

元気な森(人工林)と農山村を育てるため、木を使う必要

2020年7月, 林野庁「木質バイオマスのエネルギー利用の現状と今後の展開について」

森林資源の現状

① 森林の状況 木質バイオマス (WB) 燃料利用

- 我が国は世界有数の森林国。森林面積は国土面積の3分の2にあたる約2,500万ha(人工林は約1,000万ha)。
- 森林資源は人工林を中心に蓄積が毎年約7千万m³増加し、現在は約52億m³。
- 人工林の半数が一般的な生伐期である50年生を超えており、資源を有効活用すると同時に、循環利用に向けて計画的に再造成することが必要。

② 木材需給の動向 WB燃料利用→急激に増加 2012年「再生可能エネルギーの固定価格買取制度 (FIT法)」

- 木材供給量は、住宅着工戸数の減少等を背景とした木材需要の減少により、長期的に減少傾向であるものの、近年は回復傾向。
- このうち木材輸入量は、1996年をピークに減少傾向で推移する一方、国産材の供給量は、2002年を底に増加傾向。木材自給率も、2002年の18.8%を底に上昇傾向で推移し、2018年は8年連続の上昇で36.6%となり30年前の水準に回復。
- 木材需要量のうち、2018年は製材用が31%、合板用が13%、パルプ・チップ用が39%であり、燃料材が増加傾向。

■ 国土面積と森林面積の内訳

■ 人工林の樹種別面積

2020年7月, 林野庁「木質バイオマスのエネルギー利用の現状と今後の展開について」

木質バイオマス由来カルボン酸

Harima Technology Report, Harima quarterly No. 109 (2011).

カルボン酸：天然資源としての多様性

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\
 \text{carboxylic acid}
 \end{array}$$

酢酸 (お酢), アミノ酸, 乳酸, 酒石酸, 酪酸, シアル酸, 食品や医薬業の中にもたくさん...

脂肪酸 : C8 脂肪酸, C10 脂肪酸, C12 脂肪酸, C14 脂肪酸, C16 脂肪酸, C18 脂肪酸, C20 脂肪酸, C22 脂肪酸, C24 脂肪酸, C26 脂肪酸, C28 脂肪酸, C30 脂肪酸...

植物ホルモンジベレリン全合成

代表的なロジン成分 (樹脂酸)

- ・ トールロジン 粗トール油の精密蒸留
- ・ ガムロジン 生松脂をる過蒸留→テレピン油除去
- ・ ウッドロジン 切り株チップから溶剤抽出

用途 : 合成ゴム用乳化剤 (26%) 製紙用サイズ剤 (25%) 印刷インキ用合成樹脂 (25%)

ミトコンドリア
mitochondrion

細胞質
cytoplasm

コハク酸, フマル酸, リンゴ酸, オキサロ酢酸, クエン酸, アコニチン酸, オキシソグルカル酸, イタコン酸...

アルコール多様性の資源化

C6

gluconic acid, glucaric acid, sorbitol, citric acid, aconitic acid, lysine

C5

xylic acid, arabinitol, glutaric acid, itaconic acid, glutamic acid, levulinic acid

C3

serine, threonine

C4

aspartic acid, threonine

C8 17 糖酸

C10 加 糖酸

C12 2 糖酸

C14 2 糖酸

C16 1 糖酸

C18 1 糖酸

C20 1 糖酸

C22 1 糖酸

C24 1 糖酸

C26 1 糖酸

C28 1 糖酸

C30 1 糖酸

希少脂肪酸
C7, C9, C15, C17

H₂

↓

アルコール多様性から高付加価値物質へ

Top value added chemicals from biomass (DOE, USA, 2004)
<http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/35523.pdf#search=Top+value+added+chemicals+from+biomass+%28DOE%2C+USA%29>

当グループで開発した金属錯体 (分子) 触媒

(PP)₂Ru₂ (Ru-1)

(P-P)₂Ru₂ (Ru-2)

(PP)Ru

(PP)Re

(PNNP)Ir

Low-valent Ru system:

- M. Naruto, S. Saito, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8140.
- A. Saito, S. Yoshioka, M. Naruto, S. Saito *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 424.
- S. Yoshioka, S. Saito *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in revision.

High-valent Re system:

- M. Naruto, S. Agrawal, K. Toda, S. Saito, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 3425.

Feature article:

- S. Yoshioka, S. Saito, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13319.
- CSJ Curr. Review* **2020**, pp63–73.

Low-valent Ir system:

- S. Yoshioka, S. Nimura, M. Naruto, S. Saito, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabc0274.

Ru触媒を用いる水素化1

Reaction 1: 4 MPa, 160 °C, 24 h, Ru-1 (1.5 mol %), NaOAc (10 mol %), 70% yield.

Reaction 2: 4 MPa, 160 °C, 24 h, Ru-1 (1.5 mol %), NaOAc (10 mol %), 99% yield.

Reaction 3: 4 MPa, 160 °C, 24 h, Ru-2 (1.5 mol %), Na(acac)(H₂O)_n (10 mol %), 90% yield.

Reaction 4: 4 MPa, 160 °C, 24 h, Ru-1 (1.5 mol %), NaOAc (10 mol %), 86% yield.

Ru-1

Ru-2

嵩高い基質も適用可能

エステルは水素化されない

M. Naruto, S. Saito, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8140.

触媒活性の向上は可能だが...

Reaction 5: 4 MPa, 160 °C, 24 h, Ru-3 (3 mol %), 87% yield.

Reaction 6: 2 MPa, 160 °C, 24 h, Ru-4 (3 mol %), 80% yield.

Reaction 7: 4 MPa, 160 °C, 18 h, Ru-5 (1 mol %), 74% yield + 10% ester.

Ru-3

Ru-4

Ru-5

M. Naruto, S. Saito, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8140.
S. Yoshioka, K. Wen, S. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in revision.

Ru触媒を用いる水素化1

**より低い水素圧
より低い反応温度**

Ph-O-CH₂-C(=O)-OH + H₂ $\xrightarrow[\text{2 MPa}]{\text{Ru-1 (1.5 mol \%), NaOAc (10 mol \%), toluene, 140 }^\circ\text{C, 24 h}}$ Ph-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH (91%)

より少ない触媒量

Ph-O-CH₂-C(=O)-OH + H₂ $\xrightarrow[\text{4 MPa}]{\text{Ru-5 (0.05 mol \%), toluene, 160 }^\circ\text{C, 96 h, TON = 1420}}$ Ph-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH (43%) + ester (28%)

Ru-1, Ru-5

S.Yoshioka, K.Wen, S.Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn. in revision. 13

Re触媒を用いる水素化

**特徴：カルボン酸はアルコールに還元，エステルは水素化されない
副生物エステルが得られにくい
硫黄が含まれるカルボン酸も水素化される
官能基選択性が高い**

FG-C(=O)-OH + 2H₂ $\xrightarrow[\text{0.5-8 MPa}]{\text{Re-1 (2 mol \%), KBPh_4 (10 mol \%), toluene or THF, 160-180 }^\circ\text{C, 12-48 h}}$ FG-CH(OH)-CH₂-OH + H₂O

FG = 官能基

Re-1

H₃CO₂C-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH (>95%)
 C₆H₅-NH-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH (64%)
 H₃CS-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH (>95%)
 X-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH (X = CF₃, 93%; Cl, 86%; CH₂S, 94%; (CH₃)₂N, 24%)
 O-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH (50%)
 91%, 90%, 99%, 91%, 86%, 60%

M. Naruto, S. Agrawal, K. Toda, S. Saito, Sci. Rep. 2017, 7, 3425. 14

頑健なIr錯体を用いる多価カルボン酸の水素化

**特徴：カルボン酸ではなく実質的には酸無水物やエステルの水素化脱水（加水素分解）
副生物エステルが得られにくい**

R-C(=O)-OH + H₂ $\xrightarrow[\text{6-8 MPa}]{\text{Ir-1 (0.5-3 mol \%), ルイス酸 (~1 mol \%), HO-R', toluene, 160-190 }^\circ\text{C}}$ R-CH(OH)-CH₂-OH

Ir-1

枯渇資源ルート
 PETボトル → エチレン → エチレンオキシド → エタノール → エチレングリコール → PETボトル

再生可能資源ルート
 シュウ酸を多く含む植物（酸漿、カハミ、ほうれん草、玉露茶、煎茶、番茶、焙じ茶、ネリ、生姜、パセリ、タケノコ、アヲ、コーヒ）
 木片（アガ処理）
 澱粉、シヨ糖
 シュウ酸 → “ケルン酸”
 CO₂, NaOH → 還元 → 不自然

15

(PNNP)Ir錯体を用いる水素化1

シュウ酸 + 2H₂O → HO-CH₂-CH₂-OH

アジピン酸 + H₂ $\xrightarrow[\text{6 MPa}]{} \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

ブラシル酸 + H₂ $\xrightarrow[\text{6 MPa}]{} \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

Ir-1

<https://securenews.info/2020/08/19/ブラシル酸市場の目覚ましい成長、将来の機会/>

B. Grömer, S. Yoshioka, S. Saito, manuscript to be submitted. 触媒量 mol % は一つの CO₂H を基準に計算 * エステルの収率 16

コハク酸はバイオ技術で

人工培養法
BioAmber[®] etc.
Myriant[®] etc.

$8e^-$ reduction

1,4-BDO

1-Me-1,4-BDO

Heterogeneous

Re-Pd/SiO₂^[1] Re-Ru/C^[2]

Rh/SiO₂^[3] Pt-Mo/HAP^[4]

[1] K. Tomishige et al. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 5668. [2] K. H. Kang et al. *Appl. Catal. A* 2015, 490, 153. [3] M. Li et al. *Chem. Commun.* 2014, 50, 1414. [4] K. Kaneda et al. *Green Chem.* 2015, 17, 5136.

and many reports

Homogeneous

Triphos or N-centered Triphos analogue

Ru^[5,6,8] or Co^[7]

[5] W. Leitner et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 13217. [6] M. Beller et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 10596. [7] B. de Bruin et al. *Science* 2015, 350, 298. [8] R. Palkovits et al. *ChemSusChem* 2016, 9, 177.

17

(PNNP)Ir錯体を用いる水素化2

人工培養法
BioAmber[®] etc.
Myriant[®] etc.

$8e^-$ reduction

1,4-BDO

1-Me-1,4-BDO

Heterogeneous

Re-Pd/SiO₂^[1] Re-Ru/C^[2]

Rh/SiO₂^[3] Pt-Mo/HAP^[4]

[1] K. Tomishige et al. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 5668. [2] K. H. Kang et al. *Appl. Catal. A* 2015, 490, 153. [3] M. Li et al. *Chem. Commun.* 2014, 50, 1414. [4] K. Kaneda et al. *Green Chem.* 2015, 17, 5136.

(PNNP)Ir

BPh₄⁻

Cy₂ Cl Cy₂

[5] W. Leitner et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 13217. [6] M. Beller et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 10596. [7] B. de Bruin et al. *Science* 2015, 350, 298. [8] R. Palkovits et al. *ChemSusChem* 2016, 9, 177.

18

S.Yoshioka, S. Nimura, M. Naruto, S. Saito, *Sci. Adv.* 2020, 6, eabc0274.

(PNNP)Ir錯体を用いるC₄の水素化

C₄-dicarboxylic acid + H₂

6 MPa

Ir-1 (1.5 mol %)

toluene

180 °C, 18–90 h

1,4-butanediol (BDO)

ポリウレタン原料
ポリエステル原料

Ir-1

C₄-ジカルボン酸

 コハク酸 86% ± 6% (18 h) Average of 6 runs	 フマル酸 98% (42 h)	 マレイン酸 97% (42 h)	 コハク酸無水物 95% (8 h)	 マレイン酸無水物 91% (42 h)
 リンゴ酸 98% (42 h)	 アスパラギン酸 66% (66 h)	 酒石酸 29% (90 h)		

19

(PNNP)Ir錯体を用いる主骨格C₄の水素化

C₅-dicarboxylic acid + H₂

6 MPa

Ir-1 (1.5 mol %)

toluene or 1,4-dioxane

180 °C, 18–120 h

1,4-butanediol (BDO) derivatives

BDO誘導体

ポリマー原料?

Ir-1

C₅-二価カルボン酸

イタコン酸 + 5H₂ (72 h) → 2-Me-BDO (94%)

C₆-三価カルボン酸

クエン酸 + 5H₂ (120 h) → 2-Me-BDO (45–47%)

アコンニト酸 + 5H₂ (120 h) → 2-Me-BDO (45–47%)

C₅-一価カルボン酸

レブリン酸 + 3H₂ (18 h) → 1-Me-BDO (94%)

C₅-二価カルボン酸

2-オキシグルタル酸 + 5H₂ (72 h) → 1-(HOCH₂)-BDO (85%)

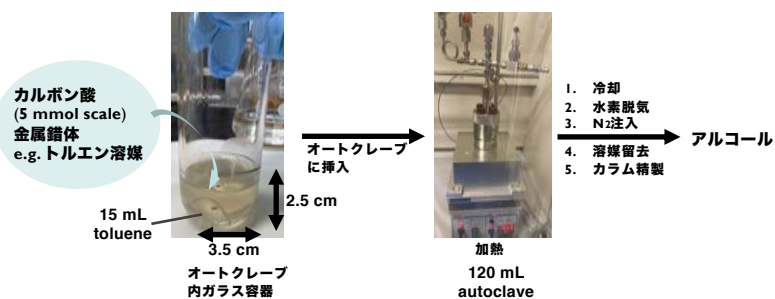
20

S.Yoshioka, S. Nimura, M. Naruto, S. Saito, *Sci. Adv.* 2020, 6, eabc0274.

実験装置と方法



触媒前駆体 金属錯体の合成は市販品から1-3段階



21

本水素化技術のまとめ



- (PP)Ru錯体, (PP)Re錯体, および(PNNP)Ir錯体はそれぞれ様々な一価カルボン酸および多価カルボン酸の水素化を触媒し、一価アルコールもしくは多価アルコールへと変換できる。
- エステルの副生は原理的に避けられない。しかし (PP)Re触媒および(PNNP)Ir錯体は優位にエステル形成を抑制。その結果、高い選択性でアルコールが得られる。

今後の課題

- 工業的な設備投資を考えた場合、より低水素圧(<1 MPa)が望ましい
高圧ガス法に基づく新規設備投資：10億円以上？
- 貴金属の使用：金属源もしくは錯体そのものの回収と再利用
- 触媒活性の更なる向上：触媒回転数 >100,000以上
- 卑金属を使うことができるか？

22