



Tokyo Tech

平成29年2月22日

報道機関各位

東京工業大学広報センター長

岡 田 清

新触媒で糖由来化合物から欲しいものだけを合成

ーバイオマス資源から有用化成品製造への応用に期待ー

【要点】

- リン酸セリウム触媒で、糖由来化合物から有用化合物（アセタール化合物）のみを合成することに成功
- 固体触媒のため、反応後の分離回収が簡易で再利用可能
- 16種の化合物の合成に適用可能

【概要】

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所の原亨和教授と鎌田慶吾准教授らは、リン酸セリウム (CePO_4) [用語 1]触媒が他の触媒とは大きく異なり、糖や炭水化物から生成される 5-ヒドロキシメチルフフルアル [用語 2] から、有用なアセタール化合物 [用語 3] のみを合成できることを発見しました。

本触媒を用いることで、様々なアセタール化合物の合成に応用できることがわかりました。 CePO_4 触媒上に近接する二つのサイト（ルイス酸と塩基）がそれぞれ異なる反応分子を活性化することで、高い触媒性能が発現することが示唆されます。

構造を制御された二つ以上の活性サイトをもつ多機能触媒の中でも、新しい酸・塩基固体触媒の設計と開発が切望されています。本研究は、固体触媒上での二つの分子の同時活性化を利用した高効率反応開発の有用な手法であるといえます。従来の金属酸化物に代表される酸・塩基触媒の多くは、均質な活性サイトの構築が困難とされてきました。酸点である希土類金属と塩基点であるオルトリン酸とのユニット融合というコンセプトで合成した本触媒は、均質な二つの活性サイトをもちます。この二元機能により、高い触媒性能が発現しました。

本研究成果は英国科学誌「Chemical Science（ケミカル・サイエンス）」オンライン速報版に 2017 年 2 月 7 日に公開されました。

●研究成果

原教授らの研究グループは、高温高压の熱水中で合成する水熱法[用語 4]により得られた単斜晶構造をもつリン酸セリウム (CePO_4) が、従来の酸・塩基触媒とは異なり、糖由来化合物についてアセタール化反応のみを促進する固体触媒として機能することを発見しました (図 1 (上))。

ピリジン・クロロホルムをプローブ (目印) 分子として吸着させた CePO_4 の IR (赤外線吸収) スペクトルから CePO_4 表面の酸・塩基性質を評価しました。この結果、 CePO_4 上のブレンステッド酸点 (プロトン) は存在せずルイス酸点 (Ce カチオン) のみ存在することを見出しました。 CePO_4 上の塩基点 (PO_4 アニオン) がルイス酸点の近くに存在すると考えられ、 CePO_4 の結晶構造と良い一致を示すことがわかりました (図 1 (左下))。

種々の酸・塩基触媒を用いたメタノールと 5-ヒドロキシメチルフルフラールの反応結果を表 1 に示します。従来の酸触媒では原料 (基質) 内の水酸基がブレンステッド酸による影響を受けやすいため、エーテルあるいは複雑な混合物が生成することが知られています。そのため、これまでの均一系あるいは不均一系触媒自体ではアセタール化反応がうまくいきませんでした。一方、 CePO_4 触媒はアセタール化合物のみを生成し、最も高い活性を示しました。固体酸・塩基触媒として知られている酸化セリウム (CeO_2) などの他の金属酸化物はアセタール化反応には不活性であることから、 CePO_4 が本反応において従来触媒とは異なる役割を果たしていることがわかりました。

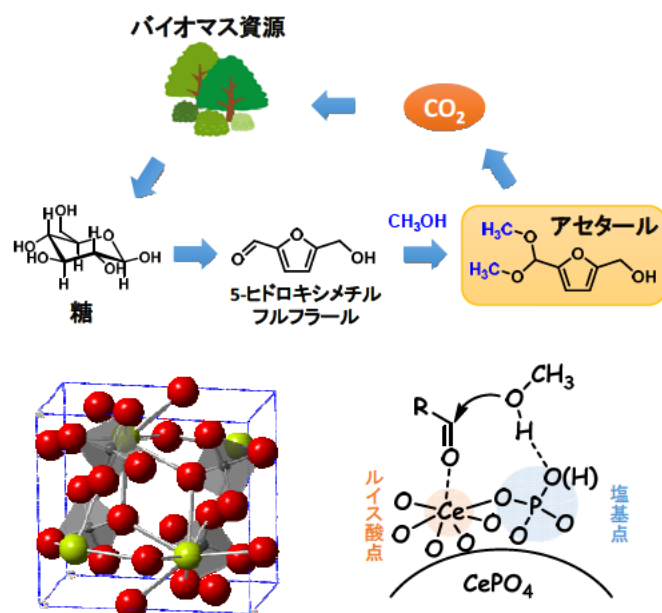
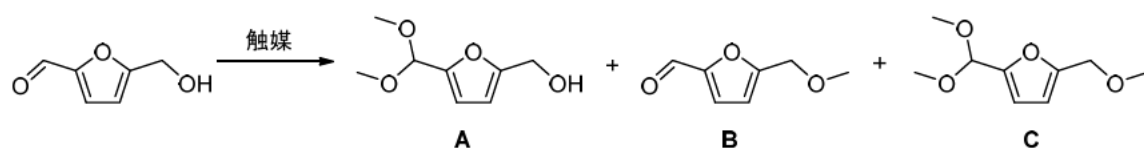


図 1 (上) CePO_4 による糖由来化合物 5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択的アセタール化反応。(左下) CePO_4 の構造 (黄緑色、灰色、赤色の球はそれぞれセリウム、リン、酸素原子を示している)。(右下) CePO_4 上の活性サイトと反応分子の同時活性化の模式図。

CePO₄による反応分子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 スペクトル測定により検討しました。この結果、アセトンのカルボニル酸素と均質なルイス酸点（Ce カチオン）との相互作用が確認されました。また、メタノールは水素結合を介し分子状で CePO₄ 上に吸着していることがわかりました。一方、CeO₂は複数の酸点をもち、強い塩基性によりメタノールが解離した状態（メトキシ種）で吸着することがわかりました。CePO₄が均質な活性サイト上で 2 つの反応分子をソフトに活性化する二元機能触媒として働くことで、アセタール化反応のみを促進すると考えられます（図 1（右下））。

CePO₄の二元機能触媒能は、種々の原料（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。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、16 種の化合物合成に適用できました。また、大きなスケールでの反応にも応用できるため、対応する生成物をグラムスケールで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アセタール化反応により燃料添加剤として工業的に重要なソルケタール化合物のラージスケール合成にも適用できました（図 2）。



触媒	転化率(%)	収率 (%)		
		アセタール A	副生成物 B	副生成物 C
CePO ₄	81	78	<1	<1
H ₂ SO ₄ ^b	>99	<1	24	2
Ce(OTf) ₃ ^b	74	<1	27	<1
K ₃ PO ₄	81	<1	<1	<1
CeO ₂	5	<1	<1	<1
ナフィオン NR-50	95	1	42	21
モルデナイト	86	39	9	43
触媒なし	2	2	<1	<1

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

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

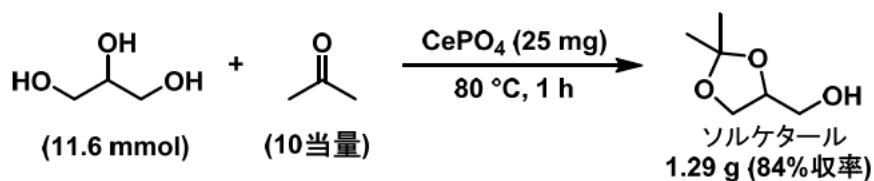


図 2 CePO₄触媒によるソルケタールのグラムスケール合成反応。

●背景と研究の経緯

近年、汎用化成品・バイオプラスチック・燃料などの高付加価値製品の製造に、化石資源の代わりとなる生物由来の再生可能なバイオマス資源が注目されています。これらは化石資源と異なり、生成した CO₂ が光合成で再びバイオマス資源へと変換されるため CO₂ 排出低減にも寄与し、これらの物質変換において酸・塩基触媒が重要な役割を果たしていることが知られています。

酸や塩基、酸化還元能をもつ複数の触媒活性サイトによる協奏的な分子活性化は、高い触媒活性や特異的選択性の発現に寄与します。固体触媒の分野においては、金属酸化物を基盤とした材料の酸・塩基性質はよく研究されており、種々の有効な（複合）酸化物触媒が開発されています。しかしながら、均質かつ構造制御された酸・塩基活性サイトの構築が困難であるため、触媒構造のファインチューニングや反応性の制限といった問題点を抱えていました。

このような研究背景の下、我々は希土類リン酸化合物が二つの反応分子（求核剤と求電子剤）に作用し、優れた酸・塩基固体触媒として機能するのでは考えました。CePO₄ 触媒は、これまでにバイオマス変換反応を含む液相反応における酸・塩基固体触媒としての利用はなく、本研究が初めての報告例となります。

●今後の展開

CePO₄ 触媒は、様々なアセタール化合物合成に適用できる優れた固体触媒として機能し、得られた生成物は、バイオポリマーの原料・ファインケミカルズ合成、界面活性剤、燃料など広範な製品への応用が期待されます。

今回の結果は、均質な活性サイトをもつ二元機能固体触媒の開発が重要であることを示しています。今後、本アプローチを他の金属リン酸塩にも応用することで、さらなる活性向上や他の反応への展開が可能となり、温和な条件下での高効率触媒反応開発に大きく貢献することが期待できます。

本成果は、JST(科学技術振興機構)の戦略的創造研究推進事業およびJSPS(日本学術振興会)の挑戦的萌芽研究によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 ALCA

研究開発課題名：「多機能不均一系触媒の開発」

研究代表者：東京工業大学科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 原亨和
研究開発実施場所：東京工業大学

研究開発期間：平成28年4月～平成33年3月

挑戦的萌芽研究

研究開発課題名：「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」

研究代表者：東京工業大学科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 鎌田慶吾

研究開発実施場所：東京工業大学

研究開発期間：平成27年4月～平成29年3月

【用語説明】

- (1) **リン酸セリウム**：鉱物（リン酸塩鉱物）の一種であるモナズ石と同じ化学組成 CePO_4 をもつ。本研究で開発した単斜晶構造の CePO_4 は、 Ce^{3+} イオンが7つの PO_4^{3-} 四面体と結合した構造である。
- (2) **5-ヒドロキシメチルフフルール**：水酸基とホルミル基を有するフラン化合物。グルコースから得られるためバイオマス由来原料として、モノマーや燃料として検討されている。
- (3) **アセタール化合物**：酸触媒下でアルデヒドあるいはケトンがアルコールと縮合して得られる有機化合物。主に保護基として使用されるが、近年はバイオ燃料の添加剤や界面活性剤として注目されている。
- (4) **水熱法**：高温高压の熱水中で化合物を合成あるいは結晶成長する手法。

【論文情報】

掲載誌：Chemical Science

論文タイトル：A Bifunctional Cerium Phosphate Catalyst for Chemoselective Acetalization

著者：Shunsuke Kanai, Ippei Nagahara, Yusuke Kita, Keigo Kamata, Michikazu Hara

DOI：10.1039/C6SC05642C

【問い合わせ先】

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 教授

原 亨和（はら みちかず）

E-mail: hara.m.ac@m.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5311

FAX: 045-924-5381

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 准教授

鎌田 慶吾（かまた けいご）

E-mail: kamata.k.ac@m.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5338

FAX: 045-924-5338

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報センター

E-mail: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975

FAX: 03-5734-3661