

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01708

研究課題名(和文) 固体触媒による結晶セルロース分解

研究課題名(英文) Depolymerization of crystalline cellulose by solid catalysts

研究代表者

福岡 淳 (Fukuoka, Atsushi)

北海道大学・触媒科学研究所・特任教授

研究者番号：80189927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、結晶セルロースを加水分解できる固体触媒を開発し、加水分解反応機構を明らかにすることである。ピレンとフタル酸部位をもつ3種の化合物を合成・構造解析を行い、結晶セルロースの加水分解反応を行った。水中、150℃で反応させるとグルコースが生成した。ピレン部がセルロース表面に吸着した後にカルボキシ基が弱酸点となって加水分解を進行させたと考えられる。またフタル酸部位の自由回転により、カルボキシ基がグリコシド結合に接近しやすくなるために加水分解が促進すると考察した。よって、セルロースの結晶部が加水分解されたことになり、人工的な化学触媒によるセルロース糖化の実証例となることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球上で最も豊富に存在するバイオマスであるセルロースを再生可能資源として利用するために、天然の結晶セルロースをそのまま加水分解できる固体触媒を創生した。本研究ではピレンとフタル酸部位をもつ3種の化合物を設計・合成し、結晶セルロースの加水分解を行うとピレン部がセルロース表面に吸着した後にカルボキシ基が弱酸点となって加水分解を進行させることが分かった。またフタル酸部位の自由回転により、カルボキシ基がグリコシド結合に接近しやすくなるために加水分解が促進することが明らかとなった。これにより、人工的な化学触媒による結晶セルロースの糖化を初めて実現した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop solid catalysts capable of hydrolyzing crystalline cellulose and to clarify the hydrolysis mechanism. Three compounds with pyrene and phthalate moieties were synthesized and characterized. Hydrolysis of crystalline cellulose was performed, and glucose was formed in the reaction at 150 °C in water. It is proposed that the pyrene moiety adsorbs on the cellulose surface, and then the carboxy group acts as a weak acid site for the hydrolysis reaction. The free rotation of the phthalic acid moiety also facilitates the hydrolysis, because the carboxy group can easily get access to the glycosidic bond. Therefore, the crystalline part of cellulose is hydrolyzed, and this is an example of artificial chemical catalyst for cellulose saccharification.

研究分野：触媒化学

キーワード：セルロース 固体触媒 結晶 バイオマス 加水分解

1. 研究開始当初の背景

セルロースは地球上で最も豊富に存在するバイオマスであり、グルコースが多数繋がった構造をもつ。セルロースを加水分解すればグルコースが得られ、グルコースはポリマー原料やエタノールなど様々な化学製品に誘導できる。このような理由から、セルロースは再生可能資源として魅力的である。しかし、天然のセルロースは結晶性であり、水にも一般的な有機溶媒にも溶解せず難分解性である。そのため、セルロースを原料としたケミカルズ合成は、いまだ商業的に成立していない。この問題を解決するためには、結晶セルロースを直接分解できる触媒が必要である。酵素は結晶セルロースを分解できるが高価格であり、またグルコースによる生成物阻害を受けてしまう。さらに、生成物からの分離・回収も困難である。一方、人工触媒による結晶セルロースの加水分解は未だ達成されていない。そこで、本研究者は、結晶セルロースを加水分解できる人工の固体触媒を開発することが、この問題に対して根本的な解決を与えるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、結晶セルロースを加水分解できる固体触媒を開発し反応機構を考察することである。これによって、グルコースを効率的かつ経済的に合成できるようになれば、再生可能資源であるセルロースを原料とした化学品合成が現実的なものとなる。結晶セルロースを加水分解できる酵素が存在するという事は、本反応は原理的には進行しうるはずであり、既存の固体触媒には結晶セルロースを加水分解するための決定的なファクターが欠けていることを示している。本研究では、これを明らかにする。

3. 研究の方法

本研究者は、これまでの研究により弱酸点を持つ炭素触媒が非晶質セルロースを加水分解できることを報告している(引用文献)。炭素上の多環芳香族に、非晶質セルロース固体表面の比較的自由度の高いセルロース分子が CH- 相互作用により吸着したのち、弱酸が -1,4-グリコシド結合を切断する。弱酸としてカルボン酸が有効であるが、特に隣接したジカルボン酸であるフタル酸構造が効果的である。このような設計方針のもとに、多環芳香族とフタル酸構造をもつ炭素材料を合成しその触媒活性を調べた。

4. 研究成果

(1) 分子性炭素触媒として、図1に示すように1-ピレニルボロン酸または1-ビニルピレンと4-プロモフタル酸ジエチルまたは3-プロモフタル酸ジエチルを Pd 触媒でカップリング反応させ、3種類の触媒のエチルエステルを合成した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製した後、生成物を加水分解して対応する 3-PPA、4-PPA および 4-ビニル-PPA を高収率で得た。生成物の構造は、赤外分光法、¹H および ¹³C 核磁気共鳴法、質量分析により確認した。

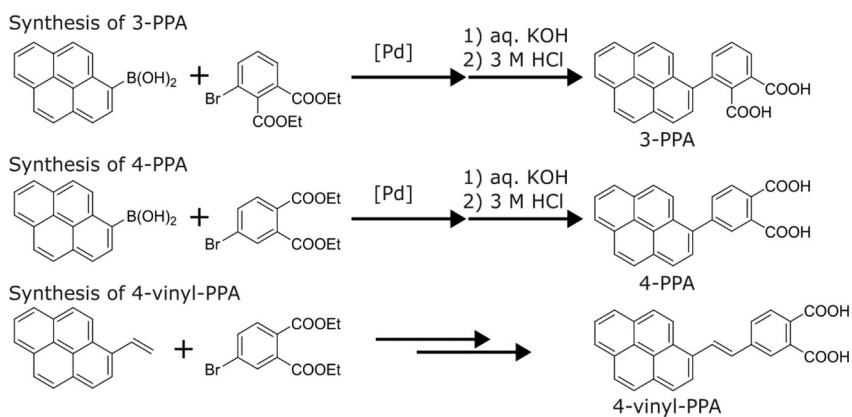


図1 触媒の合成法

(2) セルロースの加水分解には、上記で得られた生成物を触媒として使用した。セルロースは粒径 20 ~ 200 μm の結晶性のものである。セルロース表面とピレン部分の間に CH- および疎水性の相互作用を付与するために、まずセルロースと触媒の混合物を乳鉢で物理的に3分間粉碎した。この操作ではセルロースの結晶化度は変化しないことを粉末 X 線回折で確認した(結晶化度 77%)。

(3) 結晶性セルロースの加水分解反応はバッチ式反応器で、水の存在下、150 °C、24 時間の条件で行った。図 2a に示すように、3-PPA 触媒の存在下では 9.1% という高いグルコース収率が得られた。4-PPA と 4-ビニル-PPA の活性は同程度でグルコース収率は約 5% であった。副生成物としては少量のセロオリゴ糖と 5-HMF が得られた。グルコース収率は触媒(3-PPA)の使用量によって変化した(図 2b)。S/C = 5 ではグルコース収率は 5.4% であったが、S/C = 0.5 では 10.5% に増加した。反応温度としては 150 °C が最適であった。

(4) 各触媒のピレン基が大きいいため、水への溶解度はごくわずかであった。そこで、セルロースの加水分解反応が均一系か不均一系かを調べた。まず、3-PPA 触媒 (16.9 mg、S/C = 2 に相当) を水の存在下、150 で 4 時間処理した。遠心分離により固体触媒を分離し、上清を回収した。上清にセルロース (15 mg) を加え、150 で 24 時間加熱した。図 3a に示すように、この反応ではグルコース収率は 0.7% しか得られず、無触媒反応と同様であった。一方、触媒存在下での反応では 9.1% のグルコース収率が得られた。この実験から、触媒反応は不均一系反応であることが示された。さらに、同量の *o*-フタル酸を水溶性の均一系触媒として用いると、グルコースの収率は 7.8% であった。これらの結果は、分子触媒の構造が活性に影響することを示している。セルロースと 3-PPA を粉砕せずに反応容器に

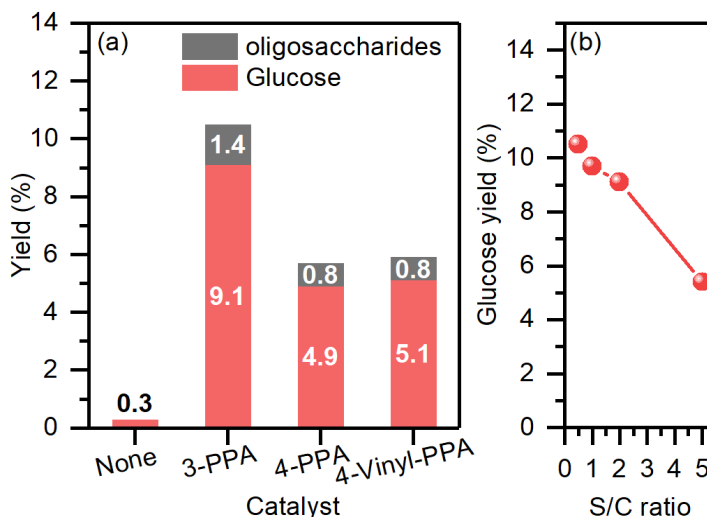


図 2 分子触媒による結晶セルロース加水分解

加えた場合、グルコース収率はセルロースと触媒を粉砕して混合した場合と同程度であった (図 3b)。これは、前処理なしでセルロースと触媒を別々に添加した場合、疎水性および CH- 相互作用により触媒がセルロース表面に吸着するためと考えられる。

(5) セルロース中の -1,4-グリコシド結合の加水分解は、*o*-フタル酸部分の近傍にあるカルボキシ基によって触媒されると考えられる。以前、*o*-フタル酸の水素結合能力と低い pKa が -1,4-グリコシド結合の加水分解に有効であることを報告した (引用文献)。そこで、活性点としてのカルボキシ基の役割を確認するため、水-アセトニトリル混合溶媒中で反応を行った。*o*-フタル酸の pKa は、水溶液中のアセトニトリル含量の増加とともに上昇し、触媒活性を低下させることが知られている。図 3c に示すように、25%アセトニトリル存在下では、3-PPA 触媒の触媒活性は 100%水中でのグルコース収率 5.4% から 0.5% に低下した。この実験から、3-PPA のカルボキシ基が加水分解活性に関与していることが確認された。

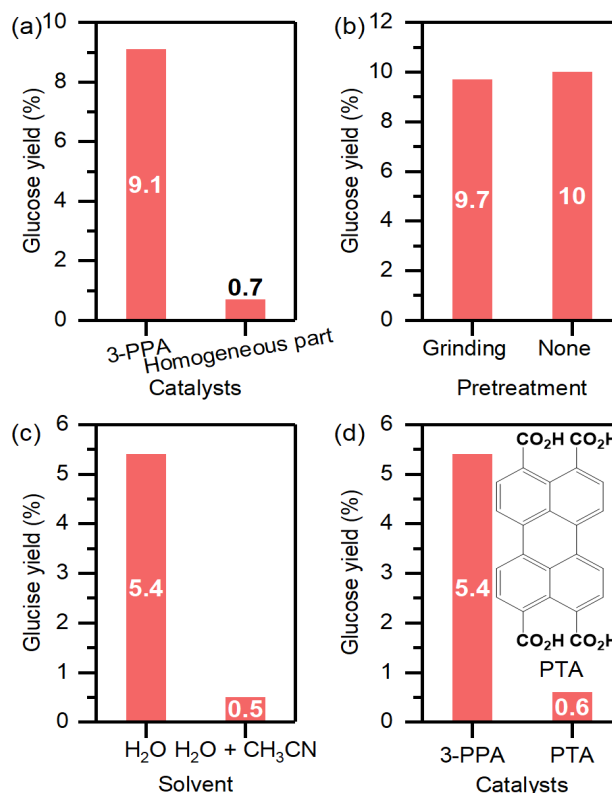


図 3 各種反応条件による結晶セルロース加水分解の結果

(6) また、セルロースの加水分解における触媒の構造の役割についても検討した。図 1 の 3 つの触媒とも、*o*-フタル酸基の自由回転が可能である。この自由回転により、カルボキシ基はセルロースの OH 基と水素結合を作り、プロトンをもつ。自由回転をもたない対照触媒として、市販のエステルを加水分解してペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸 (PTA) を調製した (図 3d)。PTA は、ピレン構造の周囲に 4 個のカルボン酸をもつ。PTAの方がカルボン酸基の数は多いが加水分解活性は低く、150 で 24 時間後のグルコースの収率はわずか 0.6% であった (図 3d)。よって、加水分解を進行させるには *o*-フタル酸部分の動きが重要であることが確認された。これらの実験から、結晶性セルロースの -1,4-グリコシド結合を加水分解するには、触媒のピレン部分の吸着と弱酸性カルボン酸の自由な回転が同時に重要であることが示された。

(7) 本研究で新たに合成した3種の触媒は、結晶セルロースの表面に容易に吸着し、 α -1,4-グリコシド結合の加水分解によりグルコースを生成することができる。これらの触媒は、いかなる前処理も必要とせず、結晶性セルロースから150℃で直接、グルコースを主生成物として9.1%の収率で生成することができた。反応は本質的に不均一であり、弱いカルボン酸が活性部位であった。また、加水分解活性は、触媒の構造に起因することも判明し、多環芳香族による吸着とフタル酸部分の自由回転が必要であることも分かった。本研究は、分子性炭素触媒により、不均一系条件下において結晶性セルロースが加水分解されグルコースが得られることを初めて示した。今後、多環芳香族とフタル酸部分の分子設計により、さらに高活性な触媒が開発できると期待している。

<引用文献>

A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Cellulose Depolymerization over Heterogeneous Catalysts, *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, 2018, 761-768.

H. Kobayashi, M. Yabushita, J. Hasegawa, A. Fukuoka, Synergy of Vicinal Oxygenated Groups of Catalysts for Hydrolysis of Cellulosic Molecules, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, 2015, 20993-20999.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sagawa Takuya, Kobayashi Hirokazu, Murata Chinatsu, Shichibu Yukatsu, Konishi Katsuaki, Hashizume Mineo, Fukuoka Atsushi	4. 巻 95
2. 論文標題 Catalytic Synthesis of Oxazolidinones from a Chitin-Derived Sugar Alcohol	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1054 ~ 1059
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220106	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Kobayashi Hirokazu, Suzuki Yusuke, Sagawa Takuya, Saito Makoto, Fukuoka Atsushi	4. 巻 62
2. 論文標題 Selective Synthesis of Oligosaccharides by Mechanochemical Hydrolysis of Chitin over a Carbon Based Catalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202214229
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202214229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 藪下瑞帆、福岡淳	4. 巻 51
2. 論文標題 金属有機構造体NU-1000を用いたバイオマス由来糖化合物と芳香族化合物の選択吸着・分離	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 11-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Palai Yayati Naresh, Shrotri Abhijit, Fukuoka Atsushi	4. 巻 12
2. 論文標題 Selective Oxidation of Furfural to Succinic Acid over Lewis Acidic Sn-Beta	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3534 ~ 3542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c05348	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 FUKUOKA Atsushi、KOBAYASHI Hirokazu	4. 巻 66
2. 論文標題 Valorization of Cellulose and Chitin into Valuable Chemicals by Heterogeneous Catalysis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 48～56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.66.48	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Shrotri Abhijit, Eguchi Kiko, Mahardiani Lina, Kobayashi Hirokazu, Yamashita Masakuni, Yagita Hiroshi, Fukuoka Atsushi	4. 巻 5
2. 論文標題 Solvent-Assisted Adsorption of Cellulose on a Carbon Catalyst as a Pretreatment Method for Hydrolysis to Glucose	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry	6. 最初と最後の頁 381～392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemistry5010028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 15件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 福岡淳
2. 発表標題 セルロース・キチンの触媒変換による有用化学品合成
3. 学会等名 石油学会第64回年会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Valorization of Cellulose and Chitin by Heterogeneous Catalysis
3. 学会等名 Taipei International Conference on Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Heterogeneous catalysis for valorization of cellulose and chitin
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福岡淳
2. 発表標題 触媒によるバイオマス資源の化学品への変換
3. 学会等名 石油学会函館大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Hydrolysis of lignocellulose by a biomass-derived carbon catalyst
3. 学会等名 ACS Spring 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Heterogeneous catalysis for valorization of cellulose and chitin
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福岡淳
2. 発表標題 固体触媒によるセルロースとキチンの解重合
3. 学会等名 ナノ学会第21回大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福岡淳
2. 発表標題 固体触媒によるセルロースとキチンの変換
3. 学会等名 触媒学会第1回有機資源循環触媒セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福岡淳
2. 発表標題 バイオマス解重合と青果物鮮度保持のための固体触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2023年夏季研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福岡淳
2. 発表標題 触媒によるバイオマス変換と青果物鮮度保持
3. 学会等名 第50回触媒学会オルガノメタリックセミナ（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Valorization of Cellulose and Chitin by Heterogeneous Catalysts
3. 学会等名 2nd International Conference on Plantation Technology (ICPTech2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Depolymerization of cellulose and chitin by heterogeneous catalysts
3. 学会等名 TU/e-ICAT Joint International Symposium on Catalysis: Advanced Technologies for Sustainable Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福岡淳
2. 発表標題 触媒が実現するアップサイクルとフードロス削減
3. 学会等名 触媒学会東日本支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 福岡淳
2. 発表標題 バイオマス変換用固体触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 福岡淳
2. 発表標題 フードロスを減らし温暖化を防ぐ触媒の働き
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会（招待講演）
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小林 広和 (Kobayashi Hirokazu) (30545968)	東京大学・大学院総合文化研究科・准教授 (12601)	
研究分担者	宋 志毅 (Song Zhiyi) (80600981)	北海道大学・触媒科学研究所・准教授 (10101)	

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
---------	---------