

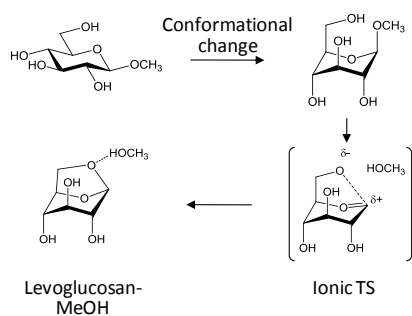
## セルロースの熱分解反応：単分子鎖と多分子鎖の相違

(京大院理\*, 京大院工\*\*, 京大iCeMS\*\*\*)

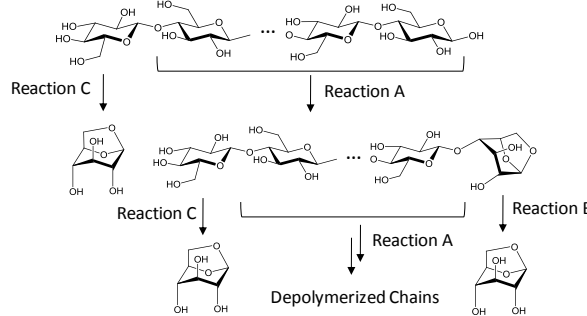
○細谷隆史\*, 中尾嘉秀\*\*, 佐藤啓文\*\*, 榎 茂好\*\*\*

【序】セルロースの反応挙動に関する分子論的知見は、その資源としての高度利用法を研究、開発する上で極めて重要であるが、それらの知見は著しく不足しているのが現状である。多種のセルロースの反応の中でも、特に詳細な分子論的機構解明が望まれるものに、 $\sim 400^\circ\text{C}$ の温度域での熱分解によるレボグルコサン (LG: Scheme 1) 生成反応<sup>1)</sup>が挙げられる。本反応はセルロース系バイオマスのあらゆる熱化学変換プロセスにおける基礎反応であり、本反応に関する分子論的知見は、より高度な熱化学変換プロセスの研究開発に対して、極めて有用かつ不可欠なものである。

発表者は理論計算によるレボグルコサンの生成機構の解明研究を行っている。これまでに、メチル $\beta$ -D-グルコシドをモデルとした MP4//DFT(B3LYP)法による理論計算により、グルコース残基のコンフォメーションが変化した後、イオンの遷移状態を経る機構を提案している (Scheme 1)<sup>2)</sup>。本機構を D-グルコースが重合した実際のセルロース鎖に適用した場合、反応経路として Scheme 2 に示した 3 種類の経路、①中間残基の切断 (反応 A) による LG 末端の生成とそれに続く LG 残基の脱離 (反応 B)、②非還元性末端からの LG 生成 (反応 C) ③反応 A の進行による分子鎖の低分子化が考えられる。これらの経路の相対反応性を明らかにすることは、LG 生成機構を理解する上で必要不可欠である。



**Scheme 1.** Levoglucosan Production from methyl  $\beta$ -D-glucoside.

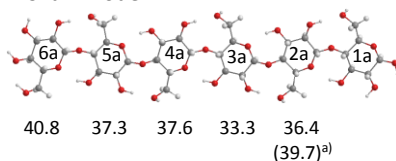


**Scheme 2.** Degradation pathway of cellulose chain expected from Scheme 1.

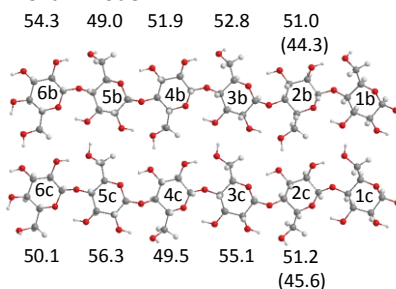
セルロースは分子鎖同士が分子間水素結合により相互作用した結晶領域と、そのような相互作用が弱い非晶領域を有し、このような分子鎖の存在形態の相違は反応 A-C の相対反応性にも影響すると考えられる。本発表では、セルロースの結晶領域、非晶領域における反応 A-C の相対反応性を明らかにし、セルロースからのレボグルコサン生成反応の全体像を解明する目的で、セロヘキサオース (グルコース 6 量体) およびそれら末端が LG ユニットに置換されたセルロース鎖の単分子鎖モデルを非晶領域のモデルとして、セロヘキサオースの多分子鎖モデル (二本鎖および三本鎖モデル) を結晶領域のモデルとして採用し (Scheme 3)、これらのモデルにおける反応 A-C を検討した。

【方法】DFT(B3LYP)法を用い、計算プログラムには Gaussian 03、gamess を用いた。始原系およびモデル中の各残基の反応における遷移状態の構造を最適化

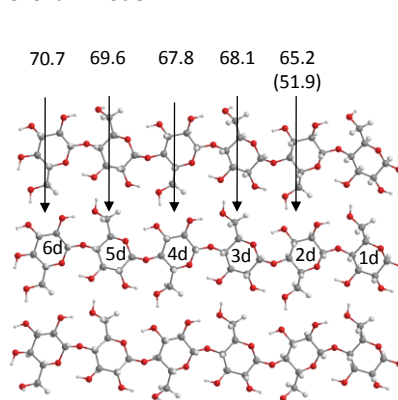
**1-Chain model**



**2-Chain model**



**3-Chain model**

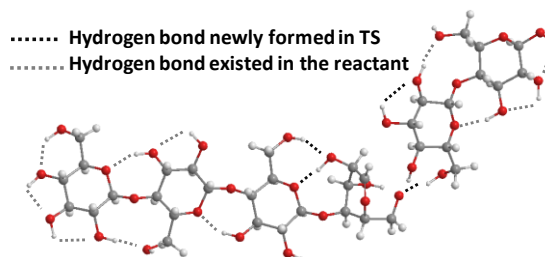


**Scheme 3.** Various cellohexasaose models and activation energy ( $E_a$  in kcal/mol) in the reactions of their glucose units. <sup>a)</sup> In parenthesis is  $E_a$  of the corresponding LG-end model.

した。基底関数には、構造最適化の際は、C原子に6-31G(d)を、O原子に6-31+G(d)を、水酸基のH原子に6-31G(p)を、水酸基以外のH原子に6-31Gを用いた。エネルギー計算には、すべての原子に6-311G(d)型の基底関数を用いた。

#### 【結果および考察】 単分子鎖モデル(非晶領域)の検討

セロヘキサオースの単分子鎖モデルでは、残基3aのグリコシル転位反応の反応性が最も高く ( $E_a=33.3$  kcal/mol、Scheme 3)、末端側の残基の反応性は低い。これは、3a残基の反応では、周辺残基の水酸基間に水素結合ネットワークが形成されることにより、遷移状態が安定化されるためである (Scheme 4)。このような水素結合ネットワークの形成は、他のユニットの反応では見られない。また同様の結果が、末端残基1aがLGユニットに置換されたモデルでも得られた。以上より、高分子セルロース鎖の非晶領域の熱分解では、中間ユニットの反応性が末端よりも高く、反応A (Scheme 2) の有利な進行により分子鎖の低分子化が進行することが示された。実際、レボグルコサンが生成する温度域より低温域 ( $\sim 250$  °C) で、非晶領域の急速な重合度低下が進行することが知られており<sup>3)</sup>、本結果はこの実験事実を合理的に説明するものである。

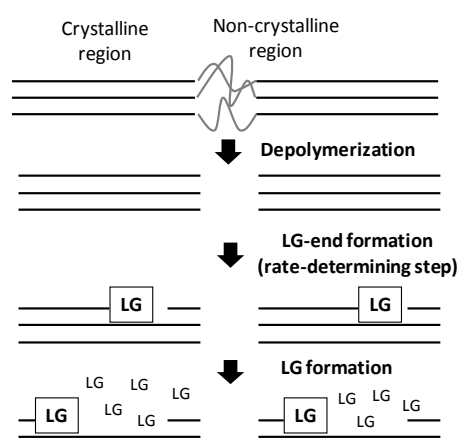


Scheme 4. Hydrogen bond network at the transition state in the reaction of the 3a residue (see Scheme 3) of the 1-chain model.

**多分子鎖モデル(結晶領域)の検討** 二本鎖モデルの各残基および三本鎖モデルの結晶内部残基の反応性 ( $E_a=49.0\sim 70.7$  kcal/mol) は、上述の単分子鎖モデル中の各残基のものより著しく低い (Scheme 3)。これは、多分子鎖モデルの反応の遷移状態では、反応残基のコンフォメーション変化 (Scheme 1) による結晶構造の歪みから、分子鎖間の水素結合による安定化エネルギーが8.7~17.0 kcal/mol 失われるが、このような損失が単分子鎖モデルの場合は存在しないためである。以上の結果は、結晶領域は非晶領域と比較して著しく安定であることを示しており、上述の非晶領域の重合度低下の後に、セルロース全体の結晶化度が増大する傾向を示すという実験報告と一致する<sup>3)</sup>。

多分子鎖モデルの中でも、二本鎖モデルにおける結晶表面の残基の反応性 ( $E_a\sim 56.3$  kcal/mol) は、束縛度の高い三本鎖モデルの結晶内部残基 ( $E_a\sim 70.7$  kcal/mol) より著しく高い。本結果は、結晶領域における反応は、結晶表面で選択的に進行することを示している。これは実験的にも示唆されており<sup>4)</sup>、本結果はそれを理論的に裏付けるものである。さらに、二本鎖モデルにおける結晶表面の各残基の反応A~Cの反応性を比較した。Scheme 3より、中間残基および非還元性末端残基の反応性は ( $E_a=49.0\sim 56.3$  kcal/molおよび54.3、50.1 kcal/mol)は、末端残基1b、1cがLGに置換されたモデルからのLG脱離反応 ( $E_a=44.3$ および45.6 kcal/mol) より低い。以上より、結晶表面では非晶領域と異なり、反応Bを経たLG生成経路 (Scheme 2) が反応A、Cより有利に進行することが示された。これは、反応Bにおける二本鎖間の安定化エネルギーの損失 (7.7、7.2 kcal/mol) が、反応AおよびCの場合 (8.7-15.3 kcal/mol) よりも小さいためであり、遷移状態における結晶構造の歪みが選択性に大きく寄与している。

**セルロースの熱分解機構** 以上より提案されるセルロースの熱分解機構をScheme 5に示す。まずLGの生成に先立ち、 $\sim 250$  °Cの温度域でセルロースの非晶領域における低分子化反応 ( $E_a\sim 34$  kcal/mol) が進行する。次に、系の昇温に伴い結晶表面で反応Aが起こることで ( $E_a\sim 56$  kcal/mol)、結晶表面にLG残基を有するセルロース鎖が生成する。最後に、生成したLG残基において反応Bが速やかに進行することで ( $E_a\sim 46$  kcal/mol)、隣接残基にLG残基を生じながらLGの脱離が逐次的に進行し、それに伴い新たな表面分子鎖が生成する。本反応の律速段階は結晶表面にLG残基が生成する段階であり、 $E_a$ の計算値 ( $E_a\sim 56$  kcal/mol) は実験値 ( $\Delta H^{0\dagger}=\sim 55$  kcal/mol) <sup>5)</sup>とよく一致する。



Scheme 5. Proposed mechanism for thermal degradation of cellulose.

#### 【文献】

- 1) Shafizadeh, F; Furneaux, R.H.; Cochran, T.G.; Scholl, J.P.; Sakai, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 3525.
- 2) Hosoya, T.; Nakao, Y.; Sato, H.; Kawamoto, H.; Sakaki, S. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6891.
- 3) Basch, A.; Lewin, M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, 3071.
- 4) Kawamoto, H.; S. Saka *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2006**, 76, 280.
- 5) Antal, M. J., Jr.; Varhegyi, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 703.