研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 3 年 5 月 2 7 日現在

機関番号: 10101

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2018~2020 課題番号: 18H01781

研究課題名(和文)非極性基の相互作用を利用したセルロース・キチンの触媒的分解

研究課題名(英文)Catalytic conversion of cellulose and chitin using non-polar interactions

研究代表者

小林 広和 (KOBAYASHI, Hirokazu)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号:30545968

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文): セルロースとキチンは非常に豊富なバイオマスであるが、難分解性であるため、効率的に利用できていない。報告者らは、極性を持たない化学構造同士に働く相互作用に着目して触媒を設計し、機械的な力を併用することにより、これらバイオマスを分解し、オリゴ糖に選択的に変換することに成功した。また、本反応に果たす機械的な力の効果を古典物理学と量子計算を組み合わせて調べ、張力だけでなく、圧縮力もそれらバイオマスの分子を活性化できることを明らかにした。さらに、生成物の用途開拓を進めるため、キチンの分解物であるN-アセチルグルコサミンの変換反応経路を考案し、アミノ酸と含窒素ポリマー原料を合成することがである とができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義これまでの研究では、セルロースやキチンが持つ極性部位との相互作用に着目し、触媒設計や反応系の設計が行われていた。しかし、報告者らは、極性を持たない部位の相互作用も重要であると考え、それを取り入れることによって、高選択的な分解反応を達成した。さらに、その反応機構を明らかにし、今後の触媒開発指針へとつなげた。生成したオリゴ糖は免疫力を高めることが提案されており、様々な用途展開が期待される。また、これらオリゴ糖の分解は容易であるため、単糖に変換したのち、様々な化学品への誘導が期待できる。特に、キチンを同学に用いるエレビトラで、パイオマフロ中の今容素化全物も合成も可能となる 原料に用いることによって、バイオマス由来の含窒素化合物も合成も可能となる。

研究成果の概要(英文): Cellulose and chitin are abundant and renewable resources, but they are very recalcitrant. To convert the biomass molecules efficiently, we came up with a new idea for preparing catalysts that use interactions working among non-polar groups. This approach achieved the high yielding synthesis of oligosaccharides by the hydrolysis of the biomass in the presence of mechanical forces. Our study shows the synergy between non-polar interactions and weak acid catalysis to achieve the high performance. We have also clarified the reaction mechanism of how mechanical forces work. Specifically, the classical physics simulations and quantum calculations have indicated that compressive forces activate the biomass molecules towards hydrolysis. We have also revealed that the monomer of chitin, N-acetylglucosamine, can be converted to a standard amino acid and a cyclic compound. The latter is a potential monomer for nitrogen-containing polymers.

研究分野: 触媒化学

キーワード: バイオマス セルロース キチン 触媒 加水分解 ロンドン分散力

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1.研究開始当初の背景

バイオマスは、有機化合物からなる唯一の再生可能資源であり、その構造を活かして化学変換を行うことにより様々な化学品を合成することができる。陸上で最も豊富なバイオマスであるセルロースと、最大の海洋バイオマスであるキチンは特に資源として魅力的である(図 1)。どちらのバイオマスも糖の高分子であり、糖はプラスチックや燃料など様々な化学品の原料になる。しかし、セルロースとキチンは難分解性であるため、化学品原料としてはほとんど利用できていない。

図 1. セルロースとキチンの分子構造とバイオリファイナリー (Ac: アセチル基)

セルロースは、グルコースが β-1,4-グリコシド結合で多数連結した直線状の分子である。そのエクアトリアル面には多数の水酸基が存在するため分子内・分子間に水素結合を形成する一方で、アキシアル面は CH 基のみで構成される(図 1)ためファンデルワールス力(分散力)によって分子同士が積み重なる。つまり、セルロースは極性基だけでなく非極性基の相互作用も利用して強固な会合構造を形成している。そのため、水にも一般的な有機溶媒にも不溶であり、また難分解性である。

一方でキチンは、N-アセチルグルコサミン(NAG)が β -1,4-グリコシド結合で多数つながった 分子である。セルロースの 2 位の水酸基がアセトアミド基に置き換わった以外はセルロースと 同一である。その結果、キチンの性質はセルロースと類似しており、セルロースとキチンをあわせて取り扱うことは学術上も有意義である。

これまでのセルロース・キチン加水分解の方法論は、高濃度の酸や溶媒和されていない塩化物イオンにより基質の水素結合を切断して反応性を高める、あるいは触媒と基質とを水素結合させて加水分解を起こしやすくするという、極性基に着目したものであった。いずれの方法においても、さらなる効率の向上が望まれており、新規触媒反応法の開発が必要と考えられる。

2.研究の目的

上述したようにセルロース・キチンは極性基と非極性基の相互作用を併せ持つことによって 強固な構造を獲得している。特に加水分解が行われる水中では、極性基の相互作用は緩和され るのに対し、非極性基の相互作用は顕著になる。従って、セルロースやキチンを効率的に加水 分解するためには、非極性基の相互作用を取り込んだ触媒系の設計が必要ではないかと考えた。

そこで、本研究では、非極性基の相互作用に着目し、セルロース・キチンのアキシアル面と相互作用できる、平面上にπ電子系を配列させた固体弱酸触媒の設計を行い、これらバイオマスを効率的に分解するとともに、その学理を開拓することを目的とした。また、NAGからの化学品合成経路はほとんど検討されていないため、あわせて考案することとした。

3.研究の方法

セルロースやキチンをロンドン分散力によって吸着できる材料に加水分解サイトとなる弱酸 点を導入した触媒を合成した。本触媒を用いて加水分解反応を実施し、構造と活性の関係を調 べた。加水分解反応の機構を、分光法、物理シミュレーション、モンテカルロ法、量子計算に より調べた。

NAG の変換反応においては、まず反応経路を考案し、それが実際に可能かどうか、触媒反応 条件を様々検討した。

4. 研究成果

4 1.セルロースとキチンの分解

まず、分解がより難しいキチンを加水分解できる触媒の開発を目指した。通常の熱水中での加水分解では、高収率で NAG を得ることができなかったため、機械的な力によって反応を加速できるか検討した。その結果、空気酸化した活性炭とキチンを一緒に遊星ミル処理することにより、加水分解が進行し、キチンオリゴ糖が高収率・高選択率で得られることを見出した。図 2 の一番左側に示す通り、12 時間の反応において、空気酸化活性炭(AC-Air)は、NAG 収率 2.8%、オリゴ糖合計の収率 32%を与えた。反応時間を 48 時間まで延ばすと、オリゴ糖の収率は 65%にまで増加した(左から 2 番目)。NMR による解析から、副生成物の量が少なく、液体酸である硫酸を用いた場合よりも高選択的であることが分かった。官能基の効果について調べるため、空気酸化処理をしていない活性炭(AC)を用いたところ、オリゴ糖収率はわずか 6%であった。このことから、空気酸化によって生成したカルボキシ基などの弱酸点が活性点として機能していることが明らかになった。活性炭以外の触媒として、同様にキチンを吸着できる六方晶室化ホウ素(h-BN)は、NAG から 3 量体までの生成に関しては少し活性を示した。それ以外の固体酸触媒に関しては、いずれも同様に低活性であった。基質の吸着と高密度の弱酸点の両方が重要であることを示唆している。

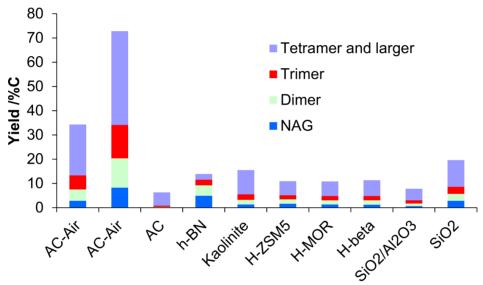


図 2. メカノキャタリシスによるキチンの加水分解 キチン 5.00 g, 触媒 4.00 g, 遊星ミル 500 rpm, 12 h. 2 番目のエントリーのみ 48 h.

AC-Air を触媒として用いた場合の反応選択性について知見を得るため、6量体までの大きさのオリゴ糖の生成パターンを調べた。メルセンヌ素数を利用して発生させた乱数(mt19937)を使用するモンテカルロ法のプログラムを C++で作成し、200 量体のキチンが加水分解を受ける場合の生成物パターンを検討した。その結果、糖鎖の長さによらず、また分子内のグリコシド結合の位置によらず、ランダムに加水分解を受けた場合と実際の実験結果が良好に一致した。加水分解はおおよそランダムに進行していることが示唆された。通常の酸加水分解反応では、小さいオリゴ糖ほど分解しやすく、大きい分子も同様の速度で分解できることは特筆すべきである。これによって、オリゴ糖が高選択率で得られた。

次に、AC-Air を用いてセルロースの加水分解を同条件で行った。その結果、セロオリゴ糖が選択的に得られることが分かった。ここで得られたキチンオリゴ糖とセロオリゴ糖には、植物の免疫を活性化するエリシターとしての機能があることが知られているが、合成効率の低さが問題であった。このメカノキャタリシスを利用したオリゴ糖の合成法が代替法になることを期待している。

報告者らの結果も含め、メカノキャタリシスによる多糖類の加水分解が近年注目されている。 しかし、その反応機構については、ほとんど調べられておらず、分子が引っ張られて活性化す るのではないかと提案されるに留まっていた[1,2]。そこで、報告者らは、ボールミル処理によ る加水分解の機構を明らかにするために、実験・ボールの衝突に関する古典物理学計算・反応

に関する量子計算を組み合わせて考察した。まず、実験ではボールミル処理による反応と熱反 応とを比較し、熱反応とは全く生成物選択性が異なることを示し、機械的な力が主体的に働い ていることを解明した。次に、古典力学計算では、遊星ミル装置内でのボールの運動方程式を 解き、さらに衝突を有限要素法でシミュレートすることにより、ボールがセルロースやキチン の粒子に衝突して、2~7 GPa の圧縮応力と、0.5~1.5 GPa の引張応力が働くと推定した。この 応力に分子鎖の伸び縮み方向の断面積を掛けると、分子に対してサブナノからナノニュートン オーダーの力がかかることが分かる。そして、量子計算では、分子の両末端を引っ張ったり、 圧縮したりすることによって、どの程度の力がどのような効果をもたらすのか調べた。その結 果、 $2 \sim 4 \text{ nN}$ の張力が分子にかかると、 2S_0 のコンフォメーションが安定化されることが判明し た。これにより、グリコシド結合が活性化され、svn 脱離と同じ形式による開裂が起こり、活 性化エネルギーが最大で 40 kJ mol⁻¹ 低下することが分かった。また、圧縮に関しては、1~2 nN の力でグリコシド結合を活性化され、anti 脱離と同様の形で、開裂が進行した。この場合には、 活性化エネルギーは 20 kJ mol-1 ほど低下した。全体の結果を俯瞰すると、引張の方が効果は大 きいものの、それに必要な力がボールミル処理でかかる頻度はそれほど多くない一方で、圧縮 は効果はそれよりは小さいものの、必要な力はボールミル処理中に頻繁にかかると予想される (図3)。したがって、従来は張力のみが考慮されていたが、圧縮力も重要である可能性を提案で きた。

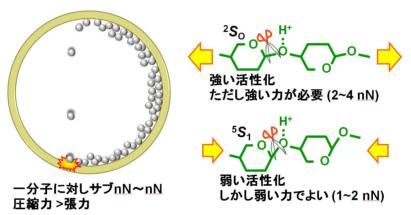


図3. メカノキャタリシスによる加水分解の推定機構

4 2. NAG からの化学品合成

メカノキャタリシスで得られたオリゴ糖は反応性が高いため、容易に加水分解でき、グルコースと NAG が生成する。グルコースの用途は幅広く調べられている一方で、NAG からの化学品合成はほとんど検討されていないため、反応経路の開拓が必要である。

まず、NAG の C-C 結合を位置選択的に切断したのち、水素化することによって、有用化学品であるモノエタノールアミンのアセチル保護体を合成し、次いで酸化することによって、標準アミノ酸であるグリシンのアセチル保護体に誘導する経路を考えた(図 4)。最初のステップについて、様々な触媒を検討した結果、Ru/C と炭酸水素ナトリウムの組み合わせがよく、水素加圧下で N-アセチルモノエタノールアミンを合成できることを明らかにした。NAG はグルコースとよく似た基質であるが、NAG では狙った位置である C2-C3 間の切断が選択的に起こったのに対し、グルコースを用いて同様に反応を行うと主に C3-C4 間で開裂した。これは、グルコースはフルクトースに異性化し、そこからレトロアルドール反応が進行するためであり、NAGではこのような異性化が起こらないことを示唆している。そこで、DFT 計算を行ったところ、異性化によって、アセトアミド基の共鳴安定化が失われ、これがエネルギー的に大きな口スになるためであることが分かった。次に、N-アセチルモノエタノールアミンの酸化反応を検討した。その結果、反応雰囲気を水素から酸素に変えるだけでよいことが分かり、N-アセチルグリシンが得られた。以上のとおり、NAG からアミノ酸を合成する経路の開発に成功した。

図 4. NAG からのアミノ酸合成

次に、NAG を水素化して得られる糖アルコールである 2-アセトアミド-2-デオキシソルビトール(ADS)から含窒素ポリマーの原料となるモノマーを提案した。ADS を分子内で 2 回脱水縮合すると、環状化合物である 2-アセトアミド-2-デオキシイソソルビド(ADI)が合成できるのではないかと考えた(図 5)。これは、エンジニアリングプラスチック原料であるイソソルビドと同一の骨格を持ち、かつ分子内にアミノ基を有するため、高性能な含窒素ポリマーの原料になる可能性がある。反応を行ったところ、一般的な酸触媒条件では ADI はほとんど得られなかったが、トリフルオロメタンスルホン酸を使用すると反応が進行することを見出した。さらに、イッテルビウムトリフラートを添加すると、反応を加速でき、ADI の収率が向上することが分かった。ルイス酸であるイッテルビウム錯体がアミドに配位することにより、トリフルオロメタンスルホン酸の酸強度がアミド基によって弱められるのを阻害しているのではないかと考えている。現在、弱酸による本反応の実現を目指して検討を続けており、亜リン酸が触媒として特異的に機能することを見出している。

図 5. ADS の脱水による ADI 合成

最後に、NAG を脱水して得られる 3-アセトアミド-5-アセチルフランの合成を検討した(図 6)。本化合物は既知であるが、従来の合成法は追試・生成物精製・スケールアップに困難があり、より簡便な合成法の開発を目指した。その結果、DMF または DMAc 溶媒中、塩化アルミニウム水和物を触媒に用いることにより、中程度の収率で 3-アセトアミド-5-アセチルフランが得られることを見出した。本系からの生成物精製は容易であり、100 mL までスケールアップしても、全く問題なく反応が進行した。

図 6. NAG からの 3-アセトアミド-5-アセチルフランの合成

- [1] M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Kuroki, S. Ito, A. Fukuoka, ChemSusChem, 2015, 8, 3760-3763.
- [2] S. Amirjalayer, H. Fuchs, D. Marx, Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58, 5232-5235.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件(うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

_ [雑誌論文] 計8件(うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)	
1.著者名	4 . 巻
Kota Techikawara, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka	6
2.論文標題	5 . 発行年
Conversion of N-Acetylglucosamine to Protected Amino Acid over Ru/C Catalyst	2018年
conversion of N-Acetyrgracosamme to Protected Amino Acid over Ru/C catalyst	20104
2 14학 선	6 早知と早後の百
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Sustainable Chem. Eng.	12411-12418
	+++ - + m
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acssuschemeng.8b02951	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1.著者名	4 . 巻
小林広和	60
- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	5 . 発行年
直体触媒を用いたセルロース・キチンからの化学品合成	2018年
国体験外ではいいにもから、インフルンの心・中国の	2010 1
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
触媒	226-226
Hatalon and the state of the st	****
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	無
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1.著者名	4 . 巻
Takuya Sagawa, Hirokazu Kobayashi, Chinatsu Murata, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, Atsushi	7
Fukuoka	
2 . 論文標題	5.発行年
Catalytic Conversion of a Chitin-Derived Sugar Alcohol to an Amide-Containing Isosorbide Analog	
Catalytic conversion of a chitth-perived Sugar Arconol to an Amide-Containing Isosofbide Analog	20194
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Sustainable Chem. Eng.	14883-14888
 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	木芸の左無
	査読の有無
10.1021/acssuschemeng.9b02985	有
オープンアクセス	国際共著
	_
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	4 . 巻
1 . 著者名	4.巻 2019
	_
1.著者名 小林広和,福岡淳	2019
1.著者名 小林広和,福岡淳 2.論文標題	2019 5 . 発行年
1.著者名 小林広和,福岡淳	2019
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解	2019 5 . 発行年 2019年
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解 3 . 雑誌名	2019 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解	2019 5 . 発行年 2019年
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解 3 . 雑誌名	2019 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解 3 . 雑誌名 炭素	2019 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 211-218
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解 3 . 雑誌名 炭素 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	2019 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 211-218 査読の有無
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解 3 . 雑誌名 炭素	2019 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 211-218
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解 3 . 雑誌名 炭素 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2019.211	2019 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 211-218 査読の有無
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解 3 . 雑誌名 炭素 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2019.211 オープンアクセス	2019 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 211-218 査読の有無
1 . 著者名 小林広和,福岡淳 2 . 論文標題 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解 3 . 雑誌名 炭素 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2019.211	2019 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 211-218 査読の有無

1 学者之	
1 . 著者名	4 . 巻
Jun Hirayama, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka	93
2.論文標題	5 . 発行年
Amorphization and Semi-Dry Conversion of Crystalline Cellulose to Oligosaccharides by	2020年
Impregnated Phosphoric Acid	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Bull. Chem. Soc. Jpn.	273-278
Surv. Stem. Coc. Opti.	210 210
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	
10.1246/bcsj.20190287	有
10.1240/DCS).2019020/	有
オープンアクセス	国際共著
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1.著者名	4 . 巻
Daniele Padovan, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka	13
2.論文標題	5 . 発行年
Facile Preparation of 3-Acetamido-5-acetylfuran from N-Acetyl-D-glucosamine by using	2020年
Commercially Available Aluminum Salts	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ChemSusChem	
Chellouschelli	3594-3598
	本共の大価
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/cssc.202001068	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1 . 著者名	4 . 巻
Takuya Sagawa, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka	498
Tanaya Gagaila, Tirishaza Nobayashi, Aldashi	
2.論文標題	5 . 発行年
	2020年
Effect of Lewis acid on catalytic dehydration of a chitin-derived sugar alcohol	2020年
0. 1844-07	C = 171 = 14 = 7
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Mol. Catal.	111282
mor. outur.	
mor. vatar.	
	査読の有無
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	 査読の有無 有
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282	有
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282	有
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名	国際共著
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa	有 国際共著 - 4.巻 125
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2 . 論文標題	有 国際共著 - 4.巻 125 5.発行年
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed	有 国際共著 - 4.巻 125
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題	有 国際共著 - 4.巻 125 5.発行年 2021年
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed Chitin Hydrolysis	有 国際共著 - 4.巻 125 5.発行年 2021年
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed Chitin Hydrolysis 3.雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 125 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed Chitin Hydrolysis	有 国際共著 - 4.巻 125 5.発行年 2021年
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed Chitin Hydrolysis 3.雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 125 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed Chitin Hydrolysis 3.雑誌名 J. Phys. Chem. A	有 国際共著 - 4 . 巻 125 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 187-197
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed Chitin Hydrolysis 3.雑誌名 J. Phys. Chem. A	有 国際共著 - 4 . 巻 125 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 187-197
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed Chitin Hydrolysis 3.雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 125 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 187-197
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2. 論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed Chitin Hydrolysis 3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	有 国際共著 - 4 . 巻 125 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 187-197 査読の有無
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111282 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Danjo De Chavez, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Jun-ya Hasegawa 2.論文標題 On the Electronic Structure Origin of Mechanochemically Induced Selectivity in Acid-Catalyzed Chitin Hydrolysis 3.雑誌名 J. Phys. Chem. A	有 国際共著 - 4 . 巻 125 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 187-197

〔学会発表〕 計22件(うち招待講演 7件/うち国際学会 6件)
1.発表者名
Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka
2.発表標題
Catalysis of weakly acidic carbons for hydrolysis of cellulose
3 . 学会等名
TOCAT8(国際学会)
4.発表年
2018年
1. 発表者名 Missipa Valuabita Kata Tashikawara Wisakasu Kabayashi Atayahi Fukuska Alayandar Kata
Mizuho Yabushita, Kota Techikawara, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka, Alexander Katz
2
2 . 発表標題 Adsorption and Depolymerization of Cellulose-Derived Long-Chain Beta-Glucans by Post-Synthetically Functionalized Zeolite-
Templated Carbon Catalysts
3.学会等名
TOCAT8 (国際学会)
4 . 発表年 2018年
2018年
1. 発表者名
鉄地河原浩太,小林広和,福岡淳
2 . 発表標題
C-C結合切断と酸化によるN-アセチルグルコサミンからのアミノ酸合成
3.学会等名 第122回触媒討論会
第122四 概殊削 酬云
4 . 発表年
2018年
1.発表者名
小林広和,福岡淳
2.発表標題
触媒による非可食バイオマスの選択的分解
3. 学会等名
東北大学多元物質科学研究所高分子・ハイブリッド材料研究センター若手フォーラム(招待講演)
4.発表年
2018年

1.発表者名
Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka
2.発表標題
Catalytic Conversion of Chitin to Chemicals
3.学会等名
The 14th Hokkaido University-Nanjing University-NIMS/MANA Joint Symposium(招待講演)(国際学会)
4.発表年
2018年
1.発表者名
佐川拓矢,小林広和,福岡淳
2.発表標題
キチン由来糖アルコールの触媒的変換反応
3 . 学会等名
日本化学会第99春季年会
4.発表年
2019年
1 . 発表者名
小林広和,鉄地河原浩太,藪下瑞帆,福岡淳
JITHATA, WY OT JUNTHAN, RAT CHITUT
2.発表標題
触媒によるキチンの加水分解と含窒素化合物合成
3.学会等名
第123回触媒討論会
4.発表年
2019年
· · ·
1.発表者名
Такuya Sagawa, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka
ranuya bayana, iiirunazu nobayasiii, misusiii runuuna
2.発表標題
Dehydration condensation of chitin-derived sugar alcohol by acid catalyst
sonyaraction condensation of officer derived dayar arconor by acta catalyst
3.学会等名
The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
mo ntm norsa sapan symposium on satarysis (国際子女)
4.発表年
2019年
4010T

1.発表者名 Atsushi Fukuoka, Abhijit Shrotri, Hirokazu Kobayashi
2 . 発表標題 Catalytic Conversion of Cellulose and Chitin to Chemicals
3 . 学会等名 The 26th meeting of the North American Catalysis Society(国際学会)
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Atsushi Fukuoka, Hirokazu Kobayashi
2 . 発表標題 Catalytic conversion of chitin into amino acid
3 . 学会等名 14th EuropaCat (国際学会)
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 佐川拓矢,小林広和,福岡淳
2 . 発表標題 酸触媒による含窒素糖アルコールの脱水縮合反応
3.学会等名 第124回触媒討論会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 鈴木悠介,佐川拓矢,小林広和,福岡淳
2 . 発表標題 弱酸点を持つ炭素触媒によるキチンの機械的加水分解反応
3 . 学会等名 化学系協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4 . 発表年 2020年

1.発表者名
一
2.発表標題
キチン由来糖アルコールの脱水縮合におけるルイス酸添加効果
3.学会等名
日本化学会第100回春季年会
4 . 発表年 2020年
2020-4
1.発表者名
小林広和
2. 発表標題
触媒法によるキチンの解重合と含窒素化合物合成
3. 学会等名
第126回触媒討論会(招待講演)
4.発表年
2020年
1. 発表者名
鈴木悠介,佐川拓矢,小林広和,福岡淳
2 . 発表標題 弱酸点を持つ炭素触媒によるキチンの機械的加水分解
羽政宗ですフ灰系殿殊によるイブフの機械印加小刀牌
3.学会等名
3.字云寺石 第126回触媒討論会
另 120 E 成
4 . 発表年
2020年
1.発表者名
楊程,佐川拓矢,小林広和,福岡淳
2.発表標題
キチン由来糖アルコールの脱水反応における亜リン酸の触媒作用
3.学会等名
第126回触媒討論会
4 . 発表年 2020年
£√2√ -

1 . 発表者名 Daniele Padovan, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Facile conversion of N-acetylglucosamine into 3-acetamido-5-acetylfuran by AICI3 catalyst
3 . 学会等名 第126回触媒討論会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 佐川拓矢,小林広和,福岡淳
2.発表標題 ルイス酸添加によるキチン由来アミノ糖アルコールの触媒的脱水反応の促進
3.学会等名 第126回触媒討論会
4.発表年 2020年
1.発表者名 小林広和,福岡淳
2 . 発表標題 触媒法によるバイオマスからの再生可能化学品の合成
3 . 学会等名 第6回北大・部局横断シンポジウム(招待講演)
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 小林広和
2. 発表標題 触媒によるセルロース・キチンの解重合と生成物利用
3 . 学会等名 産業技術総合研究所第7回食・触コンソーシアムワークショップ(招待講演)
4 . 発表年 2020年

1 ジキネク	
1 . 発表者名 小林広和	
2.発表標題	
2 . 光衣信題 触媒法によるキチンの解重合と 含窒素化合物合成	
3.学会等名 触媒工業協会交流サロン(招待講演)	
2020年	
1.発表者名	
小林広和	
弱酸点を持つ炭素によるセルロースの加水分解	
第1回固体酸塩基点の作用と設計研究会セミナー/GSCセミナー(招待講演)	
4.発表年	
2020年	
〔図書〕 計0件	
〔産業財産権〕	
[その他] Researchmap	
https://researchmap.jp/read0148875	
_6 . 研究組織	
氏名 ・	
(ローマチ氏石) (機関番号) (研究者番号)	

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------