

Transesterification of Lignocellulosic Biomass Using Ionic Liquids

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2019-07-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/00054655

This work is licensed under a Creative Commons
Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0
International License.



学位論文概要

Dissertation Summary

学位請求論文 (Dissertation)

題名 (Title) Transesterification of Lignocellulosic Biomass Using Ionic Liquids

イオン液体を用いたリグノセルロース系バイオマスのエステル交換反応

専攻 (Division) : 自然システム (Natural System)

学籍番号 (Student ID Number) : 1624062004

氏名 (Name) : 鈴木葉 (Suzuki Shiori)

主任指導教員氏名 (Chief supervisor) : 高橋憲司

学位論文概要 (Dissertation Summary)

リグノセルロース系バイオマス(リグノセルロース)はセルロース, ヘミセルロース, リグニンを主成分とする非可食性の再生可能資源である. 豊富な水酸基をエステル化し, 溶解性や熱可塑性等の機能を付与することによって, バイオマスプラスチックに変換される.

常温で液体状の有機塩であるイオン液体(1-エチル-3-メチルイミダゾリウム酢酸塩, [Emim][OAc])は水素結合受容性の高い酢酸アニオンを有するため, 難溶性のセルロースやリグノセルロースを温和な条件下で可溶である. さらに, 酢酸アニオンは求核性を有するため, セルロース水酸基に対するエステル交換反応の触媒として機能することが知られている. 均一系の反応であるため, 硫酸触媒や無水酢酸などの腐食性試薬を用いることなく, 温和な条件下でエステル化が進行し, 置換度の制御も容易である.

本研究では, [Emim][OAc]を触媒かつ溶媒として利用し, イソプロペニルアセテート(IPAc)をエステル化剤として使用して, リグノセルロースの均一系エステル交換反応を行った. 多糖類, 及びリグニンのアセチル誘導体の溶解性の差に着目し, メタノールを用いた再沈殿によって多糖誘導体とリグニン誘導体を分離した. 高純度の酢酸セルロースの合成を目的とし, リグノセルロース中のヘミセルロースを選択的に加水分解する前処理を施した後, 同様の反応を行ったところ, 高純度の三酢酸セルロース(アセチル化率 98%, グルコース純度 91%)の合成に成功した. 一方, 同時に得られた酢酸リグニンのアセチル化率は 78%であった. 多糖類と同様に, リグニンの脂肪族性水酸基は 98%のアセチル化率を示したが, 芳香族性水酸基のアセチル化率は 37%であり, 顕著な反応性の差を明らかにした.

脂肪族性・芳香族性水酸基のアセチル化速度の差を調査するため, フェノールや 2-フェネチルアルコール等の低分子化合物に対するエステル交換反応の *in situ* ^1H NMR を行った. 基質に対して 1 当量の [Emim][OAc], 3 当量の IPAc を使用した場合, 芳香族性水酸基のアセチル化は脂肪族性水酸基よりも速い速度で進行し, 80 °C, 1 時間後のアセチル化率は 86%であった. しかし, 過剰な [Emim][OAc] (10 当量) 存在下では, 生成した芳香族エステルの脱エステル化が優勢的に進行し, 芳香族性水酸基のアセチル化が低下することを明らかにした. 脂肪族性エステルに対する脱エステル化は観測されなかったことから, [Emim][OAc] は芳香族性エステルを選択的に脱エステル化する触媒能を有することを発見した. [Emim][OAc] の脂肪族性・芳香族性水酸基に対するエステル化触媒能と芳香族性エステルに対する選択的な脱エステル化触媒能を利用し, リグニンの脂肪族水酸基の選択的なアセチル化を達成した.

さらに, 二段階のエステル交換反応を行い, リグノセルロース系バイオマスに長鎖エステル基と短鎖エステル基を組み合わせ導入することにより, 熱溶融成形性と力学的強度を兼ね備えたリグノセルロース系バイオマスプラスチックを開発した.