

セルロース系バイオマスの解重合と 青果物鮮度保持のための固体触媒の開発

Development of Solid Catalysts for Depolymerization of Cellulosic Biomass and Preservation of Fruits and Vegetables



限りある資源を有効利用し化学反応を効率的に進行させるために、触媒は不可欠のものである。固体触媒は反応後に分離容易で再使用可能であるとともに、耐久性が高く反応条件の適用範囲が広いという特長がある。福岡淳氏は、セルロースやキチンの解重合に高活性を示す固体触媒を開発し、グルコース、*N*-アセチルグルコサミンおよびオリゴ糖の高選択的な合成に成功した。また、シリカ担持白金触媒によるエチレンの低温酸化を達成し、反応機構を明らかにするとともに青果物の鮮度保持に応用してフードロス削減に貢献した。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 固体触媒によるセルロースの解重合

再生可能なバイオマスを原料にすれば、化学品合成の低炭素化に資する。木質バイオマスの主成分はセルロースであり、解重合すれば化学品の原料になるが、セルロースは強固な結晶構造をもち解重合が困難である。さらに、生成するグルコースが副反応を起こしやすいという問題がある。福岡氏は、セルロース解重合に固体触媒を用いることを着想し、担持金属触媒を用いて加圧水素下で反応を行うと、セルロースの加水分解水素化が進行しソルビトールが得られることを見いだした。これは固体触媒による初のセルロース解重合であり、多くの類似研究が行われる契機となった。

次にセルロース加水分解に取り組み、カルボキシ基などの弱酸点をもつ炭素触媒を用い、触媒とセルロースを混合ミル処理する新たな方法論を提示した。これにより、固体触媒-固体基質間の接触が増加し、セルロースを炭素表面上に吸着させ弱酸点により β -1,4-グリコシド結合を加水分解させることが可能になった。本手法によりグルコースの高速合成を達成するとともに、水溶性セロオリゴ糖(3~6量体)を良好な収率で合成することにも成功した。これらの反応は、高耐久性という固体触媒の特長を活かし、反応条件の適用範囲を広くすることで初めて実現した。水溶性セロオリゴ糖は付加価値が高く、植物に対してバイオスティミュラントとして機能する。

2. 固体触媒によるキチンの解重合

次に福岡氏は、海洋バイオマスの1つで窒素を含むキチンの解重合に取り組んだ。キチンは*N*-アセチルグルコサミン(NAG)が β -1,4-グリコシド結合によって連結した高分子であり、セルロースと同様の構造をもつ。キチンはエビやカニなどの甲殻類の外皮に含まれており、バイオマスの中でセルロースに次ぐ資源量をもつが、分解が困難であるためほとんど利用されていない。また、解重合の際にグリコシド結合に加えアミド結合も加水分解される可能性があるが、脱アセチル化物はNAGよりも価値が低い。

同氏は、セルロース解重合法を発展させたメカノカタリシスによ

りキチンを効率良く解重合できることを示した。すなわち、キチン粉末と硫酸あるいは炭素触媒を混合ミル処理すると、酸点によりグリコシド結合が切断されるがアミド基は保持され、高選択率でキチンオリゴ糖を合成できる。また、反応機構を詳細に検討し、ボールミルのマクロな力がグリコシド結合を選択的に活性化し、プロトン化と引き続くグリコシド結合開裂の両方を促進することを明らかにした。オリゴ糖からは加水分解によりNAGが容易に得られる。キチンオリゴ糖はセロオリゴ糖と同様に高い付加価値をもつ。

さらに、同氏はNAGの変換反応を検討し、NAGを還元して糖アルコール(ADS)を得るとともに、ADSの脱水により二環縮合アミドアルコール(ADI)を新規に合成した。このようにキチンを解重合してNAGを得た後に、NAGから各種の有機窒素化合物を合成する新たな反応プロセスを示した。キチンを出発原料とすることで炭素に加えて窒素も再生可能となる。

3. シリカ担持白金触媒による低温エチレン酸化と青果物鮮度保持への応用

福岡氏は白金ナノ粒子と多孔質シリカを組み合わせた触媒による酸化反応を検討し、エチレンが0℃の低温でも二酸化炭素と水に酸化されることを見いだした。この低温酸化は、白金とシリカの組み合わせのときに起こり、白金隣接サイトが活性点となること、シリカ上のシロキサンなどの疎水性場が水を効果的に除去して定常活性を保つことを明らかにした。

さらに、本触媒を青果物の鮮度保持に応用し、収穫後の野菜・果物から放出される微量のエチレンを酸化除去して、熟成を抑制できることを示した。本触媒は、「プラチナ触媒」と命名され、冷蔵庫の野菜室や野菜貯蔵庫で実際に使われており、野菜の歩留まり向上・フードロス削減に大きく貢献している。野菜貯蔵庫に設置した触媒は、3年以上にわたり鮮度保持効果と歩留まり向上を示している。このことはプラチナ触媒の高い耐久性に起因する。

以上のように、福岡氏は、弱酸点をもつ炭素触媒を用いてセルロースと混合ミル処理することにより、セルロースのグリコシド結合を効率的に解重合できることを示し、高速グルコース合成とセロオリゴ糖選択合成を実現した。また、メカノカタリシスによるキチン解重合法を開発し、有機窒素化合物の合成に展開した。さらに、シリカ担持白金触媒による低温エチレン酸化を達成し、青果物の鮮度保持に応用し冷蔵庫や貯蔵庫に実用展開した。これらの研究成果は固体触媒化学の基礎と応用に大きく貢献するものである。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。