

バイオマス由来糖類を効率よく分解する触媒反応を開発

～バイオマス由来糖類の利用拡大に期待～

ポイント

- ・炭素数 6 のグルコースを炭素数 4 及び 2 の低級炭水化物へと変換する固体触媒反応を開発。
- ・比較的安価な固体触媒を用いた簡便な手法により、目的化合物を効率よく合成することが可能。
- ・石油化学工業に依存しない炭素循環型化学産業の構築に貢献。

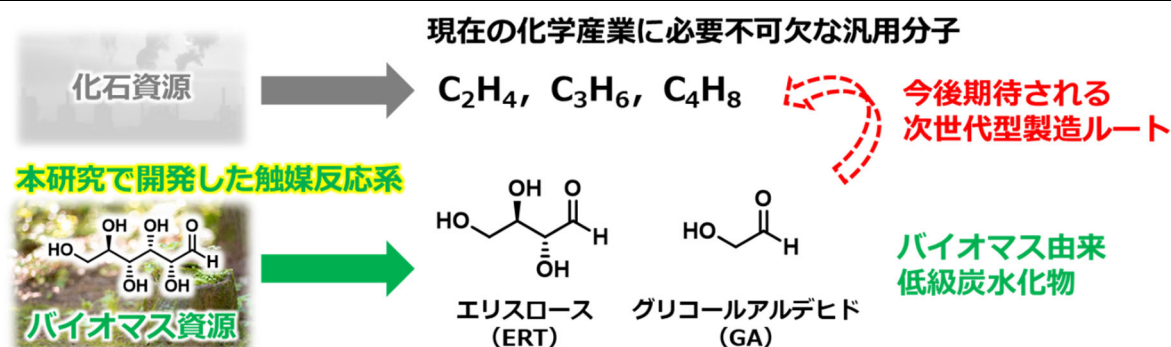
概要

北海道大学触媒科学研究所のナヴヤ・サブレイ・バット非常勤研究員（研究当時）、大須賀遼太助教、中島清隆教授らの研究グループは、植物の主要な構成成分であり自然界に豊富に存在するグルコースを原料として、炭素数 4 の希少糖であるエリスロース（ERT）と炭素数 2 の炭水化物であるグリコールアルデヒド（GA）を高い選択率で合成できる新しい触媒反応系を開発しました。

化学産業における CO₂ 排出量の大幅削減を達成するためには、現在の化学産業を下支えしている炭素数 2～4 の炭素骨格をもつ汎用分子（エチレン、プロピレン、ブテン）を、非可食バイオマスをはじめとする再生可能炭素資源から供給できる技術が不可欠です。しかし、これまでにバイオマス由来原料から汎用分子の基盤となる低級炭水化物を効率的に大量合成する有効な方法はありませんでした。

本研究では、グルコースのもつ特定の炭素－炭素結合を選択的に切断すること、及び反応性の高い ERT と GA を安定に回収することを同時に可能にする新しい触媒技術を確認しました。この手法は、従来は達成できなかった課題を克服し、グルコースから次世代の汎用分子となり得る ERT と GA を極めて短時間で選択的に合成することを可能としました。本成果は、再生可能炭素資源の高度利用の基盤となり、カーボンニュートラル社会の実現に資する重要な要素技術となります。

本研究は、東北大学（藪下瑞帆助教、加藤英樹教授）、名古屋大学（谷口博基教授、唯美津木教授）及びアイントホーフェン工科大学（オランダ、エミール・J・M・ヘンセン教授）との多角的な国際共同研究として実施され、2025 年 12 月 19 日（金）公開の ACS Catalysis 誌に共著論文としてオンライン掲載されました。



グルコースを出発原料とした低級炭水化物の合成

【背景】

再生可能炭素資源の利用は、持続可能な社会の構築及びカーボンニュートラルの達成に向けて重要視されています。食料と競合しない非可食バイオマス（リグノセルロースバイオマス^{*1}）の主成分であるセルロース^{*2} から得られるグルコースは、天然賦存量が最も多い単糖の一つであり、燃料や化学品製造の重要な一次原料として位置づけられてきました。これまでのグルコース変換研究では、グルコースの基本炭素骨格を維持した変換プロセスの開発が主流でした。一方、石油化学工業において多様な化学品製造を支えている汎用的な一次原料（汎用分子）は、エチレン、プロピレン、ブテンなどの炭素数 2~4 の低級オレフィンです。これらの分子を基盤として、現在の化学工業では多様な基幹化学品を製造しています。そのため、既存の石油化学工業プロセスとの互換性を考慮してグルコースからの汎用分子の製造を目指す場合、少なくとも炭素数 2~4 の低級炭水化物を供給可能な反応プロセスの確立が不可欠となります。

逆アルドール反応^{*3} は、グルコースの炭素-炭素結合を切断し、炭素数 4 のエリスロース（ERT）と炭素数 2 のグリコールアルデヒド（GA）を生成する反応です（図 1）。この反応により、汎用分子として必要な二つの炭素骨格をグルコースから同時に合成できますが、両者を高効率で合成する環境低負荷プロセスは確立されていませんでした。その最大の要因は、ERT 及び GA が反応条件下において多様かつ複雑な副反応を引き起こし、価値のない副生成物（構造が同定できない重合体や縮合体）へと容易に変換されてしまうからです。このような ERT 及び GA の特性は、反応性の非常に高いホルミル基と多数のヒドロキシ基が共存する炭水化物に特有の分子構造に起因しています（図 1）。これまでにグルコースの逆アルドール反応が進行することを実証した報告例はありますが、ERT と GA（あるいはその誘導体）の収率はいずれも 20%未満であり、収率向上のためには抜本的な技術革新が求められていました。

【研究手法】

研究グループは、生成物である ERT と GA の副反応を抑制するため、反応系中でこれらの生成物を速やかにアセタール化^{*4} し、ホルミル基の反応性を大幅に低下させる戦略を立案しました（図 1）。その実現のために、逆アルドール反応に対して有効なルイス酸性質^{*5} をもつ金属酸化物触媒と、生成物のアセタール化反応のみに有効なブレンステッド酸性質^{*6} をもつゼオライト触媒を同時に活用しました。

本反応系では、ゼオライト触媒^{*7} の適切な選定が極めて重要になります。具体的には、グルコース分子よりも小さなマイクロ細孔をもつゼオライトを利用し、グルコースが細孔内を拡散できない反応環境を構築することが不可欠です。その結果、ゼオライトのブレンステッド酸によって誘発されるグルコースの副反応（脱水、異性化、フィッシャーグリコシド化など）の抑制が可能になります。一方、グルコースよりも分子サイズが小さい ERT 及び GA がマイクロ細孔内に取り込まれてスムーズに拡散できる環境が要求されます。この条件を満たすゼオライトを選定することにより、ERT と GA を細孔内に取り込んでアセタール体へと速やかに変換することができます。本研究では、逆アルドール反応に有効な固体触媒の開発に加えて、このような「分子ふるい効果」を活用した基質選択的アセタール化反応を同時に進行させる反応プロセスの設計に挑戦しました。

【研究成果】

まず、酸塩基性質をもつ金属酸化物を選定し、グルコースの逆アルドール反応に対する触媒活性を系統的に評価し、Nb₂O₅ は活性及び安定性の両面で優れていることを見出しました（図 2）。そこで本研究では、Nb₂O₅ を逆アルドール反応触媒として選定しました。次に生成した ERT と GA をアセター

ル化するため、 Nb_2O_5 とブレンステッド酸を加えて反応を検討しました。 Nb_2O_5 に対して MOR 型ゼオライト^{*8}を組み合わせ、エタノール中でグルコースの逆アルドール反応を実施したところ、ERT 及び GA をそれぞれ対応するアセタール体として合成することに成功し、さらにそれぞれの収率が飛躍的に向上することが分かりました（図 2）。最適化された反応条件下（190 °C・15 分）では、ERT 及び ERT-アセタールの合計収率は 43.4%、GA 及び GA-アセタールの合計収率は 15.2%に達しました。グルコースを細孔内に取り込む細孔径が大きい Beta ゼオライト、あるいは細孔をもたないブレンステッド酸である H_2SO_4 や陽イオン交換樹脂を Nb_2O_5 と組み合わせた場合には ERT と GA の収率向上は乏しく、ブレンステッド酸によるグルコースの副反応が顕著に進行しました。この結果は、MOR 型ゼオライト触媒の基質選択的なアセタール化の重要性を示す実験的証拠となっています。

本反応系における特筆すべき特徴の一つは、90%を超える極めて高い炭素収支^{*9}（93.3%）です。一般的に糖変換反応では、複雑な副反応によりカラメルを含む同定困難な重合体や縮合体が生成しやすく、反応を緻密に制御することが極めて困難です。この要因は、工業的な大規模プロセスを構築するうえで大きな課題となります。本反応系において 90%を超える高い炭素収支が得られたことは、本反応系では同定できない副生成物が極めて少なく、グルコース変換反応のほぼ全体が高精度に制御されていることを示しています。

このような高度な反応制御を実現できた要因は、図 1 で示したように逆アルドール反応とアセタール化を空間的に分離した反応設計にあります。MOR 型ゼオライトの細孔内を拡散できないグルコースは、 Nb_2O_5 表面のルイス酸によって逆アルドール反応が進行し、ERT と GA へと変換されます。一方、生成した ERT 及び GA は分子サイズが小さいため、MOR 型ゼオライトのミクロ細孔内へ拡散し、細孔内部のブレンステッド酸点によって速やかにアセタール化されます。反応性の高いホルミル基はアセタール化によって保護されて安定性が大幅に向上しており、ERT アセタール及び GA アセタールを反応溶液から容易に回収可能となりました。

【今後への期待】

本成果では、再生可能資源であるグルコースから、炭素数 4 及び 2 の骨格構造をもち、基幹化学品製造のための原料として活用できる汎用分子（低級炭水化物）を高効率で得るための新しい触媒反応の設計指針を示しました。GA はエチレングリコールやエタノール合成の原料として期待され、また ERT はブタジエン、琥珀酸、ブタンジオールなどを含む多様な化学品の前駆体としての活用が期待されます。よって、本反応系の高度化と生成物の活用技術を確立することができれば、既存の化学産業における再生可能炭素資源の本格的な導入と、それに基づくバイオマス由来化学品の普及・汎用化が期待できます。

【謝辞】

本研究は、JST-MIRAI プログラム（JPMJMI19E3）、JST-CREST（JPMJCR2235）、JST-PRESTO（JPMJPR2472）、JST-e-Asia Joint Research Program（JPMJSC22E3）、JSPS 科研費（JP20H05879、JP22H01861、JP23K04494、JP24K17555）、環境省 環境研究総合推進費（JPMEERF20241RB2）、北海道大学触媒科学研究所 共同研究プログラム（24ES0579）、材料・デバイス領域共同研究拠点（20241118）、Integrated Research Consortium on Chemical Sciences、第一三共「はばたく次世代研究者支援プログラム」、ENEOS TONENGENERAL Research/Development Encouragement & Scholarship Foundation の支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名 Catalytic In Situ Acetalization Strategy for High-Yield Synthesis of C4- and C2-Carbohydrate Derivatives from Glucose (触媒的その場アセタール化戦略によるグルコースからの C4・C2 炭水化物誘導体の高収率合成)

著者名 大須賀遼太¹、Navya Subray Bhat¹、Quan Shi¹、柴山夏実¹、藪下瑞帆²、菅沼学史¹、谷口博基³、唯美津木⁴、加藤英樹⁵、Long Zhang⁶、Ivo Filot⁶、Emiel J. M. Hensen⁶、中島清隆¹
(¹北海道大学触媒科学研究所、²東北大学大学院工学研究科、³名古屋大学大学院理学研究科、⁴名古屋大学物質科学国際研究センター、⁵東北大学多元物質科学研究所、⁶Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology)

雑誌名 ACS Catalysis (触媒化学分野の専門誌)

D O I 10.1021/acscatal.5c08041

公表日 2025 年 12 月 19 日 (金) (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 教授 中島清隆 (なかじまきよたか)

T E L 011-706-9132 メール nakajima@cat.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.cat.hokudai.ac.jp/nakajima/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒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 jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

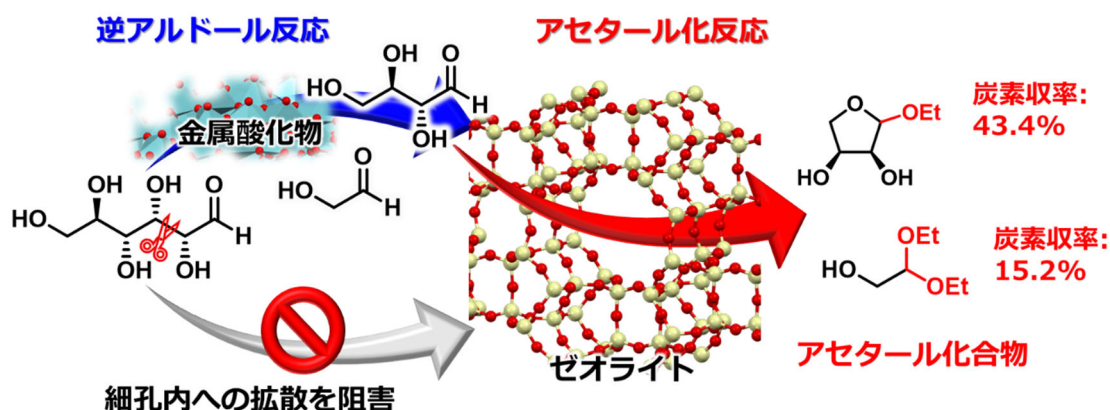


図 1. 逆アルドール反応とアセタール化を空間的に分離した反応設計による目的生成物の高収率化

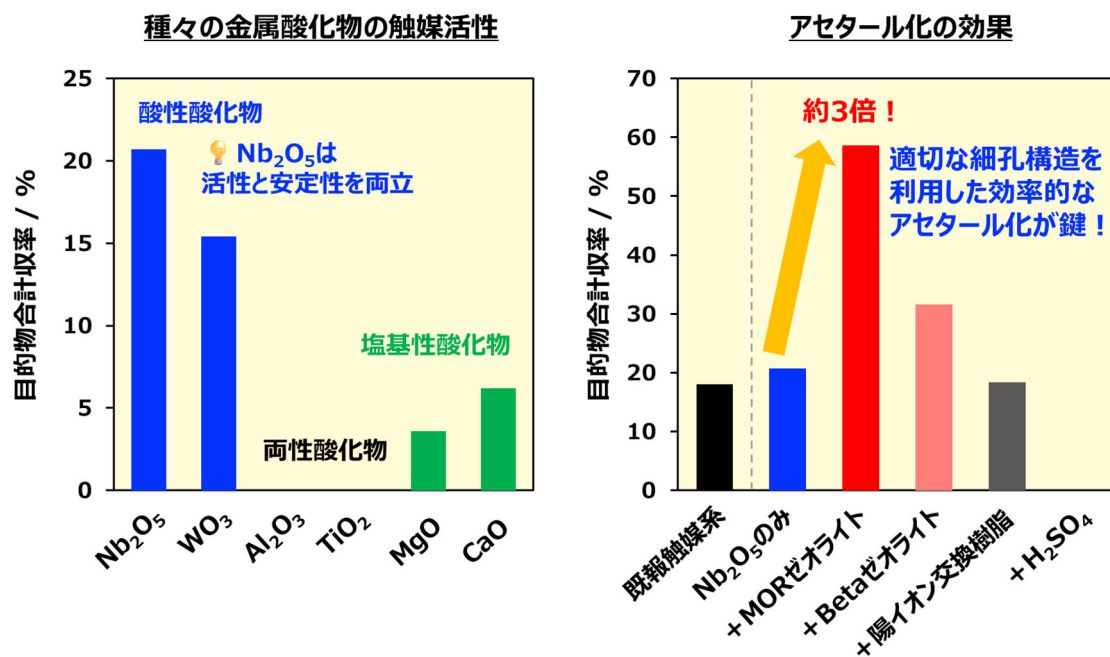


図 2. 種々の金属酸化物の触媒活性とアセタール化の効果

【用語解説】

- *1 リグノセルロースバイオマス … 植物の細胞壁を構成するセルロース・ヘミセルロース・リグニンの集合体のこと。
- *2 セルロース … グルコースが直鎖状に連なった高分子のこと。
- *3 逆アルドール反応 … β -ヒドロキシカルボニルの C-C 結合を切断して、より炭素数の少ない化合物を生成する反応のこと。
- *4 アセタール化 … アルデヒドとアルコールの反応により、ホルミル基 (-CHO) がアセタール基 (C(OR)₂) へと変換される反応のこと。
- *5 ルイス酸性質 … 反応基質から電子を受容することで、反応基質を活性化し、化学反応進みやすくする性質のこと。
- *6 ブレンステッド酸性質 … 反応基質にプロトンを与えることで、反応基質を活性化し、化学反応を進みやすくする性質のこと。
- *7 ゼオライト触媒 … 細孔構造とブレンステッド酸点を有する結晶性アルミノケイ酸塩のこと。現在 270 種類以上の結晶構造が方向されている。
- *8 MOR 型ゼオライト … 酸素 12 員環と 8 員環で構築された細孔を有するゼオライト構造のこと。
- *9 炭素収支 … 反応前後での炭素原子の収支のこと。