

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06564

研究課題名(和文) 木質バイオマス完全高度利用に向けた芳香族置換基変換反応の確立

研究課題名(英文) Establishing the methods for transformation of substituents of aromatics for total utilization of lignocellulose

研究代表者

中川 善直 (Nakagawa, Yoshinao)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10436545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、有機性再生可能資源で最も重要な木質バイオマス中で、未だ高付加価値化が確立していないリグニン成分を化成品に変換する反応系を開発することである。グアイアコールおよびクレゾールをリグニン分解物のモデル化合物とし、各種触媒変換法を開発した。メトキシ基の除去にRu+塩基触媒系、グアイアコールの水素化物を酸化分解しアジピン酸を得るバナジウム触媒系、同水素化物を脱水素しつつメトキシ基を除去するPt触媒系、クレゾールのメチル基側鎖を酸化するPt-Pd触媒系を見いだした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop transformation reactions of lignin fraction in lignocellulose, which is the most abundant renewable carbon resource. I used guaiacol and cresol as model substrates of mixture of decomposition products of lignin. I found several catalytic reactions, such as Ru + base catalysts for removal of methoxy group, vanadium catalysts for oxidation of hydrogenated derivatives of guaiacol into adipic acid, Pt catalysts for dehydrogenation-demethoxylation of the hydrogenated derivatives of guaiacol, and Pt-Pd catalysts for oxidation of the methyl substituent in cresol.

研究分野：触媒化学

キーワード：バイオマス変換 水素化 酸化

1. 研究開始当初の背景

将来の化石資源の代替と CO₂ の排出削減に向けて再生可能資源の利用が注目されており、中でも有機物であるバイオマスは他の再生可能資源で担えない資材や化成品原料の役割を担うことが期待される。バイオマス最大の資源量を有する木質バイオマスは、セルロース、ヘミセルロース、リグニンから成り、セルロースの変換研究は広く行われ、ヘミセルロースは脱水生成物でフルフラールを中心に触媒変換法が活発に研究されている。一方でリグニン成分化学変換の研究は世界的にみても完全脱酸素による燃料化を除いて研究開始当初の時点では進んでいなかった。リグニンは熱などで分解すると多官能基置換フェノール類の混合物となる。有用化成品はリグニン分解物より環の官能基が少ないため、官能基を適切に除去する反応を開発する必要がある。

2. 研究の目的

グアイアコール等のリグニン由来含酸素化合物が含むメトキシ基等の官能基を除去あるいは他の官能基に変換する触媒を開発する。

3. 研究の方法

担持金属触媒を適切な添加物で修飾あるいは合金化し、必要に応じて適切な酸性または塩基性物質を助触媒として用い、各反応に必要な選択性を有する触媒を開発する。それぞれについて、触媒構造解析・関連基質の反応性評価・速度論等を活用して機構解明を行う。

4. 研究成果

(1) グアイアコールからの還元的メトキシ基除去

グアイアコール (*o*-C₆H₄(OMe)(OH)) は最も代表的なリグニン由来物質である。グアイアコールや他のリグニン関連物質に多く含まれるメトキシ基は有用性の低い官能基であり、別の官能基への変換または除去は有用な反応である。研究開始前に、Ru/C 触媒と MgO 助触媒の組み合わせで、グアイアコールを水素化しながら脱メタノールシクロヘキサノールを得る反応系を開発していたが、本研究では水溶液中で扱いにくい MgO 助触媒を使わない触媒の開発を行い、Ru-MnO₂/C 触媒を見いだした(発表論文)。関連基質の反応および速度論から、グアイアコールの部分水素化の脱メタノールによりフェノールが生じ、さらその水素化によりシクロヘキサノールが生成する機構(図 1)と判明した。

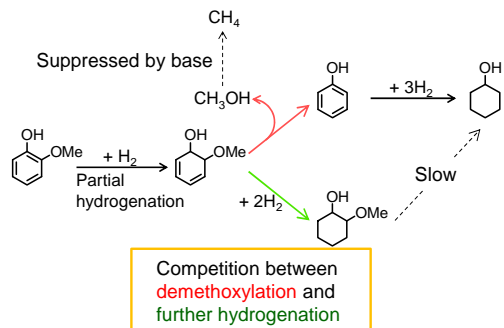


図 1 Ru 触媒によるグアイアコール還元反応機構

(2) メトキシシクロヘキサンのメトキシ基からヒドロキシ基への変換

メトキシ基よりヒドロキシ基の方が有用なため、メトキシ基の水素化分解によりヒドロキシ基に変換する反応系の開発を行った。水素化分解条件では芳香環は水素化されるため、芳香環水素化物であるメトキシシクロヘキサノールからシクロヘキサノールへの水素化分解を行った。Ru 触媒が有効であることを見だし、特に粒子径の大きい Ru 触媒が有効であることを見いだした(学会発表)。

(3) グアイアコール水素化物酸化

C6 化合物として最も重要な化学原料の一つにアジピン酸がある。グアイアコールからアジピン酸を誘導する反応系の開発を行った。グアイアコールを水素化および(2)によるメトキシ基からヒドロキシ基への変換により 1,2-シクロヘキサンジオールが得られる。この酸化開裂によりアジピン酸を得る触媒の開発を行った。Pt 触媒によるアルコールからケトンへの酸化と、この酸化で生成する 2-ヒドロキシシクロヘキサノールの V 触媒による酸化開裂を組み合わせ、1 段で高収率でアジピン酸を得た(発表論文; 図 2)。

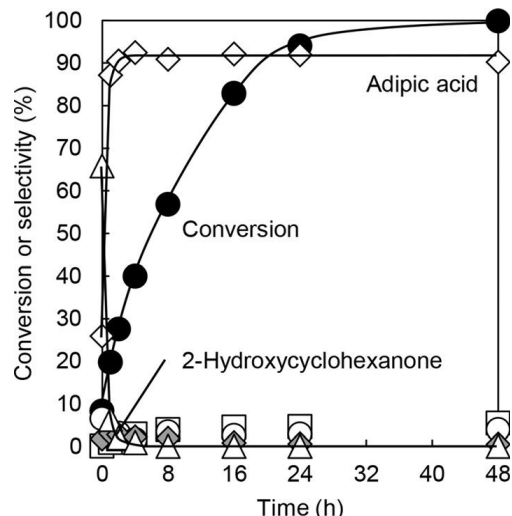


図 2 Pt/C + V₂O₅ 触媒による 1,2-シクロヘキサンジオールの酸化. 条件:

trans-1,2-cyclohexanediol 0.5 g, Pt/C 0.1 g, V₂O₅ 0.01 g, 水 10 g, O₂ 0.3 MPa, 353 K.

本反応系は、中性または酸性条件下でのジオールの酸化開裂によるジカルボン酸生成として、既報に比べはるかに高い収率を与える。また、後段の酸化開裂において、炭素担体に吸着したV種が高活性であることを見いだした(発表論文)。

(4) グアイアコール水素化物の脱水素脱メトキシ化

(1)のグアイアコールの還元において、メトキシ基の除去を伴わない単純水素化も併発する。この単純水素化物は用途が少ないため、ここから脱メトキシ化する反応系の開発を行った。結果、Pt/C 触媒を用い、水溶液中 Ar 下で加熱処理することで、2-メトキシシクロヘキサノンまたは 2-メトキシシクロヘキサノールから 40-50%収率で脱メトキシ化合物(フェノール+シクロヘキサノール+シクロヘキサノン)を得ることに成功した(学会発表 ; 論文執筆中)。本反応における初めての報告である。

(5) クレゾールのメチル基酸化

リグニンプロピルベンゼンを基本骨格とし、分解物中にはプロピルフェノール類や、それより鎖長が短いクレゾール類が含まれる。これらの炭素鎖を酸化し官能基化する反応系の開発を行った。Pt/C 触媒に酢酸 Pd を組み合わせることで、中性~酸性条件下で *p*-クレゾールおよび *p*-プロピルフェノールから *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドおよび *p*-ヒドロキシプロピオフェノールを得ることに成功した(学会発表 ; 論文執筆中)。塩基性条件で酸化する反応系は多数報告されているが、生成物の中和を必要としない中性または酸性条件下での酸化反応例は初めてである。

(6) 実施しなかった反応

当初予定では、バニリンの脱カルボニル化、アルキルフェノール類のフリーデル・クラフツ型脱アルキル化の実施を予定していたが、これらの反応の論文が他の研究グループにより研究期間初期に発表されたため、実施しなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Yoshinao Nakagawa, Dai Sekine, Naoyuki Obara, Masazumi Tamura, Keiichi

Tomishige, Oxidative C-C cleavage of Ketols over Vanadium-Carbon Catalysts, ChemCatChem, vol. 9, 2017, pp. 3412-3419 DOI: 10.1002/cctc.201700566

Naoyuki Obara, Shota Hirasawa, Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, Oxidative Cleavage of Vicinal Diols with the Combination of Platinum and Vanadium Catalysts and Molecular Oxygen, ChemCatChem, 査読有, vol. 8, 2016, pp. 1732-1738 DOI: 10.1002/cctc.201600153

Momoko Ishikawa, Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, Demethoxylation of guaiacol and methoxybenzenes over carbon-supported Ru-Mn catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 査読有, vol. 182, 2016, pp. 193-203 DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.021

[学会発表](計 9 件)

宮川あかり, 中川善直, 田村正純, 富重圭一, 白金触媒を用いた 2-メトキシシクロヘキサノンの脱メトキシ化反応, 第 47 回石油・石油化学討論会, 2017

中川善直, 関根大, 小原直之, 田村正純, 富重圭一, 白金-バナジウム-炭素触媒によるジオールおよびケトールの酸素酸化, 第 50 回酸化反応討論会, 2017

Yoshinao Nakagawa, Naoyuki Obara, Shota Hirasawa, Masazumi Tamura, Keiichi Tomishige, Oxidative C-C cleavage Between Functionalized C Atoms with Pt-V-Activated Carbon Catalyst, 25th North American Catalysis Society Meeting, 2017

Akari Miyagawa, Yoshinao Nakagawa, Masazumi Tamura, Keiichi Tomishige, Demethoxylation of 2-methoxycyclohexanone over noble metal catalyst without external hydrogen, 第 16 回日韓触媒シンポジウム, 2017

宮川あかり, 中川善直, 田村正純, 富重圭一, 貴金属触媒を用いた 2-メトキシシクロヘキサノンの脱水素脱メタノール反応, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017

柳武慎, 中川善直, 田村正純, 富重圭一, Ru 系触媒を用いたメトキシシクロヘキサノンの選択的脱メチル化, 第 118 回触媒討論会, 2016

なし

徳間健輔, 中川善直, 田村正純, 富重圭一, 分子状酸素を用いた 4-プロピルフェノールのアルキル側鎖酸化反応, 第 118 回触媒討論会, 2016

小原直之, 田村正純, 中川善直, 富重圭一, 分子状酸素を用いた含酸素多官能基加賀応物の酸化的 C-C 結合開裂反応, 第 45 回石油・石油化学討論会, 2015

Yoshinao Nakagawa, Momoko Ishikawa, Masazumi Tamura, Keiichi Tomishige, Demethoxylation of lignin-model aromatics over carbon-supported ruthenium-manganese catalyst, Pacificchem2015, 2015

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.che.tohoku.ac.jp/~erec/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 善直 (NAKAGAWA, Yoshinao)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10436545

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者