

炭素循環型社会構築に向けたバイオマス資源の選択的変換技術開発

研究代表者 東京大学 大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻
助教 楠本周平

1. 緒言

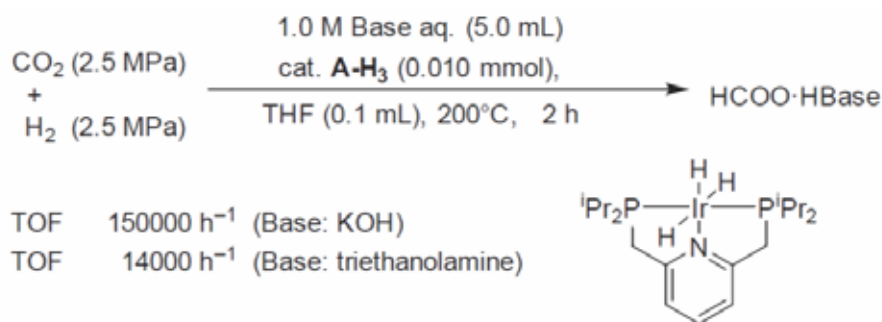
今日の我々の社会では、化石資源を用いた石油化学産業が我々の生活を支える重要な位置を占める。現在の化学産業は、汎用化成品を構成単位として有用な化学製品をつくる有機合成化学に支えられている。有機合成化学は分子を変換し複雑分子を“構築する”化学であることから C-C 結合をはじめとする結合形成反応が多く研究されてきた。特に化石資源は酸化度の低い炭化水素資源であることから、その酸化的官能基化反応、炭素-炭素結合形成反応が多く研究され、近年では既に物質変換反応は十分に開発され有機合成化学は成熟したと主張する声も聞かれる。しかし、化石資源から有用物質へ変換、消費、焼却、二酸化炭素の排出という一方通行の炭素資源フローの構図から脱却し、炭素資源が再生可能資源として循環する新しい社会構築が必要になる日は迫っている。そのような『炭素循環型社会』を見据えた際に我々が必要とするのは炭素資源の最終生成物である二酸化炭素、植物が二酸化炭素を固定化した生成物であるセルロース、リグニンといった高度に酸化された炭素資源の高効率な還元的結合切断反応である。しかしそういった視点で既存の技術を俯瞰すると、案外目的に資する触媒技術は少ない。

そこで本研究では高度に酸化された炭素資源の利用を志向し、(1)効率的二酸化炭素水素化反応、(2)フェノール・アニソールの炭素-酸素結合加水素分解反応、(3)官能基炭化水素の直接的脱水素化反応、における触媒の開発及び高性能化を目的とした。

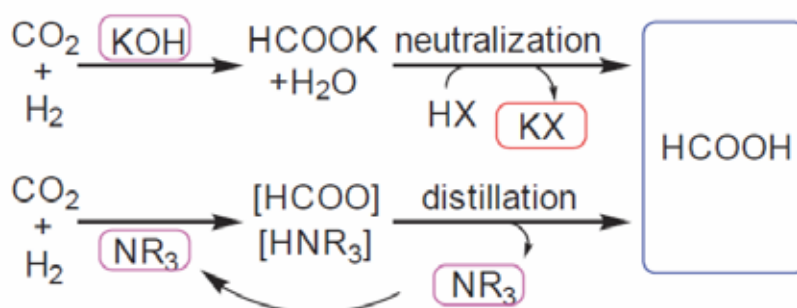
2. 研究結果

2-1 二酸化炭素水素化反応

現在までに多くの二酸化炭素水素化によるギ酸・メタノール合成触媒が報告されてきた。2009年我々の研究グループも3座PNP配位子を有するイリジウム触媒を用いることで、300,000回という世界最高の触媒回転数を報告した(Scheme 1)[1]。しかしながら報告した反応では水酸化カリウムを塩基として当量必要とし、ギ酸カリウムとして生成物を得ている(Scheme 2-上段)。これでは工業的にギ酸を得るに中和段階が必要となり、コスト・廃棄物の面で環境負荷が高い。そこで最近では有機塩基共存下で二酸化炭素を水素化することで、ギ酸塩を得た後蒸留でギ酸を単離する手法が注目されている(Scheme 2-下段)。しかし我々の開発したPNPイリジウム触媒では有機塩基条件下では二酸化炭素水素化活性が水酸化カリウムを用いたときの十分の一以下に低下してしまうという問題があった(Scheme 1)。そこで、配位子の電子的チューニングによる高活性化を試みた。



Scheme 1 Hydrogenation of carbon dioxide by PNP iridium complex

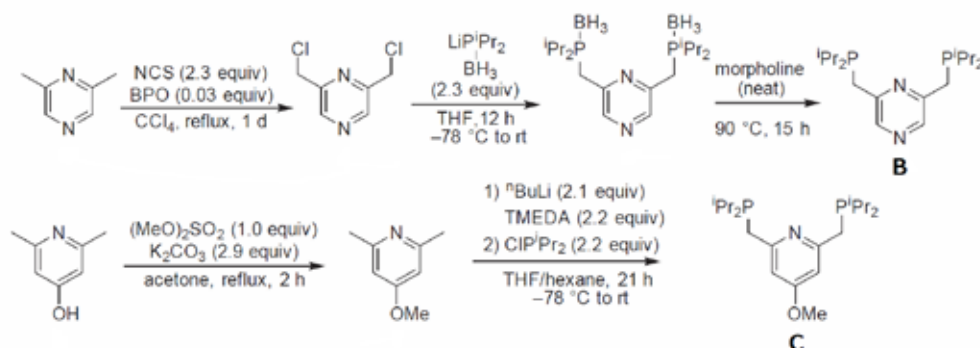


Scheme 2 Formic acid production from carbon dioxide

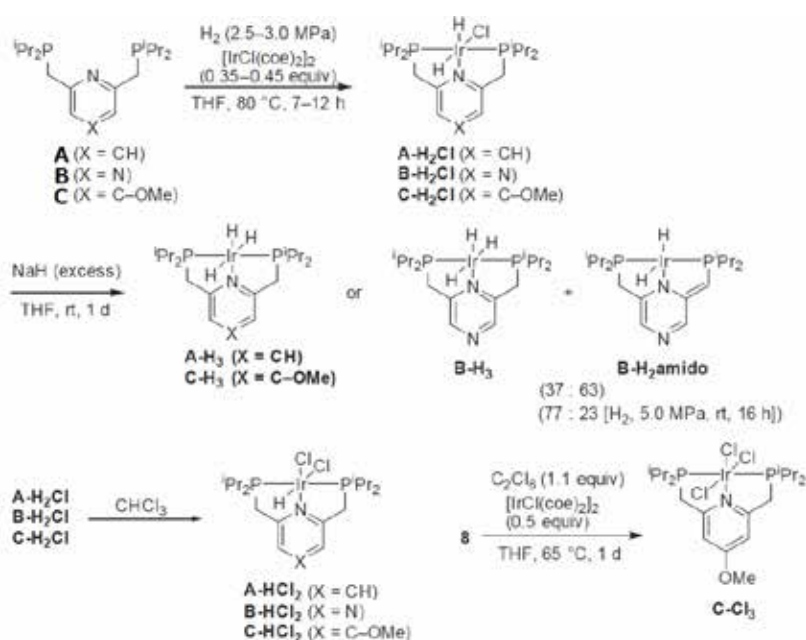
実験結果^[2]

配位子・錯体合成

ジメチルピラジン及びジメチルヒドロキシピリジンからピラジン骨格を有する PNP 配位子 **B** と 4 位にメトキシ基を有する PNP 配位子 **C** を合成した (Scheme 3)。合成した配位子 A~C をもちいてイリジウム前駆体と錯形成を行い、さらにイリジウム上のヒドリド配位子とクロリド配位子の数を変化させた錯体を計 10 種類合成した (Scheme 4)。



Scheme 3 Synthesis of PNP ligands



Scheme 4 Synthesis of PNP Ir complexes

錯体構造の比較

得られた3種類のヒドリドジクロリド錯体 **A-HCl₂**, **B-HCl₂**, **C-HCl₂** を単結晶 X-線構造解析、プロトン NMR、IR によって解析し比較した。(Table 1.) いずれの錯体においてもヒドリド配位子が窒素配位子のシス位に位置し、同様のオクタヘドラル構造をとった。窒素配位子の電子供与性に応じてピラジン(B)、ピリジン(A)、メトキシピリジン(C)の順にイリジウム上のヒドリド配位子の NMR シグナルは高磁場へとシフトし、IR におけるイリジウム-水素結合の伸縮振動は低波数を示したことから、想定通りピラジン骨格、ピリジン骨格の導入によりイリジウム中心の電子密度をチューニングすることができたと考えられる。

	A-HCl₂	B-HCl₂	C-HCl₂
Crystal structure ^{a)}			
Hydride in ¹ H NMR/ppm	-21.81	-20.44	-22.50
Ir-H vibration in IR/cm ⁻¹	2204	2214	2197

a) Thermal ellipsoids are drawn with 50% probability. Hydrogens on carbon atoms and solvents are omitted for clarity.

Table 1 Comparison of PNP iridium complexes

二酸化炭素水素化反応

得られた錯体 10 種類をもちいて二酸化炭素水素化における活性評価をおこなった。実験はステンレス製 50mL オートクレーブ中にイリジウム錯体、トリエタノールアミン水溶液、二酸化炭素 2.5MPa と水素 2.5MPa を封入し 150 °C の条件で 13 時間の触媒回転数を比較した(Figure 1)。13 時間の反応においてメトキシピリジン骨格を持つ PNP ヒドリドジクロリド錯体(C-HCl₂)が他の錯体に比べて有意に高い触媒回転数(160,000)を示した。塩化物イオンの数による活性の変化は錯体の母骨格によって大きく異なったが、原因の解明には至らなかった。A,B,C それぞれのヒドリドジクロリド錯体(A-HCl₂,B-HCl₂, C-HCl₂)をもちいて 1 時間での触媒回転数を比較したところ 13 時間の反応結果に対応して B,A,C の順に触媒回転数が向上した。すなわちメトキシ基の導入された PNP-Ir-HCl₂ 錯体が高い触媒回転数を示した要因は速度論的な加速であると考えられた。メトキシ基の導入により遷移状態が安定化されたものと考えている。一方、反応時間を 40 時間に延ばしても顕著な触媒回転数の向上が観測されなかったことから(Figure 1,赤棒)、錯体触媒の反応条件下での安定性にはいまだ課題を残しているといえる。

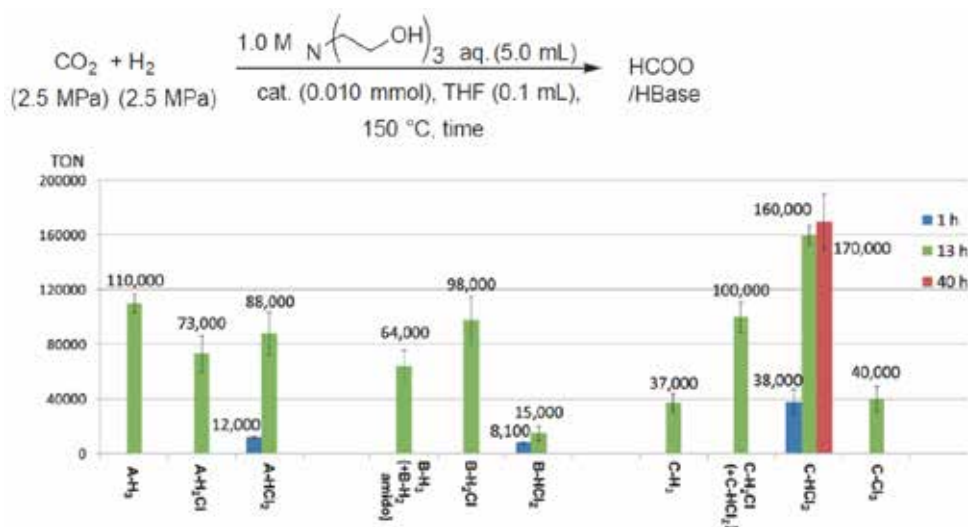


Figure 1 Catalytic turnover numbers for hydrogenation of carbon dioxide

2-2 フェノール、アニソール類の炭素-酸素結合加水素分解反応

植物が二酸化炭素を固定化した主なバイオマス原料としてリグニンとセルロースがある。特にリグニンは現状効率的な変換が困難であり、バイオマス発電などの燃料として低効率で燃やされている。一方リグニン中の強固な炭素-酸素結合を切断し、有用な有機低分子ビルディングブロックへと変換しようという試みは古くからなされてきたが、リグニン自身の難溶性と構造の複雑さからその開発は困難であった。我々はこれまであまり用いられてこなかった均一系触媒を精密に設計することでリグニンの部分構造であるフェノールやアニソールに含まれる炭素-酸素結合の選択的加水素分解

を開発した。特にアニソールの sp^3 炭素-酸素結合選択的加水素分解に関して報告する。

実験結果

実験はガラス管内で 4-メトキシビフェニルと錯体触媒を混合し水素 1 気圧下で行った。反応温度は 200 °C、反応終了後内部標準とともにガスクロマトグラフィー解析を行うことで目的物の 4-フェニルフェノールを定量した。結果を Table 2 にまとめた。触媒としてヒドロキシシクロペンタジエニルルテニウム錯体やペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウム錯体を用いた際には反応が全く進行しなかったのに対し、ヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウム錯体を用いた際は選択的に脱メチル化が進行し、4-フェニルフェノールを唯一の生成物として与えた。またヒドロキシシクロペンタジエニル錯体の配位子上の水酸基をケイ素保護することで反応活性が著しく低下したことから、ヒドロキシシクロペンタジエニルという錯体構造が選択的脱メチル反応に有効であることが示唆された。また、エステル・ケトン・アミド・カルボン酸といった極性酸素官能基の還元にも有効であることが知られているルテニウム錯体も検討したが、反応時間を 20 時間に延ばしてもごく少量のフェノールを与えるにとどまった。また、別途調整したイリジウムコロイドやイリジウムコロイドとリン配位子の組み合わせ、および固体担体担持イリジウムパーティクルでは反応が進行しなかったことから、均一系触媒の設計により初めて、この選択的 sp^3 炭素-酸素結合の加水素分解が達成されたと考えられる。

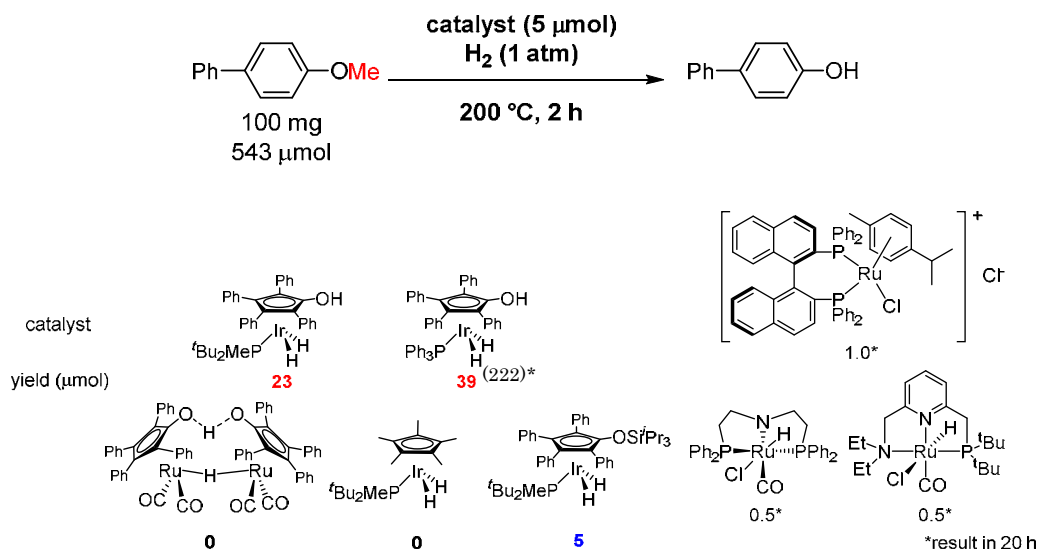


Table 2 Hydrogenolysis of methoxyarene by Cp metal complexes

2-3 官能基化炭化水素の直接的脱水素化反応^[3]

炭素骨格の官能基化の足掛かりとして有用な反応のひとつに炭素炭素単結合から水を1分子放出し炭素炭素二重結合へと変換する脱水素化反応がある。単純炭化水素の脱水素化反応は均一・不均一触媒をもちいて多く研究され、実際に工業的にも応用されている技術である。しかしながら既に極性官能基を持った化合物、例えばケトンやカルボン酸といった酸化度の高い化合物を直接脱水素化する反応は困難である。これらの極性化合物からの直接脱水素反応は有機合成の分野において多く研究されてきたが、いずれも毒性の高いセレンや高価な酸化剤を用いるものばかりであった。バイオマス由来の炭化水素を有用化成品ビルディングブロックとして用いるためには、酸化度の高い炭化水素から直接かつ酸化剤を用いずに水を放出することのできる反応系の開発が必要である。そこで油脂や糖類といった酸化度の高い化合物から直接有用化成品へと変換する技術の基盤として、カルボン酸誘導体の炭素鎖の酸化剤を用いない直接的脱水素化反応を開発した。既にヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウム錯体を用いた反応は報告していたが、今回より汎用性の高いシクロペンタジエニルイリジウムジクロリド錯体を用いても一部同様の反応が進行することを発見した。反応基質として α テトラロンを用い、種々の触媒存在下 200°C 20 時間反応させた結果を Table 3 に示す。ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムクロリド錯体を触媒として用いると錯体 0.33 mol% でナフトール収率が 47% と他の触媒より特異的に活性が高く、市販のイリジウム前駆体ではほとんど活性を示さなかったことから、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムに特有の反応性であるといえる。またこの反応は α テトラロンに限らず、キノリノン、シクロヘキサノン、ジヒドロクマリン等にも適用可能であることが分かった。

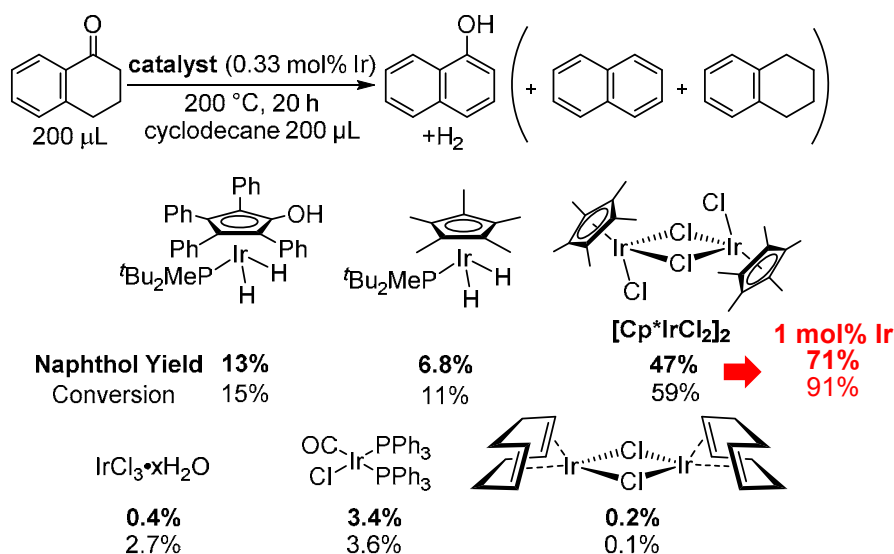


Table 3 Direct and acceptorless dehydrogenation of α -tetralone

謝辞

本研究を遂行するにあたって、公益財団法人 JFE 21 世紀財団より資金援助を受けた。関係者各位に謝意を表す。

文献

- [1] Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)-Pincer Complexes
R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki
J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 14168–14169.
- [2] Development of Highly Active Ir-PNP Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide with Organic Bases W. Aoki, N. Wattanavinin, S. Kusumoto, K. Nozaki *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 113-124 (2016). [doi](#) highlighted as BCSJ Selected Papers
- [3] Cp*Ir-catalyzed Acceptorless Dehydrogenation of Carbon–Carbon Single Bonds
H. Ando, S. Kusumoto, W. Wu, K. Nozaki *Organometallics*
Organometallics, **36**, 2317–2322 (2017)