

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：10101

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B））

研究期間：2018～2020

課題番号：18KK0135

研究課題名（和文）材料科学および理論科学の融合による高性能なバイオマス変換用固体触媒の創生

研究課題名（英文）Research network among materials science and theoretical chemistry for the development of novel heterogeneous catalysts for biomass valorization

研究代表者

中島 清隆（Nakajima, Kiyotaka）

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号：90451997

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：触媒科学・材料科学に基づく新しい固体触媒および触媒反応のデザインと、計算科学を駆使した固体触媒表面の反応ダイナミクスの解明に関する研究を組み合わせ、グルコースを原料として有用ポリエステル原料となるジカルボン酸とそのメチルエステル体の合成法を構築する。アセタール化を取り入れた新しい反応により、実用化へ向けた最大のハードルとなる固体副生成物の生成を伴わない実用化を指向したプロセスを目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界的な競争が激化する現在でも、フランジカルボン酸の大量合成を可能にする技術開発は開発されていなかった。我々の“アセタール保護を利用した酸化・酸化エステル化反応”は環境負荷および生産性の観点から非常に優れた技術であり、実用プロセス設計の基盤となる。踏み込んだコスト削減やプロセスの簡略化など更なる研究は必要となるが、化石資源由来のテレフタル酸を基盤とした芳香族ポリマーを再生可能な炭素資源であるバイオマス由来品に代替する基盤技術の確立が加速すると考えている。

研究成果の概要（英文）：We have developed a new reaction system for the production of furan dicarboxylic acid and its alkyl esters from glucose using heterogeneous catalysts. The combination of materials science and catalytic chemistry will enable the design of new catalytic materials and catalytic reactions, while theoretical calculations for clarifying reaction dynamics with catalytic active site and substrate/intermediates will support experimental results to be well-understood at the molecular level. Acetal protection strategy will control side reactions and contribute predominantly to the selective production of target furan compounds in concentrated solutions. The technologies developed in this research can be beneficial for the industrial implementation of the furan compounds in the production of biobased polymers.

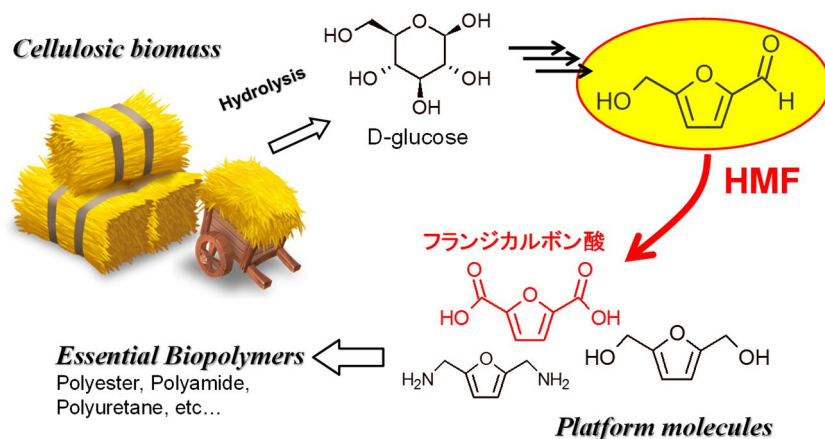
研究分野：触媒科学

キーワード：バイオマス変換 再生可能な炭素資源 二酸化炭素削減 バイオマスポリマー 固体触媒

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

持続可能な循環型社会を確立するため、化石資源に代わる再生可能な“新たな化学資源”の獲得は重要な課題である。木質系バイオマスに代表される植物由来の炭化水素から必須化学品の原料を獲得することができれば、二酸化炭素を介した新たな循環型社会を構築できる。例えば、セルロース・ヘミセルロースから得た糖類はそれ自体が食品、医薬品の原料となるだけでなく、5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) などのフラン類や乳酸・レブリン酸・コハク酸などの有機酸を経由しエンジニアプラスチックなど高分子の原料を含めた様々な機能性化学品の原料となる(図1)。固体触媒は工業触媒として優れた基本特性(分離回収が容易で繰り返し利用できる高い安定性を持つ、触媒の分解に伴う無機塩廃棄物の副生がない、など)を兼ね備えており、これまでの化石資源を基本とした“低コスト・低エネルギー・低環境負荷で持続可能なものづくり”という産業の理想像を実現するために大きな役割を果たしてきた。しかし、植物由来の炭化水素をフラン類・有機酸へと変換できる有効な固体触媒は見出されていなかった。化石資源原料からの基幹化学品合成は高度に発展しているのに対し、含酸素官能基を多く含む炭水化物原料(C_m(H₂O)_m)から基幹化学品の原料への誘導化反応は複雑かつ研究の蓄積が不十分である。



バイオマスの主要な構成糖であるグルコースから誘導される HMF は、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドなどの有用な高分子の原料として特に注目されている。HMF は化石資源代替を目指したバイオマス利用の中心的役割を果たす重要中間体であるが、フラン環に結合しているホルミル(-CHO)基は反応性が高いため、加熱による

図1. HMF を経由したグルコースから誘導される高分子への合成経路

精製過程のあいだでさえも重合反応を引き起こし、固体の高分子量体であるフミンを生成してしまう。そのような固体成分の析出は従来の工業プロセスで採用されている流通型反応装置や回分式反応装置による連続生産を妨げるため、HMF を原料として工業的に利用することは極めて難しい。よって、重合反応の原因となるホルミル基の高い反応性を制御しつつ HMF を基幹化学品原料へと誘導することが、グルコースを基盤としたバイオリアファイナリーを構築するための大きな課題の一つになっている。

2. 研究の目的

本申請の目的は、グルコースを原料とし、ポリエチレンテレフタレート (PET) を代替できる高機能性ポリエステル原料となるフランジカルボン酸 (Fran 2,5-dicarboxylic acid, FDCA) およびそのジメチルエステルを合成するための固体触媒反応プロセスの開発である(図1)。

バイオマスから生産されるエチレングリコールと FDCA を重合して得られる PEF (ポリエチレンフタレート) は、PET を上回るガスバリア性、加工に容易な熱特性、剛直な引張特性をもつため、PET の代替ポリマーとして主に清涼飲料水の容器を中心とした利用が期待されている。PET の年間平均製造量は約 2,000 万トン、さらに年平均の生産量増加率は 6.9% であり、その製造をバイオマス原料で置き変える意義は化石資源の有効活用や二酸化炭素排出量の削減という観点からも重要である。しかし、安価で大量に製造可能なテレフタル酸を置き変えるためには、“コスト競争力のある安価な FDCA を製造する”手法の確立が必須となる。これまでに、グルコースからの HMF 合成、および HMF からの FDCA 合成のそれぞれで比較的良好な収率・選択率を示す触媒反応系が報告されているが、それらすべてに当てはまる課題は HMF 生成に伴う副反応を抑制する手段として 1% 以下という希薄な基質溶液を利用することである。これは化学工業における生産性を考慮すると打破すべき課題であるが、上記のとおりその具体的な方策は見出されていない。

そこで HMF の引き起こす副反応を抑制しつつ、分離回収が容易で繰り返し使用できる固体触媒および高濃度の基質溶液を利用して、生産性の高い環境低負荷 FDCA 合成プロセスを開発する。また、グルコースから HMF を効率よく合成するための新しい固体触媒およびそれを利用した反応プロセスの開発にも取り組む。

3. 研究の方法

HMF の持つホルミル基を 1,3-プロパンジオールでアセタール化すると、6 員環構造のアセタ

ール部位をもつ HMF 誘導体 (HMF アセタール) が得られる。この HMF アセタールの副反応抑制効果を利用して、フランジカルボン酸の合成プロセスを設計する。また、グルコースから HMF を合成する段階でもアセタール化を組み合わせることを検討し、反応効率の向上を図る。

4. 研究成果

4.1 グルコースからの HMF または HMF アセタールのワンポット合成

安定な金属酸化物表面に形成される水中機能ルイス酸塩基サイトを利用して、グルコース水溶液から HMF の合成を検討した。幾つかの触媒を検討したところ、糖変換に有効な酸化ニオブと塩基性酸化物として知られる Y_2O_3 の複合化をコンセプトとした $YNbO_4$ 複合酸化物が良好な HMF 合成活性を示すことが分かった。

水溶性のニオブ錯体 ($[Nb(O_2)_4](NH_3)_3$) と $Y(NO_3)_3$ を水溶液内で混合すると生成する白色沈殿は原子レベルで Nb および Y が均一混合した非晶質である。これを $700^\circ C$ で焼成すると正方晶 $YNbO_4$ が生成する。この酸化物を硝酸水溶液で処理すると表面イットリウムの一部が溶出し、その対イオンとしてプロトン (H^+) が生成する (この酸化物を $H_{3x}Y_{1-x}NbO_4$ と表記する)。さらにその酸化物を $Sc(NO_3)_2$ 水溶液で処理すると、プロトンサイトの一部が Sc^{2+} で置換された酸化物が得られる (この酸化物を $H_xSc_yY_zNbO_4$ と表記する)。これらイオン交換体を $YNbO_4$ と同様に $700^\circ C$ で焼成したものを固体酸塩基触媒として利用した。

固体触媒 (0.05 g) を 1wt% グルコース水溶液 (2.5 mL) に加え $140^\circ C$ で加熱攪拌すると、すべての触媒で HMF の生成が見られた。 $YNbO_4$ はグルコース転化率が 39%、HMF が 79% だったのに対し、そのプロトン交換体 ($H_{3x}Y_{1-x}NbO_4$) は転化率を維持したまま高い HMF 選択率 (94%) を示した。この触媒のプロトンの一部を Sc^{2+} で更にイオン交換した試料 ($H_xSc_yY_zNbO_4$) は $YNbO_4$ と同様の活性を示した。 $YNbO_4$ の酸塩基性質は HMF 合成に対して有効であるが、イオン交換処理によるプレステッド酸性質の発現により選択性が更に向上したと考えられる。

グルコースからの HMF 生成とその後のアセタール化を組み合わせるべく様々な条件を検討したが、一般的にアルコール存在下ではグルコースからの HMF 生成が低下してしまうことがネックとなり、ワンポット合成プロセスの開発には至らなかった。包括的な検討から導出されるアイディアとして、2 つの反応を分離した逐次反応系が有効であると予想している。

4.2 酸化的エステル化による FDCA 合成

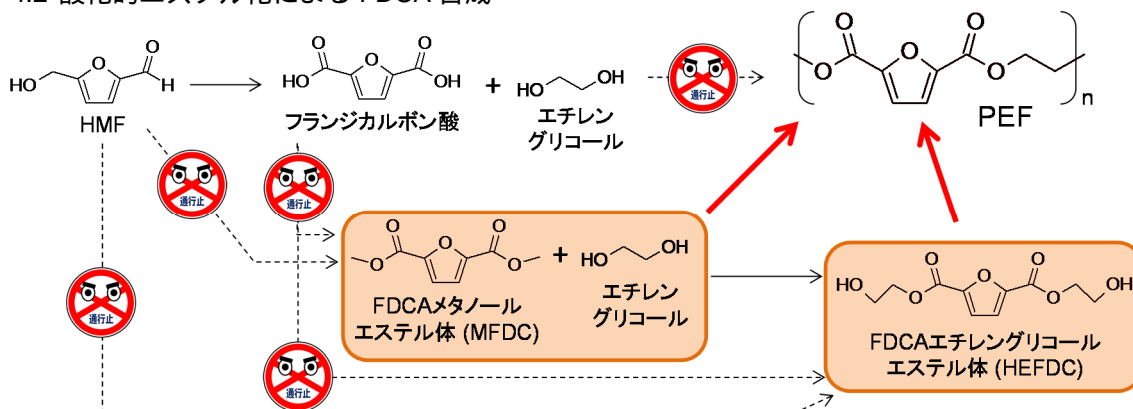


図 2. 汎用的なフラン中間体 (HMF) を原料とした PEF の合成経路

図 2 には、汎用的なフラン中間体である HMF からの PEF 合成経路を示す。PEF はエチレングリコールと FDCA の逐次的エステル化によって合成されるが、この反応系では重合反応と同時に副反応を併発するため品質の低い PEF が得られる。高品質な PEF を合成する場合、2 つの経路が有望である。1 つは、フランジカルボン酸をメタノールと反応させてエステル体 (Methylfuran dicarboxylate, MFDC) へと変換し、そのエステル体をエチレングリコールと重合する経路である。MFDC の合成では、原料の HMF から少なくとも 2 段階の反応が必要になるが、その反応ステップを減らす方策として HMF をメタノール中で酸化することにより、HMF から 1 段階で MFDC を合成する反応 (酸化的エステル化反応) が注目されている。しかし現在のところ、生産性の高い高濃度溶液を活用した MFDC のワンポット合成プロセスは構築されていない。その最大の理由は、副反応の制御が困難なことにある。生産性の高いプロセスの構築では高濃度溶液の利用が必須となるが、高濃度条件下では自己分解・重合しやすい HMF の反応性を制御できず、併発する副反応により目的生成物の収率が大幅に低下する。

もう一つの経路では、FDCA をエチレングリコールと反応させてエステル体 (Bis(2-hydroxyethyl) furan-2,5-dicarboxylate, HEFDC) を合成し、エチレングリコールを添加せずそのエステル体のみを縮重合することによって PEF を合成できる。重合反応の段階で使用する原料がエステル体単独であるため、メタノールを使用する必要のない優れた重合プロセスが構築できる。この HEFDC は MFDC とエチレングリコールの重合反応時に反応容器内で生成するが、HEFDC は HMF から 1 段階で合成した例はない。理想的には酸化的エステル化反応によって HMF とエチレングリコールから HEFDC を合成することができるが、HMF とエチレングリコ

ールが単独または協同して引き起こす副反応を制御することができないため、これまでに有効な合成法が確立しなかった。

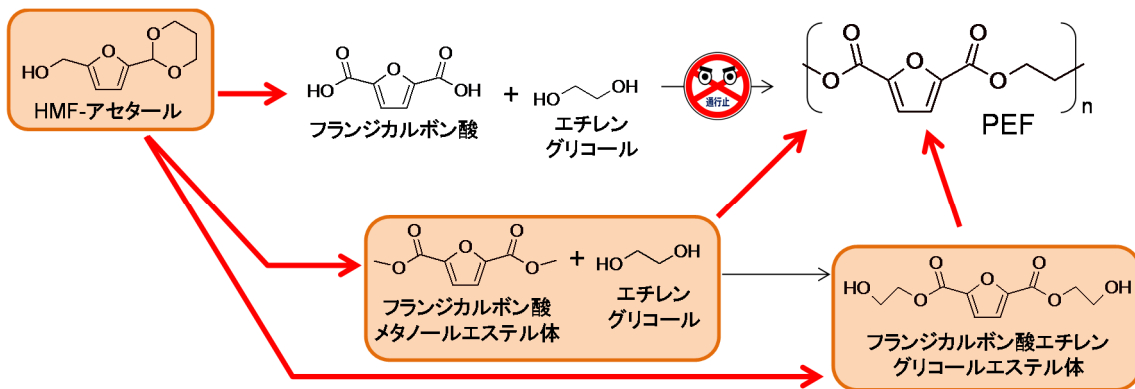


図 3. 研究成果の概要：安定化したフラン中間体（HMF-アセタール）を原料とした PEF の合成経路

図 3 には、我々が構築した新しい PEF 原料の合成経路を示している。我々は既に高濃度水溶液内にて HMF の反応性を制御する手段を見出してあり (Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 8235-8239, DOI: 1002/anie.201805457), 本研究でもその技術を活用してプロセス設計に取り組んだ。HMF のホルミル基を 1,3-プロパンジオールでアセタール化した誘導体 (HMF-アセタール) は高濃度溶液中でも重合・自己分解を抑制できる。この原料をメタノール中に溶解させ、金ナノ粒子を固定した酸化セリウム触媒と炭酸ナトリウムを添加し、酸素ガス加圧下で加熱したところ、高濃度溶液からも選択的に MFDC を合成することができた。

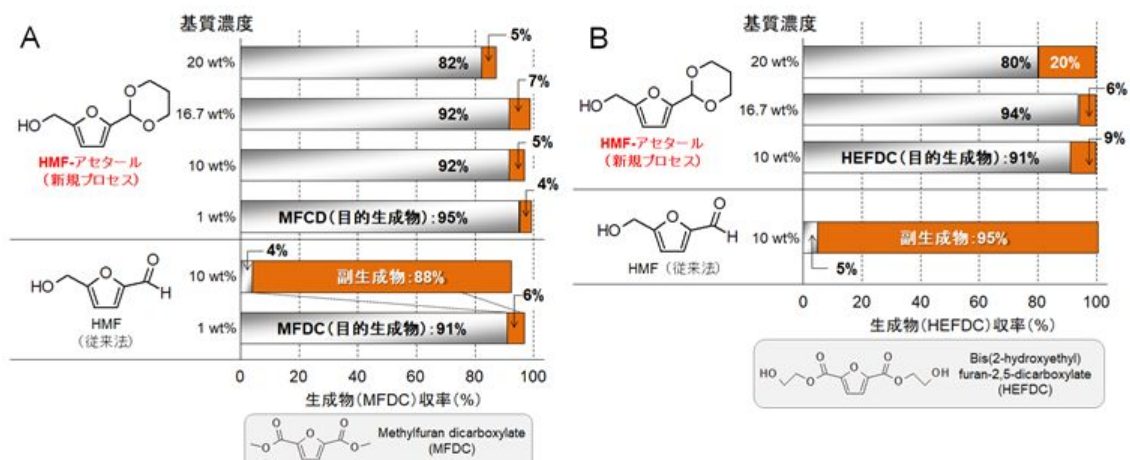


図 4. セリア担持金触媒による HMF アセタールの酸化的エステル化反応：(A) MFDC 合成，(B) HEFDC 合成

図 4(A)には、様々な濃度条件下で MFDC を合成した結果を示す。希薄な HMF 溶液 (1%) を用いた場合は効率よく MFDC を合成できるが、10%溶液では生成物がほとんど得られなかった。一方、HMF-アセタールを用いた反応系では、幅広い濃度範囲で高い MFDC 収率が得られ、20% という極めて高濃度の条件でも 82%の収率で MFDC が合成できた。また、HMF の反応性制御の目的で利用した 1,3-プロパンジオールは酸化的エステル化反応の後に 80%程度を回収することができた。1,3-プロパンジオールの回収・再利用を含めた循環システムの構築も、実用化を図るうえで重要な要素になる。

もう一つの反応系では、反応溶媒として N,N'-ジメチルホルムアミドを利用し、そこに同じ固体触媒と HMF-アセタール、炭酸ナトリウム、エチレングリコールを加え、酸素ガス加圧下で加熱したところ、HEFDC が効率良く合成できることを見出した。図 4(B)には、様々な濃度条件下で HEFDC を合成した結果を示します。HMF を利用した場合、10%濃度ですでに HEFDC の収率が僅か 5%であったのに対して、HMF-アセタールを利用した反応系では 10~20%に渡る幅広い高濃度条件において 94~80%の高い HEFDC 収率が得られた。

上記 2 つの検討では、HMF-アセタールの高濃度溶液を利用した生産性が極めて高い触媒反応プロセスを構築することができた。このプロセス構築では、副反応を誘起する反応性が高いバイオマス由来フラン中間体の反応性を制御する“アセタール化”を基盤としており、その活用が実用化を即したプロセス構築に大きく寄与する結果となった。

4.3 酸化的エステル化による FDCA 合成

HMF アセタールを使用した酸化反応および酸化的エステル化反応では、副反応を抑制しつつ高濃度溶液中 (10-20 wt%) で FDCA またはそのエステル体を高収率で合成できることを見出している。反応機構の解析より、酸化触媒 (Au/CeO₂) である Au ナノ粒子が酸化および酸化的脱水素反応を担い、触媒担体である CeO₂ の持つルイス酸がアセタールを活性化し、3 つの主要なステップ (ヒドロキシメチル基の酸化、アセタール部位の部分的加水分解によるヘミアセタール生成、ヘミアセタール種の酸化的脱水素、生成した 1,3-プロパンジオールエステル体の加水分解またはエステル交換) を経て HMF アセタールから FDCA またはそのエステル体が生成することを提案している (図 5)。しかし、このプロセスの欠点の一つは保護材として利用した 1,3-プロパンジオールの回収率にある。

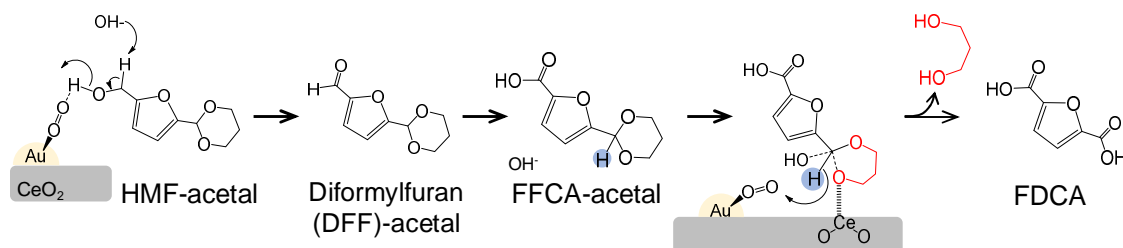


図 5. セリア担持金触媒による HMF-acetal からの FDCA 合成の反応メカニズム

詳細な速度論解析により、FDCA 合成反応の律速段階はアセタール部位の部分加水分解およびその後の酸化的脱水素過程であることを確認している。中間体である 5-ホルミル-2-フランカルボン酸 (FFCA) が速やかに生成する一方、中間体として生成した FFCA をすべて FDCA へ変換するためには比較的長い反応時間を要し、その過程で溶液中に存在する 1,3-プロパンジオールのアルコール部位の酸化も進行する。そのため、反応完了段階で高い FDCA 収率を得られるが、保護材の一部が酸化されるため、その回収率は約 80% である。よって、有効な FDCA 製造法を構築するためには、高い FDCA 収率と 1,3-プロパンジオールの回収率を両立させる検討が必要となる。

本研究ではアセタール部位の活性化を制御するため、CeO₂ よりも塩基性の強い担体を使用した担持 Au 触媒を合成し、酸素加圧下 (0.5 MPa) にて 2 等量の Na₂CO₃ を含む 10 wt% の高濃度 HMF アセタール水溶液からの FFCA 合成を検討した。具体的にはヒドロキシアパタイト、HT, ZrO₂, TiO₂, CaO, MgO などを担体として活用し、得られた担持 Au 触媒その触媒作用を検討した。

析出沈殿法により、テトラクロリド金(III)酸 (HAuCl₄) とヒドロキシアパタイト (HAP) を用いてヒドロキシアパタイト担持金触媒 (Au/HAP) を調製した。比較として HT, ZrO₂, TiO₂, CaO, MgO を担体として用いて同様に担持触媒を調製した。触媒反応では、HMF アセタール (100 mg), 触媒 (100 mg), Na₂CO₃ 水溶液 (2 当量, 0.9 mL) を耐圧反応容器に加え、酸素加圧下 (0.5 MPa) にて 100 °C, 6 時間で加熱撹拌した。得られた生成物を HPLC により分析した。

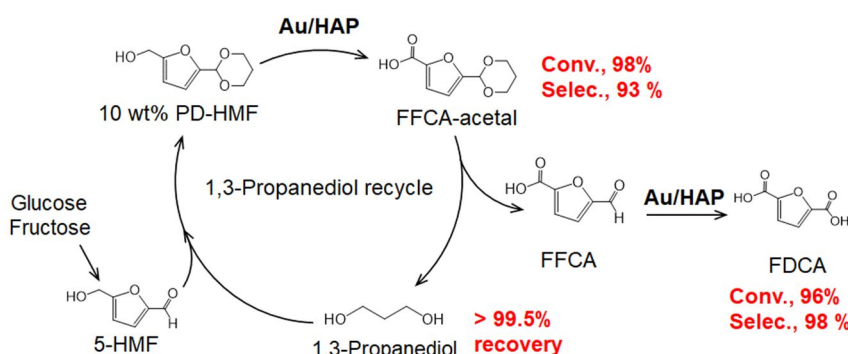


図 6. ヒドロキシアパタイト担持金触媒による酸化反応と塩酸による脱アセタール化を組み合わせた逐次反応による FDCA 合成

選択的な FFCA アセタール生成のためには、担体の酸塩基性質を変化させることが有効であると考え、ルイス酸性質が低くアセタール体の安定化に寄与する様々な塩基性担体を検討した。Au/ZrO₂, Au/TiO₂, Au/CaO を用いた場合、85% 以上で FFCA-acetal を合成することができたが、プロパンジオール回収率は 83% 以下であった。

反応後の溶液内にプロパンジオールの酸化生成物が観測されたことから、回収率の低下は主に触媒による酸化分解に起因していると考えられる。一方、Au/HAP では FFCA-acetal (ホルミルフランカルボン酸 (FFCA) のアセタール体、FFCA-acetal と表記) を 90% 以上で合成でき、その脱保護によって 1,3-プロパンジオールを 90% 以上で回収することができた。担体の HAP のみでは反応が進行しないことから、HAP 上に担持された Au が酸化反応を触媒し、選択的に FFCA-acetal を合成することがわかった (図 6)。脱保護された FFCA は Au/HAP を利用して選択的に FDCA へと酸化することができ、HMF アセタールの酸化と同じ 10wt% 水溶液を利用した場合でも FDCA を収率 94% で得ることができた。

Au/HAP を用いた多段階反応により、高濃度 (10 wt%) HMF アセタールから高い FDCA 収率と保護剤回収率が両立した反応系を構築することができた。FFCA アセタールは FDCA 以外のバイオマスプラスチック原料としての応用可能性をもつため、それを基盤とした反応開拓が次の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件／うち国際共著 4件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miyoshi Akinobu, Kato Kosaku, Yokoi Toshiyuki, Wiesfeld Jan J., Nakajima Kiyotaka, Yamakara Akira, Maeda Kazuhiko	4. 巻 8
2. 論文標題 Nano vs. bulk rutile TiO ₂ :N,F in Z-scheme overall water splitting under visible light	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 11996 ~ 12002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA04450D	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 Satter Shazia S., Hirayama Jun, Kobayashi Hirokazu, Nakajima Kiyotaka, Fukuoka Atsushi	4. 巻 10
2. 論文標題 Water-Resistant Pt Sites in Hydrophobic Mesopores Effective for Low-Temperature Ethylene Oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 13257 ~ 13268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c02816	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 Maeda Kyogo, Uemura Yohei, Chun Wang-Jae, Satter Shazia Sharmin, Nakajima Kiyotaka, Manaka Yuichi, Motokura Ken	4. 巻 10
2. 論文標題 Controllable Factors of Supported Ir Complex Catalysis for Aromatic C-H Borylation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 14552 ~ 14559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c03734	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 Fujita Shu, Yamaguchi Sho, Yamasaki Jun, Nakajima Kiyotaka, Yamazoe Seiji, Mizugaki Tomoo, Mitsudome Takato	4. 巻 27
2. 論文標題 Ni ₂ P Nanoalloy as an Air Stable and Versatile Hydrogenation Catalyst in Water: P Alloying Strategy for Designing Smart Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 4439 ~ 4446
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202005037	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 Ishikawa Hiroya, Sheng Min, Nakata Ayako, Nakajima Kiyotaka, Yamazoe Seiji, Yamasaki Jun, Yamaguchi Sho, Mizugaki Tomoo, Mitsudome Takato	4. 巻 11
2. 論文標題 Air-Stable and Reusable Cobalt Phosphide Nanoalloy Catalyst for Selective Hydrogenation of Furfural Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 750 ~ 757
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c03300	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 Yamaguchi Sho, Fujita Shu, Nakajima Kiyotaka, Yamazoe Seiji, Yamasaki Jun, Mizugaki Tomoo, Mitsudome Takato	4. 巻 23
2. 論文標題 Air-stable and reusable nickel phosphide nanoparticle catalyst for the highly selective hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 2010 ~ 2016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0gc03301d	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 Wiesfeld Jan J., Hensen Emiel J. M., Nakajima Kiyotaka	4. 巻 Chapter 5
2. 論文標題 Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass: Application of Heterogeneous and Homogeneous Catalysts to Process Biomass into Value-Added Compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Heterogeneous Catalysts Volume 1: Applications at the Nano-Scale	6. 最初と最後の頁 151 ~ 182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/bk-2020-1359.ch005	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 Maeda Kyogo, Uemura Yohei, Kim Minjune, Nakajima Kiyotaka, Tanaka Shinji, Chun Wang-Jae, Motokura Ken	4. 巻 123
2. 論文標題 Influence of a Co-immobilized Tertiary Amine on the Structure and Reactivity of a Rh Complex: Accelerating Effect on Heterogeneous Hydrosilylation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14556 ~ 14563
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03280	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 Kim Minjune, Ronchetti Silvia, Onida Barbara, Ichikuni Nobuyuki, Fukuoka Atsushi, Kato Hideki, Nakajima Kiyotaka	4. 巻 12
2. 論文標題 Lewis Acid and Base Catalysis of YNbO ₄ Toward Aqueous Phase Conversion of Hexose and Triose Sugars to Lactic Acid in Water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 350 ~ 359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201901435	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 Nishimura, Yuichi; Suda, Manato; Kuroha, Mai; Kobayashi, Hirokazu; Nakajima, Kiyotaka; Fukuoka, Atsushi	4. 巻 486
2. 論文標題 Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from highly concentrated aqueous fructose solutions using activated carbon	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbohydrate Research	6. 最初と最後の頁 107826 ~ 107826
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carres.2019.107826	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 Wiesfeld, Jan J.; Kim, Minjune; Nakajima, Kiyotaka; Hensen, Emiel J. M.	4. 巻 22
2. 論文標題 Selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural and its acetal with 1,3-propanediol to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan using supported rhenium-promoted nickel catalysts in water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 1229 ~ 1238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9GC03856F	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 Fujita, Shu; Nakajima, Kiyotaka; Yamasaki, Jun; Mizugaki, Tomoo; Jitsukawa, Koichiro; Mitsudome, Takato	4. 巻 10
2. 論文標題 Unique Catalysis of Nickel Phosphide Nanoparticles to Promote the Selective Transformation of Biofuranic Aldehydes into Diketones in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 4261 ~ 4267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b05120	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 佐川拓矢, 中島清隆, 福岡淳	4. 巻 61
2. 論文標題 触媒法バイオマス変換による基幹化学品合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 182-188
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 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, Natsumi Shibayama, Kiyotaka Nakajima, Atsushi Fukuoka	4. 巻 9
2. 論文標題 Selective Glucose-to-Fructose Isomerization in Ethanol Catalyzed by Hydrotalcites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 2101-2109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b05145	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 Minjune Kim, Yaqiong Su, Atsushi Fukuoka, Takayuki Aoshima, Emiel J. M. Hensen, Kiyotaka Nakajima	4. 巻 9
2. 論文標題 Effective strategy of furan dicarboxylate production for biobased polyester applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 4277 - 4285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b00450	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

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 遠藤幸一朗, 中島清隆, 福岡淳
2. 発表標題 担持ルテニウム触媒を利用したバイオマス由来アセタールの水素化反応
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Boonyakarn, J. Wiesfeld, K. Nakajima, A. Fukuoka
2. 発表標題 Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural-acetal to 2,5-diformylfuran in concentrated solutions
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 J. Wiesfeld, M. Asakawa, A. Fukuoka, E. J. M. Hensen, K. Nakajima
2. 発表標題 Selective Production of Biobased 5-Formylfuran-2-carboxylic Acid in High Concentration
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長内有輝, 中島清隆, 福岡淳
2. 発表標題 低温におけるルテニウム担持触媒を用いたエチレン酸化
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八楸秀, 中島清隆, 福岡淳
2. 発表標題 担持金属触媒によるエチレンの低温酸化
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中島清隆
2. 発表標題 金属酸化物の固体酸塩基触媒作用～バイオマス変換を例にして～
3. 学会等名 第13回触媒道場（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Kiyotaka Nakajima
2. 発表標題 A new strategy for Chemocatalytic Production of Biomass-derived Carbohydrates and Diols
3. 学会等名 108th MSL Lecture (Japan-Taiwan Joint Mini-Workshop on Catalysis) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Natsumi Shibayama, Mizuho Yabushita, Kiyotaka Nakajima, Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Direct Conversion of Glucose to Erythrose and Glycol Aldehyde in Ethanol by Selective Retro-aldolization
3. 学会等名 14th EuropaCat - European Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Kiyotaka Nakajima, Minjune Kim, Yaqiong Su, Atsushi Fukuoka, Emiel J.M. Hensen
2. 発表標題 New Strategy for Selective Production of FDCA from Concentrated HMF-acetal Solutions with CeO ₂ -Supported Au Catalyst
3. 学会等名 14th EuropaCat - European Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Minjune Kim, Yaqiong Su, Takayuki Aoshima, Atsushi Fukuoka, Emiel J. M. Hensen, Kiyotaka Nakajima
2. 発表標題 An efficient strategy for practical furan dicarboxylate production for biobased polymer applications
3. 学会等名 14th EuropaCat - European Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 浅川みゆき, K. Minjune, 中島清隆, 福岡淳
2. 発表標題 ハイドロキシアパタイト担持金属触媒を用いた選択的5-ホルミル-2-フランカルボン酸(FFCA)合成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 柴山夏実, 藪下瑞帆, 中島清隆, 福岡淳
2. 発表標題 アセタール化を利用したグルコースの逆アルドール反応によるエリスロース誘導体合成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 柴山夏実, 藪下瑞帆, 中島清隆, 福岡淳
2. 発表標題 逐次的な逆アルドール反応・アセタール化によるグルコースからエリスロースとグリコールアルデヒド誘導体の選択合成
3. 学会等名 化学系協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 浅川みゆき, 中島清隆, 福岡淳
2. 発表標題 ヒドロキシアパタイト担持金属触媒を用いた選択的5-ホルミル-2-フランカルボン酸(FFCA)合成
3. 学会等名 化学系協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 遠藤幸一朗, 中島清隆, 福岡淳
2. 発表標題 担持金属触媒を利用したグリコールアルデヒドジエチルアセタールの水素化反応
3. 学会等名 化学系協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 柴山夏実, 藪下瑞帆, 中島清隆, 福岡淳
2. 発表標題 Glucose conversion to erythrose and glycolaldehyde diethylacetals by selective retro-aldolization and subsequent acetalization (Poster)
3. 学会等名 統合物質創製化学研究推進機構第5回国内シンポジウム(国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Kiyotaka Nakajima
2. 発表標題 A new strategy for the production of furan dicarboxylic acid with ceria-supported gold nanoparticles
3. 学会等名 Department seminar, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Faculty of Engineering, National University of Singapore (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kiyotaka Nakajima, Minjune Kim, Yaqiong Su, Atsushi Fukuoka, Emiel J.M. Hensen
2. 発表標題 A New Route for the Formation of FDCA from a Cyclic HMF-Acetal with a Supported Au Catalyst
3. 学会等名 7th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry, Singapore (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Natsumi Shibayama, Mizuho Yabushita, Kiyotaka Nakajima, Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Isomerization of glucose to fructose by solid base catalysts
3. 学会等名 7th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry, Singapore (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Minjune Kim, Yaqiong Su, Atsushi Fukuoka, Emiel J.M. Hensen, Kiyotaka Nakajima
2. 発表標題 A New Route for the Formation of Furan 2,5-Dicarboxylic Acid from a Cyclic HMF-Acetal
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018, Bangkok, Thailand (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kiyotaka Nakajima
2. 発表標題 New Strategy for Selective Production of Furan 2,5-dicarboxylic Acid from Concentrated HMF Solutions with CeO ₂ -supported Au Catalyst
3. 学会等名 ICAT-Cardiff Catalysis Institute Joint International Symposium on Catalysis, Cardiff, UK (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyotaka Nakajima
2. 発表標題 Smart HMF conversion to FDCA and its carboxylates with supported Au catalyst
3. 学会等名 International Symposium on Heterogeneous Catalysis for Sustainable Energy and Chemical Production, Sapporo, Japan (招待講演) (国際学会)
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
研究分担者	大友 亮一 (Otomo Ryoichi) (10776462)	北海道大学・地球環境科学研究院・助教 (10101)	
研究分担者	谷口 博基 (Taniguchi Hiroki) (80422525)	名古屋大学・理学研究科・准教授 (13901)	

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		
オランダ	Schuit Institute of Catalysis	Department of Chem. Eng. & Chemistry	Eindhoven University of Technology