化されたと考えられる。当初は 6 位の水酸基のみが 1 級であり、6 位が選択的に反応が進行すると予想していたが、全く異なる結果が得られた。これはセルロースを溶解する際に使用した塩化リチウムの影響と思われる。リチウムやナトリウム等のアルカリ金属の塩はセルロースの 2 位の水酸基に作用しやすいと言われており²⁾、この部分の水素結合が切断されたためと予想される。また ^{13}C NMR においても 168.2, 172.8 ppm に鋭いピークを持ち、生成した固体がカルボニル結合を持つことがわかる。酢酸セルロースの場合には、ほぼ同じ位置に 3 本のピークが現れ、それぞれ結合位置が特定されていることから、重溶媒への溶解度が向上すれば生成物の構造決定が可能であると思われる。現状ではカーボネートの置換度が低いため、生成物が固体として析出してしまい、分析を困難にしている。今回、二次元 NMR 測定も行ったが、いずれも生成物の濃度が低かったためシグナルを得ることができなかった。また固体 NMR 測定も検討したが、酸化セリウム触媒との混合物であるため S/N 比が悪く、触媒と

の分離が課題である。

目的生成物と触媒の混合物のTG-DTA測定を行った。元のセルロースが280付近から熱分解を起こすのに対し、反応後の固体は410で熱分解が進行することが分かった。セルロースの側鎖を修飾した多くの誘導体は300付近に熱分解温度を持つのに対し、本反応で合成した生成物は約100高い耐熱性を持つことが明らかとなった。現在、触媒との分離は達成されていないが、分離の手間をかけても生成物の構造や熱物性を調べる価値があるものが生成していると考えている。

以上のようにセルロースを直接反応させるという目的(I)に関しては、研究がおおむね順調に進行した。一方でモデル化合物を用いる低分子側からのアプローチ(目的(II), (III))に関しては上手く進めることができなかった。今回用いた酸化物触媒は、従来の研究において1価アルコールや2価アルコールといった単純な構造には有効であるが、単糖のような多価アルコールに関しては不活性であることが明らかになった。

当初の予想と異なり、生成物の分離や分析方法を確立するまでに時間がかかってしまったため、本研究期間内に論文や学会発表等研究成果を発表するまでには至らなかったが、上記のような学術的に面白い結果が出ているため今後も研究を継続し、成果としてまとめられるように努めていく。

<引用文献>

- 1) T. Yamada, M. Aratani, S. Kubo, H. Ono, J. Wood. Sci. 2007, 53, 487-493.
- 2) Z. Jiang, P. Zhao, J. Li, X. Liu, C. Hu, ChemSusChem 2018, 11, 397-405.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://bioplastic.riken.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

本田 正義 (HONDA, Masayoshi)

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・特別研究員

研究者番号：70734078

(2)研究分担者

(3)連携研究者

(4)研究協力者