

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月17日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21655057

研究課題名（和文） イオン液体を用いたセルロースなどのバイオマスからの画期的グルコース生産法の開発

研究課題名（英文） Glucose production from cellulose using ionic liquids

研究代表者

上村 明男 (KAMIMURA AKIO)

山口大学・大学院医学系研究科・教授

研究者番号：30194971

研究成果の概要（和文）：セルロースを疎水性イオン液体、酸及び塩化リチウムと混合し、マイクロ波加熱すると、迅速に加水分解させてグルコースを40%以上の収率で単離できることを見いだした。この分解反応では、グルコース以外のものできない選択的な分解を達成できる。またグルコースにはイオン液体が混じってこない形で単離できるため、発酵法によるエタノール生産に適用できる可能性がある。イオン液体は99%以上回収でき、それらは効率を落とすことなくセルロースの分解反応に再利用可能であった。グルコースの収率は加えた塩化リチウムの量に比例した。

研究成果の概要（英文）：A new method to produce glucose from cellulose was developed. A mixture of cellulose, hydrochloric acid, and lithium chloride in hydrophobic ionic liquids provided efficient hydrolysis of cellulose to give glucose more than 40% yield. A selective formation of glucose was achieved under these conditions. Glucose was isolated without contamination of ionic liquids, which potentially inhibit fermentation of glucose to produce ethanol. The ionic liquids were recovered in more than 99% and used for the hydrolysis for several iterations without loss of efficiency. The yield of glucose increased as the amounts of lithium chloride increased.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	0	1,400,000
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	240,000	3,340,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

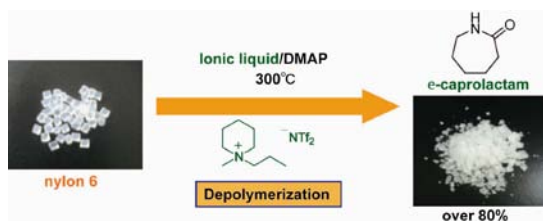
キーワード：セルロース・イオン液体・グルコース

1. 研究開始当初の背景

近い将来に予想される石油資源の枯渇と、二酸化炭素の削減の問題の解決にはこれまで以上の資源リサイクルを必要としている。現

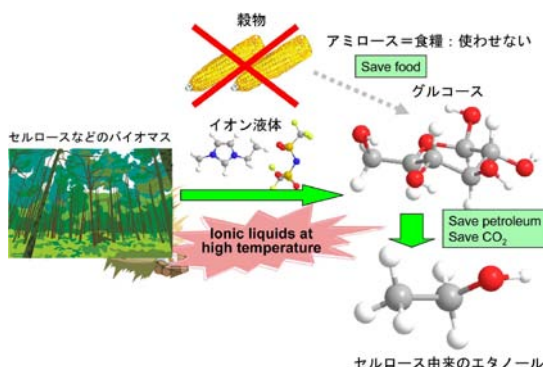
在リサイクルを要求されている材料のひとつにプラスチックがある。プラスチックのリサイクルにはいくつかの方法があるが、もっとも理想的な方法は、廃棄プラスチックから再

生新規プラスチックを作ることができる「ケミカルリサイクル」である。しかしこのために必要な解重合（ポリマーを原料モノマーに戻す反応）にこれまで優れた方法がなかったため、この方法は実現が困難とされてきた。一般にプラスチックの解重合（分解）には高温高压条件が必要であり、これらに対する安全配慮も必要となる。イオン液体は最近広く注目されてきた反応メディアであるが、不揮発性・不燃性・高極性・高溶解性・再利用性などの優れた特性を持つ。われわれはここに着目し、プラスチックとしてナイロン6の解重合（すなわち原料カプロラクタムに戻す反応）を検討したところ、たいへん効率よく変換できることを見出した。すなわちイオン液体がプラスチックの解重合の反応メディアとしてうってつけであることを世界で初めて示した。この研究は今後の世界環境問題を解決するさきがけ的な結果であるとして国内外で特に高く評価された。



2. 研究の目的

この成果より、イオン液体を用いれば種々の高分子の解重合が可能であろうとの着想に至った。本研究では地球上にほぼ無尽蔵に存在するバイオマス由来のセルロースなどをモノマーであるグルコースに戻す解重合反応に、われわれが開発したイオン液体を用いた新規解重合プロセスを応用し、新しいグルコース生産手段を開発する。これを通じて世界的に問題となっている食糧・エネルギー問題に化学的視点からの解決をもたらすことを目指す。



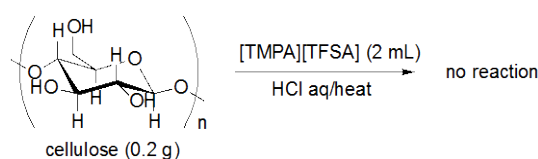
3. 研究の方法

ある種のイオン液体はセルロースを可溶化することがアメリカアラバマ大学の Rogers らによって報告されている。この報告以来多くの化学者がセルロースの糖化もしくは化学変換反応を試みてきている。しかし、これ

らの試みはセルロースを溶解する主として塩化物イオンを対アニオンとして持つイオン液体の利用に限られ、ほかの対アニオンは利用されてこなかった。セルロースを分解して得られるグルコースは水溶性であり、塩化物イオンを有するイオン液体も水溶性である。したがってこの方法では単離段階に問題を生じてくる可能性が高い。ビストリフルオロメタンスルホンアミド（以下 TFSA という）を対アニオンとして持つイオン液体は、疎水性であり、グルコースとの分離は液-液抽出操作によって容易に達成できることが期待できる。しかし、TFSA はルイス塩基性が低いので、TFSA を対アニオンとして持つイオン液体はセルロースをまったく溶解しない。このため疎水性イオン液体を用いたセルロース分解反応の例は皆無であった。そこで本研究では疎水性イオン液体に注目し、これにセルロースと酸及び添加物を加えて、グルコースへの変換反応を検討した。グルコースの確認と定量は後処理後、 ^{13}C NMR によりグルコースの確認を行い、酵素法を用いてグルコースの定量を行った。イオン液体は関東化学から市販のイオン液体を用いた。

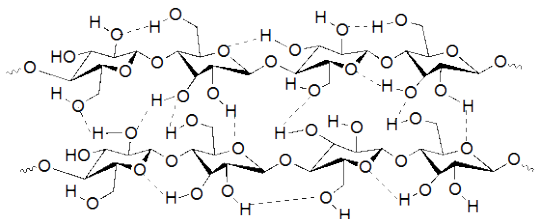
4. 研究成果

試薬グレードのセルロース（Aldrich 社製）にイオン液体を加えて加熱したが、セルロースはほとんど溶解せず、目的の反応は起こらなかった。そこで種々条件を検討した。セルロースからグルコースへの加水分解反応は酸により促進されるはずである。また加水分解には水も必要である。そこでセルロースとイオン液体の混合物に塩酸を添加し、加熱により加水分解反応を検討した。しかしセルロースはほとんど溶解せず。グルコースもほとんど得られなかった。



そこで、今一度セルロースの溶解について考えてみた。セルロースの加水分解が困難なのは、セルロースを形成している β -グリコシド結合が切れにくいだけでなく、セルロースそのものが強固な結晶構造をとるために、溶媒に溶解しない点にある。たとえば、東北大学の阿尻らは超臨界水を用いてセルロースの分解反応を行っているが、セルロースが溶けてくれればモノマー化反応は容易に進行すると結論づけている。したがってセルロースは溶けてくれさえすればよい。セルロースの結晶構造はセルロースの多数の水酸基間での水素結合によって、多数のセルロース鎖が強固に結びついているため

あると考えられている。



塩化物イオンやリン酸イオン、酢酸イオンを有するイオン液体がセルロースを可溶化するのには、それらの強いルイス塩基性によって、セルロース間の水素結合に割り込むことから、セルロース鎖を一本鎖に変換することで溶解しているとされている。TFSAは残念ながらルイス塩基性が大変弱いため、セルロースの水素結合に割ってはいらぬだけのポテンシャルはない。それゆえTFSAを対アニオンとして持つイオン液体はセルロースをまったく溶解しない。そうであるならルイス塩基を持つ添加物を加えてやることで、セルロースの溶解を助けることができると考えられる。そこで、セルロース、イオン液体、塩酸の混合物に、塩化リチウムを添加して反応させることを検討した。結果を表1に示す。

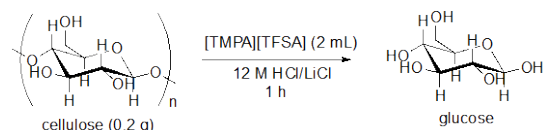


表1. セルロースの分解反応

entry	HCl (mL)	Temp (°C)	Yield (%)
1	0	200	0
2	0.1	200	7
3	0.1	100	6
4	1	200	9
5	1	100	14

反応の操作を以下に示す。セルロース (0.2g) をイオン液体 [TMPA][TFSA] (2mL) に加え、濃塩酸を所定量加えた。これに塩化リチウムを所定量加え、湯浴上で加熱した。反応終了後、グラスフィルターでろ過し、固形成分を除去した。ろ液に水を加えて均一とした後、塩化メチレンで抽出した。有機相は無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮するとイオン液体 [TMPA][TFSA] を 99% 以上で回収した。水相はいったん減圧濃縮し、残渣の重量を求めた後、市販のグルコースキット (グルコースオキシダーゼを用いた定量法) でグルコース量を定量した。

塩酸を添加せずに反応させたところ、グルコースはまったく得られなかった (entry 1)。塩酸を加えると、グルコースが 7% 生成した (entry 2)。反応温度を 100°C にしても得られるグルコースの量に変化はなかった (entry 3)。塩酸の量を 1mL に増やしたところ、最終的にグルコースが 14% 生成することがわかった。

水相成分の¹³CNMRを測定したところ、標品のグルコースのそれとほぼ変わらないNMRスペクトルが得られたので、この成分の有機成分はグルコースだけが含まれていることが強く示唆された。したがって、得られた水相生成物は塩化リチウムとグルコースの混合物であることがわかった (Fig. 1)。

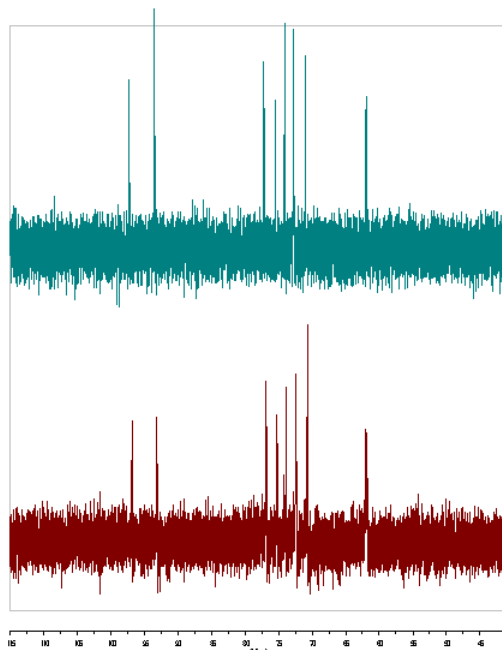
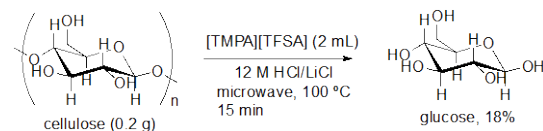


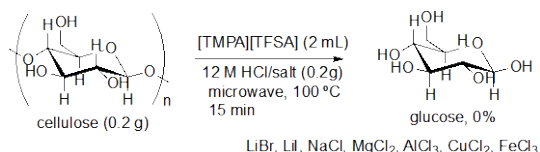
Fig. 1. グルコース (上) と生成物 (下) の重水中の¹³CNMRスペクトル

ところでイオン液体の加熱にはマイクロ波加熱が大変有効であることが知られている。この反応でも加熱温度は 100°C 程度でよいものの、長時間反応させると生成物のグルコースがさらに反応して収率が低下することが考えられた。そこでマイクロ波加熱をしてこの反応を行うこととした。すると 15 分程度のマイクロ波加熱をすると、グルコースが 18% 得られることがわかり、通常の湯浴上での加熱よりもはるかに効率的に加熱することがわかった。



以上の検討で、セルロースの一部は迅速にグルコースに変換できることがわかったが、残念ながらその収率は低く、このままでは有用性の高い資源利用反応にはならない。反応系中にはまだ未反応のセルロースが固体のまま残っていることがわかったので、セルロースの可溶化をさらに進めることで、グルコースの収率が高められると考えた。そこでセルロースの可溶化をさらに進めるために、種々の金属塩化物を添加して反応を行って

みた。またリチウムの他のハロゲン化物塩を添加した反応も検討した。ところが、添加した塩はいずれも効果がなく、グルコースはほとんど得られないことがわかった。



そこで、塩化リチウムがもっとも効果的な塩であると考えて、その量を増やして反応を行ってみた。結果を表 2 及びグラフに示す。

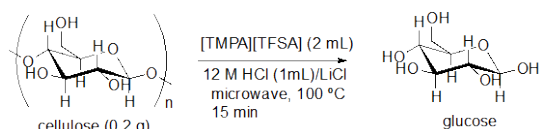
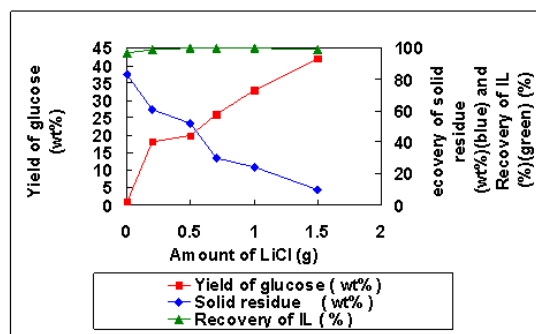


表 2. 塩化リチウムの添加量に対するグルコースの収率

entry	LiCl (g)	Residue (\$%)	IL (%)	Glucose (%)
1	0.2	61	99	18
2	0.4	51	100	14
3	0.5	52	100	20
4	0.7	30	100	26
5	1.0	24	100	33
6	1.5	10	100	42



塩化リチウムの量を増やしていくとともに、未反応セルロースに基づく残渣量は減少していった。たとえば塩化リチウムを 0.5 g 添加した時に、残渣は 51% 残っており、半分以上のセルロースが未反応のまま残っていたが、塩化リチウムの量を 1.5 g 加えると、残渣の量は一気に 10% まで減少し、ほとんどのセルロースが可溶化され、加水分解反応することがわかった。同時にグルコースの生成量は塩化リチウムの添加量を増やすにつれて増加していき、塩化リチウムを 1.5 g 添加すると 42% の収率でグルコースが得られることがわかった。この収率は、他のセルロース変換反応と比較しても遜色ない収率でグルコースが得られることから、ここに疎水性イオン液体を用いた効率的なセルロースのグルコースへの変換反応を開発することができた。

イオン液体である [TMPA][TFSA] もこの操作で 99% 以上回収できた。しかし、抽出に用いる反応後の水相には、多量の塩化リチウムが含まれているので、抽出によってアニオン交換してしまう可能性がある。そこで、抽出したイオン液体の ^{13}C NMR を測定し、[TFSA] アニオンの回収について調べた (Fig. 2)。

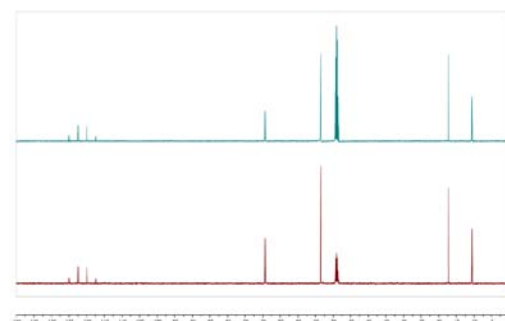


Fig. 2. 市販 (上) と回収後 (下) の [TMPA][TFSA] の ^{13}C NMR

この結果より、[TFSA] に基づく ^{13}C の信号が 120 ppm 付近に四重線として現れるが、この大きさは、未使用のイオン液体と反応後回収したものでは大きな差は見られなかった。このことから、本操作で利用したイオン液体はアニオン部の交換を受けることなく、そのまま回収されることがわかり、イオン液体の繰り返し利用に用いられることが期待できた。

そこで、イオン液体の繰り返し利用について検討を行った。結果を表 3 に示す。

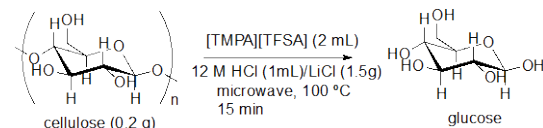


表 3. イオン液体の繰り返し利用

回数	1	2	3	4	5	6
回収 IL (%)	99	100	99	99	98	100
glucose (%)	42	44	43	38	40	43

ここに示すように、イオン液体は 6 回目まで繰り返し利用したが、同程度の収率でグルコースが得られることがわかった。また、利用したイオン液体は、まったく分解もアニオン交換も受けていないことがわかった。

すなわち、本研究によってセルロースを溶解しないとされてきた、疎水性イオン液体の [TMPA][TFSA] を用いて、グルコースへの効果的な変換反応を開発することができた。混反応では塩化リチウムを 1.5 g 添加する必要があるものの、加えたセルロースの 90% 以上を可溶化し、グルコースの収率を 40% 以上に高めることができた。またグルコースはイオン液体の混入なしに単離できることがわかった。

た。イオン液体は 99%以上回収でき、そのまま繰り返し再利用可能であることがわかった。

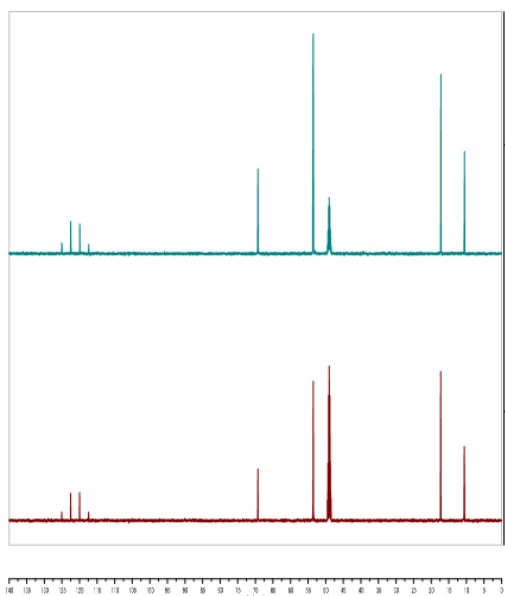


Fig. 3. [TMPA][TfSA]の標品(上)と6回使用後(下)の ^{13}C NMR

最後に、天然バイオマスからのグルコースへの変換反応への応用を検討した。山口大学常盤台キャンパスに落ちていた落ち葉(主として桜など)を集め、これを液体窒素で凍結してから粉碎し、イオン液体と塩酸及び塩化リチウムを添加して 100°Cにマイクロ波加熱して、グルコースへの変換をおこなった。その結果 2wt%ではあるもののグルコースを得ることができた。落ち葉にはどれほどのセルロースが含まれているかは現時点ではわからないので、この変換反応の効率についてはわからないが、本方法がバイオマスの変換にも適用可能であることが明らかとなった。

また、得られたグルコースと塩化リチウムの混合物をそのままエタノール発酵に供し、バイオエタノールの合成の検討を行ったが、塩化リチウムの量が多すぎて、酵母がうまく働かず、エタノールの生産は起きなかった。

本研究により、これまで使えないとされた疎水性イオン液体でも、塩と酸を加えることで、セルロースの変換に用いられることがわかった。この方法はグルコース選択的に進行する反応であり、穏和な条件でイオン液体の混入のないグルコースが得られる有効な手法である。今後の展開の期待の持てる手法であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] 計 3件)

- ①大山奈津美, 上村明男, 吉本誠, 疎水性イオン液体を用いたセルロースの解重合反応, 第2回イオン液体科学研究会, 2011年12月17日, 京都市, キャンパスプラザ京都
- ②大山奈津美, 上村明男, イオン液体/マイクロ波照射を用いたセルロースの新しい解重合, 日本化学会西日本大会, 2011年11月12日, 徳島市, 徳島大学常三島キャンパス
- ③ Akio Kamimura, Shigehiro Yamamoto, Natsumi Oyama, Hiroki Okagawa, Makoto Yoshimoto, Kouji Kaiso, Combination use of ionic liquids and microwave irradiation: a new method for feedstock recycling of polymers, 9th Green Chemistry Conference, Universidad de Alcalá de Henares, Alcalá, Spain, 14/September/2011

[その他]

ホームページ等

<http://perkin.chem.yamaguchi-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上村 明男 (KAMIMURA AKIO)

山口大学・大学院医学系研究科・教授

研究者番号: 30194971

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

大山奈津美 (OYAMA NATSUMI)

山口大学・大学院医学系研究科・修士課程

学生