

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15355

研究課題名(和文)炭素材料を反応場および触媒として活用した高効率ホルモース反応系の構築

研究課題名(英文)Efficient formose reactions using carbon-based materials as both reaction fields and catalysts

研究代表者

藪下 瑞帆(Yabushita, Mizuho)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：00835142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭素材料が従来有する疎水性反応場での基質(糖化合物とホルムアルデヒド)の捕捉、炭素表面に導入した塩基性活性点を組み合わせることにより、高効率ホルモース反応系の構築を試みた。ポルフィリンを炭化することにより、塩基性を示す含窒素官能基を有する炭素材料を調製し、目的とする反応に用いたが目的反応は進行しなかった。塩基性の強い塩基性酸化物の活用を考慮して活性炭表面への担持を試みたが、うまく複合化することができなかった。一方、副次的な成果として、複数の有機化合物共存下における吸着サイトへの競争吸着過程に関する知見や、金属ナノ粒子を起点とした金属酸化物クラスター修飾による触媒設計指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複数の有機化合物が共存する水溶液中における競争吸着過程、特に木質バイオマスの前処理(有用成分の抽出・反応性向上)に用いられるイオン液体が存在する条件での知見が得られた。これは、今後2050年カーボンニュートラル実現に欠かせない「バイオマス利用」に寄与するものと期待している。また、固体表面のナノ粒子と金属酸化物クラスターを複合化させる触媒の開発に成功し、今後の固体触媒の精密設計に繋がると考えている。

研究成果の概要(英文)：Carbon-based catalysts that originally possess hydrophobic surface for adsorbing both substrates (carbohydrates and formaldehyde) and base sites as active sites were tried to be developed for highly-efficient catalytic systems for formose reactions. For this objective, the nitrogen-doped carbons, in which nitrogen-containing functional groups are assumed to act as active sites due to their basicity, were prepared via the carbonization of porphyrin under various conditions, but they did not exhibit catalytic performance for formose reactions. Another approach to loading metal oxides onto the surface of activated carbon in order to form base sites that show stronger basicity than nitrogen-containing functional groups, base metal oxides was not effective. Meanwhile, the knowledge about the competitive adsorption processes in the presence of multiple solutes and the modification of metal nanoparticles by metal-oxide clusters has been obtained.

研究分野：触媒化学

キーワード：炭素材料 反応場 吸着 バイオマス ホルモース反応 不均一系触媒 塩基触媒

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

あらゆる化学反応の速度は、Arrhenius 式 ( $k = A \times \exp(-E_a/RT)$ );  $k$  は反応速度定数、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度) で記述される通り、活性化エネルギーと頻度因子に支配される。特に分子間反応では、基質分子同士が出会わない限り、エネルギーを幾ら投入しても反応は進行しない。すなわち、分子間反応を進行させるためには、活性化エネルギーを低下させるだけでなく、基質同士が出会う確率 (頻度因子) を増大させる必要がある。三次元空間である反応溶媒中に存在する基質分子は高い並進自由度 (三次元直交座標系の各軸方向に対応する 3 つの自由度) を有しており、希薄溶液中では分子同士が出会う確率は低い。反応を満足に進行させるのに十分な頻度因子を稼ぐためには高濃度の基質を用いる他なく、実際にこの手法は有機合成化学等でよく用いられているが、基質の溶解度が低い場合には利用することができない等、適用可能な反応系には制限がある。一方、固体材料は様々な化合物を吸着し、その表面において吸着した化合物の濃度を局所的に増大できる、表面濃縮効果を示すことが知られている。また、吸着により三次元の溶液中から二次元の固体表面へと移動した基質分子は、並進自由度を 1 つ失い、分子同士が出会い易くなると期待できる。このように、複数の基質を同一の固体表面上に吸着することで、表面濃縮効果と並進自由度の低下を積極的に活用して頻度因子を増大し、分子間反応が効率良く進行する固体触媒系を構築可能であることを実証できれば、分子間反応に広く展開可能な設計指針を確立することに繋がる。本研究では、反応の有用性、そして固体表面上への基質の吸着現象に関して研究代表者がこれまでに得てきた知見から、分子間反応としてホルモース反応に着目し、本反応を利用した五炭糖の増炭反応をターゲットとした。

### 2. 研究の目的

グルコースをはじめとする六炭糖は、医薬品や燃料といった付加価値の高い化成品に転換可能な有用化合物である。天然に豊富に存在するバイオマス資源であるデンプンやセルロースを解重合すると六炭糖を得ることができるが、デンプンは食料としての用途があるため化学工業原料として大規模に利用すると食糧危機を引き起こす恐れがあり、セルロースには反応性が低く解重合しにくいという課題がある。一方、食料生産と競合せず、なおかつ反応性が高い天然資源であるヘミセルロースは、既にその解重合による五炭糖の合成がパイロットスケールで多数検討されている。そこで研究代表者は、大量に合成可能な五炭糖を増炭して、より付加価値の高い六炭糖を得るための合成経路を着想した。そこで本研究では、塩基触媒存在下で 2 分子のホルムアルデヒドの間で起こるホルモース反応をベースに、アルデヒド基を持つ五炭糖とホルムアルデヒドとの分子間反応を効率良く進行させることができる固体塩基触媒反応系の構築を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、研究目的達成のために 2 つのアプローチで研究を進めた。

(1) 吸着剤として実際の触媒反応系で用いる活性炭、あるいは関連材料 (金属有機構造体) を用い、キシロースおよび他の有機化合物が同一水溶液中に共存する場合の競争吸着過程について検討した。

(2) 塩基性を示す化学種を活性炭に導入し、実際にホルモース反応が起こるかどうかが、また、その場合の効率について調べた。

### 4. 研究成果

(1) ホルモース反応に用いる基質 2 種類 (キシロースおよびホルムアルデヒド) が共存する水溶液に市販の活性炭を懸濁させて、両者の吸着量の測定を行った。その結果、ホルムアルデヒド共存下においてもキシロースが良好に活性炭表面に吸着すること、ホルムアルデヒドについても同様に吸着することが分かった。このことは、当初触媒設計コンセプトである「炭素表面を 2 種類の基質の出会いの場 (=反応場)」としての可能性・実現可能性を示唆するものであった。

また、本吸着実験系の拡張・応用を目的として、イオン液体共存下での糖化合物の競争吸着過程について調べることとした。イオン液体は、リグノセルロースの抽出や反応性を向上させるための処理、あるいは反応溶媒としてしばしば用いられる化合物である。なお、この検討の吸着剤には、金属有機構造体の一種であり、糖化合物には一切の親和性を示さず、一方で芳香族化合物には高い親和性を示す NU-1000 (O. K. Farha, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10294–10297; M. Yabushita, *et al.*, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11791–11794) を用いた。本検討から、様々なイオン液体共存下であっても NU-1000 は高い分子認識能を維持し、選択的に芳香族化合物を吸着できることを明らかにした。この技術は、後段の糖化合物の発酵プロセスの阻害要因となる芳香族化合物を、イオン液体を含む水中から選択的に除去可能であることを意味しており、バイオマス利用に貢献的な知見であると考えている。

(2) ホルモース反応に対する触媒活性サイトを炭素材料に導入するべく、ポルフィリンを不活性ガス雰囲気下・高温で加熱して炭化させることにより、塩基性を示す含窒素官能基を有する窒

素ドープ炭素を得た。ホルモース反応の実施のために、本材料をキシロース・ホルムアルデヒドが共存した水溶液に懸濁させて加熱したが、当該反応は全く進行しないばかりか、キシロースもほとんど転換しなかった。これは、含窒素官能基由来の強さの塩基ではホルモース反応が進行しないことを意味している。そこで、より強い塩基性を示す塩基性酸化物を活性炭上に担持することによる触媒開発を狙ったが、当該酸化物調製時に焼成操作を要すること、一方で活性炭が燃焼してしまうという相性の悪さから、目的とする触媒の開発には至らなかった。

その一方で、担体上に金属ナノ粒子を担持した後に金属酸化物クラスターで修飾できることを種々の検討ならびに高分解能 STEM を中心としたキャラクターゼーションの結果から明らかにした。これは、金属ナノ粒子を起点として塩基性酸化物クラスターを活性炭上に担持可能であることを示唆していることに加え、今後の精密な触媒設計・開発に繋がる知見であると考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mizuho Yabushita, Gabriella Papa, Peng Li, Atsushi Fukuoka, Omar K. Farha, Blake A. Simmons, Alexander Katz	4. 巻 197
2. 論文標題 Effect of ionic liquid on sugar-aromatic separation selectivity by metal-organic framework NU-1000 in aqueous solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fuel Processing Technology	6. 最初と最後の頁 106189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuproc.2019.1061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mizuho Yabushita, Atsushi Fukuoka	4. 巻 63
2. 論文標題 Selective Separation of Biomass-Derived Sugars and Aromatics with Aromatic Domains of Metal-Organic Frameworks and Surface-Modified Silica	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 163-171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.63.163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yoshinao Nakagawa, Ayaka Kuwata, Kosuke Yamaguchi, Masazumi Tamura, Mizuho Yabushita, Keiichi Tomishige	4. 巻 60
2. 論文標題 Adsorption of Keggin-type polyoxometalates on Rh metal particles under reductive conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12413-12424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01644	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mizuho Yabushita, Yoshiyasu Imanishi, Ting Xiao, Ryota Osuga, Toshiki Nishitoba, Sachiko Maki, Kiyoshi Kanie, Wenbin Cao, Toshiyuki Yokoi, Atsushi Muramatsu	4. 巻 57
2. 論文標題 Transcription-induced formation of paired Al sites in high-silica CHA-type zeolite framework using Al-rich amorphous aluminosilicate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13301-13304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC05401E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ryota Osuga, Ginpei Tanaka, Mizuho Yabushita, Kakeru Ninomiya, Sachiko Maki, Maiko Nishibori, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu	4. 巻 65
2. 論文標題 Development of Synthetic Route for Fe-Substituted MWW-Type Zeolites Using Mechanochemical Method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 67-77
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.65.67	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 數下 瑞帆, 福岡 淳	4. 巻 51
2. 論文標題 金属有機構造体NU-1000を用いたバイオマス由来糖化合物と芳香族化合物の選択吸着・分離	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 月刊ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 5-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 3件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 數下 瑞帆
2. 発表標題 Selective Separation of Biomass-Derived Sugars and Aromatics with Aromatic Domains of Well-Designed Materials
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 數下瑞帆
2. 発表標題 触媒としての炭素材料の利活用: 炭素材料を用いた非可食バイオマスの分解反応
3. 学会等名 第57回炭素材料夏季セミナー(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 敷下瑞帆
2. 発表標題 メカノケミカル反応を活用した金属骨格置換ゼオライトの合成とメタン転換活性評価
3. 学会等名 第19回石油学会北海道支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mizuho Yabushita, Atsushi Fukuoka, Omar K. Farha, Alexander Katz
2. 発表標題 Selective separation of biomass-derived sugars and aromatics with metal-organic framework NU-1000
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
	米国	University of California, Berkeley	Northwestern University	Joint BioEnergy Institute
中国	北京科学技術大学			