

未来社会創造事業 探索加速型
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域
年次報告書(探索研究期間)

令和元年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名:中島 清隆]

[国立大学法人 北海道大学触媒科学研究所・教授]

[研究開発課題名:液相反応分離プロセスによるフラン誘導体の高効率合成]

実施期間 : 令和4年4月1日～令和5年3月31日

§1. 研究開発実施体制

(1)「中島」グループ(国立大学法人 北海道大学)

- ✓ 研究開発代表者:中島 清隆 (北海道大学 触媒科学研究所、教授)
- ✓ 研究開発題目:HMF アセタールを経由したグルコースからのフランジカルボン酸合成
- ✓ 研究項目
 - (ア)グルコース・キシロースからのフラン類合成
 - (イ) HMF アセタールからのフランジカルボン酸またはそのエステル体合成
 - (ウ) 担持卑貴金属触媒を利用したフランジカルボン酸合成

(2)「青島」グループ(三菱ケミカル株式会社)

- ✓ 主たる共同研究者:青島 敬之 (三菱ケミカル株式会社, Science & Innovation Center, Inorganic Materials Laboratory, 所長)
- ✓ 研究開発題目:液相系反応分離プロセスによるフラン誘導体の合成
- ✓ 研究項目
 - (エ)糖類からの HMF またはフルフラールのアセタール体合成
 - (オ)カップリング反応によるフルフラールアセタールの 2 量化反応
 - (カ) 担持卑貴金属触媒を利用したフランジカルボン酸合成プロセスの設計

§2. 研究開発成果の概要

本研究課題では, HMF アセタールを安定な中間体として利用し, 付加価値の高いバイオポリエステルの原料となるフランジカルボン酸およびそのエステル体を, バイオマス由来炭水化物であるグルコースから効率よく製造するための触媒反応プロセスを構築する. グルコースからの HMF アセタール合成と HMF アセタールからのフランジカルボン酸合成を独立に検討し, 学術研究に立脚した固体触媒の開発および反応プロセスの設計を進めた.

グルコースから HMF への変換工程においては, 固体ルイス酸と固体ブレンステッド酸とを利用することにより, 高い物質収支を維持しつつ高濃度グルコース溶液を利用して HMF を高収率で合成できる製造ルートを見出した. また, 反応分離を利用したアセタール化反応と組み合わせることにより, 安価なグルコース原料からの高生産性 HMF アセタール合成プロセスの基本モデルを構築した. HMF アセタールからのフランジカルボン酸合成では, 共存させる塩基の使用量を削減させつつ高い生成物収率と保護剤回収率を併せ持つ反応プロセスとして, そのターゲットとする反応を酸化エステル化反応によるフランジカルボン酸ジメチル(フランジカルボン酸のメチルエステル体)にシフトした. 複数の HMF アセタールを包括的に検討したところ, 環状アセタール体の利用が低酸素濃度ガスによるプロセス設計を可能とし, かつその条件下においてもフミン生成の抑制に極めて有効であることを再確認した. 逐次的な反応システムをデザインすることにより, 高い生産性と保護材回収率を保持したまま塩基使用量を大幅に低減できることを見出した. 以上の知見を活用し, 過酷な酸化条件や高価な高圧設備を必要とせず, 高い生産性の高いグリーンな合成プロセスのデザインに着手する計画である.

【代表的な原著論文情報】

1. M. Kim, Y.-Q. Su, A. Fukuoka, E.J.M. Hensen, **K. Nakajima**, Aerobic Oxidation of HMF-Cyclic Acetal Enables Selective FDCA Formation with CeO₂-Supported Au Catalyst, *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57, 8235-8239.
2. M. Kim, Y.-Q. Su, A. Fukuoka, **T. Aoshima**, E.J. M. Hensen, **K. Nakajima**, Effective strategy of furan dicarboxylate production for biobased polyester applications, *ACS Catalysis*, 2019, 9, 4277-4285.
3. D. Padovan, K. Endo, T. Matsumoto, T. Yokoi, A. Fukuoka, H. Kato, **K. Nakajima**, Acid-Base Property of Tetragonal YNbO₄ with Phosphate Groups and Its Catalysis for the Dehydration of Glucose to 5 - Hydroxymethylfurfural, *Small Structures*, in press (DOI: 10.1002/sstr.202200224, published online: November 16, 2022).