

令和 2 年 7 月 14 日現在

機関番号：24302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18008

研究課題名(和文) 四級アンモニウムイオンを反応媒体とした高効率バイオマス変換技術の開発

研究課題名(英文) Development of efficient biomass conversion processes with reaction media based on quaternary ammonium salts

研究代表者

細谷 隆史 (Hosoya, Takashi)

京都府立大学・生命環境科学研究科・准教授

研究者番号：40779477

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)などの4級アンモニウム塩を含む反応媒体中でのリグニンからの高選択的バニリン生産に関するものである。課題研究全体を通して、TBAH反応媒体中でスギ木粉中の天然リグニンをO₂によって酸化分解することで、約25%という非常に高い収率でバニリンが生成することが見いだされた。また、4級アンモニウムイオンの作用機構としては、リグニンの分解中に生成するバニリン前駆体が4級アンモニウム塩のアルキル末端との相互作用によって安定化するメカニズムが提案された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義：リグニンからのバニリン生成としては、該当分野においてニトロベンゼンを酸化剤として用いたアルカリニトロベンゼン(AN)酸化が至上の方法として定着している。本研究で得られたバニリン収率は、AN酸化に匹敵するものであり、リグニン化学の研究分野に与える影響は非常に大きい。
社会的意義：空気酸化による木材中のリグニンからのバニリン生産は、1990年代までは世界のバニリン生産における主要な位置づけを占めるものであったが、現在は石油由来の方法に代替されている。本研究は、リグニンからのバニリン生産の「復活」を促すものであり、社会的に与える影響も大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：This study focuses on vanillin production from lignin in reaction media containing quaternary ammonium salts such as tetrabutyl ammonium hydroxide (TBAH). Throughout the study we have found that aerobic oxidation of native lignin in Japanese cedar wood is effectively converted into vanillin with ~25% yield in the reaction medium based on TBAH aq. For the mechanistic aspects of this lignin conversion process, the quaternary ammonium salts stabilize the vanillin precursor formed during the lignin degradation through the interaction between the alkyl group of the cation and the aromatic ring of the precursor.

研究分野：木材化学

キーワード：バイオマス リグノセルロース リグニン 変換 バニリン 4級アンモニウム塩 アルカリ 空気酸化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

木質バイオマス中の 20-30% を占める重要な構成成分であるリグニンの高度利用法は、世界的視野に立っても未だ模索段階を脱していないのが現状であった。リグニンは、C3 アルキル鎖を有するフェノール類が連結されたユニークな構造を有し、現代工業において非常に重要な低分子芳香族化合物の供給源としての高いポテンシャルを有する。しかしながら、モノマーユニット間を連結している H₂C-O-Ph 型のエーテル結合の化学的な安定性が高く、このことがリグニンからの低分子化合物の効率的生産を阻んでいた。

2. 研究の目的

申請者の研究グループにおける予備検討で、リグニンを四級アンモニウム塩の水酸化物(例えば、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、以下 TBAH) 水溶液中で空気酸化することで、現代化学工業のプラットフォームケミカルの一つである「バニリン」が、驚くべき高収率 (~25%) で得られることが見出された。本研究は、この発見をベースに反応条件の最適化、反応機構の解明、および解明された機構をベースにした更なるプロセスのリファインを行い、リグニンからの高効率バニリン生産法を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

試料として、スギ (*Cryptomeria japonica*) 木粉 (90-180 mesh) および β -O-4 型リグニンモデル化合物を用いた。試料 3.0-14mg と 1.25 M TBAH 水溶液 2.0 mL、NaOH (固) 200 mg を 12 mL 容のガラス管に入れ、反応管を密閉した。反応系に酸素を導入する場合、酸素を反応管内に吹き付けながら反応管を素早く密閉した。反応管を 120 °C で所定時間攪拌後、反応系を室温に戻し、反応液中に含まれる低分子化合物を HPLC で定量した。また、反応媒体として TBAH 以外にも、メチルからヘキシルまでの様々なアルキル側鎖を持つ 4 級アンモニウムの水酸化物を用いた。

4. 研究成果

1) スギ木粉からのバニリン生産

Figure 1 に、スギ木粉からのバニリンとその他の主要なフェノール類 (バニリン酸、アセトグアイアコン) の収率 (クラソンリグニンベース) の経時変化を示す。スギ木粉の TBAH 処理を、空気下、NaOH 無添加で行った際は、フェノール類の合計収率が最大に達するのに 43 時間を要し、バニリン、バニリン酸、アセトグアイアコンの収率はそれぞれ 15.2、3.4 および 1.4 wt% であった。本反応系に、NaOH の添加または酸素の導入を行うことで、最大収率達成に要する反応時間の大幅な短縮が見られ、NaOH 添加系では 20 時間、酸素を導入した場合は 8 時間で最大収率が達成された (Figure 1)。

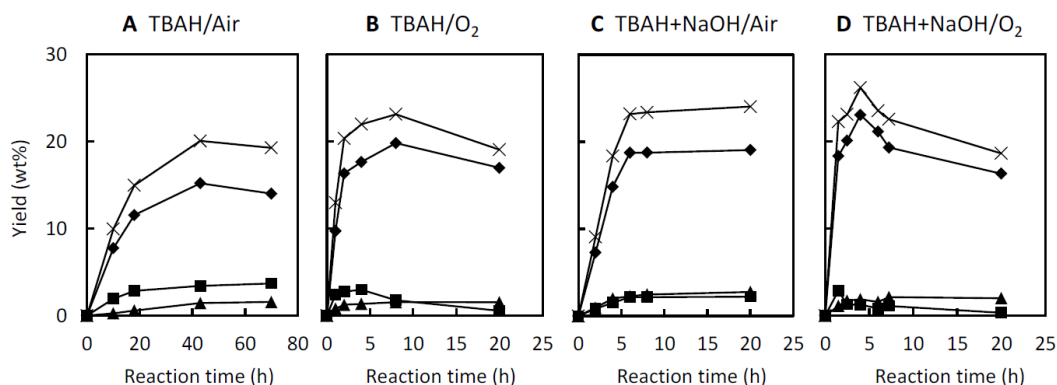


Figure 1. Yields of vanillin (◆), vanillin acid (○), and acetoguaiacone (□) and their total yield (×) during the degradation of the Japanese cedar wood flour in the 1.25 M TBAH solution at 120 °C.

NaOH の添加と酸素の導入の両方を行った場合では、反応時間がさらに 4 時間に短縮されるとともに、生成物収率の大幅な改善が認められた (収率: バニリン: 23.0 wt%、バニリン酸、1.2 wt%、アセトグアイアコン: 1.9 wt%、合計: 26.1 wt%)。スギ木粉のアルカリ性ニトロベンゼン酸化 (AN 酸化) を定法により行ったところ、AN 酸化におけるバニリン、バニリン酸およびそれらの合計の収率は、それぞれ 26.5 wt%、1.0 wt%、27.5 wt% であった (アセトグアイアコンは生成せず)。これらの結果より、TBAH 法は、AN 酸化と同等の収率でバニリンを与える、非常に高選択的なリグニン分解法といえる。

2) モデル化合物を用いた TBAH 反応系におけるバニリン生成機構の解明

フェノール性モデル LM1 の分解では、Figure 2 に示すように、キノンメチドの生成と γ 位の脱離をへてエノールエーテル中間体 EE が生成する。EE は酸素の存在下ではさらにグアイアコールとともにバニリンへと変換されることが明らかになった。本反応の機構については、酸素の

EE への攻撃で生じたジオキセタン中間体の分解によって、バニリンが生成することが量子化学計算から示唆されている。Bu₄N⁺の作用としては、TBAH 中では NaOH 中と比較して EE の分解とバニリン生成が進行しにくくなることが判明し、Bu₄N⁺は EE を安定化することで、フェノール性末端からのバニリン生成を抑制していることが示唆された。

非フェノール性モデル LM2 を用いたモデル実験からは、α位の隣接基関与によるβ-エーテルの開裂によりベラトルグリセロール中間体 VG が生成し、VG と酸素の反応によりベラトルアルデヒドが生成する機構が提案されている (Scheme 2)。LM2 の分解挙動の TBAH 中と NaOH 中での比較から、TBAH 中では Redox-neutral な過程である β-エーテルの開裂が促進されるとともに、酸化過程である VG からのベラトルアルデヒド生成も促進されることが判明した。前者のβ-エーテル開裂の促進は、TBAH の塩基性が NaOH よりも高いことで説明可能であるが、後者はそれでは説明不可能であり、Bu₄N⁺の特異的な作用として興味を持たれる。ベラトルアルデヒドそのものをモデル化合物として用いたさらなる検討より、Bu₄N⁺はベラトルアルデヒドの不均化分解を抑制することで、バニリン収率に寄与していることが明らかになり、TBAH がバニリン生産のための優れた反応媒体であることが、反応機構の観点からも裏付けられた。

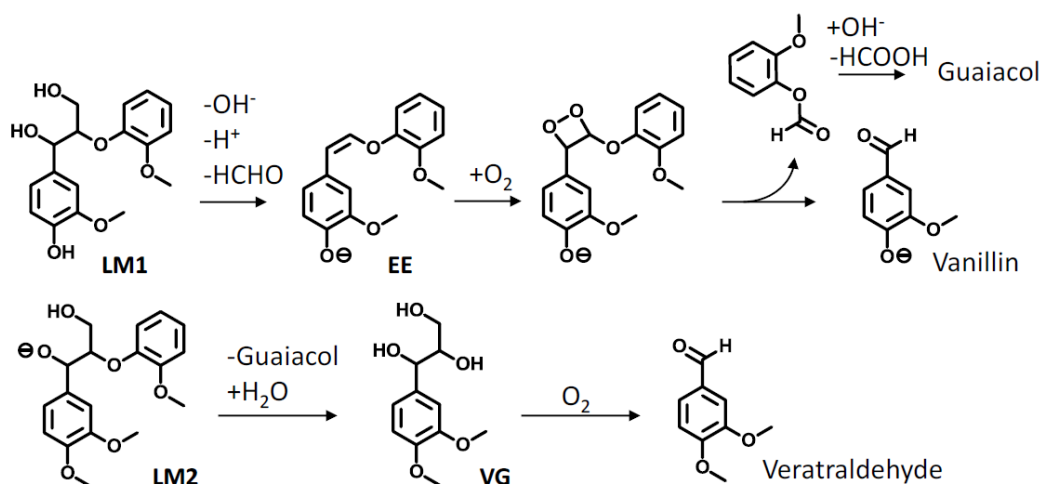


Figure 2. Degradation mechanisms of LM1 and LM2 in the presence of OH⁻ and O₂.

3) 様々なアルキル鎖長を有する 4 級アンモニウムヒドロキシドのバニリン生産能

Figure 2 の LM2 からの、側鎖としてメチルからヘキシルを持つ 4 級アンモニウムヒドロキシドを反応媒体として用いた場合のアルデヒド類収率を検討した。Table 1 に示すように、すべての反応条件において、LM2 はグアヤコールおよびベラトルアルデヒドに分解した。なお、ベラトルアルデヒドは、更なる脱メチル化によりバニリンを与えた。NaOH と Me₄NOH の結果を比較すると、後者において LM 変換率の減少と、ベンズアルデヒド類 (ベラトルアルデヒドおよびバニリン) 収率の増大が認められた。これはグアヤコールが脱離した後の側鎖の酸化が、NMe₄⁺により活性化されたことを示唆する。この活性化は、窒素原子上の炭素鎖長の増大に伴いさらに顕著化することが明らかになった (Table 1)。側鎖の長さが最大である、Hex₄NOH でアルデヒド収率が最高であったが、Hex₄NOH は反応中における安定性が低いことが判明し、上記検討で利用していた TBAH がもっともバニリン生産に効果的であることが判明した。

Table 1. Yield (mol%) of major products^{a)} and conversion of LM at 120 °C for 24 h, along with calculated charge of the methyl end of the ammonium cation.

	Yield of benzaldehyde (mol%)			Yield of guaiacol (mol%)	Conversion of LM (mol%)
	Vanillin	Veratraldehyde	Total		
NaOH	1.3	5.0	6.2	~100	91.7
NMe ₄ OH (C1)	5.5	3.1	8.6	76.4	66.3
NPr ₄ OH (C3)	40.3	10.8	51.1	74.6	75.1
NBu ₄ OH (C4)	35.7 (13.9) ^{b)}	14.1 (6.8)	49.8 (20.7)	93.1 (43.1)	71.4 (91.5)
NHex ₄ OH (C6)	32.8	37.2	69.9	93.9	86.1

a) The yields are shown based on the amount of converted LM. b) The yield/recovery obtained under N₂ is shown in the parenthesis.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Misaki Maeda, Takashi Hosoya, Koichi Yoshioka, Hisashi Miyafuj*, Hiroyuki Ohno, Tatsuhiko Yamada	4. 巻 64
2. 論文標題 Vanillin production from native soft wood lignin in the presence of tetrabutylammonium ion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 810-815
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10086-018-1766-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kohei Yamamoto, Takashi Hosoya, Koichi Yoshioka, Hisashi Miyafuji, Hiroyuki Ohno, Tatsuhiko Yamada	4. 巻 5
2. 論文標題 Tetrabutylammonium hydroxide 30-hydrate as novel reaction medium for lignin conversion.	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 10111-10115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acssuschemeng.7b02106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hosoya Takashi, Yamamoto Kohei, Miyafuji Hisashi, Yamada Tatsuhiko	4. 巻 10
2. 論文標題 Selective production of bio-based aromatics by aerobic oxidation of native soft wood lignin in tetrabutylammonium hydroxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 19199 ~ 19210
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0RA03420G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 宮藤久士、溝口晃平、山本康平、前田美咲、吉村沙樹子、岡本大輝、細谷隆史、吉岡康一、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを反応媒体とした各種リグニン試料からのバニリン生産
3. 学会等名 第63回リグニン討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本大輝、細谷隆史、吉岡康一、宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムヒドロキシド中でのPEG改質リグニンからのバニリン生産における温度および圧力の影響
3. 学会等名 第63回リグニン討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本大輝、宮藤久士、細谷隆史、山田竜彦
2. 発表標題 1L 反応スケールにおけるテトラブチルアンモニウムヒドロキシド を用いた PEG 改質リグニンからのバニリン生産
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細谷隆史、溝口晃平、山本康平、前田美咲、吉村沙樹子、宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを反応媒体としたリグニンの化学変換
3. 学会等名 第62回リグニン討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本康平、細谷隆史、宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムヒドロキシド中における -0-4型リグニンモデル化合物の分解挙動
3. 学会等名 第62回リグニン討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 前田美咲、細谷隆史、宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムイオン存在下におけるスグリグニンの酸素による低分子化
3. 学会等名 第62回リグニン討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 溝口晃平、前田美咲、細谷隆史、宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用いたバニリン生産における生成物の分離精製法の開発
3. 学会等名 第62回リグニン討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉村沙樹子、細谷隆史、宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムヒドロキシド中における -5型構造からのバニリン生成
3. 学会等名 第62回リグニン討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 前田美咲、細谷隆史、吉岡康一、宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムイオン存在下におけるスグリグニンの酸素による低分子化
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉村沙樹子、細谷隆史、宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムヒドロキシド中に おける -5型構造からのバニリン生成
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 溝口晃平、山本康平、細谷隆史、 宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用いたバニリンの大量生産技術開発
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本康平、細谷隆史、宮藤久士、山田竜彦
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムヒドロキシド中における -0-4型リグニンモデルの分解
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Hosoya, Hisashi Miyafuji, Tatsuhiko Yamada
2. 発表標題 Vanillin production by aerobic oxidation of native softwood lignin in tetrabutylammonium hydroxide as a novel reaction medium
3. 学会等名 1st International Lignin Symposium in Sapporo (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daiki Okamoto, Takashi Hosoya, Hisashi Miyafuji, Tatsuhiko Yamada
2. 発表標題 Vanillin production from lignin in 1 L tetrabutylammonium hydroxide solution
3. 学会等名 1st International Lignin Symposium in Sapporo (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Selective production of bio-based aromatics by aerobic oxidation of native soft wood lignin in tetrabutylammonium hydroxide, RSC Advances 2020, 10, 19199-19210. は、同雑誌の "RSC Advancesの2020 HOT Article" に選出された。

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----