

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810109

研究課題名(和文) 強酸イオン液体ハイブリッドによる次世代エネルギーのブレイクスルー

研究課題名(英文) Conversion of Cellulose into bio-fuels of next generation by acidic ionic liquids-silica gel hybrid catalysis

研究代表者

北岡 賢 (KITAOKA, Satoshi)

近畿大学・工学部・講師

研究者番号：50457602

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースの分解反応に用いたSiO₂/[C1C4-SAim][OTf]、SiO₂-SO₃H、SiO₂-S-[C3C4-SAim][OTf]は、いずれもセルロースを分解してHMFを生成した。また、反応後のSiO₂-S-[C3C4-SAim][OTf]は、吸引る過により簡単に回収でき、大きな収率の低下なく2回反応に使用することができた。これにより共有結合型の酸性イオン液体-シリカハイブリッドにはセルロースの効果的な分解能力があり、かつ簡単な方法で容易に再利用可能であることが明らかとなった。本研究で開発した手法が、世界のエネルギー問題の解決に寄与することを期待する。

研究成果の概要(英文)：We reported the conversion of cellulose into 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) utilizing acidic ionic liquids ([C3C4-SAim][OTf])-silica gel hybrid catalysis. Microcrystalline cellulose was added [C4C1im][Cl] including acidic ionic liquids-silica gel hybrid catalysis to give a homogeneous mixture. The solvent was kept at 120-130 °C with continuous stirring 6 h. HMF (9.0 %) was isolated. When the water was added in the reaction solvent, after the reaction, the acidic ionic liquids-silica gel hybrid was separated out as the solid. As a results, it was possible to reuse the acidic ionic liquids-silica gel hybrid two times easily. We expect that the methodology developed by this research contributes to a solution of world energy crisis.

研究分野：有機化学

キーワード：イオン液体 グリーンケミストリー バイオマス

1. 研究開始当初の背景

(1) **世界規模での必要性** 石油の底が見え、原発事故を体験し、世界中でエネルギーの**レジームチェンジ**(新燃料開発、エネルギー源分散)が望まれている。その一つとしてバイオエタノールが注目される。現在はトウモロコシなど食料を発酵して製造されているが、**食料をエネルギーとする手法は不適切であり、木材、紙ゴミなどの廃材中のセルロースから効率よくバイオ燃料を得る手法こそ必要とされる。**

(2) **国内外での研究動向** バイオエタノールは、セルロースを硫酸もしくはセルラーゼにより加水分解し、得られた糖を酵素発酵することで得られる。しかし、効率が悪く、生成するエタノールのエネルギー密度も高くない。近年、塩酸によりセルロースを一段階でフラン化合物に変換する方法が報告された(M. Mascall et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008)。この**フラン化合物は沸点が高く扱いやすく、また、ガソリン並みのエネルギー密度を持つ次世代エネルギー**として期待される。しかし、塩酸からの分離効率が低く、また、塩酸を用いるために安全性の低さが難点である。更に、これら二つの手法の最も深刻な点は、**セルロースを溶解した状態での反応でない為、反応効率が低い**ことである。

(3) **着想に至った経緯** 申請者はセルロースからのフラン化合物変換に強酸イオン液体を用いた研究を展開してきた(図1)。イオン液体を用いた理由は、あらゆる溶媒に溶解しない**セルロースを溶解する能力**がある(R. D. Rogers et al. *Chem. Commun.* 2005)、**イオン液体自身に酸触媒能**を持たせることができる(S. Kitaoka et al. *Chem. Commun.* 2004)の二点である。この二相系反応(イオン液体/ジクロロエタン)では、反応と同時に

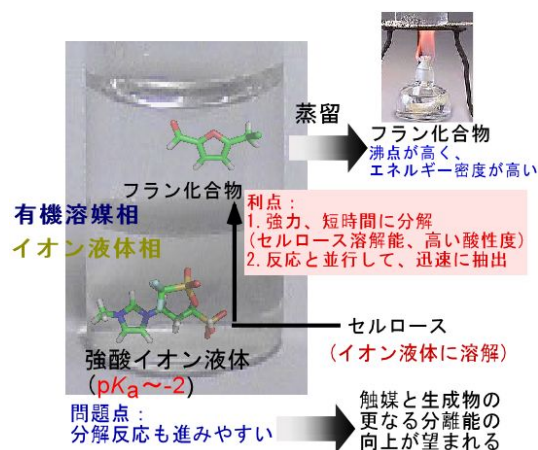


図1 イオン液体にセルロースを溶解した状態でのセルロースの次世代エネルギー変換

に、生成したバイオ燃料をジクロロエタンに抽出することで、グリーンに効率よくセルロースからバイオ燃料を得ることに成功した(2012年 日本化学会春季年会)。この**反応はイオン液体にセルロースが溶解した状態での反応であるため、非常に迅速に進行する。**しかし、同時に分解反応も起こりやすい。**分解反応が始まる前に、生成物を取り出すことが課題**と言える。

2. 研究の目的

本研究はセルロースの次世代エネルギー変換に対し、**固体担体のシリカと強酸イオン液体をハイブリッドした触媒を開発し、反応促進と目的生成物の効果的分離を両立した**効率よくかつグリーンな次世代エネルギー変換技術を創生する(図2)。この**ハイブリッド触媒は、酸触媒性とセルロースの強力な会合をほどく能力(図3)を併せ持っている。**更には、固体であるため、**目的生成物の分離も簡単**に行える強みがある。具体的な目的は、下記の5点である。

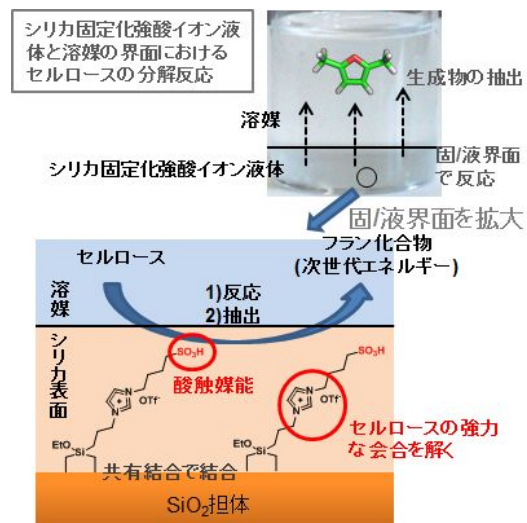


図2 強酸イオン液体-シリカハイブリッドを用いた次世代エネルギー変換

(1) 強酸イオン液体-シリカハイブリッドを開発する。シリカと強酸イオン液体の結合方法として、共有結合を利用した共有結合型と、物理吸着を利用した物理吸着型(図4)の触媒を合成する。

(2) 強酸イオン液体-シリカハイブリッドの酸触媒能を明らかにする。共有結合型(強酸イオン液体の種類とスペーサー長の効果)、物理吸着型(イオン液体の種類とそのコーティング量の効果)の違いが酸触媒能に与える影響を明らかにする。

(3) 強酸イオン液体-シリカハイブリッドの各種溶媒に対する安定性を明らかにする。イオン液体モジュールのアニオン種により各種溶媒に対する安定性が異なる。

(4) 強酸イオン液体-シリカハイブリッドを用いてセルロースの分解反応を行い、フラン化合物への変換効率を明らかにする。80%以上を目標値と設定する。

(5) 反応後の強酸イオン液体-シリカハイブリッドを回収し、再利用性を明らかにする。

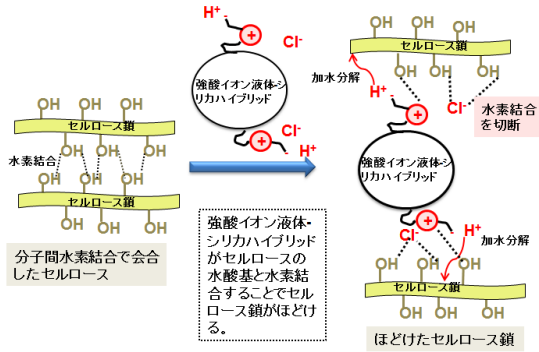


図3 強酸イオン液体-シリカハイブリッドによりほどけ、反応しやすくなったセルロース鎖

3. 研究の方法

(1) 強酸イオン液体-シリカハイブリッドの開発：イオン液体は有機合成により自由に分子設計できる。そこで、酸触媒能の異なるスルホン酸基を有するイオン液体触媒、塩

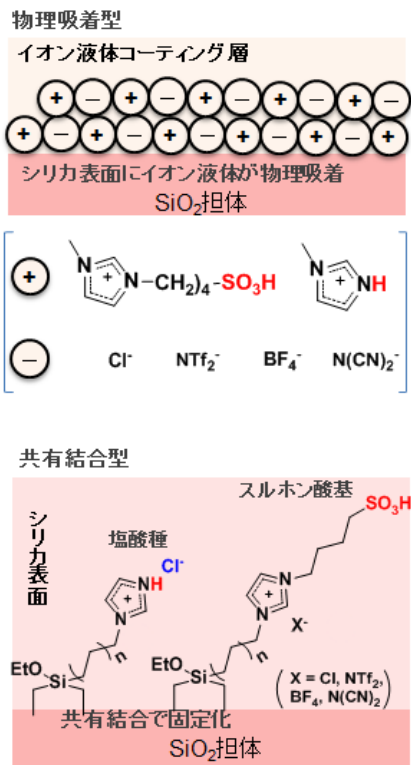


図4 強酸イオン液体-シリカハイブリッドの構造

酸種のイオン液体触媒を開発する。また、シリカとイオン液体のハイブリッド法として、物理吸着型と共有結合型の二種を計画した(図4)。物理吸着型の場合、シリカ表面へのイオン液体のコーティング量が重要となる。一方、共有結合型の場合、イオン液体モジュールとシリカ表面との距離(スペーサー長)を意識した分子設計が重要となる。

(2) 強酸イオン液体-シリカハイブリッドの酸触媒能の評価：酸触媒能を一般的な酢酸エチルの合成により評価する。各々のハイブリッド触媒と、通常の酸触媒、強酸イオン液体との反応性の違い、回収効率の違いから評価する。

(3) 強酸イオン液体-シリカハイブリッドの安定性の評価：各種溶媒中での安定性を評価する。共有結合型はどの溶媒に対しても安定であるが、物理吸着型はシリカとの結合力がそれほど強固ではなく、イオン液体の性質(疎水性 or 親水性)によっては各種溶媒への安定性が異なると予想される。そこで、各種強酸イオン液体-シリカハイブリッドの各種溶媒中での安定性を評価し、それぞれの反応に適したハイブリッド触媒を選定する。

(4) 強酸イオン液体-シリカハイブリッドを用いた次世代エネルギー変換：溶媒にハイブリッド触媒とセルロースを懸濁した状態で反応を行い、同時に生成する生成物を溶媒中に抽出する。抽出溶媒には生成物(フルフラール：HMF)を溶解しやすい1,2-ジクロロエタンを使用する。

(5) 強酸イオン液体-シリカハイブリッドの回収、再利用効率の評価：反応に使用した後、ハイブリッド触媒は濾過するだけで、簡単に回収でき、洗浄操作だけで再利用できる(図5)。この触媒を何度も繰り返し再利用することでHMFを連続生産する。

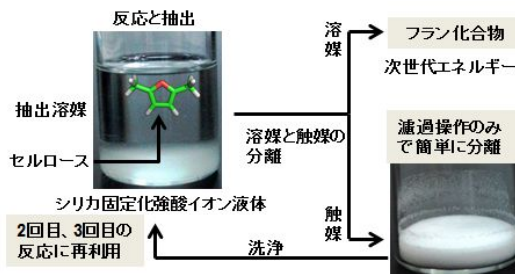
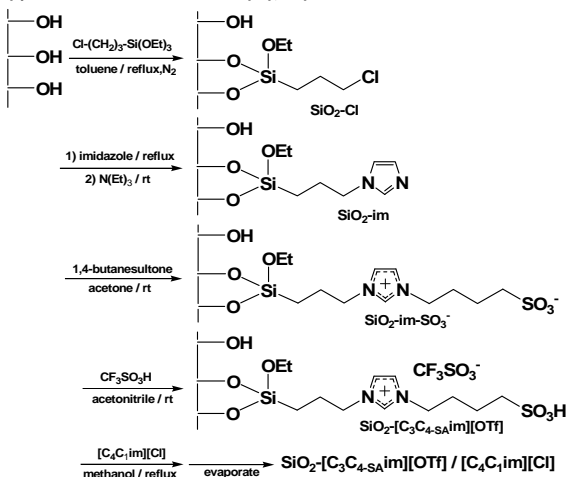


図5 強酸イオン液体-シリカハイブリッドの再利用による次世代エネルギーの連続生産

4. 研究成果

(1) 酸性イオン液体-シリカゲルハイブリッドの合成: 本研究では、シリカ担体に酸触媒として[C₁C₄-SAim][OTf]を結合し、[C₄C₁im][Cl]をコーティングした固体触媒(シリカ担持酸性イオン液体)を合成した。また、[C₁C₄-SAim][OTf]を物理的にコーティングしたシリカゲル、スルホン酸を結合したシリカゲル(シリカ担持スルホン酸)の合成も行った。

スキーム 1 化学結合による酸性イオン液体のシリカゲルへの固定化



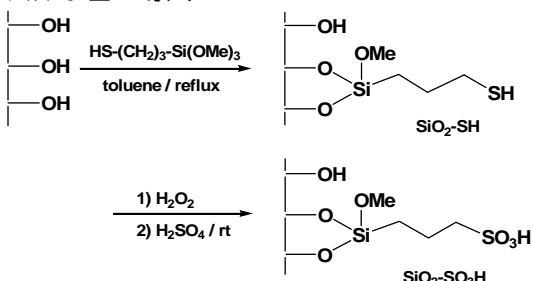
シリカゲル(75~150 μm、破碎状)と3-クロロプロピルトリエトキシシランを反応し、シリカゲル表面にアルキル鎖を導入し、その後、イミダゾール、1,4-ブタンスルトン、トリフルオロメタンスルホン酸と順に反応し、化学結合により酸性イオン液体をシリカゲルに固定化した。

スキーム 2 物理吸着による酸性イオン液体のシリカゲルへの固定化



シリカゲル(63~210 μm、球状)とメタノールに溶解した[C₁C₄-SAim][OTf]を攪拌し、溶媒を除去して作製した。

スキーム 3 化学結合によるシリカゲルへのスルホン基の導入



シリカゲル(63~210 μm、球状)と3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを反応し、シリカゲルにチオールを導入し、このチオールを酸化して、シリカゲルへのスルホ基を導入した。

(2) 酸性イオン液体-シリカゲルハイブリッドの物性調査: ハイブリッド触媒の酸触媒性は酢酸とエタノールのエステル化反応から評価した。

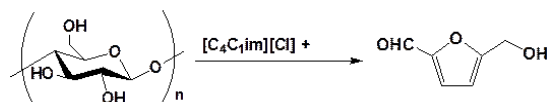
[C₁C₄-SAim][OTf]コーティングシリカゲルとシリカ担持スルホン酸は、酸触媒として働いた。この2つの触媒を再利用した場合、[C₁C₄-SAim][OTf]コーティングシリカゲルは収率が大きく低下した。これは、洗浄した際にシリカに物理吸着していたイオン液体が、洗浄液と共に流れ落ちたためと考えられる。この2つの触媒に対して、シリカ担持酸性イオン液体は酸触媒として働かなかった。

(3) 酸性イオン液体-シリカゲルハイブリッドを用いたセルロースの分解反応: 酸性イオン液体-シリカゲルハイブリッドを用いて、セルロースの分解反応を行った。どの条件が最もHMFを生成しやすいか検討し、ハイブリッド触媒の再利用能を評価した。

物理吸着型のハイブリッド触媒の利用: 物理吸着型の酸触媒を用いてセルロースの分解反応を行い、触媒の変化を調査した。反応にはSiO₂/[C₁C₄-SAim][OTf]とSiO₂/[TOA-C₄-SA][TFSI]を用いた。反応はセルロースに触媒と溶媒を加え、還流することで分解反応を行った。反応後、粒子は吸引る過により回収し、ろ液を分析した。反応後、ろ液の¹HNMR(図33)を見たところ、HMFのピークは確認されなかった。反応後に回収したSiO₂/[TOA-C₄-SA][TFSI]を見ると、粒子状の部分と粘性のある固体の部分とが確認できた。反応を通して[TOA-C₄-SA][TFSI]が分離してしまい、反応が進まなかったと考えられる。これらの結果から物理吸着型ハイブリッド触媒では、溶媒や熱によってイオン液体が脱着してしまうことが分かった。

共有結合型のハイブリッド触媒の利用: 共有結合型のハイブリッド触媒を用いてセルロースの分解反応を行った。また、反応効率を上げるため、セルロースを固体の状態ではなく、イオン液体に溶解した状態で反応を行った。反応は、セルロースを[C₄C₁im][Cl]に溶解した上で、酸触媒を添加し、加熱攪拌することによって行い、反応条件の検討(時間、温度、添加材)を行った。反応に用いるシリカゲルは、攪拌できる状態を維持して、できるだけ多い量を使用した(0.50 g)。作成した3種類の酸触媒は、いずれもセルロースを分解し、HMFを生成した。酸触媒のうちSiO₂-S-[C₃C₄-SAim][OTf]に注目して反応条件を見たところ、HMFの生成には、120~130℃、4時間が最適と表1 酸性イオン液体-シリカゲルハイブリッドを用いたセルロース分解反応

表1 酸性イオン液体-シリカゲルハイブリッドを用いたセルロース加水分解反応



触媒	抽出溶媒	ロード量/(mmol/g)	収率/%
SiO ₂ /[C ₁ C ₄ -saim][OTf]	酢酸エチル	1.05	8.3
SiO ₂ -SO ₃ H	ジクロロエタン	0.404	4.5
SiO ₂ -SO ₃ H	クロロホルム	0.404	4.4
SiO ₂ -SO ₃ H	酢酸エチル	0.404	10.1
SiO ₂ -SO ₃ H + AlCl ₃	酢酸エチル	0.404	16.2
SiO ₂ -S-[C ₃ C ₄ -saim][OTf]	酢酸エチル	0.319	9
SiO ₂ -S-[C ₃ C ₄ -saim][OTf]	THF	0.319	9.2
SiO ₂ -S-[C ₃ C ₄ -saim][OTf]	酢酸エチル	0.319	7.2
SiO ₂ -S-[C ₃ C ₄ -saim][OTf] ^{a)}	酢酸エチル	0.319	6
SiO ₂ -S-[C ₃ C ₄ -saim][OTf] ^{b)}	酢酸エチル	0.319	8.2
SiO ₂ -S-[C ₃ C ₄ -saim][OTf]	酢酸エチル	0.319	5.5
SiO ₂ -S-[C ₃ C ₄ -saim][OTf] + AlCl ₃	酢酸エチル	0.319	8.7
SiO ₂ -S-[C ₃ C ₄ -saim][OTf] ^{c)}	酢酸エチル	0.319	1.6
SiO ₂ -S-[C ₃ C ₄ -saim][OTf] ^{d)}	酢酸エチル	0.319	12.4

a) 反応時間：6時間 b) 触媒量：0.25 g
c) [C1Him][Cl]を使用 d) 超音波処理

なった。100～110 での反応では、セルロースの加水分解が進行しづらく、130～140 では生成した HMF が分解されていると考えられる。反応時間を 6 時間に延長した場合も HMF が分解されていると考えられる。塩化アルミニウムは、セルロースから HMF を生成する際、グルコースからフルクトースへの異性を促進する働きがある。SiO₂-SO₃H と SiO₂-S-[C₃C₄-saim][OTf] では塩化アルミニウムを添加した場合、それぞれ異なる結果となった。SiO₂-SO₃H の場合は、添加していない場合と比較して収率の向上が見られたが、SiO₂-S-[C₃C₄-saim][OTf] の場合は、収率にほとんど変化が見られなかった。これは、SiO₂-S-[C₃C₄-saim][OTf] に含まれるスルフィド部位がルイス塩基として働き、ルイス酸である塩化アルミニウムをトラップしたためだと考えられる。また、反応方法を加熱撹拌から内部型ソニケーションに変えたところ、より低い温度(87)、時間(15 分)で目的物を得ることができた。

ハイブリッド触媒の再利用：均一系触媒は、触媒分子全てが反応に使えるため反応効率がよく、構造制御による選択性の向上も期待できる。しかし、欠点として目的物、不純物との分離や再利用が困難なことがある。対して、不均一系触媒である固体触媒は、触媒表面にしか反応活性点が無いため、反応効率は均一系触媒に劣る。しかし、ろ過などの簡単な操作で生成物と分離することができ、再利用までに掛かる操作を少なくできる。この固体触媒の利点を調査するため、反応後にも触媒が再利用可能かを調査した。[C₄C₁im][Cl] にセルロースを溶解後、SiO₂-S-[C₃C₄-saim][OTf] を添加し、加熱撹拌して反応を行った。反応後に RO 水を加え、吸引ろ過により生成物と触媒を分離し、触媒を RO 水、酢酸エチルで洗浄した。ろ液を精製し、HMF を単離し

た(9.0%)。また、触媒は、真空乾燥後に回収した。回収した触媒は、同じ条件で再度反応に用いた。

反応終了後に回収したハイブリッド触媒を利用しても、HMF は 9.0%の収率で得られ、ハイブリッド触媒が円滑に再利用できることが明らかとなった。

(4) 結論

本研究により共有結合型の酸性イオン液体-シリカハイブリッドにはセルロースの効果的な分解能力があり、かつ簡単な方法で容易に再利用可能であることが明らかとなった。本研究で開発した手法が、世界のエネルギー問題の解決に寄与することを期待する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 7 件)

1. First Observation for Dynamic Solvent Effect in Ionic Liquids, S. Kitaoka, K. Nobuoka, J. Miura, Y. Ohga, Y. Ishikawa, *Chem. Lett.*, in press (CL-151169), (2016), (査読有)。
2. Photoresponsive Ionic Liquids with an Azobenzene Moiety, K. Nobuoka, S. Kitaoka, T. Yamauchi, T. Harran, Y. Ishikawa, *Chem. Lett.*, in press (CL-160048), (2016), (査読有)。
3. A Simple Method for Efficient Synthesis of Tetrapyrrolyl-porphyrin Using Adler Method in Acidic Ionic Liquids, Satoshi Kitaoka, Kaoru Nobuoka, Keita Ihara, Yuichi Ishikawa, *RSC Adv.*, Vol.4, p.26777-26782, (2014), (査読有)。
4. Proline Based Chiral Ionic Liquids for Enantioselective Michel Reaction, K. Nobuoka, S. Kitaoka, T. Kojima, Y. Kawano, K. Hirano, M. Tange, S. Obata, Y. Yamamoto, T. Harran, Y. Ishikawa, *Organic Chemistry International*, Vol.2014, ArticleID 836126, 9 pages. (2014)(査読有)。
5. ゆず果皮親油性成分の抗アレルギー能とゆず果皮を活用した商品化 - その2、石川雄一、矢野亮太、宮島詩織、北岡賢、信岡かおる、市瀬孝道、吉田成一、定金香里、長谷部建美、アレルギーの臨床、34 巻、5 号、p.69-75(2014), (査読有)。
6. Porphyrin preparation in acidic ionic liquids, S. Kitaoka, K. Nobuoka, R. Hirakawa, K. Ihara, Y. Ishikawa *Chem. Lett.*, Vol.42 No.11, p.1397-1399, (2013), (査読有)。
7. Stereoselectivity of Diels-Alder Reaction in Ionic Liquids with Cyano Moiety: Effect of Charge Delocalization of Anion on the

Relation of Solvent-Solvent and Solute-Solvent Interaction, K. Nobuoka, **S. Kitaoka**, A. Yanagisako, Y. Maki, T. Harrana .Y. Ishikawa, *RSC Adv.*, Vol.3, 19632-19638, (2013), (査読有).

〔学会発表〕(計 13 件)

1. Preparation of Soluble Phthalocyanines Utilizing Ionic Liquids, **S. Kitaoka**, D. Inoue, K. Nobuoka, 日本化学会第 96 春季年会 (2016), 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大京田辺キャンパス(京都府京田辺市), 3 PB-153.
2. イオン液体を活用した可溶性フタロシアニンの合成, **北岡 賢**, 加村 良磨, 匠 輝晃, 信岡 かおる, 第 45 回複素環化学討論会, 2015 年 11 月 19-21 日, 早稲田大学(東京都新宿区), 1P-24.
3. TETRAPYRIDYL-PORPHYRIN PREPARATION IN ACIDIC IONIC LIQUIDS, **Satoshi Kitaoka**, Kaoru Nobuoka, Ryo Yamane, Teppei Ohnishi, Yuichi Ishikawa, 3rd International Symposium on Green Chemistry, 393, 2015 年 5 月 3-7 日, ラ・ロシェル(フランス).
4. Green asymmetric synthesis with proline based chiral ionic liquid catalyst, Kaoru Nobuoka, **Satoshi Kitaoka**, Yuuki Yamamoto, Kazuya Hirano, Masakazu Tange, Yuich Ishikawa, 3rd International Symposium on Green Chemistry, 272, 2015 年 5 月 3-7 日, ラ・ロシェル(フランス).
5. 酸性イオン液体を活用したテトラピリジルポルフィリンの簡便合成, **北岡 賢**, 山根 亮, 大西 哲平, 信岡 かおる, 石川 雄一, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 2015 年 3 月 26-29 日, 日大船橋キャンパス(千葉県西船橋市), 3 PB-151.
6. 低粘性イオン液体の開発, 第 51 回好塩微生物研究会, **北岡賢**, 2014 年 12 月 13 日, 近畿大学工学部(広島県東広島市)(口頭).
7. 酸性イオン液体を活用したテトラピリジルポルフィリンの簡便合成, **北岡賢**, 山根亮, 大西哲平, 信岡かおる, 石川雄一, 第 15 回極限環境生物学会年会, 2014 年 11 月 1-3 日, 今帰仁村コミュニティーセンター(沖縄県今帰仁村) P-16.
8. 酸性イオン液体を反応溶媒としたテトラピリジルポルフィリン合成, **北岡賢**, 山根亮, 大西哲平, 信岡かおる, 石川雄一, 第 44 回複素環化学討論会, 2014 年 9 月 10-12 日, 札幌市民ホール(北海道札幌市), 1P-41.
9. 酸性イオン液体を反応溶媒としたポルフィリン合成反応, **北岡賢**, 伊原慶太, 日本化学会第 94 春季年会(2014), 2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知県名古屋

市), 2 PC-045.

10. イオン液体を活用したポルフィリン合成, **北岡賢**, 平川了規, 伊原慶太, 2013 年日本化学会中国・四国支部大会, 2013 年 11 月 16-17 日, 広島大学(広島県東広島市)(若手特別講演), 2D07.
11. 酸性イオン液体を反応媒体としたポルフィリン合成法の開発, **北岡賢**, 伊原慶太, 平川了規, 信岡かおる, 石川雄一, 第 30 回有機合成化学セミナー, p.15, 2013 年 9 月 17 日, せとうち児島ホテル(岡山県倉敷市)
12. The Anion effect of Functional Ionic Liquids for Porphyrin Preparation, **S. Kitaoka**, K. Nobuoka, T. Matsufuji, Y. Ishikawa, IVC-19/ICN+T 2013/ICSS-15/ITFPC 2013/MIATEC 2013/CIP 2013/RSD 2013, MMM/NST-P3-01, 2013 年 9 月 9-13 日, パリ(フランス).
13. Functional Proline Based Chiral Ionic Liquids : Catalysts for Chiral Synthesis, K. Nobuoka, **S. Kitaoka**, Y. Yamamoto, Y. ISHIKAWA, IVC-19/ICN+T 2013/ICSS-15/ITFPC 2013/MIATEC 2013/CIP 2013/RSD 2013, FMMM/NST-P3-02, 2013 年 9 月 9-13 日, パリ(フランス).

〔図書〕(計 1 件)

電気泳動法によるセシウム汚染土壌の再生技術, 井原辰彦, **北岡 賢**, 田中尚道, 山西弘城, 伊藤哲夫, 野間 宏, 放射性物質対策技術 除去・モニタリング・装置・システム 開発, 第 4 章第 4 節, 2015 年, (株)エヌ・ティー・エス, 370 頁(145-154 頁).

〔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://www.hiro.kindai.ac.jp/faculty/biochemical/laboratory/lab-13.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北岡 賢 (KITAOKA, Satoshi)

近畿大学・工学部・講師

研究者番号: 50457602

(4) 研究協力者

信岡 かおる (NOBUOKA, Kaoru)

大分大学・工学部・講師

研究者番号: 10398258

石川 雄一 (ISHIKAWA, Yuichi)

大分大学・工学部・教授

研究者番号: 30184500