

触媒によるバイオペットボトル原料の高効率合成に成功

～石油に依存しないバイオ化学品の普及に貢献～

ポイント

- ・天然由来の糖誘導体の反応性を精密に制御する誘導化法を発見。
- ・高い反応選択率を維持したまま溶媒使用量を 1/10 以下へ低減し、ペットボトル原料の代替となるジカルボン酸を合成。
- ・化石資源に依存しないペットボトル代替バイオポリエステルの工業化に貢献する新触媒技術を開発。

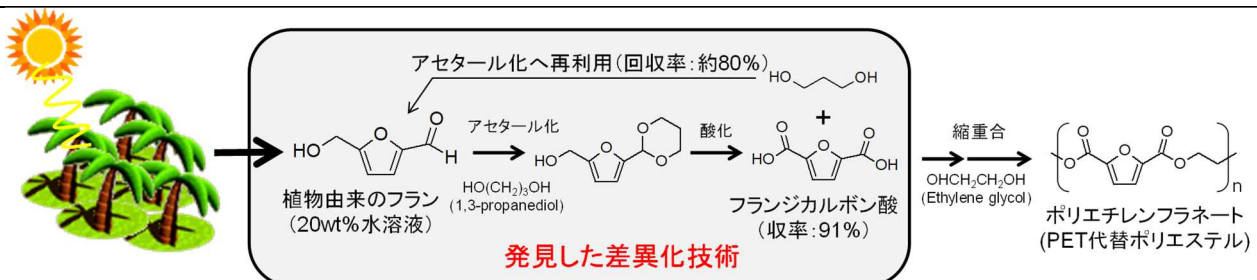
概要

北海道大学触媒科学研究所の中島清隆准教授・福岡 淳教授らの研究グループは、人間の食物として利用できない植物のセルロース部位*¹から得られる炭水化物の誘導体を原料として、ペットボトルを構成するテレフタル酸*²の代替となるフランジカルボン酸を合成する新手法を発見しました。

植物資源から誘導されるヒドロキシメチルフルフラールを希薄な水溶液内（2 wt%*³以下）で酸化すると、フランジカルボン酸を高い収率*⁴で合成できることが報告されています。しかし、フランジカルボン酸を工業的に大規模生産するためには、基質*⁵濃度を大幅に向上させた生産性の高いプロセスの構築が求められます。これまでの優れた報告を利用して高濃度溶液（10-20 wt%）内で反応を実施したところ、フランジカルボン酸の収率は30%程度とあまり高くなく、同時に不要な固体の副生成物が大量に析出することがわかりました。反応効率の低下は高濃度水溶液内で原料自体が副反応を引き起こすことが原因であり、この原因は単純な反応条件の最適化では解消できませんでした。

そこで研究グループは、基質であるヒドロキシメチルフルフラールの副反応を抑制しつつ目的物質へ変換する方法を着想しました。具体的には、分子内に2つのアルコール部位を持つジオール*⁶（1,3-プロパンジオール）により基質のホルミル基*⁷を保護し、その後に金ナノ粒子を固定した固体触媒*⁸によって酸化すると、高濃度溶液内でも選択的にフランジカルボン酸を合成できることを発見しました。この手法により、20 wt%という高濃度溶液からも90%を超える高い効率でフランジカルボン酸を合成できました。基質の保護に利用したジオールはその80%が反応後に回収できるため、繰り返し反応に利用できます。基質濃度の大幅な向上は、プロセスで使用する溶剤の使用量低減を意味しています。溶媒留去*⁹に要する熱エネルギーは一般的な化学プロセスの約50%を占める場合が多いため、この知見を利用することでバイオポリマー合成の革新的な省エネルギー化が期待されています。

本研究は、科学技術振興機構、先端的低炭素化技術開発プログラム（ALCA）の支援を受け北海道大学と三菱ケミカル株式会社が共同で推進しているプロジェクトの成果であり、ドイツ時間2018年5月14日（月）公開のAngewandte Chemie International Edition 誌（電子版）に掲載されました。



【背景】

副生成物を排出せず、またエネルギー効率の高い化学プロセスは、環境調和を目指す新しい化学産業の構築に不可欠です。さらに、化学工業における再生可能資源^{*10}の利用は重要であり、人間の食料と競合しない植物由来の資源から、環境に負荷をかけずに化学品を合成できれば、化石資源が枯渇した後も現行の社会システムを持続できます。

従来、植物由来の原料を使ったものづくりの主役は“生物発酵^{*11}”を利用したものでした。発酵技術は身近な食品製造にも幅広く活用される技術ですが、ペットボトルのような安価で大量製造・大量消費を基本とした化学品の製造に適用するには多くの課題があります。従来の石油産業を中心に発展している固体触媒技術を利用した“低コスト・低エネルギー・低環境負荷で持続可能なものづくり”を、植物資源の利活用にも適用することは非常に重要です。

現在、植物資源から誘導されるヒドロキシメチルフurfuralから様々な有用なポリマーの構成成分を合成できることが報告されています(図1)。中でもフランジカルボン酸は石油由来のテレフタル酸に代わる新たな植物由来ポリエステル原料として注目されており、植物由来のバイオエチレングリコールとの組み合わせによって合成されるポリエチレンテレフタレート(PEF)を利用した飲料用ボトルの実用化が飲料メーカーによって進められています。

PEFは石油から作られるポリエチレンテレフタレート(PET。ペットボトルの材料)を上回る、様々な優れた物性(ガス透過性や高い引張強度など)をもっています。そのため、海外の大手化学メーカーもフランジカルボン酸の大規模合成を進めていますが、現状では飲料用ボトルとして利用できるような価格で大規模合成する手法はありません。その要因の一つは、ヒドロキシメチルフurfuralを高濃度条件下で効率よくフランジカルボン酸へ変換できなかつたことです。そこで中島准教授らの研究グループは、副反応^{*12}の原因となる官能基を保護して副反応を抑制し(図2, step 1)、その後、基質の一部を保護した状態で酸化反応を実施することにより(図2, step 2)、従来よりも高濃度の基質水溶液から高い反応効率でフランジカルボン酸を合成することを検討しました。

【研究手法】

従来の合成法では、植物資源から誘導されるヒドロキシメチルフurfuralを希薄な水溶液内(0.5-2 wt%)で酸化することによって、フランジカルボン酸を90-99%の高い収率で合成できることが報告されています。例えば、反応効率の高い酸化セリウムに金のナノ粒子を固定した固体触媒(Au/CeO₂)と1wt%のヒドロキシメチルフurfural水溶液による反応では、フランジカルボン酸を91%の収率で合成できます(図3)。一方、同じ条件で基質濃度を10wt%へ上昇させるとフランジカルボン酸の収率は28%となり、同時に固体状の析出物を含む多量の副生成物(47%)が生成する結果となりました(図3)。一方、1,3-プロパンジオールとヒドロキシメチルフurfuralをアセタール化することによって得られるアセタール体を合成し、それを原料としてAu/CeO₂にて同様の条件で酸化することを検討しました(図2)。基質水溶液の濃度を1 wt%, 10 wt%, さらに20 wt%へと変化させても90%以上の高いフランジカルボン酸の収率を示し、副反応によって形成される固体析出物は生成しませんでした(図3)。

反応速度解析などによって2つの触媒反応の違いを検討したところ、フランジカルボン酸の生成経路が異なっていることがわかりました(図4)。従来の反応では、ヒドロキシメチルフurfuralのホルミル基(-CHO)がカルボン酸(-COOH)へと酸化され、その後の更なる酸化反応によってヒドロキシメチル基(-CH₂OH)がホルミル基を経由してカルボン酸へと変換され、最終的にフランジカルボン酸が生成します(図4(1))。しかし、高濃度溶液における反応では、基質に結合したホルミル基によって引き起こされる副反応が最初のホルミル基からカルボン酸への酸化よりも2倍以上の効率で進行するため、反応初期の段階で多量の副生成物が生成し、結果として目的のフランジカルボン酸の収率は大幅に低

下しました。

一方、新しく開発されたアセタール体の酸化反応では、まずヒドロキシメチル基の酸化から反応が始まります(図4(2))。ヒドロキシメチル基はホルミル基を経由してカルボン酸へと比較的スムーズに酸化されますが、その段階でも保護基として導入した環状のアセタールは基質の中に残存していました。このアセタールはヒドロキシル基やホルミル基よりもゆっくりと酸化されますが、ホルミル基の生成を伴わず一段階でカルボン酸へと変換されることが特徴でした。アセタール保護基が脱離して反応性の高いホルミル基が生成すると図4(1)に見られたように副反応を引き起こすことが懸念されますが、ホルミル基を経由せずに一段階で酸化されるため、高濃度溶液でも選択的にフランジカルボン酸を生成できたと考えられます(図4(2))。

【研究成果】

本研究の最大の特徴は、フランジカルボン酸の収率を維持したまま溶媒使用量の大幅な低下を達成できたことです。大量の溶媒を必要とする既存の合成法(低濃度水溶液からの合成法)では、必要なフランジカルボン酸を単離・回収するために、莫大なエネルギー消費を伴う溶媒除去の工程が必要です。このような溶媒除去は化学プロセスの投入エネルギーの半分程度を占めるケースが多いため、基質濃度は生産効率やプロセス全体のエネルギー消費をコントロールする重要なファクターの一つです。開発した反応系では、反応効率(収率)を維持したまま濃度条件を10倍、20倍と増加させることが可能になったため、溶媒除去に要する投入エネルギーの大幅な削減効果が見込まれます。さらに本反応では、反応容器から副反応によって生成した固体の析出物を取り除く手間がなくなるため、フランジカルボン酸を定常的に効率よく連続生産できる有効なプロセスを設計できます。

【今後への期待】

植物資源から有用化学品へと誘導する過程では、ヒドロキシメチルフルフラールと同様にホルミル部位の反応性を制御できれば新たな展開を描ける反応系がたくさんあります。アセタールによる保護と誘導反応後のリサイクル技術がさらに発展すれば、ポリマー分野への応用だけでなく、より多様な基幹化学品の合成に役立つプロセス開発に寄与することが期待されます。

論文情報

論文名	Aerobic Oxidation of HMF-Cyclic Acetal Enables Selective FDCA Formation with CeO ₂ -Supported Au Catalyst (担持金触媒を用いた環状HMFアセタールの好気性酸化による選択的なフランジカルボン酸合成)
著者名	Minjune Kim ¹ , Yaqiong Su ² , 福岡 淳 ¹ , Emiel J. M. Hensen ² , 中島清隆 ^{1,3} (1北海道大学触媒科学研究所, ² アイントホーフエン工科大学, ³ 科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発)
雑誌名	Angewandte Chemie International Edition (ドイツ化学会的一般化学に関する専門誌)
DOI	10.1002/anie.201805457
公表日	ドイツ時間2018年5月14日(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所 准教授 中島清隆 (なかじまきよたか)

T E L 011-706-9136 F A X 011-706-9139 メール nakajima@cat.hokudai.ac.jp

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimuhokudai.ac.jp

【参考図】

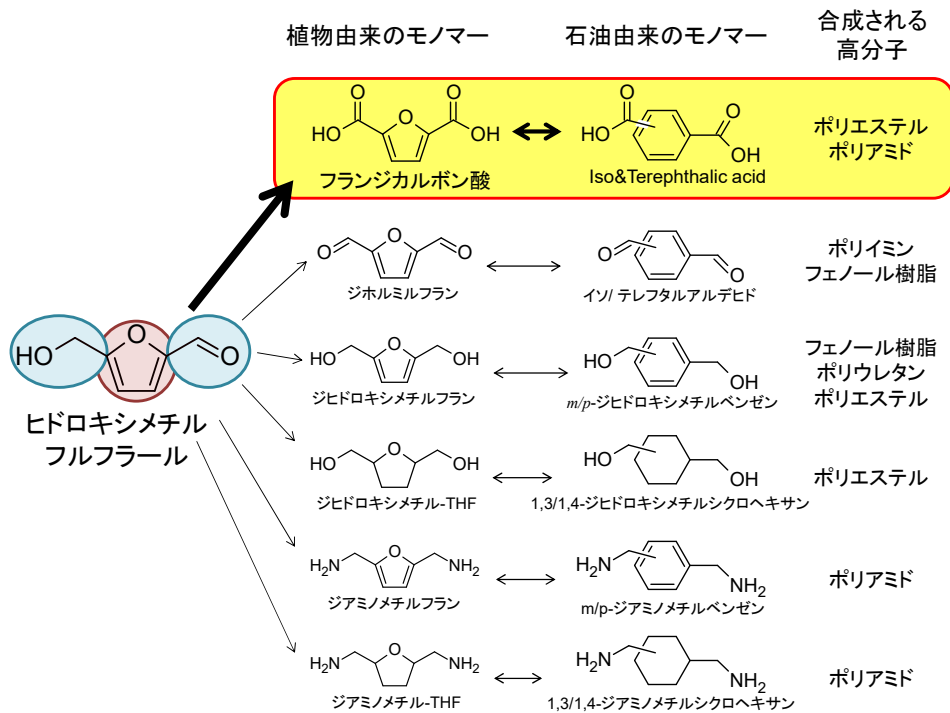


図 1. ヒドロキシメチルフルフラールから誘導できる有用ポリマーの原料

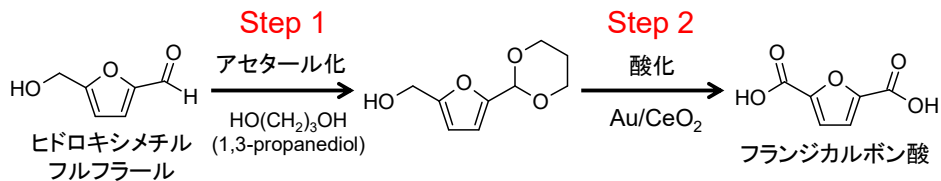


図 2. プロパンジオールによるアセタール化 (step 1) と担持金触媒による酸化 (step 2) を組み合わせたフランジカルボン酸合成

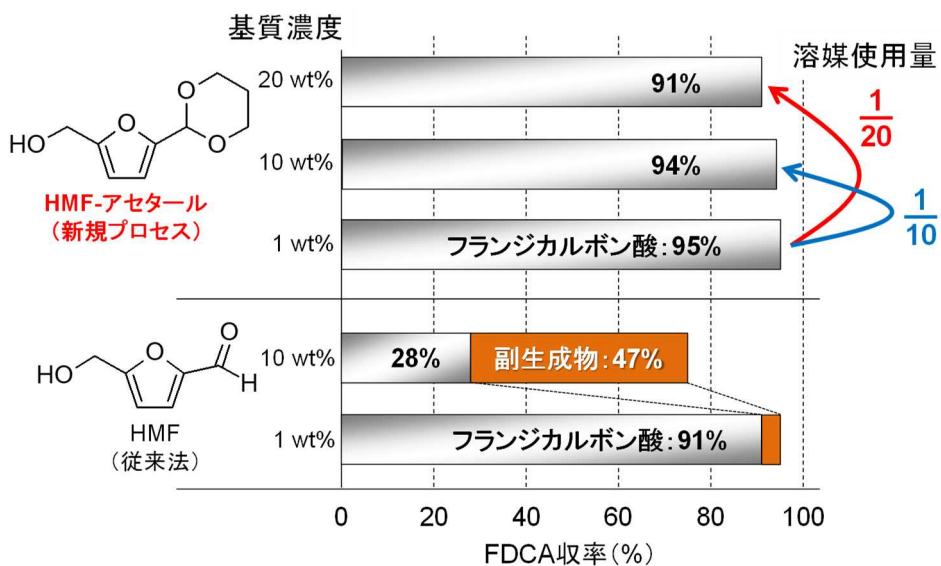
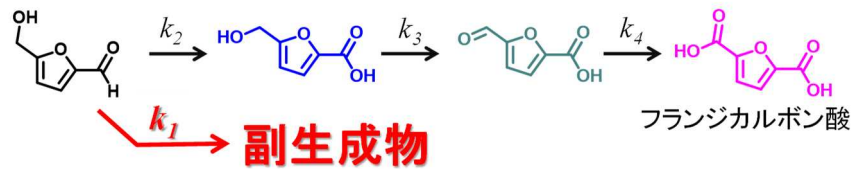


図 3. セリア担持金触媒 (Au/CeO₂) による従来法及び新規法によるフランジカルボン酸合成の比較

(1) 従来法によるフランジカルボン酸合成: $k_1 \gg k_2, k_3, k_4$



(2) HMFアセタールによる新規フランジカルボン酸合成: $k_1, k_2 \gg k_3$

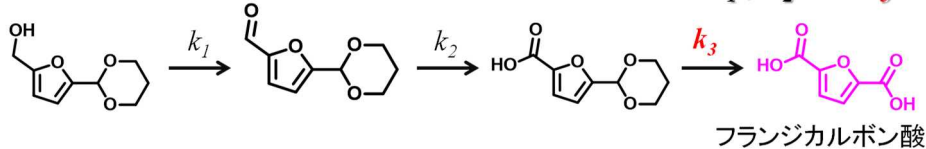



図 4. (1) 従来法及び (2) 新規法によるフランジカルボン酸の合成経路

【用語解説】

- *1 セルロース部位 … 植物を構成する炭水化物の 1 種であり、グルコースが β -1,4-グリコシド結合によって連結した水に溶けない高分子。
- *2 テレフタル酸 … ベンゼン環のパラ位にカルボン酸 (-COOH) をもつ有機化合物で、PET の原料である。
- *3 wt% … 質量パーセント濃度のこと。割合を、質量換算で百分率表示した値。
- *4 収率 … 原料の物質質量 (ヒドロキシメチルフルフラールまたはそのアセタール体) に対する生成物 (フランジカルボン酸) の物質質量の百分率で表される値であり、一般的に反応の効率を表すひとつのパラメーターとなる。
- *5 基質 … 原料となる化合物 (ヒドロキシメチルフルフラールまたはそのアセタール体)。
- *6 ジオール … 2つのヒドロキシル基 (-OH 基) を分子内に持つアルコールの総称。
- *7 ホルミル基 … ヒドロキシメチルフルフラールに含まれる官能基  の一般的な名称。
- *8 固体触媒 … 表面積の大きな酸化物の表面にナノサイズ (5-10 ナノメートル) の直径の金粒子を固定したもの。今回のような酸化反応の触媒として利用できる。
- *9 溶媒留去 … 加熱や減圧条件のもとで水などの溶液を蒸発させながら除去すること。
- *10 再生可能資源 … 比較的短いサイクルで再生できる資源の総称。植物から合成される化学品は焼却した後に生成する二酸化炭素が再び植物の成長に利用されるため、再生可能な資源として位置付けられる。
- *11 生物発酵 … 酵素などを用いた発酵プロセス。
- *12 副反応 … 必要な反応と同時に進行し、不要な廃棄物などを生成する必要のない反応。