

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26709060

研究課題名(和文) 固体触媒による含窒素バイオマスリファイナリー

研究課題名(英文) Refinery of Nitrogen-Containing Biomass over Solid Catalysts

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) 16,900,000円

研究成果の概要(和文)：キチンはカニやエビなどの殻に含まれる最大の海洋バイオマスであり、その発生量は年間1000億トンに達すると推定されている。キチンはN-アセチルグルコサミン(NAG)が繋がってできた高分子であり、窒素を含むことが特徴的である。キチンを再生可能資源として様々な含窒素化合物を合成することが望まれるが、キチンが極めて難分解性であるため困難とされてきた。本研究では、機械的な力と触媒とを組み合わせることにより、キチンからNAGを高収率かつ触媒的に合成することに成功した。さらに、NAGを有用な化学品であるモノエタノールアミンや、アミノ酸であるグリシンに変換できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Chitin is the most abundant marine biomass, which is contained in crab and shrimp shells. Chitin is a polymer consisting of N-acetylglucosamine (NAG) units, thus characteristically containing nitrogen atoms. This compound is a potential renewable resource for the production of nitrogen-containing chemicals, but the recalcitrance of chitin has strongly limited use of the derivatives such as NAG in industry and daily life. In this study, co-workers and I found that mechanical force and catalysts synergistically depolymerize chitin to produce NAG in a good yield. In addition, NAG was converted to useful chemicals such as N-acetyl-monoethanolamine and a derivative of standard amino acid, N-acetyl-glycine.

研究分野：触媒・資源化学プロセス

キーワード：バイオマス変換 キチン N-アセチルグルコサミン 含窒素有機化合物 触媒

### 1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現に向け、再生可能な資源であるバイオマスの有効利用が求められている。バイオマスの中でも極めて豊富に存在し、かつ食料と競合しないものとしてセルロースとキチンが挙げられる(図1)。どちらも構造が類似した多糖であるが、キチンは窒素を含有する *N*-アセチルグルコサミン(NAG)のポリマーであるため、含窒素化合物の基幹原料として利用できる可能性がある。

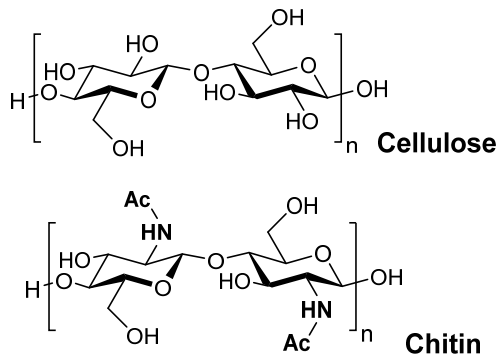


図1. セルロースとキチンの構造

キチンは資源として高いポテンシャルを持つが、現在のところ集積されたキチンの98%以上が廃棄されている。これは、キチンが不溶性かつ難分解性であるため、単量体への効率的な分解方法が確立されていないことが原因である。つまり、現行の NAG 合成法では、キチンに対して大過剰の濃塩酸を加えて(S/C = 約 0.01)部分的に加水分解した後、さらに酵素を使う必要があり、化学原料として利用するためには極めてコスト高である。そのため、キチンの効率的な分解法の確立ならびに分解物の有用化学品への変換法の開発が望まれている。

### 2. 研究の目的

固体触媒を用いてキチンを分解・化学変換するとともに、その機構解明を行うことにより、含窒素化合物のバイオマスリファイナリーを体系化する。これにより、従来盛んに研究されてきた炭素・水素・酸素のみから成る木質や油脂の利用とは異なる新たなバイオリファイナリーを提案する。

### 3. 研究の方法

(1) キチンを触媒により加水分解して NAG を、また加メタノール分解することにより 1-*O*-メチル-*N*-アセチルグルコサミン(Me-NAG)を合成する。キチンの反応性を高めるために、機械的な前処理ならびに機械的なエネルギーと触媒との相乗作用を利用する。

(2) 加水分解反応を応用し、加水分解水素化による 2-アセトアミド-2-デオキシソルビトール(ADS)の合成を試みる。

(3) 加水分解/加水分解水素化物の C-C 結合をレトロアルドール反応により選択的に切断し、モノエタノールアミンなどの有用な含窒素化学品を合成する。さらにモノエタノールアミンを酸素分子で酸化することにより汎用性のアミノ酸であるグリシンを合成する。

(4) これまでの研究で得られた知見を応用し、キチン変換に利用しうる新たな材料の開発を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) キチンの解重合

固体触媒によるキチンの加水分解を検討した。まず、キチンを弱酸点を有する炭素と遊星ボールミルを用いて混合粉碎し、水中で加水分解反応を行った。その結果、NAG の収量はごくわずかであり、キチンはセルロースよりも加水分解に強い酸を必要とすることが示唆された。そこで、固体強酸である硫酸化ジルコニアやアンバーリストとの混合ミル処理を行ったところ、キチンはミル処理段階で可溶化し、メカノカタリシスによる加水分解が進行することを見出した。

そこで、メカノカタリシスについて詳細な知見を得るため、キチンに様々な液体酸触媒を含浸したのち、遊星ボールミルを用いて 600 rpm で 6 時間粉碎処理した(図2)。その結果、 $pK_a$  が 0 以下の酸は 80% 以上の収率でキチンをオリゴ糖に変換し、特に硫酸が低分子量化に効果的であった。一方、弱酸である酢酸はほとんど加水分解活性を示さなかった。

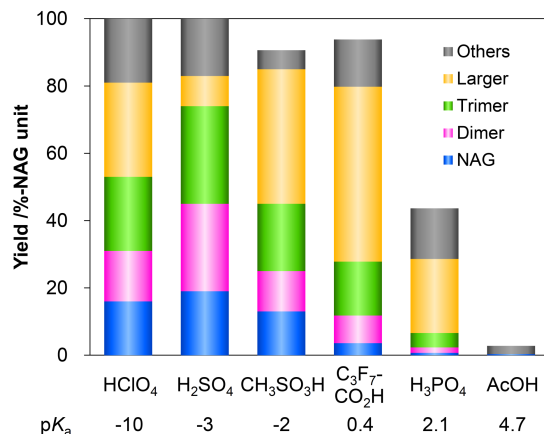


図2. メカノカタリシスによるキチンの部分加水分解

生成したキチンオリゴ糖のモノマーへの分解反応を検討した。硫酸を用いて得たキチンオリゴ糖を熱水中で加水分解したところ、NAG が収率 61% で得られた。硫酸の TON は 2.3 であり、触媒的に NAG を合成することができた。また、反応溶媒を水からメタノールに変えることにより、Me-NAG が収率 70% で得られた。

#### (2) キチンの加水分解水素化反応

メカノカタリシスで生成したオリゴ糖

の加水分解水素化反応を行った。一段で両反応を進行させると、脱アセチル化などの副反応が顕著に進行することが分かったため、加水分解工程と水素化工程を分離した。NAG が収率 61% で含まれる加水分解溶液に Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒を添加し、様々な反応条件を検討したところ、pH を 3~4 にすることが重要であることが分かった(表 1)。これは、pH が低すぎると脱アセチル化やヘミアセタールの分解などが進行し、逆に pH が高すぎるとレトロアルドール反応により C-C 結合が切断されてしまうためである。pH 3 の条件で経時変化を調べたところ、ADS の通算収率は最高で 52% に達した(図 3)。

表 1. NAG 水素化における速度定数の pH 依存

pH	$k_1 / \text{h}^{-1}$	$k_2 / \text{h}^{-1}$	$k_3 / \text{h}^{-1}$
2.0	1.4	0.56	0.050
3.0	1.3	0.080	0.030
4.0	1.0	0.050	0.025
5.0	0.95	0.15	0.020
6.8	0.60	4.6	0.10

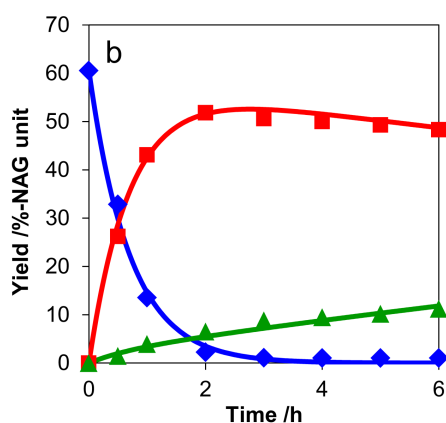


図 3. pH 3 における NAG 水素化の経時変化 (青ダイヤ: NAG, 赤四角: ADS, 緑三角: 副生成物)

### (3) モノエタノールアミンとグリシン誘導体の合成

前項で述べた通り、高い pH で水素化を行うと C-C 結合が切断される。このことを利用し、NAG からモノエタノールアミン誘導体の合成を試みた(図 4)。その結果、塩基として NaHCO<sub>3</sub> を、水素化触媒として Ru/C を用いることにより、C2-C3 結合が切断され、*N*-アセチルモノエタノールアミンが窒素基準の収率 31% で得られた。

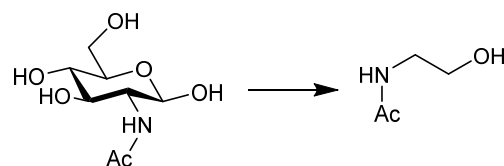


図 4. NAG の C-C 結合切断反応

NAG と構造が類似するグルコースを基質として用いると、フルクトースに異性化した後、C3-C4 間の切断が優先する。この違いを明らかにするため DFT 計算を行ったところ、NAG が異性化してフルクトースの等価体のイミンが生成するとアミド基の共鳴安定化効果が失われることが分かった(図 5)。そのため、グルコースの異性化に比べて NAG の異性化は 91 kJ/mol 不安定であり、この経路が NAG では有効ではないことが分かった。これが NAG では C2-C3 結合を優先的に切れる理由である。

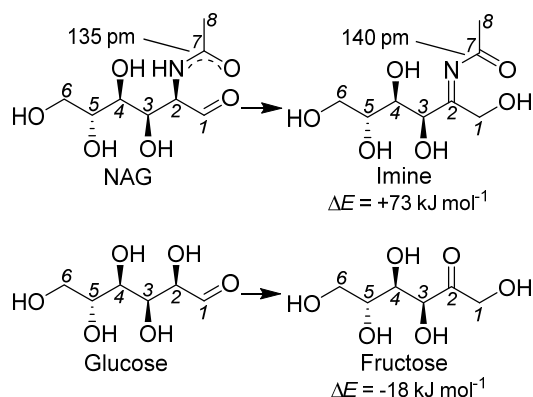


図 5. DFT 計算により見積もられた糖の異性化反応のエネルギー[M06-2X/aug-cc-pVTZ//B3LYP-D3/6-31+G(d,p), SMD(water), 零点振動エネルギー含む]

次に *N*-アセチルモノエタノールアミンを酸化し、標準アミノ酸の一つであるグリシンのアセチル化体の合成を試みた(図 6)。その結果、*N*-アセチルモノエタノールアミンを合成した反応系の雰囲気水を酸素から酸素に変えるだけで *N*-アセチルグリシンが収率 22% で得られた。アミノ基が遊離したアミノ酸は反応性の制御が難しいため直接的に使用する以外の用途は限られているが、本生成物はアセチル基によりアミドとして保護されているため、反応基材として利用しやすいことが利点になると期待している。

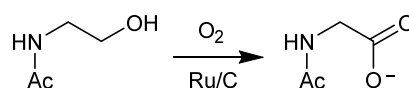


図 6. *N*-アセチルグリシンの合成

### (4) 六方晶窒化ホウ素の機能

報告者のこれまでの検討により、炭素は分

散力からなる CH- $\pi$ 相互作用と疎水効果によりセロオリゴ糖を吸着できることを明らかにしている。そこで、炭素と類似の電子状態を持つ材料として六方晶窒化ホウ素(図 7)に着目し、糖の吸着や触媒の変換が可能であるか検討した。その結果、窒化ホウ素はキチンオリゴ糖を強く吸着できることを見出した(トリアセチルキトトリアース,  $K_{ads} = 1.1 \times 10^4 M^{-1}$ )。コントロール実験、ホフマイスター系列との相関性、ならびに DFT 計算の結果から、吸着は CH- $\pi$ 相互作用と疎水効果によって駆動されることを明らかにした。また、窒化ホウ素の存在下でグルコースのフルクトースへの異性化が促進されることが分かった。窒化ホウ素は、化学的に不活性であると見なされることが多いが、有用な機能を持つことを発見できた。

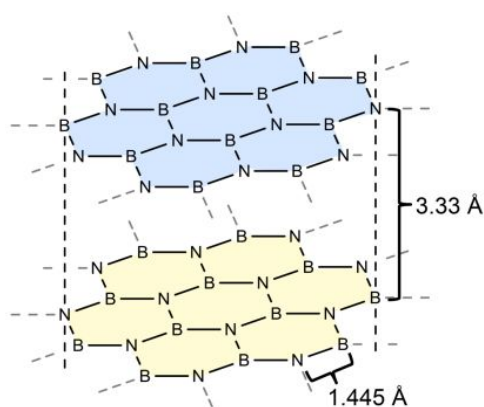


図 7. 六方晶窒化ホウ素の構造

## 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 8 件)

H. Kobayashi, A. Fukuoka, Development of Solid Catalyst-Solid Substrate Reactions for Efficient Utilization of Biomass, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 91 巻, 2018, 29-43

DOI: 10.1246/bcsj.20170263

H. Kobayashi, A. Fukuoka, Hexagonal Boron Nitride for Adsorption of Saccharides, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 121 巻, 2017, 17332-17338

DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05077

H. Kobayashi, K. Techikawara, A. Fukuoka, Hydrolytic hydrogenation of chitin to amino sugar alcohol, *Green Chem.*, 査読有, 19 巻, 2017, 3350-3356

DOI: 10.1039/C7GC01063J

H. Kobayashi, S. Ito, K. Hara, A. Fukuoka, Conversion of glycerol to acrolein by mesoporous sulfated zirconia-silica catalyst, *Chin. J. Catal.*, 査読有, 38 巻, 2017, 420-425

DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62564-0

小林広和, 固体触媒法による木質バイオ

マスの選択的な分解, 触媒, 査読無, 58 巻, 2016, 159-162

H. Kobayashi, H. Kaiki, A. Shrotri, K. Techikawara, A. Fukuoka, Hydrolysis of woody biomass by a biomass-derived reusable heterogeneous catalyst, *Chem. Sci.*, 査読有, 7 巻, 2016, 692-696

DOI: 10.1039/C5SC03377B

H. Kobayashi, H. Yokoyama, B. Feng, A. Fukuoka, Dehydration of sorbitol to isosorbide over H-beta zeolites with high Si/Al ratios, *Green Chem.*, 査読有, 17 巻, 2015, 2732-2735

DOI: 10.1039/C5GC00319A

M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Kuroki, S. Ito, A. Fukuoka, Catalytic Depolymerization of Chitin with Retention of N-Acetyl Group, *ChemSusChem*, 査読有, 8 巻, 2015, 3760-3763

DOI: 10.1002/cssc.201501224

[学会発表](計 19 件)

小林広和, 固体触媒を用いたセルロース・キチンからの有用化学品合成, 第二回東日本カタリシスセミナー, 2017/9/30, ロイヤル胎内パークホテル(新潟県胎内市)

鉄地河原浩太, 小林広和, 福岡淳, キチンからの含窒素糖アルコール合成, 第120回触媒討論会, 2017/9/12, 愛媛大学(愛媛県松山市)

K. Techikawara, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Hydrolytic hydrogenation of chitin to N-containing polyols, 13th European Congress on Catalysis, 2017/8/29, Florence (Italy)

H. Kobayashi, A. Fukuoka, Boron nitride as a new candidate for adsorption and conversion of saccharides, 13th European Congress on Catalysis, 2017/8/29, Florence (Italy)

K. Techikawara, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Three-Step Conversion of Chitin to N-Containing Alcohol, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2017/5/15-17, かねる 2.7 (北海道札幌市)

H. Kobayashi, Development of Solid Catalyst-Solid Substrate Reactions for Efficient Utilization of Biomass, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017/3/16-19, 慶應大学(神奈川県横浜市)

鉄地河原浩太, 小林広和, 福岡淳, キチン加水分解水素化による含窒素糖アルコール合成, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9/21-23, 岩手大学(岩手県盛岡市)

小林広和, 藪下瑞帆, 黒木杏一, 福岡淳, アセチル基を保持したキチンの触媒的解重合, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9/21-23, 岩手大学(岩手県盛岡市)

H. Kobayashi, M. Yabushita, K. Techikawara, A. Fukuoka, Depolymerization of chitin by

mechanocatalysis, CCESC 2016, Madrid (Spain)

H. Kobayashi, M. Yabushita, K. Techikawara, A. Fukuoka, Catalytic conversion of chitin to monomers with retention of *N*-acetyl group, 16th International Congress on Catalysis, 2016/7/3-4, 北京市(中国)

H. Kobayashi, A. Fukuoka, Catalytic conversion of inedible biomass, 2015/11/5-6, The 45th Petroleum-Petrochemical Symposium of JPI, International Session, ウィンクあいち(愛知県名古屋市)

H. Kobayashi, A. Fukuoka, Catalytic conversion of cellulose to chemicals, 15th ROC-Japan Joint Symposium on Catalysis, 2015/4/20-22, 高雄市(台湾)

小林広和, 触媒法による非可食バイオマスの選択的な分解, 15 回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 2015/1/27, 北海道大学(北海道札幌市)

H. Kobayashi, A. Fukuoka, Biomass conversion into chemicals by heterogeneous catalysts, EECAT2014, 2014/10/8-10, 天津市(中国)

H. Kobayashi, M. Yabushita, S. Ito, K. Hara, A. Fukuoka, Adsorption-Controlled Conversion of Sorbitol to 1,4-Sorbitan over Sulfated Zirconia, 248th ACS National Meeting & Exposition, 2014/8/10-14, San Francisco (USA)

H. Kobayashi, Solvolysis of polysaccharide biomass using solid catalysts, Seminar in National University of Kaosiung, 2014/7/4, 高雄市(台湾)

H. Kobayashi, Depolymerization of polysaccharides over heterogeneous catalysts, Seminar in Institute of Nuclear Energy Research, 2014/7/3, 桃園市(台湾)

H. Kobayashi, Heterogeneous catalysis for conversion of non-food polysaccharide biomass, Seminar in National Taiwan University, 2014/7/1, 台北市(台湾)

H. Kobayashi, S. Ito, M. Yabushita, A. Fukuoka, Catalytic conversion of sorbitol to sorbitan by means of preferential adsorption, TOCAT 7, 2014/6/1-6, 京都テルサ(京都府京都市)

#### 〔図書〕(計 1 件)

A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals, Advances in Catalysis, vol. 60, 分担執筆(60 ページ)

#### 〔産業財産権〕

出願状況(計 3 件)

名称: キチンオリゴマー、N - アセチルグルコサミン及び 1 - O - アルキル - N -

アセチルグルコサミンの製造方法

発明者: 福岡淳, 小林広和, 藤田一郎

権利者: 北海道大学、昭和電工株式会社

種類: 特許

番号: 2016-089270

出願年月日: 平成 28 年 4 月 28 日

国内外の別: 国内

名称: キチンオリゴマー、N - アセチルグルコサミン及び 1 - O - アルキル - N - アセチルグルコサミンの製造方法

発明者: 福岡淳, 小林広和

権利者: 北海道大学、昭和電工株式会社

種類: 特許

番号: 2016-089269

出願年月日: 平成 28 年 4 月 28 日

国内外の別: 国内

名称: 糖アルコールの脱水用固体触媒、およびその触媒を使用する二無水糖アルコールの製造方法

発明者: 福岡淳, 小林広和, 馮博, 横山春香, 陳新

権利者: 北海道大学、クラリアント触媒株式会社

種類: 特許

番号: 2014-146149

出願年月日: 平成 26 年 7 月 16 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

本研究で開発したキチン分解法が化学工業日報(2015 年 11 月 20 日)にて紹介された。

キチン分解に関する一般の方向けの記事を Atlas of Science に掲載した。  
(<http://atlasofscience.org/crab-shells-to-value-added/>)

#### 6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

横山 春香 (YOKOYAMA, Haruka)

北海道大学・触媒科学研究所・修士課程