

# 過熱水を利用したグルタミン酸由来の有用物質の合成

高温高圧水雰囲気下でのグルタミン酸から生分解性プラスチック原料への変換  
(令和4～6年度)

材料技術部 ○近藤 永樹、吉田 誠一郎、香川 晃輝、野村 隆文、執行 達弘

## 1. はじめに

脱炭素社会の実現に向け、石油資源に依存しない化成品原料の製造技術が求められている。本研究では、自然界に豊富に存在し、低利用海藻などの天然物から回収が可能なグルタミン酸 (Glu) を利用し、生分解性プラスチックであるナイロン4の原料となる2-ピロリドン (2P) の合成を検討している。2Pは工業的には石油から生産されており、一般に水素加圧条件下で触媒を用いて製造されるため、より環境負荷の少ない代替プロセスの確立が課題である。これを解決すべく、GluおよびGluを加熱して得られるピログルタミン酸 (PGA) を出発原料とし、枯渇の心配がなく安全で取り扱いやすい水を反応場とする超臨界・亜臨界水反応を適用した。本発表では、既に報告した過熱水 (超臨界・亜臨界水) を用いた反応条件の最適化による収率向上に加え、量子化学計算 (DFT法) による2Pが高選択的に得られるメカニズムの理論的解明、およびその知見を基盤とした実バイオマス (道産コブ) 由来Gluによる2P合成の実プロセス化に向けた実証結果について詳細に報告する。

## 2. 実験および解析方法

### 2.1 過熱水を利用した反応実験

SUS316製の回分式反応容器およびマイクロ管型流通式反応装置を用い、所定濃度のGluまたはPGA水溶液を原料として供給し、反応温度200～450℃、圧力0.1～30MPaの条件下で反応を行った (図1)。回分式では、密閉された回分式反応器を予熱した電気炉へ投入し、設定温度で2時間保持した後、冷水浴で急冷した。流通式では、加熱した蒸留水と原料水溶液を反応器入口で混合して昇温させ、出口で急冷した。反応圧力の制御には背圧弁を用いた。生成物はGC-MSおよびHPLCにより定性・定量分析した。

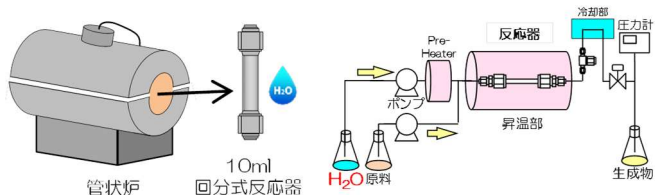


図1 回分式(左)および流通式(右)反応器概要図

### 2.2 実バイオマスを用いた反応

北海道産コブから、Gluを含む各成分を熱水抽出

した。次にイオン交換樹脂を用いてアミノ酸を吸着・溶離し、濃縮した。その後、等電点で晶析してGluを結晶化し、得られた結晶を減圧ろ過で分離・乾燥することで、実バイオマス由来Glu粉末を得た。この粉末を所定の濃度に溶解し、前項と同様の過熱水を利用した2P合成実験に供した (図2)。



図2 実バイオマス (コブ) からGlu抽出

### 2.3 計算化学的解析

量子化学計算プログラムによる密度汎関数法 (汎関数:  $\omega$ B97X-D4、基底関数: def2-TZVP) にて、Gluから2Pに至る各反応経路の構造最適化と振動解析を行った。気相 (25℃) でのギブズ自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) および遷移状態の活性化障壁を算出し、反応の熱力学的・速度論的評価を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 反応経路の推定と条件の最適化

原料から2Pを得る変換経路として、(1)水素加圧下での還元反応、(2)ワンポットで進行する脱炭酸反応の二つが考えられる (図3)。回分式反応器を用いた実験の結果、超臨界水条件 (374℃、22.1MPa以上) において2Pが高収率で得られたが、その際、経路(1)の中間生成物であるピログルタミノールは検出されなかった。これにより、本環境下では水素添加経路を経由しない脱炭酸反応 (経路(2)) が主経路であると推定された。

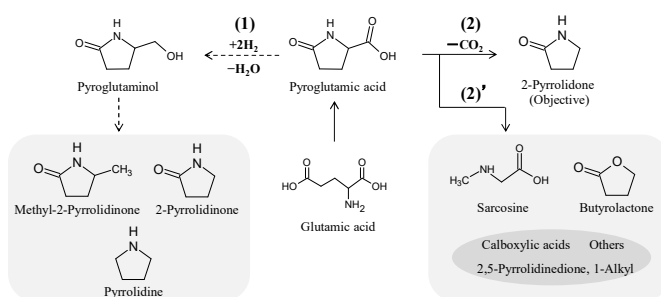


図3 PGAから2Pへの推定変換経路

また、流通式反応装置を用いて図 4 に示す気相、液相、超臨界水条件で網羅的に実験を行った結果、400°C、30 MPa の超臨界水条件において 2P が最大収率を示した (図 5)。収率向上の要因として水のイオン積 ( $K_w$ ) との相関を解析した結果、 $K_w$  が高いほど 2P 収率が向上する傾向が確認された (図 6)。これは、高温高压下で増加した水由来の  $H^+$  や  $OH^-$  が、触媒的に機能したためと考えられる。

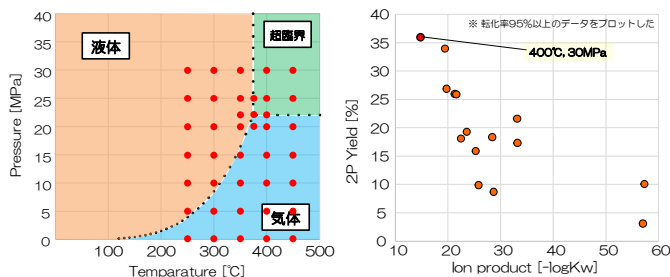


図 4 相図上での実験条件

図 6 流通式水のイオン積 ( $K_w$ ) と 2P 収率の相関

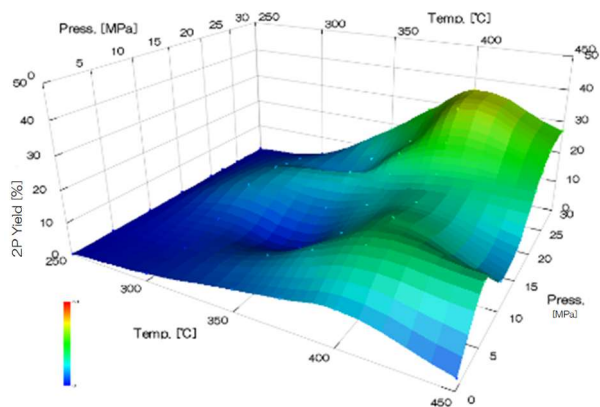


図 5 流通式反応の温度・圧力と 2P 収率の関係

### 3. 2 量子化学計算による反応機構の解析

前述のとおり、本反応は脱炭酸経路 (経路(2)) が主経路と推察されたが、GC-MS 分析では競合する副反応として、脱アミノ化による  $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL) 等の生成 (経路(2)') も確認された。そこで、なぜ副反応ではなく 2P 生成経路が優先されるのかをエネルギー面から検証した。

DFT 計算によるエネルギープロファイルを解析した結果、まず Glu は脱水縮合して PGA へ変換される経路が熱力学的に有利に進行することが示された ( $\Delta G = -24.6$  kcal/mol)。この PGA からの分岐反応において、2P 生成系の総エネルギー変化 ( $\Delta G = -41.9$  kcal/mol) は、GBL 生成系 ( $-36.9$  kcal/mol) よりも約 5.0 kcal/mol 熱力学的に安定であることが判明した (図 7)。

さらに、反応速度に直結する律速段階の遷移状態 (TS) を探索したところ、PGA からの脱炭酸過程における活性化障壁は +7.2 kcal/mol と、非常に低い値を示した。以上の計算結果から、本反応系においては、低い活性化障壁による「反応の進行しやすさ (速度論的優位性)」と、生成物の「エネルギー的な安定性 (熱力学的優位性)」の双方が寄与しており、これらが相まって 2P の極めて高い選択性を生み出していることが理論的に裏付けられた。

性)」の双方が寄与しており、これらが相まって 2P の極めて高い選択性を生み出していることが理論的に裏付けられた。

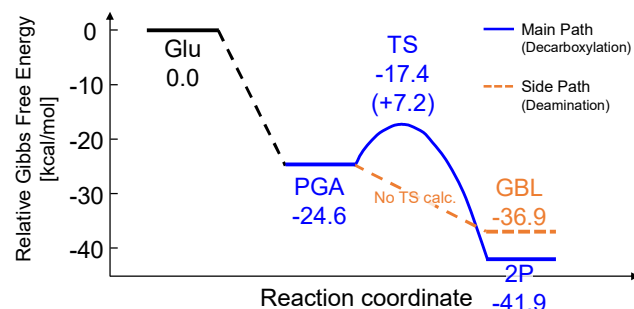


図 7 各反応経路のギブズ自由エネルギー変化 (25°C)

### 3. 3 実バイオマス由来原料を用いた実用化検討

未利用資源の有効活用を見据え、コンブから抽出・精製した実バイオマス由来 Glu を用いて反応評価を行った。抽出・精製工程を経て得られた Glu を 374°C、22.1 MPa で回分式反応に供した結果、2P 収率は 25% となった (図 8)。これは試薬 Glu を用いた場合の結果 (29%) と比較しても遜色のない値である。精製工程における成分バランスの変化がわずかに影響している可能性はあるが、実際のバイオマス資源に対しても本プロセスが十分に有効であり、実プロセス化に向けた大きな指針が得られたといえる。

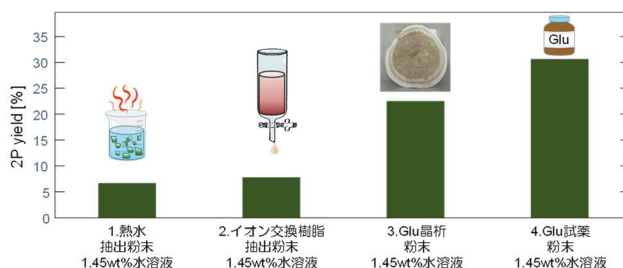


図 8 実バイオマス由来原料等による 2P 合成結果

### 4. おわりに

本研究では、過熱水反応による Glu から 2P への高効率な変換プロセスを構築した。さらに、量子化学計算により、本反応が無触媒条件下においても速度論的および熱力学的な有利性に導かれ、2P 生成が選択的に進行するメカニズムを理論的に解明した。これらの知見を踏まえ、コンブから抽出した実バイオマス由来 Glu を用いた実証実験を行い、本プロセスが未利用資源に対しても有効であることを明らかにした。現在は、過熱水環境における溶媒効果等を含めたより詳細な解析を進めるとともに、さらなる収率向上を目指している。

**謝辞** 本研究は JSPS 科研費 22K14718 の助成を受けました。分析に使用した GC-MS は、JKA 補助事業により整備されました。コンブは北海道立工業技術センターより提供を受けました。ここに謝意を表します。

(連絡先: kondou-hisaki@hro.or.jp)