

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14959

研究課題名(和文)セルロース緻密層のナノ空間を反応場とするフラッシュケミストリー

研究課題名(英文)Flash Chemistry and Catalysis at the Interface of Cellulose Nanofibers

研究代表者

北岡 卓也(KITAOKA, Takuya)

九州大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：90304766

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：樹木多糖類セルロースの最小エレメントであるセルロースナノファイバーは、様々な有用物性を発現することから次世代ナノ素材として期待されている。本研究では、天然セルロースをTEMPO酸化したナノセルロースが、極めて高活性な固体酸触媒として機能することを見出した。アセタールの酸加水分解に供したところ、芳香族・脂肪族・ケタールなど様々な基質を速やかに分解した。速度論的解析の結果、I型結晶界面への基質吸着による局所的濃縮効果が認められた。この反応特異性は、ナノセルロース界面のカルボキシ基の密度・分布が鍵を握っており、天然多糖固有のナノ構造特性が誘起する新たなマテリアル機能として今後の展開に期待がもたれる。

研究成果の概要(英文)：Cellulose nanofibers have attracted much attention both in green chemistry and sustainable society. Herein, we have successfully found out a novel catalytic function of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl-oxidized cellulose nanofibers (TOCNs). TOCNs with a high density of carboxylic acid groups exposed on their I-type crystalline surface extraordinarily performed as effective solid catalysts in acid hydrolysis of acetals. Carboxy-free cellulose nanofibers, polymeric carboxylic acids and acetic acid do not show significant catalytic activity, and mercerized TOCNs with II-type crystalline structure were also ineffective. These results strongly suggest that the unique nanoarchitectural features of TOCNs, such as regularly-aligned carboxylic acid groups, large specific surface areas and structural rigidity, must be major factors in acceleration of acetal hydrolysis. Our finding will provide new insight into interfacial catalysis and materials design of natural polysaccharide nanofibers.

研究分野：木質科学・多糖材料化学

キーワード：ナノセルロース ナノファイバー TEMPO酸化 カルボキシ基 結晶界面 触媒・化学プロセス 反応・分離工学 ナノ複合材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、自然と調和した持続的発展可能な社会・産業の構築に向け、環境に優しい物質変換を可能にする触媒材料が希求されており、特に、“グリーン”な天然素材を用いる高性能な触媒材料の開発が急務となっている。

(2) 再生産可能資源の樹木から単離されるセルロースナノファイバー (CNF) は、透明・高強度・低線熱膨張性など様々な有用性を発現する期待の次世代ナノ素材である。中でも、樹木セルロースに 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシド (TEMPO) で酸化処理を施して得られる TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) は、結晶界面に高密度・規則的にカルボキシ基が集積した特異なナノ構造を有している。しかし、現状では触媒担体や高強度複合部材としての利用がメインであり、ナノセルロースの特異なナノ構造特性を材料機能として十分に活かされていない。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、結晶界面にカルボキシ基が高密度に集積している TOCN のナノ構造特性に着目し、TOCN 自身を固体触媒として利用する新たなマテリアル機能の創発を目指した。

(2) TOCN 結晶界面のカルボン酸が高活性な酸触媒として働き、アセタールやケタールの酸加水分解反応を著しく加速する新現象を発見したので報告する (図 1)。

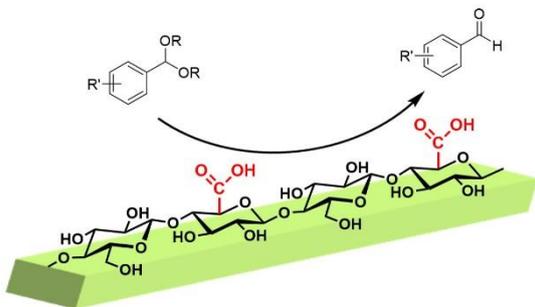


図 1 TEMPO 酸化 CNF (TOCN) 界面におけるアセタールの酸加水分解反応の模式図

3. 研究の方法

(1) TOCN の調製

市販ナノセルロース (乾燥重量: 6.0 g, スギノマシン社製)、TEMPO (96 mg)、NaBr (600 mg) を脱イオン水 (300 mL) に加えた後、2.0 M NaClO 水溶液を加えて室温で反応を行った。反応溶液の pH が 10 になるように 0.5 M NaOH 水溶液を随時滴下し、pH の変化がなくなったところでエタノール (6 mL) を加えてクエンチした。得られた水分散液に 0.1 M HCl 水溶液 (20 mL) を加え、遠心分離 (4,170 g, 10 min) に供して上清を除去した。その後、0.5 M NaOH を加えて TOCN 水分散液の pH を 10 に調整した後、高圧水流衝突処理によりナノ化を促進し、再度 HCl でプロトン化して TOCN 水分散液 (COOH: 0.39-1.81 mmol/g-TOCN) を得た。

(2) アセタールの酸加水分解反応

プロトン化 TOCN 15 mL (COOH: 0.17 mmol, pH = 3.7, 4.0, 4.4)、1,4-ジオキサン 15 mL、アセタール基質として dimethoxymethylbenzene 150 μ L (1 mmol) 他を加え、室温で 2 時間、酸加水分解反応を行った。対照の酸触媒は、0.1 M HCl または 0.1 M NaOH 水溶液を加えて TOCN 水分散液と同じ pH になるよう調整し、同様の条件で反応を行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) による形態観察、反応前後の TOCN に対して、X 線回折装置 (XRD) による結晶構造解析を行った。GC/MS および SFC 分析に供して生成物の定量と触媒性能評価を行った。

4. 研究成果

(1) アセタールの酸加水分解特性

基質の dimethoxymethylbenzene から得られた生成物は benzaldehyde のみであった。GC/MS および SFC 分析の結果、均一系酸触媒である塩酸や TOCN 除去後の上清 (pH 4.0) と比べて、TOCN 添加による著しい転化率の向上が確認され (図 2)、その効果は反応系 pH が高いほど顕著であった (データ未掲載)。カルボキシ基を持たない市販ナノセルロースを添加した場合、塩酸とほぼ同様の挙動であった。これは、pH 調整時に加えた塩酸により反応が進行したためと考えられる。このことから、TOCN 結晶界面のカルボキシ基の関与が示唆された。また、同じ pH 条件下で酢酸を添加した場合もほとんど反応が進行しなかったことから、TOCN が酸触媒として均一系よりも優れた触媒活性を有していることが明らかとなった。

次に、対照として、結晶界面を持たない高分子電解質のカルボキシメチルセルロース (CMC) とポリアクリル酸 (PAA) を添加したところ、ほとんど反応が進行しなかった。これは、柔軟な分子構造を有する CMC および PAA が、疎水性溶媒であるジオキサンの影響を受けて凝集し、活性点が減少したことが原因であると考えられる。一方、TOCN は結晶性を有しているため、ジオキサン添加後も凝集による活性点の減少が抑制され、結晶界面に露出したカルボキシ基が反応を促進したと考えられる。以上の結果から、結晶界面にカルボキシ基が高密度かつ規則的に配列する TOCN の特異なナノ構造の重要性が示唆された。また、セルロース II 型の結晶構造を持つマーセル化 TOCN を添加したところ、もとの TOCN と比べて反応効率が明瞭に低下したことから、TOCN の結晶構造が触媒活性に影響を与える可能性も示唆された。反応前後で結晶化度はわずかに変化していたが (反応前: 66.5%, 反応後: 72.1%)、反応前後で結晶構造の変化は観察されなかった。このことから、本反応条件下では、セルロース分子のグリコシド結合 (アセタール) はまったく加水分解されることなく、結晶表面に集積したカルボン酸の触媒効果により、基質分子のみを選択的に加水分解することが明らかとなった。

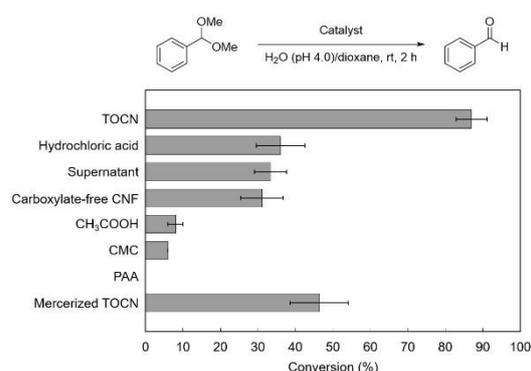


図2 各種マトリックス存在下でのアセタールの酸加水分解効率 (pH=4.0)

(2) 界面酸加水分解の反応機構

TOCN の触媒特性について詳細に検討するため、温度ごとに反応の経時変化を測定し (4, 10, 20, 40, 60°C)、TOCN 添加による反応速度定数を算出した。その結果、本反応は疑一次反応で、どの温度条件下においても TOCN 添加による反応速度定数の増加が確認された (データ未掲載)。また、pH4.4、20°C 条件下において、反応速度定数は同条件下の塩酸と比較して約 12 倍になった (図 3, TOCN: 5.9×10^{-3} , HCl: $5.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$)。しかし、反応速度定数の増加に対して活性化エネルギーはほとんど同じであった (TOCN: 88.8, HCl: 84.1 kJ mol⁻¹)。反応速度を v 、反応速度定数を k 、系内のプロトン濃度と任意の時間 t における基質濃度をそれぞれ、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{C}]$ とすると、反応速度 v は、 $v = k[\text{H}^+][\text{C}]$ で表される。活性化エネルギーから算出される反応速度定数 k は TOCN と HCl とともにほぼ同じである一方で、実験結果から算出される速度定数には顕著な差が見られた。これは、TOCN 結晶界面への基質吸着による局所的な基質濃度 $[\text{C}]$ の増加、もしくはカルボキシ基が高密度に配列したことによる見かけの酸濃度 $[\text{H}^+]$ の上昇に起因すると考えられる。

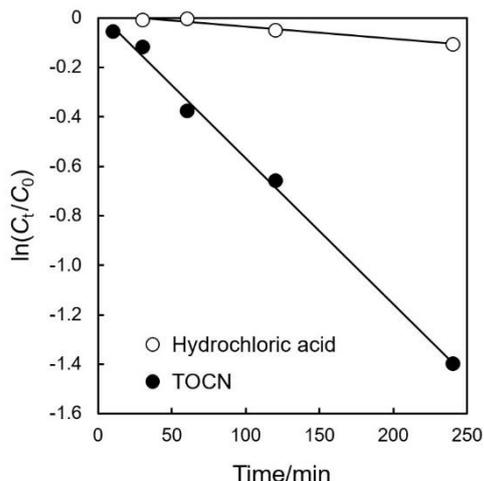


図3 アセタールの酸加水分解の速度論的解析

(3) 界面カルボキシ基量と反応効率

TOCN 界面のカルボキシ基の量および密度

が反応特性に与える影響を検討した。カルボキシ基量の異なる TOCN は、カルボキシ基を持たない市販ナノセルロースから調製し、TEM 観察によりそれぞれの TOCN がナノ化されていることを確認した (図 4)。酸加水分解反応の結果を表 1 に示す。系内の TOCN 重量を一定 (110 mg) にした entry 1–3 において、TOCN のカルボキシ基量の増加に伴い反応効率の向上が確認された。これは、カルボキシ基量の増加に伴い、系内のカルボン酸量が増加したことによるものだと考えられる。一方、さらにカルボキシ基量が増加した entry 4, 5 においては反応効率の低下が確認された。系内の触媒量が増加したにもかかわらず、反応効率が低下していたことから、親水性官能基であるカルボキシ基の過剰な導入は、疎水性基質であるアセタールと TOCN 間の相互作用を阻害する可能性が考えられた。続いて、系内のカルボン酸量を一定にして反応を行った結果、カルボキシ基量が少ない TOCN においても高い触媒活性を示したことから、系内のカルボン酸総量の重要性が確認された (entries 6–8)。以上の結果から、本反応においては、TOCN 界面カルボキシ基の密度と量のバランスが非常に重要であることが示唆された。

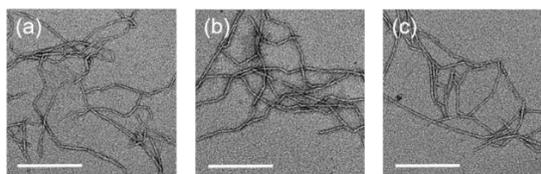


図4 TOCN の TEM 像 (COOH: (a) 0.39, (b) 1.55, (c) 1.81 mmol/g-TOCN). Scale bars: 200 nm

表 1 TOCN のカルボキシ含有量が触媒反応効率に与える影響

Entry	Carboxy content (mmol/g-TOCN)	Dosage of TOCN/mg	Amount of COOH/mmol	Conversion (%)
1	0.39	110	0.04	93
2	0.94	110	0.10	95
3	1.21	110	0.13	98
4	1.55	110	0.17	86
5	1.81	156	0.19	76
6	0.39	436	0.17	99
7	0.94	181	0.17	99
8	1.21	140	0.17	99

[a] 反応条件: dimethoxymethylbenzene (1.0 mmol)、TOCN dispersion (25 mL, pH 4.0)、dioxane (25 mL) を混合し、室温で4時間かく拌。

(4) 基質一般性の検討

他のアセタール基質に対する TOCN の触媒特性を検討した (図 5)。電子吸引性、電子供与性いずれの官能基がついた基質においても TOCN 添加により著しい反応効率の向上が確認された (1–3)。特に、塩酸では反応があまり進行しなかった、電子吸引性官能基を持つ基質の 1, 2 において、TOCN 添加による反応効率の向上が顕著であった。これは、基質自体の反応性に加え、基質の電子状態の違いによる基質–TOCN 間の相互作用の違いに起因すると考えられる。また、ジエチルアセタール 4、環状アセタール 5、脂肪族アセタール 6、

ケタール **7** についても、TOCN 添加により温和な条件下で速やかに反応が進行した。しかし、グリコシド **8** については活性を示さず、TOCN 自身を加水分解しない結果と一致した。TOCN の触媒作用は、様々なアセタール基質に対しても有効に働くことが確認された。

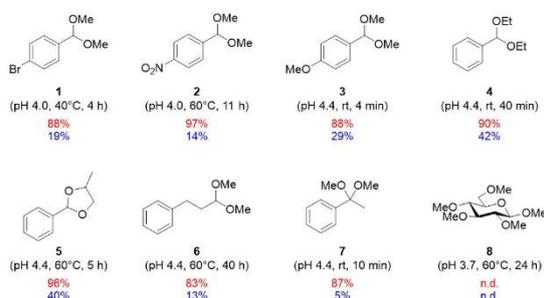


図 5 様々な基質に対する加水分解反応特性
赤: TOCN 存在下の反応収率、青: HCl

本研究により、TOCN 自身が高活性な固体酸として働き、アセタールの加水分解反応を加速させることが明らかとなった。均一系の酸触媒よりも優れた触媒効率を示し、II 型の結晶構造を持つマーセル化 TOCN では触媒効果が低下したことから、TOCN の I 型結晶面にカルボキシ基が高密度配列する特異なナノ構造特性が重要であると考えられる。今後、反応機構を究明することで、TOCN をはじめとする天然ナノセルロース固有のナノ構造特性が誘起するマテリアル機能の創発を目指す。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Y. Tamura, K. Kanomata, T. Kitaoka, Interfacial hydrolysis of acetals on protonated TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Scientific Reports*, 査読有, **8**:5021, 1-7 (2018); DOI: 10.1038/s41598-018-23381-8
- ② 北岡卓也、紙の構造が決め手の触媒材料の新展開、*繊維学会誌*, 査読無, **74**(1), P16-P19 (2018)
- ③ Y. Ishihara, K. Kanomata, T. Homma, T. Kitaoka, Multilayer-stacked paper-structured catalysts for microflow Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 査読有, **121**(2), 523-537 (2017); DOI: 10.1007/s11144-017-1178-y
- ④ A. Saimura, Y. Shiratori, T. Kitaoka, Dual-layered paper-structured catalysts for sequential desulfurization and methane-steam reforming of simulated biogas containing hydrogen sulfide, *Journal of Materials Science*, 査読有, **52**(1), 314-325 (2017); DOI: 10.1007/s10853-016-0332-7
- ⑤ 北岡卓也、紙とセルロースの構造が主役の材料機能創発、*繊維学会誌*, 査読無, **73**(5), P195-P196 (2017)
- ⑥ 北岡卓也、セルロースのナノ構造特性に

着目したマテリアル機能の創発、*応用物理*, 査読無, **86**(2), 117-121 (2017)

- ⑦ 才村綾美、北岡卓也、ペーパー構造体触媒によるフィッシャー・トロプシュ反応、*九州大学超顕微解析研究センター報告*, 査読無, **41**, 160-161 (2017)
- ⑧ A. Saimura, T. Kitaoka, Paper-structured catalysts with porous fiber networks for Fischer-Tropsch synthesis, *Journal of Korea TAPPI*, 査読有, **48**(6), 30-45 (2016); DOI: 10.7584/JKTAPPI.2016.12.48.6.32

[学会発表] (計 28 件)

- ① Y. Tamura, K. Kanomata, T. Kitaoka, Interfacial hydrolysis of acetals by carboxylated cellulose nanofibers, 4th International Cellulose Conference 2017 Fukuoka (Japan), 2017 年 10 月 17-20 日
- ② T. Kitaoka (招待講演), Biomaterials and Catalysts, Academic Seminar at Kasetsart University, Bangkok (Thailand), 2016 年 12 月 1 日
- ③ T. Kitaoka (招待講演), Nanocellulose architecture and heterogeneous catalysis, 28th International Conference of the Thai Society for Biotechnology, Chiang Mai (Thailand), 2016 年 11 月 28-30 日
- ④ T. Kitaoka (招待講演), Nanocellulose composites for heterogeneous catalysis, 2016 Pan Pacific Conference of the Technical Associations of the Pulp and Paper Industry, Seoul (Korea), 2016 年 10 月 25-28 日

[図書] (計 3 件)

- ① 古賀大尚、北岡卓也 (分担執筆)、株式会社情報機構、「セルロースナノファイバー」セルロースナノファイバーの触媒担体利用とファインケミカル合成応用、2018、132-139
- ② 北岡卓也 (分担執筆)、加工技術研究会、「機能紙最前線」ペーパー構造体触媒による物質変換、2017、317

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

生物資源化学研究室ホームページ
<http://bm.wood.agr.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
北岡 卓也 (KITAOKA, Takuya)
九州大学・大学院農学研究院・教授
研究者番号: 90304766
- (2) 研究分担者 なし
- (3) 連携研究者 なし
- (4) 研究協力者 なし