

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709077

研究課題名(和文) 固体酸触媒によるユニークな糖変換プロセスの構築

研究課題名(英文) Development of unique process for transformation of sugars using solid acid catalyst

研究代表者

高垣 敦 (Takagaki, Atsushi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30456157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：層状ニオブモリブデン酸(HNbMoO6)固体酸をソルビトールの水中環化脱水反応に用いると、中間生成物である1,4-ソルビタンが高選択的に得られた。これは強いブレンステッド酸点を有する層間へソルビトールが選択的にインターカレートするためであることと結論した。加えて、水中C4ジオールの環化脱水反応において、HNbMoO6、H-ZSM5およびAmberlyst-15が活性を示すことがわかった。HNbMoO6は1,4-ブタンジオールの脱水には活性が低かったが、エリスリトールの脱水では最も活性が高かった。頻度因子も大きく、活性錯合体のモビリティが高かった。さらに、糖のエピ化にも高活性を示した。

研究成果の概要(英文)：Layered niobium molybdate (HNbMoO6) was used in the aqueous-phase dehydration of sorbitol and was found to exhibit remarkable selectivity toward its monomolecular-dehydrated intermediate 1,4-sorbitan. This was attributed to the selective intercalation of sorbitol within the interlayers with strong Bronsted acid sites.

In addition, HNbMoO6, H-ZSM5 and Amberlyst-15 were found to catalyze 1,4-cyclodehydration of C4 diols in water. Although HNbMoO6 exhibited moderate activity for 1,4-butanediol dehydration, it exhibited the highest activity for erythritol dehydration, which followed a mechanism with two successive irreversible steps. The larger value of the pre-exponential factor for erythritol over 1,4-butanediol can be ascribed to the larger mobility of the activated complex due to the accessibility in the layered structure. Moreover, the oxide efficiently catalyze the epimerization of sugars in water. The layered mixed oxides functioned as heterogeneous catalysts and could be reused.

研究分野：触媒化学

キーワード：固体酸触媒 バイオマス 金属酸化物 脱水反応 エピ化 反応機構 糖類

1. 研究開始当初の背景

固体触媒を用いた非食用木質バイオマスの化学的変換が重要視されるようになってきた。日本国内のみならず、欧米、アジアの世界各国で研究が行われており、開発競争が激しい研究分野となっている。これまで、多くの研究はエネルギー変換や基礎化成品(バルケミカル)への合成を目的として行われてきた。これに対し、バイオマス由来原料から高付加価値化合物の合成を目的とした固体触媒の研究は、ほとんど行われていない。高付加価値化合物にはファインケミカル、化成品中間体、農薬原料、医薬品原料などが含まれる。糖や糖アルコールから、このような有用物質を高効率・高選択的に製造する、環境調和型の新技術の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、酵素触媒や均一系酸触媒では実現不可能な、固体酸触媒による高選択的糖変換プロセスの構築を目的とした。糖・糖アルコールから高付加価値化合物(ファインケミカル、化成品中間体、医薬品原料)への選択合成を達成する、高機能固体酸触媒を開発する。本研究により、水中選択脱水反応、エピ化といった従来の高難度反応を克服し、触媒法による新たな糖変換プロセスを提供する。

3. 研究の方法

(1)糖アルコールの水中環化脱水反応

ソルビトールはグルコースを還元して得られる C6 糖アルコールであり、これを環化脱水すると、1,4-ソルビタン、イソソルビドが得られる。これらは界面活性剤、化粧品、プラスチック、医薬の原料となる。そのため、これらの選択的な合成が望まれる。本研究では、糖アルコール(ソルビトール(C6)、エリスリトール(C4))および1,4-ブタンジオールの水中環化脱水反応を実施した。固体酸触媒として層状 HNbMoO₆、層状 HTaMoO₆、含水ニオブ酸、HZSM-5 ゼオライト、H-beta ゼオライト、イオン交換樹脂(Nafion NR50 および Amberlyst-15)を用いた。ソルビトール脱水反応は、例えば、ソルビトール 0.27 mmol、触媒酸量 0.1 mmol、水 3 mL、160、18 時間にて行った。生成物の定性・定量は高速液体クロマトグラフ HPLC にて行った。

(2)アルドースのエピ化

エピ化は炭素骨格異性化であり、グルコースからはマンノースが、キシロースからはリキソースがアラビノースからはリボースが得られる反応であり、希少糖の合成にも適用できる。本研究では、不均一系触媒として、LiNbMoO₆ や HNbMoO₆ を用いた。反応は、アルドース(グルコース、キシロース、アラビノース) 300 mg、触媒 10mg、水 3 mL、120、1.5 時間にて行った。生成物の定性・定量は HPLC にて行った。また炭素同位体

D-(1-¹³C)glucose を基質に D₂O 中にて同様に反応を行った。反応後の溶液を ¹³C NMR にて分析した。

4. 研究成果

(1)糖アルコールの水中環化脱水反応

種々の固体酸触媒を用いて、ソルビトールの水中環化脱水反応を行った結果を図 1 に示す。水中機能固体酸として活性を示す HNbMoO₆、含水ニオブ酸および HZSM-5 が本反応にも効果的であった。その中で層状 HNbMoO₆ では、3 種類の固体酸のうち、同転化率において 1,4-ソルビタンが最も高選択的に得られた(転化率 59%、1,4-ソルビタン選択率 57%)。

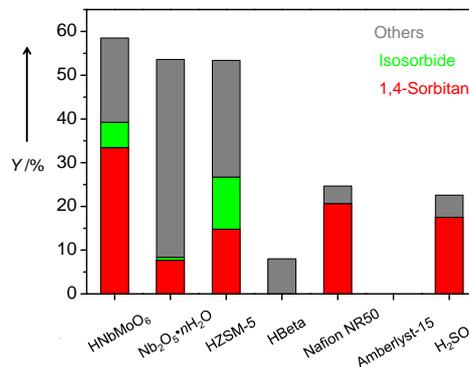


図 1. 各種固体酸を用いたソルビトールの水中環化脱水反応

HNbMoO₆ では、1,4-ソルビタン収率は 34%、その他(others)が 18%であった。その他のほとんどは、別の環化脱水生成物(1,5-ソルビタン、2,5-ソルビタン)であった。ソルビトールから、1,4-ソルビタン、イソソルビドへの変換反応は、1,4-環化脱水反応の逐次反応であり、1,4-ソルビタンは中間体となる。層状 HNbMoO₆ は中間体の 1,4-ソルビタンを高選択的に生成する特異な固体酸触媒であり、この反応機構について検討した。反応速度論的解析を行ったところ、層状 HNbMoO₆ では、ソルビトールから 1,4-ソルビタンへの脱水反応の速度定数が、後段の 1,4-ソルビタンからイソソルビドへの脱水反応の速度定数の 2.3 倍であった。同様の解析を HZSM-5 ゼオライトや液体硫酸で行ったところ、この比はそれぞれ 0.4、1.4 であり、HNbMoO₆ を用いた時は、後段の反応が抑制されていることがわかった。また、異なる温度でそれぞれの速度定数を算出し、アレニウスプロットを用いて、頻度因子 A を求めた。前段の反応における頻度因子 A は後段の反応の 330 倍を示した。

次に、ソルビトール、1,4-ソルビタン、イソソルビドのそれぞれについて水溶液を作製し、これに層状 HNbMoO₆ を浸漬させた。濾過、乾燥後、固体試料の X 線回折測定を行った。その結果、層方向を示すピークのシフト

がソルビトールの際のみ観測され、1,4-ソルビタン、イソソルビドの際はピークシフトが見られなかった。ソルビトールのみが強酸性を有する HNbMoO_6 の層間へインターカレートできたことを示している。

つまり、ソルビトールは HNbMoO_6 の活性サイトである層間にインターカレートできるため、前段反応の頻度因子が大きく、一方、中間体 1,4-ソルビタンはインターカレートできないため頻度因子が小さく、後段の反応が制限されたと考えられる(図2)。このようにインターカレーション能を効果的に利用することで糖アルコールの選択環化脱水反応を行うことができた。

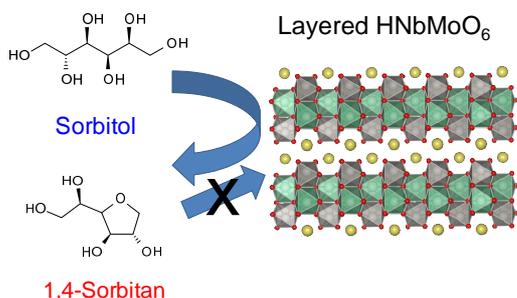


図2 . インターカレーションを利用した糖アルコールの選択的水中環化脱水反応

このソルビトール環化脱水反応は、1,4-環化脱水により進行する。層状 HNbMoO_6 における反応機構をより詳細に検討するため、1,4-ブタンジオールおよびC4糖アルコール(エリスリトール)を基質として用い、反応速度論解析を行った。固体触媒における反応機構では、基質の触媒活性点への吸着、脱離の平衡と、律速段階を生成物の脱離とするLangmuir-Hinshelwood(L-H)機構が一般的である。しかし、水中環化脱水反応に関して、層状 HNbMoO_6 は、L-H機構ではなく、基質の吸着後速やかに生成物へ変換し脱離する機構により表現できることがわかった(吸着律速)。頻度因子を遷移状態理論により解析したところ、1,4-ブタンジオールでは遷移状態において並進の自由度がない状態(immobile)、エリスリトールでは自由度を一つ失った状態(2d-translational)であることがわかった。これはこれら基質のインターカレーションのしやすさや反応活性と強い相関があった。図3に示すように、エリスリトールの方が、1,4-ブタンジオールよりも層間距離が拡張され、インターカレートしやすい。また、層状 HNbMoO_6 の触媒反応活性をHZSM5、Amberlyst-15と比較したところ、エリスリトールの反応では、 HNbMoO_6 が最も活性が高いが、1,4-ブタンジオールの反応では、 HNbMoO_6 が最も活性が低かった。このように HNbMoO_6 の酸触媒活性は基質のインターカレーションのしやすさに大きく依存し、それは遷移状態における自由度にも関連があることがわかった。



図3 . 1,4-ブタンジオール、エリスリトールの環化脱水反応

(2) アルドースのエピ化

均一系のMo錯体や、Mo系ポリオキシメタレート触媒などがエピ化反応に高活性を示すことが報告されていたが、不均一系の複合酸化物では例がなかった。酸化モリブデン MoO_3 を水溶液中にてグルコースと反応させると、エピ化は迅速に進行するものの、 MoO_3 は容易に溶解してしまった。一方、酸水溶液中にて調製される層状 HNbMoO_6 は、金属の溶出もなく繰り返し使用できた。 LiNbMoO_6 も同様にエピ化に活性を示し、どちらの場合も反応数時間以内には平衡までエピ化が進んだ(図4)。

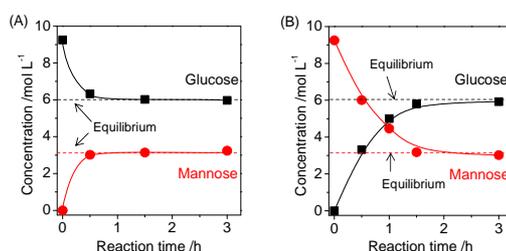


図4 . LiNbMoO_6 によるエピ化の経時変化 (A) グルコース (B) マンノース

基質に炭素同位体 $\text{D}-(1-^{13}\text{C})$ glucose を用いて反応を行い、反応後の溶液を ^{13}C NMR にて分析したところ、選択的に $\text{D}-(2-^{13}\text{C})$ mannose が生成していることを確認した。これにより、1,2-炭素骨格異性化が進行していることがわかった。本反応において LiNbMoO_6 および HNbMoO_6 の活性サイトは、層内ではなく、表面 Mo であると考えられ、これを基にターンオーバー速度(TOF)を見積もったところ、120において 1.1 s^{-1} と非常に高い値を示した。

層状 HNbMoO_6 の場合、二糖類のセロビオースを基質とし水中にて反応させると、セロビオースからグルコース、そしてマンノースまでのワンポット合成が可能であった。これは、層間の酸点により糖類の加水分解を行い、表面 Mo によりエピ化が進行したためである。ワンポット反応が、一つの触媒で別々の活性サイトにより進行することを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

Atsushi Takagaki, "Kinetic Analysis of Aqueous-phase Cyclodehydration of 1,4-Butanediol and Erythritol over a Layered Niobium Molybdate Solid Acid", *Catalysis Science and Technology*, 査読有, Vol.6, 2016, pp.791-799.
DOI: 10.1039/C5CY01126D

Atsushi Takagaki, Shogo Furusato, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Efficient epimerization of aldoses using layered niobium molybdates", *ChemSusChem*, 査読有, Vol.8, 2015, pp.3769-3772.
DOI: 10.1002/cssc.201501093

Takayuki Iida, Atsushi Takagaki, Shinji Kohara, Tatsuya Okubo, Toru Wakihara, "Sn-beta zeolite catalysts with high Sn contents prepared from Sn-Si mixed oxide composites", *ChemNanoMat*, 査読有, Vol.1, 2015, pp.155-158.
DOI: 10.1002/cnma.201500038

Atsushi Takagaki, Ji Chul Jung, Shigenobu Hayashi, "Solid Lewis acid property of boehmite -AlOOH and its catalytic activity for transformation of sugars in water", *RSC Advances*, 査読有, Vol.4, 2014, pp.43785-43791.
DOI: 10.1039/c4ra08061k

Gihoon Lee, Yeojin Jeong, Atsushi Takagaki, Ji Chul Jung, "Sonication assisted rehydration of hydrotalcite catalyst for isomerization of glucose to fructose", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 査読有, Vol.393, 2014, pp.289-295.
DOI: 10.1016/j.molcata.2014.06.019

Yuya Morita, Shogo Furusato, Atsushi Takagaki, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Intercalation-controlled cyclodehydration of sorbitol in water over layered niobium molybdate solid acid catalyst", *ChemSusChem*, 査読有, Vol.7, 2014, pp.748-752.
DOI: 10.1002/cssc.201300946

Shun Nishimura, Atsushi Takagaki, Kohki Ebitani, "Characterization, Synthesis and Catalysis of Hydrotalcite-related Materials for Highly Efficient Materials Transformations", *Green Chemistry*, 査読有, Vol.15, 2013, pp.2026-2042.

海老谷幸喜、西村俊、高垣敦、"固体触媒を用いたバイオマス関連物質の酸化的変換反応"、*触媒*、査読有、Vol.55, 2013, pp.283-286.

高垣敦、菊地隆司、S. Ted Oyama、"新規深度脱酸素触媒としての遷移金属リン化合物"、*触媒*、査読有、Vol.55, 2013, pp.294-299.

〔学会発表〕(計 24 件)

Atsushi Takagaki, S. Ted Oyama, "Reaction Mechanism of Cyclodehydration of Sugar Alcohols over a Layered Niobium Molybdate Solid Acid", The 8th Sino-US Joint Conference of Chemical Engineering, 2015 年 10 月 12 ~ 16 日、East China University of Science and Technology, 上海(中国)

Atsushi Takagaki, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Utilization of Interlayer Spaces of Protonated Layered Transition Metal Oxides for Transformations of Biomass-derivatives", 15th ROC-Japan Joins Symposium on Catalysis, 2015 年 4 月 19 ~ 23 日、高雄国際会議中心、高雄(台湾)

高垣敦、菊地隆司、S. Ted Oyama、"固体酸触媒を用いた環化脱水反応の速度論的解析"、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 ~ 29 日、日本大学(千葉県・船橋市)

高垣敦、菊地隆司、S. Ted Oyama、"層状 NbMo 酸化物による糖類エピ化の反応機構"、第 115 回触媒討論会、2015 年 3 月 23 ~ 24 日、成蹊大学(東京都・武蔵野市)

森田裕也、高垣敦、菊地隆司、林繁信、S. Ted Oyama、"表面修飾による層状金ぞ聞く酸化物のソルビトール脱水反応活性への影響"、第 115 回触媒討論会、2015 年 3 月 23 ~ 24 日、成蹊大学(東京都・武蔵野市)

後藤広志、高垣敦、菊地隆司、S. Ted Oyama、"シリカ担持金属酸化物触媒によるトリオースからの乳酸生成"、2015 年 3 月 23 ~ 24 日、第 115 回触媒討論会、成蹊大学(東京都・武蔵野市)

高垣敦、"層状遷移金属酸化物による糖類の各種変換反応"、第 2 回 EnMaCh 拠点形成講演会、2014 年 11 月 18 日、熊本大学(熊本県・熊本市)

高垣敦、菊地隆司、S. Ted Oyama、"層状モリブデン系酸化物を用いた糖類のエピ化"、第 114 回触媒討論会、2014 年 9 月 25 日、広島大学(広島県・東広島市)

Atsushi Takagaki, Yuya Morita, Shogo Furusato, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, " Selective Cyclodehydration of Sorbitol over Layered Niobium/Tantalum Molybdate ", 8th International Symposium on Group Five Elements, 2014年7月26日、Barcelo Malaga, マラガ (スペイン)

森田裕也、高垣敦、菊地隆司、林繁信、S. Ted Oyama, " 層状金属酸化物固体酸によるソルビトール脱水反応機構の検討 ", 石油学会第57回年会、2014年5月27~28日、タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)

高垣敦、古里省吾、菊地隆司、S. Ted Oyama, " HNbMo₆によるグルコースのエピ化 ", 日本化学会第94回春季年会、2014年3月29日、名古屋大学 (愛知県・名古屋市)

高垣敦、菊地隆司、S. Ted Oyama, " ベーマイトを用いたトリオースからの乳酸合成 ", 第113回触媒討論会、2014年3月27日、ロワジールホテル豊橋 (愛知県・豊橋市)

古里省吾、高垣敦、菊地隆司、S. Ted Oyama, " 層状金属酸化物固体酸を用いたメカノカタリシスによるセルロースの分解反応 ", 第113回触媒討論会、2014年3月26日、ロワジールホテル豊橋 (愛知県・豊橋市)

高垣敦, " 層状金属酸化物を用いたバイオマス原料の変換反応 ", 第341回触媒化学研究センターコロキウム、2014年2月27日、北海道大学 (北海道・札幌市)

古里省吾、高垣敦、菊地隆司、S. Ted Oyama, " 固体酸触媒との混合粉碎によるセルロース糖化前処理技術の開発 ", 第9回バイオマス科学会議、2014年1月15日、高知会館 (高知県・高知市)

Atsushi Takagaki, Yuya Morita, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, " Aqueous-phase cyclodehydration of sugar alcohols using protonated layered metal oxide as solid acids ", The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), 2013年10月14日、Taipei International Convention Center, 台北 (台湾)

森田裕也、高垣敦、林繁信、菊地隆司、S. Ted Oyama, " HTaMo₆を用いた水中でのソルビトール脱水反応 ", 第112回触媒討論会、2013年9月18日、秋田大学 (秋田県、秋田市)

古里省吾、高垣敦、林繁信、菊地隆司、S.

Ted Oyama, " 層状金属酸化物固体酸との混合粉碎によるセルロースの分解反応 ", 第112回触媒討論会、2013年9月18日、秋田大学 (秋田県、秋田市)

Atsushi Takagaki, Yuya Morita, Ryuji Kikuchi, Shigenobu Hayashi, S. Ted Oyama, " Cyclodehydration of sugar alcohols in water using a layered metal oxide as a water-tolerant solid acid catalyst ", The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), 2013年8月8日、北海道大学 (北海道、札幌市)

Yuya Morita, Atsushi Takagaki, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, " Sorbitol Dehydration in Water using Layered Metal Oxides ", The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2013年7月1日、ウインク愛知 (愛知県・名古屋市)

〔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〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高垣 敦 (TAKAGAKI, Atsushi)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：30456157