

Academic Program [Oral B] | 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry : Oral B

📅 Tue. Mar 19, 2024 3:55 PM - 4:55 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 6:55 AM - 7:55 AM UTC 🏢 A1455(1455, Bldg. 14 [5F])

[A1455-2vn] 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry

Chair: Kei Ohkubo, Takuya Sagawa

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:15 PM JST | 6:55 AM - 7:15 AM UTC

[A1455-2vn-01]

Synthesis of *N*-Acetylmannnosamine by Isomerization and Its Catalytic Conversion Reaction

○Takuya Sagawa¹, Yuta Osada¹, Mineo Hashizume¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:35 PM JST | 7:15 AM - 7:35 AM UTC

[A1455-2vn-02]

Photochemical Synthesis of Formic Acid and Methanol from Methane Containing Biogas with Chlorine Dioxide

○Kei Ohkubo^{1,2}, Kumiko Hiramatsu², Yuki Itabashi² (1. Osaka Univ., IACS, 2. Osaka Univ., OTRI)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:55 PM JST | 7:35 AM - 7:55 AM UTC

[A1455-2vn-03]

The Effect of Water on the Solubilization of Lignocellulose by Organic Acids

○Yuka Kawahara Nakagawa^{1,2}, Tomohiro HASHIZUME^{1,2}, Takashi WATANABE^{1,3} (1. Biomass Product Tree Industry-Academia Collaborative Research Laboratory, Kyoto University, 2. Daicel Corporation, 3. Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University)

異性化による *N*-アセチルマンノサミンの合成とその触媒的変換反応

(東理大工) ○佐川 拓矢・長田 侑大・橋詰 峰雄

Synthesis of *N*-Acetylmannosamine by Isomerization and Its Catalytic Conversion Reaction
(Faculty of Engineering, Tokyo University of Science) ○Takuya Sagawa, Yuta Osada, Mineo Hashizume

N-Acetylmannosamine (NAM) is an epimer of *N*-acetylglucosamine (NAG), which is obtained by depolymerization of chitin. In this study, to develop the further utilization of NAM, the improvement of NAM yield by isomerization of NAG and the synthesis of a bioplastic monomer, 2-acetamide-2-deoxyisomannide (ADIM), from NAM were performed. Optimizing the reaction conditions, the isomerization of NAG gave NAM with 46% HPLC yield. Furthermore, ADIM was obtained from NAM by hydrogenation and subsequent dehydration.

Keywords : Chitin; *N*-Acetylmannosamine; Isomerization; Dehydration

N-アセチルマンノサミン (NAM) は、キチンの解重合によって得られる *N*-アセチルグルコサミン (NAG) のエピマーである。NAM は NAG の異性化により得られるものの、その収率は非常に低い。そのため NAM は医薬品原料以外の用途には利用されていない。そこで本研究では、NAM のさらなる用途開拓を目指し、NAG の異性化における NAM 収率の向上および NAM の触媒的変換反応を検討した。まず NAG の異性化は、ホウ酸緩衝溶液中における NAM の合成¹⁾を参考に条件の最適化を行った。続いて NAM の水素化により 2-アセトアミド-2-デオキシマンニトール (ADM) に変換した後、酸触媒を用いた脱水縮合により、バイオプラスチック原料として期待される 2-アセタミド-2-デオキシイソマンニド (ADIM) への変換を行った (Figure 1)。

ホウ酸緩衝溶液中における NAG の異性化は、NAG のホウ酸エステルを経由する可逆反応であり、ホウ酸の添加量および溶液の pH が平衡に影響を与えると考えられる。反応条件を最適化したところ、pH 7.5 かつ NAG とホウ酸のモル比が 1:4 のとき HPLC 収率 46% で NAM を得た。次に、ルテニウム担持触媒を用いた NAM の水素化反応を行い、ADM を単離収率 63% で得た。続いて、酸触媒を用いた ADM の脱水縮合により ADIM の合成を検討した。減圧下、トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を用いることで、ADIM を HPLC 収率 53% で得た。

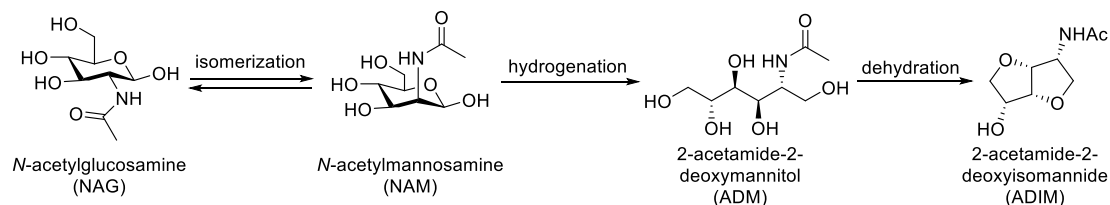


Figure 1. Synthetic route for ADIM from NAG.

1) M. Oagata, T. Hattori, R. Takeuchi, T. Usui, *Carbohydr. Res.* **2010**, 345, 230.

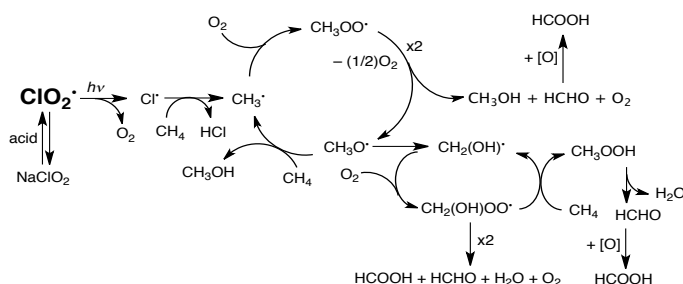
バイオガスに含まれるメタンの二酸化塩素光酸化によるギ酸・メタノール合成

(阪大先導的学際研¹・阪大高等共創研²) ○大久保 敬^{1,2}・平松 久美子¹・板橋 勇輝¹
 Photochemical Synthesis of Methanol and Formic Acid by Oxygenation of Methane
 Containing Biogas with Chlorine Dioxide (¹Osaka University, OTRI, ²Osaka University, IACS)
 ○Kei Ohkubo,^{1,2} Kumiko Hiramatsu,¹ Yuki Itabashi¹

Oxygenation of methane in biogas photochemically occurred in the presence of chlorine dioxide (ClO_2^*). The yields of methanol and formic acid as products were 17% and 82%, respectively, with a methane conversion of 99% in a two-phase system comprising perfluorohexane and water under ambient conditions. Mechanistic studies revealed that the C-H bond of methane was activated in the fluorous phase by the chlorine radical generated by the photoexcitation of ClO_2^* . The photochemical oxygenation of methane is initiated by generation of chlorine radical and singlet oxygen from photoexcited state of ClO_2^* , leading to the final products by aerobic radical chain processes. The photochemical oxygenation of methane containing biogas using ClO_2^* reported herein could be generalized to provide novel application for usage of biogas instead of gas electric power generation in biogas plant.

Keywords : Biogas; Methane; Photochemical Reaction; Radical

100 mL マイヤーフラスコにパーフルオロ-*n*-ヘキサン ($n\text{-C}_6\text{F}_{14}$, 30 mL) にメタンと酸素を加えた溶液を調製し、その後、 ClO_2 水溶液 (0.1 M, 20 mL) を添加した二層反応液を準備した。次に、フルオラス溶媒の一つであるパーフルオロ-*n*-ヘキサン ($n\text{-C}_6\text{F}_{14}$) にメタンと酸素を加えた溶液を調製し、その後、 ClO_2 水溶液を添加した二層反応液を準備した¹⁾。次に常温・常圧条件下、LED 光 (60 W, $\lambda = 365$ nm) で 15 分間の光照射を行うと、 ClO_2 の黄色い吸収 ($\lambda_{\text{max}} = 350$ nm) が速やかに消失した。反応後の溶液を ^1H NMR およびガスクロマトグラフィーで分析するとバイオガス中のメタンは完全に消費され、導入したメタン量を基準としてメタノールとギ酸がそれぞれ 17%, 82% の収率で得られることが分かった。アクチノメーターを用いた実験より光反応の量子収率は 130% と極めて高いことが分かり、連鎖反応が関与していることが分かった (Scheme 1)¹⁾。



Scheme 1. Plausible reaction mechanism for oxygenation of CH_4 into CH_3OH and formic acid with ClO_2^* . $h\nu$ means photoirradiation. $[\text{O}]$ means autooxidation.

1) K. Ohkubo, K. Hirose, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 2126.

有機酸によるリグノセルロースの可溶化における水の影響

(京都大学バイオマスプロダクトツリー産学共同研究部門¹・株式会社ダイセル²・
京都大学生存圏研究所³) ○中川 由佳^{1,2}・橋爪 知弘^{1,2}・渡辺 隆司^{1,3}

The Effect of Water on the Solubilization of Lignocellulose by Organic Acids (¹*Biomass Product Tree Industry-Academia Collaborative Research Laboratory, Kyoto University*,
²*Daicel Corporation*, ³*Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University*)
○Yuka Kawahara-Nakagawa,^{1,2} Tomohiro Hashizume,^{1,2} Takashi Watanabe^{1,3}

Secondary cell walls in plants are mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin, which strongly bind each other through covalent and non-covalent interactions. The rigidity of secondary cell walls causes high energy consumption for biomass utilization in chemical industries. We have developed new materials such as biomass films and compressed molded products by gently dissolving wood using simple organic acids like formic acid. In this study, we investigated the effect of water on the dissolution of wood using organic acids.

Keywords : biomass, substitute for petroleum, solubilization under super-mild condition, lignocellulose

木材細胞壁中では、セルロース、ヘミセルロース、リグニンが強固な会合構造を形成しているため、木材は溶媒には容易に溶解せず、成分分離にも多大なエネルギーを要する。我々は、80 wt %のギ酸水溶液（水分率 20 wt %）が、おがくずやチップなどの木質細胞壁を室温～50℃程度の穏和な条件で、可溶化できることを見出した¹。更に、木材溶液からバイオマスフィルムや成形物が製造できることも見出した。また、偏光観察から、木材溶液中にセルロースが結晶状態で存在することが示唆されてきた。

本研究ではまず、80 wt %のギ酸水溶液を用いてユーカリ木粉を可溶化し、次いで可溶化液を乾固して固形物を得た。これを XRD および固体 NMR 測定に供した。その結果、セルロースが I 型の状態で存在していることが明らかになった (Figure 1)。植物由来のセルロースは、結晶中の分子鎖が平行である I 型構造を形成しており、その安定性から、溶解性が著しく低い。また、一度溶解したセルロースは I 型を再生しないことが知られている。従って、80 wt %のギ酸水溶液では、木材中のセルロース結晶は溶解しなかったことが分かった。一方、ギ酸を用いて同様の実験を行うと、セルロース I 型に由来するピークは観測されなくなり、セルロースも含めて分子レベルで溶解したことが示唆された。

1) Nishiwaki-Akine, Y., Watanabe, T., *Green Chem.*, **2014**, *16*, 3569.

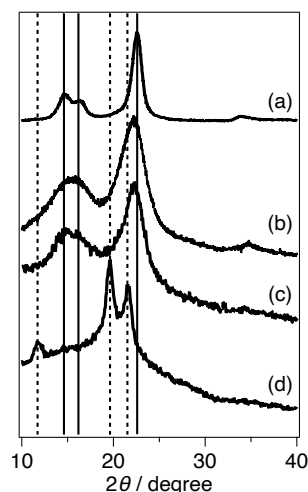


Figure 1. XRD patterns for (a) hardwood pulp (Cellulose I), (b) original Eucalyptus powder and the solvent evaporation residue of the wood dissolution solution, obtained by dissolving Eucalyptus powder in (c) aqueous formic acid (water content of 20 wt %) and in (d) formic acid.