

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06596

研究課題名(和文) 酸塩基点集積型多元機能触媒を用いるバイオマス由来の新規炭素骨格構造の効率的合成

研究課題名(英文) An efficient synthesis of novel bio-based carbon-chain structures utilizing a multi-functional zeolite having acid and base sites.

研究代表者

大友 亮一 (OTOMO, Ryoichi)

北海道大学・地球環境科学研究所・助教

研究者番号：10776462

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高活性なメタロケイ酸塩ゼオライト触媒を開発し、これを触媒に用いたバイオマスに由来する六炭糖から四炭糖を選択的に合成する新規な化学反応ルートの構築を目指した。フッ素を添加したポスト合成法によって調製したHf含有*BEA型ゼオライトはフッ素を添加しなかったものと比べて著しく高い触媒活性を示した。この調製したHf含有*BEA型ゼオライトを用いて、フルクトースからエリトロースを生成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：This study aims at the development of a facile method for preparation of metallosilicate zeolites and their application to development of the novel synthetic pathway from bio-based hexoses into tetroses. A Hf-containing Beta zeolite that were prepared by a developed post-synthesis method with the addition of fluorine showed much higher catalytic activity than that prepared by without fluorine. The developed Hf-containing Beta zeolite successfully converted fructose into erythrose.

研究分野：触媒化学

キーワード：ゼオライト 糖類 バイオマス ハフニウム

1. 研究開始当初の背景

(1) 原油は幅広い炭素数をもった分子の混合物であり、それらは炭素数や炭素骨格構造に応じた化学品原料としての利用法や分子変換技術がすでに確立されている。一方、Glucose や Fructose, Xylose などバイオマスから得られる糖類のほとんどは C₆ もしくは C₅ 構造分子であり、バイオマスから取り出せる炭素骨格構造は極めて限定的である。ゆえに、バイオマスを原料とした化学品群が原油由来の化学品群と同等の多様性を持つには、糖類の分解で得られる物質群(C_n 構造分子, n < 5) のバリエーションを拡大する技術的ブレイクスルーが必要である。C₆ 構造の糖類から Retro-aldol 反応によって C₃, C₂ 構造分子を合成する技術はすでに確立されている一方で、C₄ 構造分子を選択的に合成する技術は未だ確立されていない。一部の C₆ 糖類では Retro-aldol 反応によって (C₄ + C₂) への分解が起きるが、C₄ 構造の生成物が逐次的に (C₂ + C₂) へと分解されてしまい、C₄ 構造分子の高選択的合成は未解決の課題として残っている。

(2) メタロケイ酸塩ゼオライトはその骨格内に Al 以外のヘテロ原子を有し、これらのヘテロ原子が強い Lewis 酸性を示し、さまざまな有機合成反応において優れた固体酸触媒となることが知られている。メタロケイ酸塩ゼオライトは一般的に、アモルファス原料から調製したゲルを水熱合成して結晶化させる方法によって合成されている。水熱合成法は合成ウィンドウが狭く、長期間にわたる合成が必要となるなどの問題があり、メタロケイ酸塩ゼオライトの簡便な合成法の開発がこれまで続けられてきた。特に、欠陥サイトを有するゼオライトを出発原料に用いたポスト合成法は短期間に幅広い種類の金属を、高密度に導入できる方法であるため精力的に研究されてきた。しかし、ポスト合成法によって調製されたメタロケイ酸塩ゼオライトは、水熱合成法によって調製されたゼオライトと比べて触媒活性が低い問題があった。高活性なメタロケイ酸塩ゼオライトを簡便に合成するポスト合成法の開発が求められている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、Fructose がケトン基をもつことに注目し、これを反応点とする Baeyer-Villiger 酸化によって Fructose を対応するエステルへ誘導し、生成したエステルを加水分解して Erythrose, Glycolic acid へと導く C₄, C₂ 構造分子のワンポット高選択的合成を目指した (図 1)。

この実現には Baeyer-Villiger 酸化とエステルの加水分解を促進する、それぞれ Lewis 酸と塩基点の両方が必要であるが、そのどちらか一方に均一系触媒を用いると他方との中和によって両方の活性点が失活してしまう。ま

た、異なる触媒粒子の表面にこれらの活性点を配置した場合も、反応中に粒子同士が機械的に接触するため厳密には中和による失活を抑制できない。Lewis 酸点と塩基点の性質を異にする 2 種類の活性点が同一粒子表面に固定化された固体触媒が求められる。

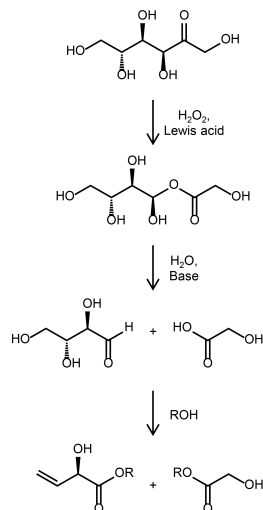


図 1 本研究で目指す Fructose の Baeyer-Villiger 酸化を経由する C₄ 糖の合成法。

(2) メタロケイ酸塩ゼオライトは強い Lewis 酸性を示すことが知られており、本研究の対象である Baeyer-Villiger 酸化にも良好な触媒活性を示すことが報告されている。メタロケイ酸塩ゼオライトを利用する上では、最適なヘテロ金属の種類を選定し、高活性なメタロケイ酸塩ゼオライトを簡便に合成できるポスト合成法の開発が望まれる。さらに、そのメタロケイ酸塩ゼオライトの細孔内に塩基点を導入し、性質を異にする活性点を同一粒子表面に固定化する方法を確立することを目指した。

3. 研究の方法

(1) さまざまなヘテロ金属が導入しやすい大細孔ゼオライトの*BEA 型にゼオライトの結晶構造を絞り、Baeyer-Villiger 酸化に高活性・高選択性を示すヘテロ金属 (中心金属) を選定する。最終的に 1 つもしくは 2 つに絞る。

(2) ゼオライト骨格内に導入されるヘテロ金属の密度、状態は合成法によって異なる。さまざまな合成法でヘテロ金属を含有したゼオライトを調製し、触媒特性に与える合成法の影響を構造解析と合わせて詳細に検討する。

(3) Baeyer-Villiger 酸化によって生成するエステルの加水分解を促進する塩基点を、メタロケイ酸塩ゼオライト上に形成する。ゼオライトをアルカリ金属で修飾して塩基点を導入する。

(4) Lewis 酸点と塩基点を集積した開発ゼオライト触媒を用いて Fructose の Baeyer-Villiger 酸化を実施する。反応温度や溶媒などの最適な反応条件を整えながら、反応結果を集積型触媒の調製にフィードバックし、随時、触媒の最適化を図る。

4. 研究成果

(1) ヘテロ金属として Ti, Zn, Zr, Sn, Hf を導入した*BEA 型ゼオライト(M-Beta, M はヘテロ金属の種類)を、フッ化水素酸を鉱化剤に用いる水熱合成法によって調製した。これらゼオライトの触媒活性は、過酸化水素を酸化剤に用いた 2-adamantanone の Baeyer-Villiger 酸化をテスト反応に用いて評価した。Sn-Beta が最も高い触媒活性を示し、Hf-Beta も良好な触媒活性を示した。しかし、その他のヘテロ金属を導入したゼオライトには触媒活性がまったく見られなかった。どちらのゼオライトでも、2-adamantanone と過酸化水素の転化率はよく一致しており、過酸化水素の自己分解による消費が抑制され有効利用率が非常に高かった。Sn および Hf-Beta はいずれも対応するラクトンのみを生成物として与え、高い選択性を示した。

(2) Sn-Beta, Hf-Beta に対象を絞って、高活性なゼオライトの水熱合成法以外の合成法を検討した。市販アルミノケイ酸塩ゼオライト Beta を酸処理によって脱 Al した Beta (DeAl-Beta) を原体に用いてさまざまなポスト合成法を検討した(図 2)。Sn-Beta では、DeAl-Beta と $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を混練し、得られた粉末をその後焼成する固相混練法が効果的であった。Sn 原子導入量を 2.5 mol% 程度まで増加でき、Sn 原子量の増加にしたがって Baeyer-Villiger 酸化における触媒活性が向上することを見出した。

一方、Hf-Beta に関して、 $\text{HfCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を原料に用いた固相混練法では HfO_2 が多く生成し、ゼオライトの骨格内に Hf 原子が導入されなかった。合成法を変えて検討を続けた結果、 HfCl_4 水溶液を DeAl-Beta に含浸する合成法が最適であった(含浸法)。含浸法でも 2 mol% 程度までは Hf 原子導入量を増加させることができ、1 mol% 未満しか導入できない水熱合成法と比べて多くの Hf 原子を骨格内に導入することが可能となった。

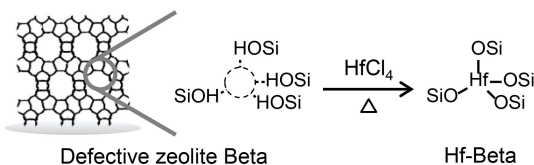


図 2 DeAl-Beta を原体に用いた Sn-, Hf-Beta のポスト合成。

これらポスト合成法によって調製した Sn-, Hf-Beta はいずれも水熱合成法によって調製

したサンプルに比べて低活性であった。これらのサンプルの水蒸気吸着測定を行ったところ、ポスト合成法によって調製したサンプルは、水熱合成法によって合成したサンプルと比べて低相対圧において吸着量が多く、反応中にヘテロ金属に水分子が強く吸着し、反応を阻害していることが示唆された。

(3) Sn-Beta を硝酸カリウム水溶液中で攪拌し、シラノール基の一部をカリウムイオンによって交換した。クロロホルムや二酸化炭素をプローブ分子に用いた分析によって、カリウムイオンの導入により塩基点が生成したことを確認できた。Sn-Beta が元来有していたルイス酸点数は減少したが完全に失われることはなく、ルイス酸点と塩基点という性質を異にする二種類の活性点を同一のゼオライト上に配置することに成功した。

(4) Sn-, Hf-Beta を触媒に用いて、過酸化水素を酸化剤に用いた Fructose (C6 糖) の Baeyer-Villiger 酸化および生成したエステルの加水分解による C4 糖の合成を試みた。水溶媒中で、どちらの触媒を用いたときにも、低収率ではあったが、C4 糖であるエリトロスが生成した。特に Sn-Beta を用いたときにはフルクトースの異性化が主に進行し、グルコースおよびマンノースが生成した。溶媒をメタノールなど他のさまざまな有機溶媒に変更したが、C4 糖の収率は向上しなかった。カリウムイオンで交換したゼオライトを触媒に用いたとき、フルクトースの異性化を抑制する効果がみられたが、C4 糖の収率向上はみられなかった。また、カリウムイオンで交換されたゼオライトを用いる代わりに、水溶媒中に炭酸カリウムを添加した場合にも同様の効果が見られた。

次に、Sn-Beta を触媒に用いて市販エリトロスの反応を行なったところ、ピニルグリコール酸誘導体が高収率で生成した。これらの結果から、Fructose の異性化を抑制し、Baeyer-Villiger 酸化を選択的に進行させる高活性な触媒の開発が C4 糖およびその誘導体を合成するために必要であると判断した。

(5) (1)の検討において Hf-Beta を触媒に用いると、Sn-Beta と比較して Fructose の異性化が抑制されていたため、高活性な Hf-Beta の簡便なポスト合成法を検討した。Hf-Beta を水熱合成によって調製する際にはケイ素、ハフニウムの原料に加えてフッ化水素酸が加えられる。一般的にその役割はシリケートを水中に溶解させる鉱化剤であると考えられている。このフッ素の添加は生成ゼオライトが高活性を発現する上で何らかの効果があるのではないかと推測し、フッ素に鉱化剤としての役割以外に他の効果がないか検証することとした。DeAl-Beta を原体に用いたポスト合成法において、 HfCl_4 水溶液にフッ化アンモニウムを添加して DeAl-Beta に共含浸し

た．生成した Hf-Beta の触媒活性を 4-methylcyclohexanone と 2-propanol の MPV 還元反応によって評価すると，フッ化アンモニウムの添加によって触媒活性が 10 倍以上に向上することを見出した (図 3)．しかし，このようにして合成した Hf-Beta を Fructose の Baeyer-Villiger 酸化に用いたが，C4 糖の生成量には大幅な向上はみられなかった．

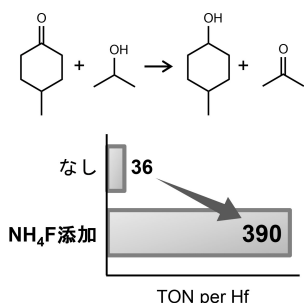


図 3 フッ化アンモニウム添加ポスト合成法によって調製した Hf-Beta の触媒活性．

このようにして合成した Hf-Beta の F 1s XPS スペクトルから，フッ素原子は Hf 原子またはケイ素原子と結合してゼオライト中に導入されていることがわかった (図 4)．

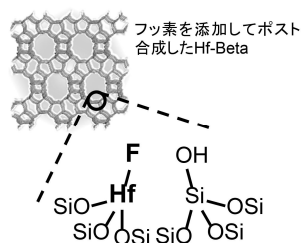


図 4 フッ素が導入された Hf-Beta の推定構造．

導入されたフッ素による，特異な Hf 原子の周辺構造や電子状態が高活性の原因であると推測している．

フッ素化合物を用いた化学的処理によって，ゼオライトにフッ素が取り込まれることはすでに知られているが，取り込まれたフッ素がゼオライトの触媒活性に及ぼす効果についてはこれまでに報告されておらず，本研究を通じて，メタロケイ酸塩ゼオライト中に高活性なサイトが形成される過程に関する新たな知見が得られた．

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 2 件)

Ryoichi Otomo, Toshiki Nishitoba, Ryota Osuga, Yusuke Kunitake, Yuichi Kamiya, Takashi Tatsumi, and Toshiyuki Yokoi, Determination of Acid Site Location in Dealuminated MCM-68 by ^{27}Al MQMAS NMR and FT-IR Spectroscopy with Probe Molecules, The Journal of Physical

Chemistry C, 査読有, Vol. 112, 2018, pp. 1180-1191.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09576

Turgen Biligetu, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Ryoichi Otomo, Sungsik Park, Hiroshi Mochizuki, Junko N.Kondo, Takashi Tatsumi, Toshiyuki Yokoi, Al distribution and catalytic performance of ZSM-5 zeolites synthesized with various alcohols, Journal of Catalysis, 査読有, Vol. 353, 2017, 1-10.

DOI: 10.1016/j.jcat.2017.06.026

〔学会発表〕(計 5 件)

染谷巧, 大友亮一, 神谷裕一, フッ素含有 Hf-Beta のポスト合成およびそのルイス触媒特性, 第 33 回ゼオライト研究発表会, 2017 年 11 月 30 日, 岐阜大学(岐阜県岐阜市)

染谷巧, 大友亮一, 神谷裕一, さまざまな方法で合成した Hf-Beta のルイス触媒特性, 第 120 回触媒討論会, 2017 年 9 月 12 日, 愛媛大学(愛媛県松山市)

染谷 巧, 大友 亮一, 神谷 裕一, ポスト合成した Hf-Beta のルイス触媒特性, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会, 2017 年 1 月 17 日, 北海道大学(北海道札幌市)

大友 亮一, 大須賀 遼太, 野村 淳子, 神谷 裕一, 横井 俊之, アルカリ金属で修飾した Sn-Beta の構造と酸塩基性質, 第 32 回ゼオライト研究発表会, 2016 年 12 月 2 日, タワーホール船堀(東京都江戸川区)

染谷 巧, 大友 亮一, 神谷 裕一, さまざまな方法で調製した Sn-Beta, Hf-beta の触媒特性, 第 32 回ゼオライト研究発表会, 2016 年 12 月 2 日, タワーホール船堀(東京都江戸川区)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

大友 亮一 (OTOMO, Ryoichi)

北海道大学・地球環境科学研究院・助教

研究者番号: 10776462