

Title	バイオマス由来糖類の高度活用に向けた高機能層状複水酸化物固体触媒の開発
Author(s)	城取, 万陽
Citation	
Issue Date	2017-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/14258">http://hdl.handle.net/10119/14258</a>
Rights	
Description	Supervisor:海老谷 幸喜, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	城 取 万 陽
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)
学 位 記 番 号	博材第 421 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 29 年 3 月 24 日
論 文 題 目	Development of Layered Double Hydroxide-based Highly Functionalized Solid Catalysts for Utilization of Biomass-Derived Saccharides
論 文 審 査 委 員	主査 海老谷 幸喜 北陸先端科学技術大学院大学 教授
	下田 達也 同 教授
	山口 政之 同 教授
	松村 和明 同 准教授
	吉永 裕介 東京学芸大学 准教授

## 論文の内容の要旨

### Introduction

From the 19<sup>th</sup> century, the development of catalysis science and chemical industry, especially petrochemical industry, has enriched our lives by enabling mass production of energy and chemical products. Recently, catalytic conversion of biomass derived materials into value-added chemicals including furfural has been attracted much attention because biomass has potential to substitute for fossil resources as the only renewable carbon source. The main objectives of this dissertation are the development of highly functionalized solid catalysts and apply them to transformation of biomass derived saccharides. I basically focused on high functionality of layered double hydroxide (LDH), one of a layered solid base catalyst which has Brønsted base site. Some strategies to develop highly functionalized LDH-based catalysts, preparation methods, results of characterizations, activity for chemical reactions including biomass derived saccharides as well as outlook based on my research are summarized in this doctoral thesis.

### Results and Discussion

The one-pot transformation of xylose, one of the main components of hemicellulose, into furfural or furfural derivatives by combined use of Brønsted base Mg-Al LDH and solid acid resin Amberlyst-15 was conducted and described in **Chapter 2**. The effective synthesis of (2-furanylmethylene)malononitrile (FMM), the Knoevenagel product of furfural with malononitrile, was progressed *via* three elemental reactions; (i) aldose-ketose isomerization of xylose into xylulose over LDH, (ii) dehydration of xylulose into furfural over Amberlyst-15 and (iii) the Knoevenagel condensation of furfural with malononitrile over LDH, with FMM yield of 21% in a one-pot manner. To facilitate the aldose-ketose isomerization, rate-determining step in the one-pot synthesis, I synthesized two types of bi-functional Lewis acid – Brønsted base catalyst, Cr/Mg-Al LDH and Ni<sup>2+</sup>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, and found that the bi-functional acid-base sites effectively promote the aldose-ketose isomerization. In **Chapter 3**, study of the detailed local structure and the optimized surface structure on the bi-functional acid-base Cr/Mg-Al LDH was conducted. The results of various characterizations and investigation of catalytic activities revealed that (i) below 1 wt%, a part of a Lewis acidic Cr<sup>3+</sup> oxide monomer is trapped by peripheral defect sites of Mg-Al hydroxide layer, and others are immobilized onto LDH surface, (ii) Lewis acidic Cr<sup>3+</sup> oxide dimer or trimer is generated on the LDH surface with covering LDH surface up to 5 wt%, (iii) above 5 wt%, excess Cr<sup>3+</sup> species form Mg-Cr and/or Mg-Al-Cr LDH-like composite. Above 0-15 wt%,

the 5 wt%Cr/Mg-Al LDH surface that comprises LDH carrier and covering layer of  $\text{Cr}^{3+}$  oxide possesses the most effective interaction between Lewis acidic  $\text{Cr}^{3+}$  oxide and basic Mg-Al LDH surface to generate abundant bi-functional Lewis acid – Brønsted base sites, leading to the best catalytic activity with 59% yield of furfural and FMM. Description of **Chapter 4** is the development of immobilized fine-crystallized  $\text{SiO}_2$ @LDH catalyst for improvement of basicity on LDH. Various  $\text{SiO}_2$ @LDHs were prepared by co-precipitation method with coexistence of spherical  $\text{SiO}_2$ (40nm). They have smaller LDH crystallite compared with conventional LDHs and showed highly base catalysis for the Knoevenagel condensation. For instance, in the case of Mg-Al type LDH with Mg/Al ratio of 3, the reaction rate over optimized  $\text{SiO}_2$ @LDH was 2.2 times higher than that of conventional LDH. Based on the results of  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR and STEM-EDS, I concluded that dispersion of starting points of LDH crystal growth on  $\text{SiO}_2$  surface lead to generate fine crystalline LDH which exhibits highly base catalysis.

## Conclusion

In conclusion, I discovered the preparation methods of the LDH-based highly functionalized solid catalysts such as Lewis acid – Brønsted base bifunctional catalysts and immobilized fine-crystallized LDH catalysts. I also demonstrated that the multifunctional solid catalytic system composed of bifunctional Lewis acid-Brønsted base LDH-based catalysts effectively catalyzed one-pot synthesis of pentoses to furfurals. These achievements described in this doctoral thesis give catalytic science new strategies to design the multi-functionalized supported catalysts and to increase the original function of the layered catalysts for the development of noble modern organic synthesis including biomass-derived saccharides transformations.

**Keywords:** Layered Double Hydroxide, Solid Surface, Heterogeneous Bi-functional Acid – Base Catalysis, Control of Crystalline, Biomass Transformation

## 論文審査の結果の要旨

昨今、化石資源の枯渇が懸念されており、資源の多様化を目指し、再生可能資源であるバイオマス由来物質から化成品原料・燃料を生産する技術の開発が急がれている。その中でも特に、非食性な木質系バイオマスの有効利用が求められており、その主成分であるセルロースやヘミセルロースから合成される糖類を原料とする固体触媒転換法が期待されている。本研究では、付加価値が高いフルフラールを目的生成物とし、バイオマス由来の 5 炭糖ザイロースを効率的に変換する固体触媒反応系の開発を主な目的とした。

まず、ザイロースからフルフラールの転換反応が、1) ザイルロースへの骨格異性化反応と、2) ザイルロースからフルフラールへの脱水反応（酸触媒反応: Amberlyst-15）の 2 過程から成るという知見に基づき、過程 1) に有効な固体触媒の開発を目指した。Bronsted 塩基性を持つ層状ハイドロタルサイト(HT)の表面を微少な酸化クロム種で修飾すると、異性化反応が促進され、高い収率でフルフラールを与える事を見出した。さらに、活性メチレン化合物を反応系に投入すると、表面塩基点の作用により、対応するクネベナゲル縮合化合物を与える事も見出した。クロム修飾 HT は、ルイス酸性を併せ持つ事を示し、表面酸—塩基点での協奏効果で異性化反応が促進する機構を提案した。次に、クロム担持量と触媒活性との関係を精査するため、種々の分光学的手法（粉末 X 線回折法、X 線光電子分光法、広域 X 線吸収分光法、紫外—可視分光法、電子スピン共鳴法、示唆熱分析法、透過式電子顕微鏡法、窒素吸着法）にてクロム種の構造を詳細に追

跡し、触媒活性と 8 面体  $\text{Cr}^{3+}$  種構造との関連を明らかにした。また、ルイス酸であるアルミナ表面に Ni-Al 水酸化物を創製し、アルミナ表面ルイス酸点に隣接する Ni-Al 水酸化物由来の Bronsted 塩基点が、協奏効果を通してザイロースの異性化反応を促進する事も明らかにした。

また、球状シリカ表面水酸基を起点とし、固定化 HT 微細結晶を調製し、ベンズアルデヒドと活性メチレン化合物とのクネベナゲル縮合反応にて塩基性を評価した。その結果、Si-O-Mg や Si-O-Al 結合を介して表面に固定化された HT では、結晶表面の割合が増え、塩基量が増加する事がわかった。

以上、本論文は異性化反応・炭素-炭素結合形成反応・脱水反応を含む、バイオマス由来の糖類のワンポット変換反応において、有効な同一表面に酸性・塩基性を併せ持つ不均一系触媒および微結晶化を通した高活性固体塩基触媒を緻密に創製する手法を提供する事に成功した。

本論文は、木質系バイオマス由来物質の高付加価値物質群への変換について有効な触媒系設計指針と成り得ると考えられ、学術的・工業的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。