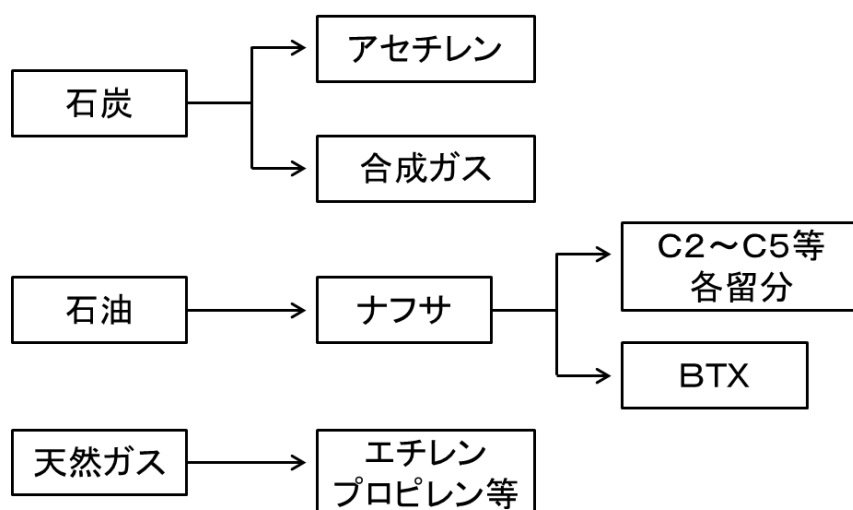


再生可能資源の有効利用に資する均一系触媒化学

東京大学大学院工学系研究科 野崎 京子

1. はじめに

1950年ごろまでの化学産業は、石炭を出発原料として発展した。カルシウムカーバイドからのアセチレン、石炭のガス化による合成ガス（水素/一酸化炭素混合気体）などが主たる炭素源であった。1950年代以降は、石油化学が飛躍的な進化を遂げた。すなわち、石油の分留で得られるナフサを分解して、C₂~C₅の各留分（エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソプレンなど）やベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族化合物へと導き、それぞれを出発物質とする化学品合成経路が確立された¹。また、天然ガスの利用も着実に進んでおり、天然ガスからのエチレン、プロピレンの生産も進んでいる。一方で、これらの化石資源に頼らない、炭素資源活用の道筋を開拓することは、持続可能社会の実現のために重要な課題である。



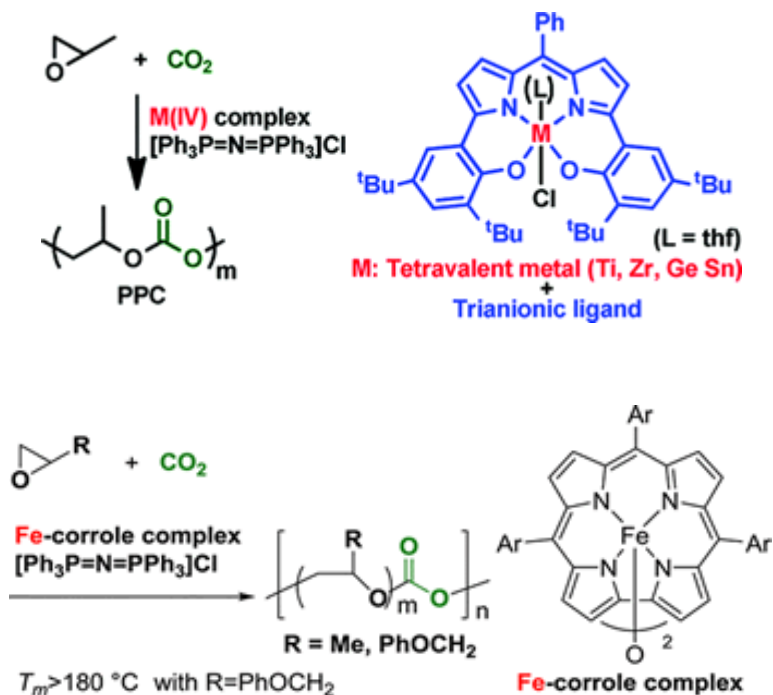
従来の化学産業における炭素資源利用の流れ

われわれは、再生可能な炭素資源を効率よく利用する反応の開発に取り組んでいる。比較的温和な反応条件と、それに基づく高い選択性が均一系触媒の特長であるが、再生可能資源の有効利用という観点からは、まだまだ用いられる反応の例が限られているのが現状である。本講演では、最近、当研究室で開発した、二酸化炭素、脂肪酸、リグニンの有効利用に資する反応について紹介する。

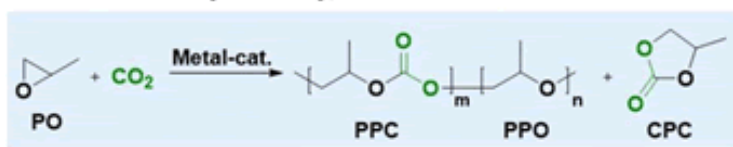
2. 二酸化炭素の有効利用に向けて

2-1 二酸化炭素とエポキシドの交互共重合触媒の開発

エポキシドと二酸化炭素の交互共重合触媒としては、コバルト(III)、クロム(III)などが高い活性を示すことが知られていた。われわれは、チタン(IV)、ゲルマニウム(IV)のONNO型4座トリアニオン配位子錯体²、ならびに鉄(III)のコロール錯体³がプロピレンオキシドと二酸化炭素の共重合に有力であることを見つけた。また、これらの異なる金属錯体の反応性を、中間体のエネルギーレベルをDFT計算することで、簡便に総合的に評価する手法を提案した⁴。



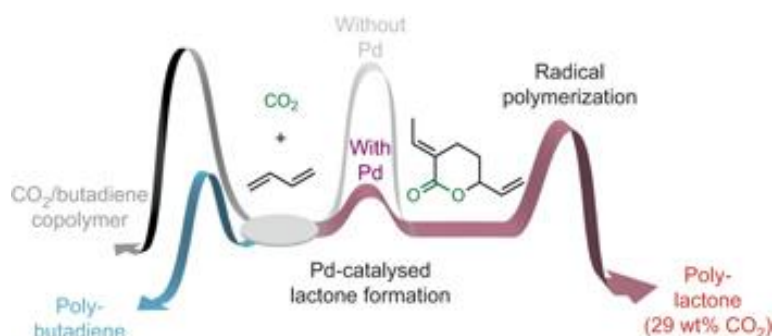
Indicators for Catalytic activity, PPC/CPC and PPC/PPO selectivities



2-2 二酸化炭素とブタジエンの共重合反応の開発

ブタジエンと二酸化炭素からラクトンが生じることはすでに報告されていた。本研究では、このラクトンのラジカル重合に初めて成功し、汎用モノマーであるブタジエンと二酸

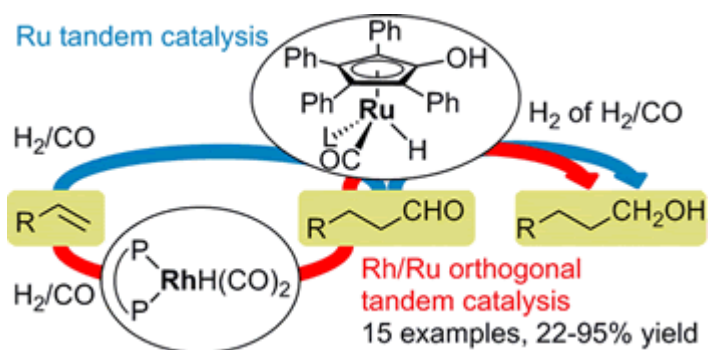
化炭素から、二酸化炭素含有率が最高で 29 重量%のポリマーを得た⁵。



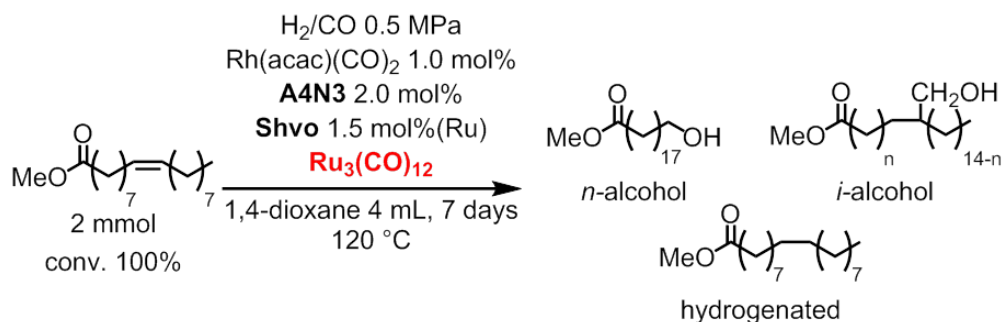
3. 不飽和脂肪酸の有効利用に向けて

不飽和脂肪酸エステルの直鎖選択的ヒドロキシメチル化

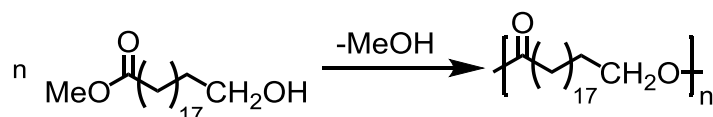
われわれは、ヒドロホルミル化触媒とアルデヒドの水素化触媒の両者を共存させて末端アルケンを合成ガス（水素/一酸化炭素混合ガス）と反応させると、アルケンが末端選択的に直鎖アルデヒドにヒドロホルミル化されたのちにアルコールへと還元され、直鎖のアルコールが得られることを報告した⁶。



この反応はさらに内部アルケンにも発展させることができた⁷。すなわち、内部アルケンが末端アルケンとの平衡状態にあるところに、上記の末端選択的ヒドロホルミル化水素化をおこなうと ω -ヒドロキシカルボン酸エステルが得られた。 ω -ヒドロキシカルボン酸のメチルエステルは脱メタノール縮合により脂肪族ポリエステルに導ける。脂肪族ポリエステルは生分解性を示す。最も一般的な脂肪族ポリエステルであるポリカプロラク톤は低融点の物質だが、エステル基間の距離が十分に長い場合（メチレンスペーサーの数が12以上程度）にはポリメチレン部分の結晶性により融点が100℃を超え、ポリエチレン様の用途が期待できる。オレイン酸は動物性脂肪や植物油に多く含まれる成分である。

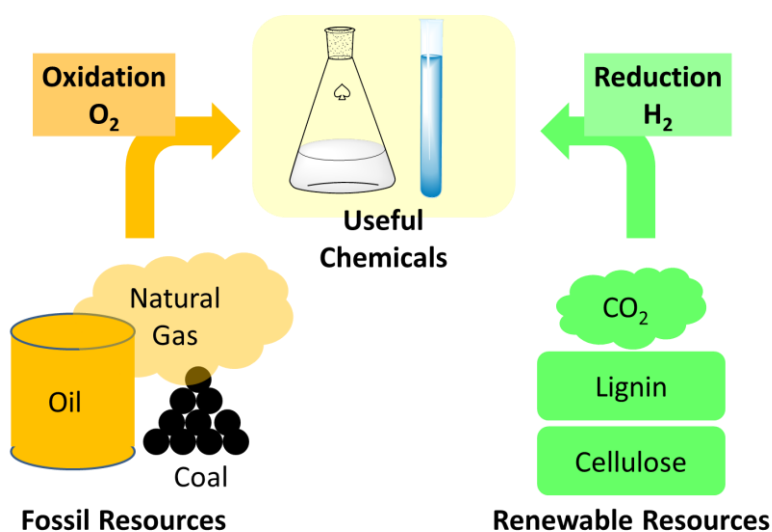


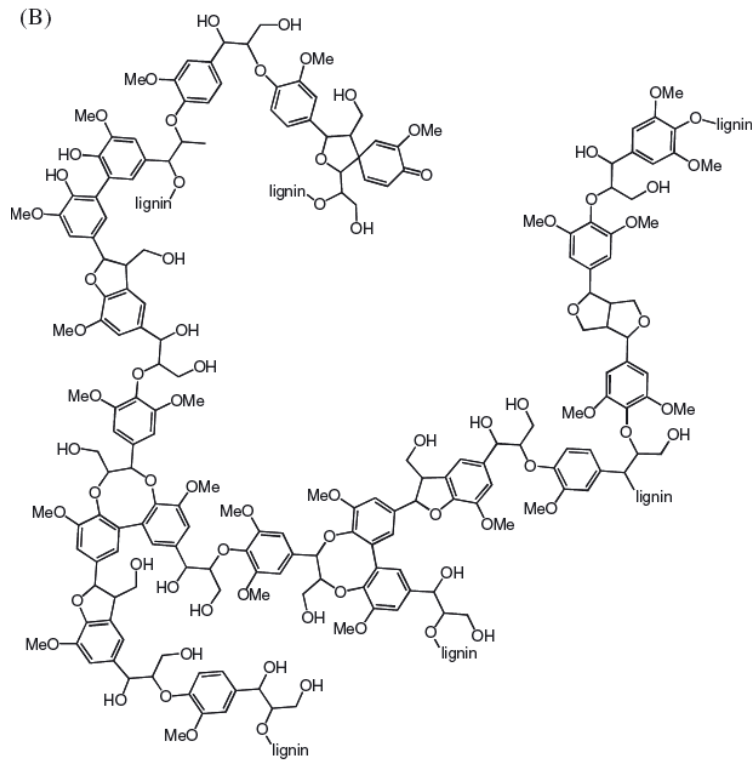
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (mol%)	n/i (alcohol)	n -alcohol (%)	i -alcohols (%)	hydrogenated (%)
0	2.4	31	13	56
1.0	3.5	59	17	25



4. リグニンの有効利用に向けて

化石資源は、炭素単体や炭化水素などの低酸化状態の炭素である。したがって、これまでの化学プロセスは酸化反応を中心に発展してきたと言っても過言ではない。これに対し、再生可能資源を原料とする場合には、二酸化炭素、リグニン、セルロースなど、高酸化状態の炭素を利用することになる。これらから有用な化学品を得るためには、新たな還元反応の開発が必要になる。本研究では、リグニン分解物から、炭素—水素結合の加水素分解により芳香族化学品を得ることを目的に、以下の2例の新反応を開発した。





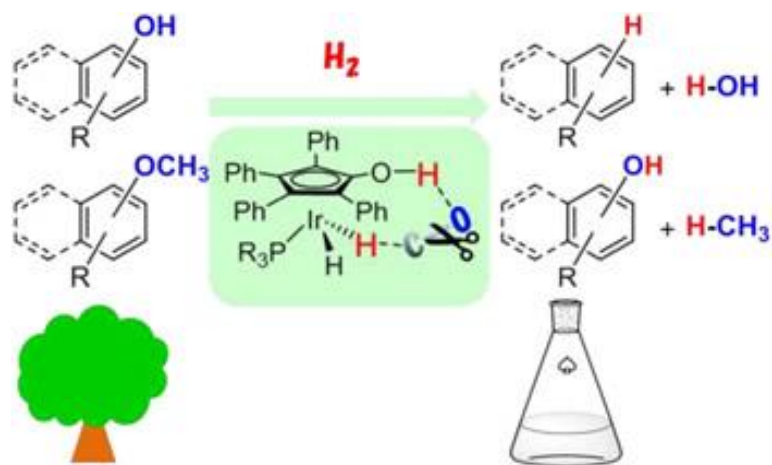
リグニンの部分構造 (*Biofuels, Bioprod, Bioref.* 7: 602–626 (2013) より転記)

4-1 フェノール類の脱酸素化

ヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウム錯体を触媒としてもちい、フェノール類と水素を反応させて、脱酸素化体であるアレーンと水を得た⁸。

4-2 アリールメチルエーテルの選択的脱メチル化

アリールメチルエーテルを同触媒存在下で水素化すると、まず、メチルエーテルが水素化されてメタンとフェノールが生じた。長時間反応させると、生じたフェノールはアレーンへと変換された⁸。



5. おわりに

ここに挙げた反応は、素反応レベルでの開発段階であり、実際にバルクケミカルへの展開を図るには、まだまだ、触媒活性の向上など数多くの課題が残っている、しかし、本研究が、出発物質の転換に耐えうる次世代化学産業への転換のために、研究開発のダイバーシティーを拓く端緒となれば幸いである。

<参考文献>

1. K. Wessermel, H.-J. Arpe, 工業有機化学—主原料と中間体—第5版 向山光昭監訳、東京化学同人
2. K. Nakano, K. Kobayashi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 10720–10723 (2011).
3. K. Nakano, K. Kobayashi, T. Ohkawara, H. Imoto, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 8456–8459 (2013).
4. T. Ohkawara, K. Suzuki, K. Nakano, S. Mori, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 10728–10735 (2014).
5. R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki, *Nature Chem.*, 6, 325–331 (2014).
6. K. Takahashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 18746–18757 (2012).
7. Y. Yuki, K. Takahashi, Y. Tanaka, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 17393–17400 (2013).
8. S. Kusumoto, K. Nozaki, *Nat. Commun.*, 6:6296 doi: 10.1038/ncomms7296 (2015).