

令和 4 年 10 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19076

研究課題名(和文) 森林化学産業創成のための精密木質分子変換反応の開発

研究課題名(英文) Development of Selective Woody Molecular Transformations for Forest Chemical Industry

研究代表者

中村 正治(Nakamura, Masaharu)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：00282723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子構造を高度に設計・制御した有機および錯体触媒群を組み合わせた「木質分子変換触媒クラスター」を新たに開発し、スギ材・原木を穏和な条件下で制御分解し、さらには直接有用化合物の合成を行う分子変換反応を開発する。ある種の有機スルホン酸触媒を用いた、過酸化水素による木粉の脱リグニン・脱ヘミセルロース反応を開発し、60-80°C程度という穏和な条件のもとで、グルコース成分が90%程度の高純度セルロースを高収率で得る事ができた。さらに、ここで得られるセルロースは簡易な解繊作業で数十ナノメートル幅のナノセルロースナノ集合体に解繊されることが電子顕微鏡および分子間力顕微鏡で明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現行の有機合成化学では、石油化学工業によって化石資源から得られる小分子を出発原料とし、農薬や医薬品、電子材料など我々の生活に欠くことが出来ない機能性分子を合成している。本研究では、社会の持続的な発展のために、再生可能炭素資源である樹木由来の木質バイオマスを、直接有用化合物に変換する分子触媒技術を開発し、未踏の「森林化学産業」の基盤となる次世代有機合成化学を開拓した。日本固有でかつその有効利用法の開発が焦眉の急を要しているスギ材・原木を原料木質バイオマスとした木質分子変換反応を開発した。

研究成果の概要(英文)：We have developed Mood Molecular Transformation Catalysts Cluster "WMTCC" composed of the organic acids and transition metal catalysts for effective decomposition and fractionation of woody biomass, such as Japanese Cedar, under mild conditions and also for selective and direct synthesis of useful materials. An organic sulfuric acid was found to effect elimination of lignin and hemicellulose from wood powders in the presence of aqueous hydrogen peroxide (H₂O₂) to give high-purity cellulose of ca. 90% glucose composition under mild conditions (60-80 °C). Furthermore, the obtained cellulose was found to be easily denigrated to nanocellulose assemblies with a fiber width of several ten nano meters.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機合成 触媒 木質分子変換 木質バイオマス ナノセルロース リグニン

1. 研究開始当初の背景

現行の有機合成化学では、石油化学工業によって化石資源から得られる小分子を出発原料とし、農薬や医薬品、電子材料など我々の生活に欠くことが出来ない機能性分子を合成している。人類社会の持続的な発展のために、新たな化学資源を基盤とする次世代物質エネルギー基盤の構築が喫緊の課題となっている。本研究では、このような社会的な問題の解決に資する新たな有機合成・触媒技術を開発する。

2. 研究の目的

再生可能炭素資源である樹木由来の木質バイオマスを、直接有用化合物に変換する分子触媒技術を開発し、未踏の「森林化学産業」の基盤となる次世代有機合成化学手法を開発する。特に、日本固有でかつその有効な化学利用法の開発が焦眉の急を要しているスギ材・原木を原料木質バイオマスとした分子変換反応「木質バイオマス分子変換反応」の開発を行う。

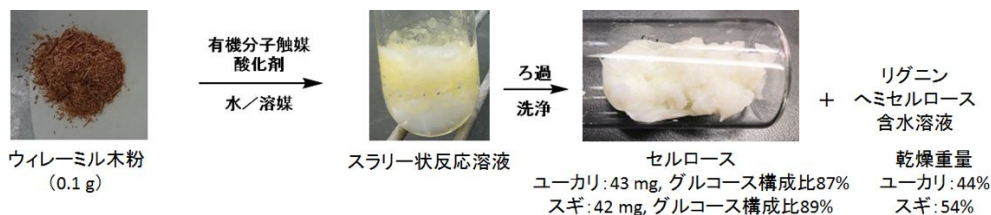
3. 研究の方法

分子構造を高度に設計・制御した有機および錯体触媒群を組み合わせた「木質分子変換触媒クラスター」を新たに開発し、スギ材・原木チップを穏和な条件下で制御分解し、さらには直接有用化合物の合成を行う分子変換反応の開発を目指した。研究期間を通して、鉄アミド錯体 $\text{Fe}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ を触媒として用いた、過酸化水素水によるユーカリ及びスギ木粉からの脱リグニン反応の開発と、イミダゾリウムカチオン構造を有する有機スルホン酸触媒を用いた過酸化水素水によるユーカリおよびスギ木粉の脱リグニン反応の開発を行った。

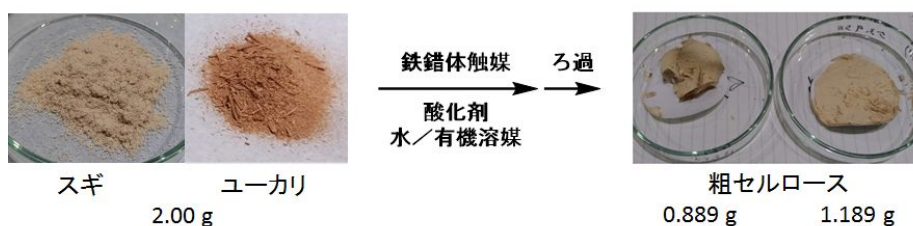
それぞれ、室温から 60℃ 程度という穏和な条件のもと、純度の高いセルロースを高収率で得る事ができた。前者の鉄触媒系ではセルロース成分の過分解が見られた。一方で後者の、有機スルホン酸触媒系では、得られるセルロースが糖分析の結果、90%以上のセルロース(グルコース)純度である事が判り、DP90 と称される高品位溶解パルプ市販品に匹敵する生成物が、単段階で得られた。新規の触媒的酸化的反応処理系の有用性を示す成果が得られたことから、概ね順調に触媒開発が進んでいると判断した。最終年度では、これらの要素触媒を組み合わせ、木質分子変換を行う試みは、これらの触媒のクラスター化の検討を進めた。研究計画作成時点では、イオン液体様構造を有するイミダゾリウム結合有機スルホン酸化合物は、木質組織構造中、セルロース部位に選択的に吸着され、その分解を促進するものと想定し設計をしたのだが、過酸化水素水存在下ではセルロース分解より、リグニン・ヘミセルロースの部分酸化および加水分解が優先的に進む事が明らかとなった。以下詳述する。

①有機分子触媒(有機スルホン酸系)と酸化剤(過酸化水素水)の併用により、ユーカリまたはスギのウィレーミル木粉($\phi 1.0\text{ mm}$)の、水溶液中、もしくは水と酢酸エチルなどの混合溶媒中におけるスラリー化を達成した。ユーカリ木粉を有機触媒の共存下、酢酸エチルと過酸化水素水の混合溶媒中で反応させたところ、目標値の 100℃を下回る 60℃でユーカリ木粉の分解が進行し、24 時間でスラリー状溶液が得られた。固体沈殿物および溶液の二次元 NMR 分析の結果、ヘミセルロースおよびリグニンの分解によりスラリー化が進行していると思われる結果が得られ

た。24 時間反応後の溶液をろ過分離する事でヘミセルロースを含む低変性リグニン及び高純度（87–89%）なセルロースがそれぞれ重量収率 44%、43%で得られた（下図）。同触媒系は化学的・機械的に安定で処理の困難なスギにも適用することができ、スギ木粉の分解も 60°C、24 時間で進行し、対応するリグニン、及びセルロースがそれぞれ重量収率 54%、42%で得られた。さらに、本触媒条件は一カリおよびスギチップ（ca 2.0 cm x 1.0 cm x 0.5 cm）にも適用可能あり、60°Cの条件で4 ないし 5 日間の反応で、ヘミセルロースを含むリグニンが分解・分離され、スラリー化する。反応後の溶液をろ過分離することで、沈殿残渣としてセルロースがそれぞれ重量収率 46%、37%で得られ、純度はそれぞれ 68%、73%であることを明らかとした。



②金属錯体触媒（鉄イミド錯体等の鉄触媒）添加剤（有機酸及び過酸化水素）及び溶媒（特に酢酸エチル）により、スギ（またはユーカリ）ウィレーミル木粉（φ0.7 mm）のスラリー化を達成した。スギ（またはユーカリ）の木粉を金属錯体触媒を添加した溶液中で、室温下で反応させたところ 24 時間でスラリー化した。溶液を分析した結果、リグニン由来の低分子化合物しか観測されなかったことから、リグニン初期含有量の 100% が分解していることが判明した。スラリー溶液をろ過したセルロース残渣の重量収率はスギ、およびユーカリでそれぞれ 45、60%であり、各種分析の結果、セルロースのアセチル化を示す結果が得られ、スラリー化とアセチル化が同時進行していると思われる（下図）。本法によって、現行の工業的手法において木材からパルプを経由して 3 段階を要するアセチルセルロース合成プロセスを木材からの 1 段階直截的合成という省資源・省エネルギープロセスの実現可能性が示された。



②においてセルロース残渣の純度が低い点については、恐らく溶媒として用いている酢酸エチルがアシル化剤として働き、セルロース残渣の部分的なアセチル化が進行した可能性を考えている。エステルをアシル化剤とするアシル化セルロースの合成法は知られておらず、官能基化セルロースの木質バイオマスからの直接合成手法として興味を持たれる。セルロース残渣の成分および構造解析を進めると同時に、多様なエステル類を用いたアシル化反応の可能性を模索する。これに体して、イオン液体様イミダゾリウム塩部位を有する有機スルホン酸は、水溶媒中で過酸化水素による脱リグニンを促進し、高純度なセルロースを与える。リグニンおよびヘミセルロース分解物の構造については、予備的な検討からヘミセルロースの加水分解とリグニンの部分酸化分解により中分子量(~数千 Da)の化合物が得られていると考えている。こちらの反応に

についても金属(鉄など)を組み合わせ触媒クラスター化することで、エステル系溶媒を用いる直接アシル化の可能性を検討したが、その効率は高くないことが明らかとなった。

これらの分解生成物の構造決定は今後の課題となるが、鉄塩と有機スルホン酸とを組み合わせる事で、リグニン部位の酸化分解にさらなる高活性をしめす「木質分子変換触媒クラスター」を設計、創出する上での重要な知見が得られたものと結論している。木粉中の植物生体高分子が階層集積することで形成されているマクロ繊維構造体を維持する鍵化合物であるリグニンの効率的な酸化分解反応を見出だすことができた。鉄アミド触媒は、酢酸エチル溶媒中で優れた触媒活性を示し、リグニン部分の小分子化とセルロース残渣の回収を可能とする。本反応では、酸化触媒活性が高いため、リグニン由来の有機化合物の回収が出来ていない点、セルロース残渣の純度が低い点などが課題として残る。前者については、ビススルホンアミドアニオンに変わって有機スルホン酸イオンなど鉄中心の電子不足性を緩和した触媒を用いる事で、反応性の制御が可能であると考えている。分解度を下げた状態で、リグニン由来生成物の同定を行うことを今後計画している。

4. 研究成果

分子構造を高度に設計・制御した有機および錯体触媒群を組み合わせた「木質分子変換触媒クラスター」を新たに開発し、スギ材・原木チップを穏和な条件下で制御分解し、さらには直接有用化合物の合成を行う分子変換反応を開発する。H30年度は、鉄アミド錯体 $\text{Fe}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ を触媒として用いた、過酸化水素水によるユーカリ及びスギ木粉からの脱リグニン反応の開発と、イミダゾリウムカチオンを有する有機スルホン酸触媒を用いた、過酸化水素によるユーカリおよびスギ木粉の脱リグニン反応の開発を行った。それぞれ、室温から 60°C程度という穏和な条件のもとで、純度の高いセルロースを高収率で得る事ができた。

有機スルホン酸触媒系で得られるセルロースは糖分析の結果、90%以上のセルロース(グルコース)純度である事が判り、DP90 と称される高品位溶解パルプ市販品に匹敵する生成物が、単段階で得られる事が明らかとなった。またこのセルロース化合物は、これまでに無い低エネルギーインプット解繊手法で、セルロースナノファイバーを与えることが明らかとなった。

精密木質分子変換化学反応の実現への道筋が示された点で、本研究の成果は今後の持続的発展可能な、森林共生炭素循環社会の実現に向けての確実な一歩となったと判断している。

一連の研究成果は下記の特許及び講演として公開されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 中村正治
2. 発表標題 Dreaming up World-Changing Catalyst: Utilization of Iron and Wood in Organic Synthesis
3. 学会等名 Core to Core Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 社納貴文, 高谷光, 武田佳彦, 中谷祐也, 中村正治
2. 発表標題 X線顕微CTによる木質組織の酸化分解過程の観察
3. 学会等名 日本化学第99年会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 社納貴文, 高谷光, 伊藤正人, 中村正治
2. 発表標題 スルホニルアミド鉄錯体触媒によるリグニンの酸化分解
3. 学会等名 日本化学第99年会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 中村正治
2. 発表標題 Exploring Synthetic Opportunities of Iron Catalysis in Sustainable Chemistry
3. 学会等名 International Conference on Emerging Trends in Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 中村正治
2. 発表標題 鉄触媒の可能性を精密有機合成に求めて
3. 学会等名 反応と合成の進歩シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 リグニンと多糖類の製造方法	発明者 中村正治, 磯崎勝 弘, 陸思鳴 全在 栄, Jun Wang, 北山	権利者 国立大学法人京 都大学, 株式会 社ダイセル
産業財産権の種類、番号 特許、W02021125362A1	取得年 2020年	国内・外国の別 外国

〔その他〕

-

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関