

(報告書様式)

2021年 3 月 31 日

金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会 御中

## 第5回 若手研究者奨励賞 研究実施報告書

所 属 理工研究域物質化学系  
職 名 助教

ふりがな ひろせ だいすけ  
氏 名 廣瀬 大祐

## 研究実施報告書

### (1) 研究テーマ名

酸素を利用した環境調和型 100%植物由来プラスチック合成法の開発

### (2) 研究の目的および要旨

将来的な枯渇が懸念される石油資源に依存する現代において、天然資源への転換が求められている。セルロースは天然に最も豊富に存在するバイオマス資源の一つであり、紙や綿製品など私達の身の回りにも多く存在する。これらは「エステル化」と呼ばれる化学変換によりプラスチックとして利用することが可能になるが、「古典的エステル化」は非植物性の試薬の消費と廃棄物の発生が避けられないため、作るモノは環境に良くても作り方が環境に良くない。最近申請者は、イオン液体がセルロースと天然アルデヒド間での「酸化的エステル化」の触媒かつ溶媒として機能することを報告しているが（廣瀬ら：*Green Chem.*, 2019）、「古典的エステル化」と異なり余計な試薬の消費や廃棄物の発生が無い場合、環境調和性型 100%植物由来プラスチックの合成手法として評価されているものの、適用可能な天然アルデヒドが限定される問題を抱えていた。

本研究では酸素を酸化剤として用いるアプローチにより、地域の様々な植物から得られる天然アルデヒド成分にまで適用範囲を拡大することで、産学連携への展開を視野に入れた、天然アルデヒドとセルロースからのフルバイオベース樹脂合成法の開発を行う。

### (3) 採択されてからの研究の進捗状況

イオン液体と天然由来アルデヒドを用いたセルロースの酸化的エステル化反応（廣瀬ら：*Green Chem.*, 2019）において、大きな適用制限の一つであった不飽和結合を持たないアルデヒド類に対する反応性について検討を行った。イオン液体として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート (EmimOAc) を用いて、苦扁桃油の主成分として含まれるベンズアルデヒドをモデル基質として 1 当量用いて酸素雰囲気下でセルロースの修飾反応を行ったところ、赤外吸収分光 (IR) および核磁気共鳴 (NMR) 測定の結果から、エステル構造を介してベンズアルデヒドに由来する芳香環が導入されたセルロースエステルが得られたことが確認された。このとき得られたセルロースエステルのセルロース上への置換基の導入率を示す置換度 (最大で 3) は 0.6 であった。一方で、対照実験として酸素の代わりにアルゴンガス雰囲気下で反応を行ったところ、生成物上にエステル構造が観測されなかったことから、ベンズアルデヒドを用いた酸化的エステル化反応には酸素が必要であることが示された。また、酸素を 20% 程度含む空気を用いた場合にも反応は同様に進行した。

これまでの検討からイオン液体を用いた酸化的エステル化にはアニオンの塩基性が強く影響することが確認されている（廣瀬ら：*Green Chem.*, 2019）。本検討においても 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (EmimCl) を用いた場合には、反応が進行しないことが確認された。一方で、イオン液体開発の過程で新たに見出した 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムピリドネート (EmimOPy) を用いた場合に、置換度が 1.4 にまで向上することが確認された。

様々な天然由来アルデヒドとして、クミン由来のクミンアルデヒド、アニス由来のアニスアルデヒド、リグニンの分解物としても得られることが知られているバニラ由来のバニリンやシリングアル

デヒド誘導体についても最大 1.7 の置換度で対応するセルロースエステルが得られることが明らかとなった。得られたセルロースエステルは有機溶媒へ溶解し、容易にフィルムなどの汎用プラスチック製品様に加工することが可能であった。

#### (4) 研究の成果

セルロースと天然由来アルデヒドから直接フルバイオベースのセルロースエステルを得る手法は、カルボン酸を用いた従来のエステル化法と比較して活性化剤の利用や活性化剤由来の廃棄物を排出するメカニズムを含まない分、本質的に環境負荷を低減できる可能性を有する。本研究は、不飽和結合の有するアルデヒドしか利用できないという新手法の制限(廣瀬ら: *Green Chem.*, **2019**)を酸素という無尽蔵に存在する資源を用いることで解決し、広範な天然由来アルデヒドの利用を可能にした。異なる分子構造を持つセルロースエステルは異なる力学的、熱力学的物性を示すため、アルデヒドの適用範囲の拡張は適切な物性を持つセルロースエステル設計の可能性を押し広げた。特に、リグノセルロース類に含まれるリグニンの分解(バイオリファイナリー)により得られるバニリンやシリンガアルデヒド誘導体の直接的な利用を可能にしたことにより、有用なアルデヒドを含まない様々な植物を原料にしてプラスチックが得られるシステムの開発に繋がる。

#### (5) 今後の研究の推進方策

本研究により酸素を利用することで上記セルロース修飾法において広範なアルデヒドの利用が可能になることを実証できたものの、反応効率としてはおよそ60%程度に留まった。従来のエステル化手法では相対的に工程数が多い、その過程で様々な試薬を消費する必要があるなどの問題点を考慮すると、直接変換において60%程度の効率で進行することは良好な結果であるといえるが、理論的には100%に達することが可能であるため、イオン液体構造の再設計や反応条件の改良により反応システムのさらなる最適化を行う。

#### (6) 研究発表 (令和元年度、令和2年度)

雑誌論文:

- Direct Synthesis of Full-bio-based Cellulose Esters from Essential Oil Component  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes

Samuel Budi Wardhana Kusuma, Daisuke Hirose, Akina Yoshizawa, Laszlo Szabo, Daiki Ina, Naoki Wada, Kenji Takahashi (投稿中)

- Fully Bio-based Cellulose Ester Synthesis from Natural Aldehyde via Aerobic Oxidation

Daisuke Hirose, Daiki Ina, Akina Yoshizawa, Samuel Budi Wardhana Kusuma, Masaki Nishio, Naoki Wada, Kenji Takahashi (投稿準備中)

学会発表:

- 天然精油含有アルデヒド成分とセルロースを用いる直接的完全バイオベースポリマー合成

廣瀬大祐、サミュエルクスマ、伊奈大希、和田直樹、高橋憲司

セルロース学会 第26回年次大会 令和元年7月

(7) その他顕著な成果

特許出願：多糖類誘導体の製造方法、及びリグニン誘導体の製造方法 特願 2019-043063, 特願 2019-042767