

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3年度 研究開発年次報告書

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]

[北海道大学触媒科学研究所・准教授]

[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3年4月1日～令和4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)

- ① 研究開発代表者:中島 清隆 (北海道大学 触媒科学研究所、准教授)
- ② 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
- ③ 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)

- ① 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)
- ② 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
- ③ 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

§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原料となるフランジカルボン酸を, 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. グルコースから選択的な 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確認した. 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 アセタール合成手法の基本モデルを構築した. また, 固体ルイス酸の更なる高機能化を目的として, ニオブとアルカリ土類金属を成分とする結晶性複合酸化物触媒を検討した. プロセス固体ルイス酸の高性能化を図るため, 高温焼成によって再利用可能な金属酸化物触媒を検討し, 金属成分(ニオブおよびアルカリ土類金属の組み合わせ)やアニオン成分(酸窒化物)の制御が糖変換反応活性の向上に寄与することを見出した. HMF アセタールからのフランジカルボン酸合成では, 低酸素濃度ガスを用いた非高圧反応でも反応が十分に進行することを確認し, 本プロセスにおいては過酷な酸化条件や高価な高圧設備が不要なプロセスを見出した. また, 本酸化プロセスにおいて, 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を見出した. 更なる塩基使用量の削減を目指した酸化的エステル化反応の開発を現在開始している.

【代表的な原著論文情報】

1. Coumans, F.; Overchenko, Z.; Wiesfeld, J. J.; Kosinov, N.; Nakajima, K.; Hensen, E. J. M. Protection Strategies for the Conversion of Biobased Furanics to Chemical Building Blocks. *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2022**, *10*, 3116-3130.
2. Boonyakarn, T.; Wiesfeld, J. J.; Asakawa, M.; Chen, L.; Fukuoka, A.; Hensen, E. J. M.; Nakajima, K. Effective Oxidation of (5-Hydroxymethyl)furfural to 2,5-Diformylfuran by an Acetal Protection Strategy. *ChemSusChem*, published online (DOI: 10.1002/cssc.202200059).
3. Wiesfeld, J. J.; Asakawa, M.; Aoshima, T.; Fukuoka, A.; Hensen, E. J. M.; Nakajima, K. A Catalytic Strategy for Selective Production of 5-Formylfuran-2-carboxylic Acid and Furan-2,5-dicarboxylic Acid. *ChemCatChem*, published online (DOI: 10.1002/cctc.202200191).