

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13802

研究課題名（和文）金属とリン酸塩基ユニットの共同作用を利用した多機能固体触媒の創製

研究課題名（英文）Creation of Multifunctional Solid Catalysts with Cooperative Actions by Metal and Phosphate Units

研究代表者

鎌田 慶吾（Kamata, Keigo）

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：40451801

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、水熱法により合成したCePO₄触媒が他の均一系および不均一系酸・塩基触媒とは大きく異なり、5-hydroxymethylfurfuralの官能基選択的アセタール化反応に高い触媒活性を示した。CePO₄触媒の存在下、種々のカルボニル化合物とアルコールの組み合わせにより、対応するアセタール化合物を高収率で与えた。反応機構の検討から、CePO₄触媒上の均質なLewis酸点と弱塩基点がそれぞれ5-hydroxymethylfurfuralとアルコール分子に相互作用し、二元機能触媒として機能することで高い触媒性能を示すことが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Herein, a CePO₄ catalyst was synthesized by the hydrothermal method and found to exhibit high catalytic performance for the chemoselective acetalization of 5-hydroxymethylfurfural with alcohols, in sharp contrast to other homogeneous and heterogeneous acid and/or base catalysts. In the presence of CePO₄, various combinations of carbonyl compounds and alcohols are efficiently converted into the corresponding acetal derivatives in good to excellent yields. Mechanistic studies show that CePO₄ most likely acts as a bifunctional catalyst through the interaction of uniform Lewis acid and weak base sites with 5-hydroxymethylfurfural and alcohol molecules, respectively, which results in high catalytic performance.

研究分野：触媒

キーワード：酸塩基触媒

1. 研究開始当初の背景

環境・資源利用効率的な観点から、優れた触媒技術の開発が社会に切望されている。塩基触媒は、炭素-炭素結合生成反応を含む広範な反応を促進する重要な材料である。MgOに代表される従来の固体塩基触媒の塩基点を高度に制御することは事実上不可能であるため、望みの反応に対する触媒設計が極めて困難である。

オキソアニオンの塩基性 (= 酸素原子の Lewis 塩基性) を向上させる基本コンセプトは、酸素原子当たりの負電荷を大きくすることにある。即ち、アニオンチャージが大きくサイズが小さい $[\text{PO}_4]^{3-}$ が強塩基触媒として機能する。ピロリン酸ジバナジルやアルミノリン酸塩などに代表される金属リン酸化合物触媒では、リン酸ユニットは構造を規定する構成要素として機能する。 $[\text{PO}_4]^{3-}$ のもつ特異的分子活性化能に着目し、望みの反応の促進を指向した液相有機合成触媒としての系統的な検討例や成功例はない。したがって、「オルトリン酸ユニット (塩基) と金属ユニット (酸・酸化) の共同作用を指向した材料設計指針の開拓と触媒反応への実用的応用」はこれまでに誰も行っていない未開拓の研究分野であり、挑戦的課題である。

2. 研究の目的

本研究では、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ のもつ特異的分子活性化能 (塩基性) に着目し、孤立したオルトリン酸ユニットから構成される金属リン酸化合物をソフト化学的手法で合成する。 $[\text{PO}_4]^{3-}$ に隣接する金属活性点 (Lewis 酸点、酸化還元、等) との共同触媒作用を利用することで、金属や $[\text{PO}_4]^{3-}$ のみでは達成し得なかった高難度、あるいは新しい触媒反応系の開発を目的とする。ユビキタスな小分子 (CO_2 、 NH_3 など) の活性化を利用した反応の開拓も試みる。

3. 研究の方法

研究代表者が開発した $[\text{PO}_4]^{3-}$ のテトラブチルアンモニウム塩は、有機溶媒に可溶な均一系塩基触媒として機能するが、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ の強塩基性のために反応中にアルキルアンモニウムカチオンの分解反応 (Hofmann 脱離) が進行し、触媒の回収・再利用が不可能である。さらに、機能の異なる $[\text{PO}_4]^{3-}$ と金属錯体触媒の混合物による二元機能触媒系では、それぞれが独立的に機能するため、反応効率・選択性の飛躍的向上は観測されない。以上の観点から、「無機金属カチオンの使用」と「 $[\text{PO}_4]^{3-}$ ユニット近傍での金属ユニットの存在」は、本申請課題の目的を達成するためには必須の触媒設計指針である。

4. 研究成果

構造制御された均質な活性点をもつ酸塩基触媒は特異的触媒作用を示す。本研究では、水熱法により合成した CePO_4 触媒が他の均一系および不均一系酸・塩基触媒とは大きく異なり、5-ヒドロキシメチルフルフラールの官能基選択的アセタール化反応に高い触媒活性を示した。 CePO_4 触媒の存在下、種々のカルボニル化合物とアルコールの組み合わせにより、対応するアセタール化合物を高収率で与えた。反応機構の検討から、 CePO_4 触媒上の均質な Lewis 酸点と弱塩基点がそれぞれ 5-ヒドロキシメチルフルフラールとアルコール分子に相互作用し、二元機能触媒として機能することで高い触媒性能を示すことが示唆された。

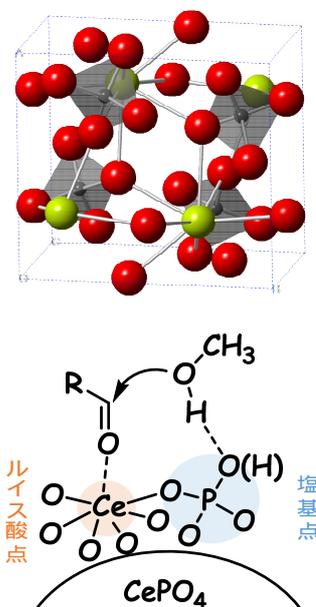
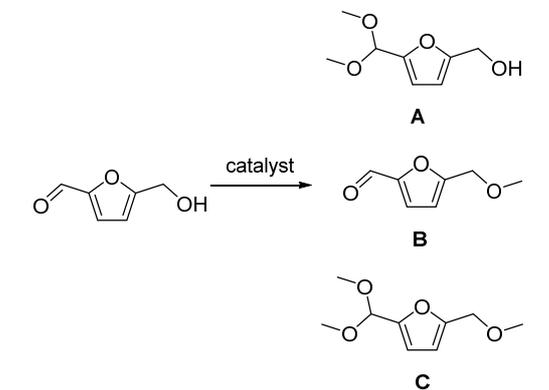


図1 (上) CePO_4 の構造 (黄緑色、灰色、赤色の球はそれぞれセリウム、リン、酸素原子を示している)。(下) CePO_4 上の活性点と基質の同時活性化の模式図。

CePO_4 の合成とキャラクターゼーションは以下の通りである。単斜晶 CePO_4 は、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を 180°C の水熱条件で反応させた後に 900°C で焼成することで合成した。 CePO_4 の粉末 X 線回折 (XRD) パターンから、 Ce^{3+} イオンが 7 つの PO_4^{3-} 四面体と結合した既報の CePO_4 単斜晶構造 (空間群 $P2_1/n$) のパターンと良い一致を示した。他のセリウムおよびリン酸化合物の不純物相は確認されなかった。 CePO_4 の赤外分光 (IR) スペクトルから、 PO_4^{3-} の逆対称伸縮振動はその対称性が T_d から C_1 に変化することで、 $1091, 1062, 1028, 994, 956\text{ cm}^{-1}$ に割れて観察された。 $13\text{ } 500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯は歪んだ四面体 PO_4^{3-} の

P-O 変角振動に帰属され、これらの吸収帯位置は既報の CePO_4 単斜晶構造のものと同様であった。エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いた CePO_4 バルクの元素分析から、Ce:P モル比は 1:1 であった。X 線光電分光法 (XPS) を用い、表面 Ce の価数状態について検討した。Ce $3d_{3/2,5/2}$ スペクトルは $3d_{5/2}$ および $3d_{3/2}$ コア-ホールへのスピン軌道分裂に対応する二つの多重線(v and u)が観測された。 CePO_4 の Ce $3d$ スペクトルは結合エネルギーがそれぞれ 904.9、901.0、806.5、883.0 eV の u' 、 u^0 、 v' 、 v^0 ピークに対応する 4 つのピークが確認され、これは既報の Ce(III)酸化物の Ce $3d$ スペクトルと良い一致を示した。 N_2 吸着等温線 (77 K) の Brunauer-Emmett-Teller (BET) プロットから求めた CePO_4 の比表面積は $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。 CePO_4 の走査電子顕微鏡 (SEM) 画像から、長さ 100–500 nm、幅 20–50 nm のロッド状粒子であることが明らかとなった。

表 1 メタノールと 5-ヒドロキシメチルフルフラールとの反応における触媒効果^a



触媒	転化率 (%)	収率 Yield (%)		
		A	B	C
CePO_4	81	78	<1	<1
H_2SO_4^b	>99	<1	24	2
$\text{Ce}(\text{OTf})_3^b$	74	<1	27	<1
K_3PO_4	81	<1	<1	<1
CeO_2	5	<1	<1	<1
Nafion NR-50	95	1	42	21
mordenite	86	39	9	43
Blank	2	2	<1	<1

^a 反応条件: 触媒 (0.1 g)、5-ヒドロキシメチルフルフラール (1.0 mmol)、メタノール (5 mL)、reflux、1 h。転化率と収率は GC により求めた。転化率 (%) = 添加した 5-ヒドロキシメチルフルフラール (mol) / 5-ヒドロキシメチルフルフラール初期量 (mol) × 100。収率 (%) = 生成物 (mol) / 5-ヒドロキシメチルフルフラール初期量 (mol) × 100。 ^b 触媒 (0.43 mmol)。

ピリジン・クロロホルムをプローブ分子として吸着させたサンプルの IR スペクトルから CePO_4 の酸・塩基性質を評価した。ピリジン吸着実験より、 CePO_4 上のブレンステッド酸は存在せずルイス酸点のみ存在することがわかった。また、クロロホルム吸着実験から、 CePO_4 上の塩基点が Lewis 酸点近傍に存在すると考えられ、 CePO_4 の構造と良い一致を示すことがわかった。

アセタール化反応に有効な種々の触媒存在下、メタノールと 5-ヒドロキシメチルフルフラールの反応を検討した結果を表 1 に示す。これら触媒の中でも、 CePO_4 が 5-ヒドロキシメチルフルフラールのアセタール化反応に最も高活性を示し、78%収率で生成物を与えた。一方、均一系のブレンステッド酸触媒、ルイス酸触媒、塩基触媒を用いた場合、アセタールは得られなかった。したがって、均一系あるいは不均一系触媒自体は官能基選択的アセタール化反応に有効ではないと考えられる。 CeO_2 などの他の金属酸化物は不活性であり、 CePO_4 が本アセタール化反応において重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

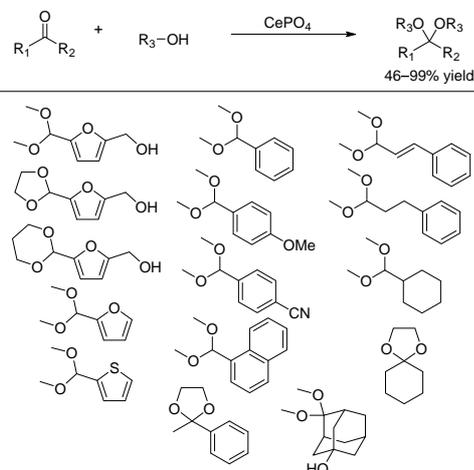


図 2 CePO_4 触媒による種々のアセタール合成。

CePO_4 による基質の活性化モードについてアセトンおよびメタノールを吸着させた IR 測定により検討した。アセトン吸着実験より、ケトンのカルボニル酸素と CePO_4 上の均質なルイス酸点との相互作用が確認された。また、メタノール吸着実験から、メタノールは水素結合を介し分子状で CePO_4 上に吸着していることが明らかとなった。したがって、均質なルイス酸点と弱塩基点がそれぞれとメタノールと相互作用することで CePO_4 は二元機能触媒として機能し、高効率かつ高官能基選択的アセタール化反応を促進すると考えられる (図 1 (下))。

CePO_4 のもつ二元機能触媒能は、種々の基質を用いたアセタール化反応に適用できることがわかりました。 CePO_4 が、1 級アルコール類を用いた種々の水酸基、C=C 二重結合、

ヘテロ原子を含む芳香族および脂肪族カルボニル化合物のアセタール化反応を効率的に促進する触媒として機能しました(図2)。また、グラムスケールでの反応にも応用できるため、対応する生成物を単離回収することができます。例えば、グリセロールを用いたアセトンの位置選択的アセタール化反応により燃料のオクタン価向上のための可溶性添加物として工業的に重要な化合物ソルケタールのグラムスケール合成にも適用可能でした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

1. 【査読あり】“A Bifunctional Cerium Phosphate Catalyst for Chemoselective Acetalization”, Shunsuke Kanai, Ippai Nagahara, Yusuke Kita, Keigo Kamata, Michikazu Hara, *Chemical Science*, **2017**, 8, 3146–3153. (First published online: 2017/02/07)
DOI: 10.1039/C6SC05642C

[学会発表](計 8 件)

1. 長原一平, 鎌田慶吾, 原亨和, 水熱合成法によるリン酸ランタンの合成とその酸塩基触媒作用, 第 117 回触媒討論会, 大阪, 2016 年 3 月 22 日 (ポスター発表)
2. 長原一平, 鎌田慶吾, 原亨和, “水熱法により合成したリン酸ランタンの酸塩基触媒作用”, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016 年 3 月 26 日。(口頭発表)
3. 金井俊祐, 長原一平, 鎌田慶吾, 原亨和, “希土類リン酸塩触媒による 5-ヒドロキシメチルフルフラールのアセタール化反応”, 第 118 回触媒討論会, 岩手, 2016 年 9 月 21 日。(口頭発表)
4. 長原一平, 金井俊祐, 喜多祐介, 鎌田慶吾, 原亨和, “希土類リン酸塩触媒の合成とその酸塩基触媒作用”, 第 118 回触媒討論会, 岩手, 2016 年 9 月 23 日。(口頭発表)
5. 金井俊祐, 長原一平, 鎌田慶吾, 原亨和, “希土類リン酸塩触媒を用いた 5-ヒドロキシメチルフルフラールのアセタール化反応”, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月 14 日。(ポスター発表)
6. 長原一平, 金井俊祐, 喜多祐介, 鎌田慶吾, 原亨和, “水熱法により合成した希土類リン酸触媒の酸塩基触媒作用”, 第 6

回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月 14 日。(ポスター発表)

7. 金井俊祐, 長原一平, 喜多祐介, 鎌田慶吾, 原亨和, “二元機能リン酸セリウム触媒を用いた 5-ヒドロキシメチルフルフラールのアセタール化反応”, 日本化学会第 97 春季年会, 神奈川, 2017 年 3 月 18 日。(口頭発表)
8. 金井俊祐, 長原一平, 喜多祐介, 鎌田慶吾, 原亨和, “二元機能リン酸セリウム触媒による 5-ヒドロキシメチルフルフラールのアセタール化反応”, 第 119 回触媒討論会, 東京, 2017 年 3 月 21–22 日。(ポスター発表)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

- プレスリリース
1. 平成 29 年 3 月 10 日掲載、科学新聞 (3 面)「糖由来化合物から有用化合物のみ合成」
 2. 平成 29 年 2 月 27 日掲載、化学工業日報(朝刊 6 面)「アセタール化合物 バイオ原料から合成 東工大が新触媒混合物生成せず」
 3. 平成 29 年 2 月 23 日掲載、日経産業新聞(朝刊 8 面)「バイオ燃料の添加剤効率合成の触媒東工大が開発」
 4. 平成 29 年 2 月 22 日掲載、国立環境研究所 環境情報メディア「環境展望台」, 「東京工業大、新たな触媒を用いた選択的なアセタール化反応に関する研究成果を紹介」

<http://tenbou.nies.go.jp/news/jnews/detail.php?i=>

20890

5. 平成29年2月22日掲載、東工大ニュース、「新触媒で糖由来化合物から欲しいものだけを合成—バイオマス資源から有用化成品製造への応用に期待—」
<http://www.titech.ac.jp/news/2017/037537.html>

● ホームページ等
<http://www.msl.titech.ac.jp/~hara/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鎌田 慶吾 (Kamata, Keigo) 東京工業大学・
科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：40451801

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()