

## 学位論文審査結果の概要

氏名	Asep Bayu（あせふ ばゆ）
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 稲村 隆夫
	副査 阿部 敏之
	副査 久保田 健
論文題目	Production of High-Value Added Chemicals from Biomass-Derived Carbohydrates (バイオマス由来炭水化物からの高付加価値化学品の生産)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>バイオマスから高付加価値化学品を高効率で生産する新しい触媒反応システムを開発することは、低炭素化社会構築のための重要な技術課題である。現行の石油化学工業を代替するために、バイオマスからの化学品生産の低コスト化、高性能化、環境低負荷化などが求められている。本研究ではより効率的でより環境にやさしいバイオマスの高付加価値化学品への変換のための新たな触媒反応システムを開発し、その反応システム中のバイオマス誘導体の転換機構を明らかにした。特に、バイオマス誘導体を効率的に転換するため、低毒性かつ安価な第四級アンモニウム塩である塩化コリン（ChCl）をベースにしたルイス酸触媒による均一系反応システム、均一にスズをドーピングした<math>\beta</math>-ゼオライト触媒システム、さらにはイオン液体と複合化したリンモリブデート([BMIM]<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)固体塩による不均一系反応システムの開発に成功した。本論文は英語で書かれており全部で7章から構成されている。</p> <p>第1章では、バイオマスから高付加価値化学品を高効率で生産する方法及び開發現状、課題解決に向けた取組についてまとめ、本研究の目的と意義を記している。</p> <p>第2章では、本研究に使われたバイオマス誘導体、化学薬品、実験装置、生成物及び触媒に関する分析方法などを記している。</p> <p>第3章では、低毒性かつ安価な第四級アンモニウム塩である塩化コリン(ChCl)の存在下 AlCl<sub>3</sub> を触媒としたグルコースのレブリン酸 (LA) およびギ酸 (FA) への転換が検討されている。155°Cで1.5時間の反応で、34.2~38.4mol%の LA と 39.6~44.2mol%の FA が生成した。更に、AlCl<sub>3</sub> とシュウ酸との組み合わせにより、LA と FA の収率は、それぞれ 51.7mol%および 56.2mol%に達した。化学反応の動的特性の検討により、ChCl の存在はフルクトースの脱水/再水和速度を高めることにより、グルコースのカスケード反応（すなわち、異性化、脱水および再水和）における LA および FA への AlCl<sub>3</sub> の触媒活性を高めることが明らかにされた。また、触媒の活性は、ルイス酸であるアルミニウム/ChCl 錯体および AlCl<sub>3</sub> の加水分解により in-situ 生成したブレンステッド酸の両者に依存していることも明らかにされた。さらには均一系反応にもかかわらず、この触媒は数回の再利用が可能であった。このようなルイス酸を用いた ChCl 系均一触媒反応系は、バイオマス由来の炭水化物変換に広く応用できることが期待される。</p>	

第4章では、ChClの存在下SnCl<sub>2</sub>を触媒として用いた、トリオース、ヘキソースおよびセルロースの乳酸(LacA)への変換が述べられている。ChClの存在下で、SnCl<sub>2</sub>はグルコースからLacAへのカスケード反応(グルコース-フルクトース異性化、フルクトースの3+3レトロ・アルドール反応によりトリオースへの変換、トリオースおよびトリオースの脱水/再水和によるLacAの生成からなる)に優れた活性を示し、155°C、1.5時間の反応で、LacAへの選択率は47%に達した。これも溶液中のライス・ブレンステッド両酸点の生成に関連することが明らかにされた。また、化学反応の動的特性の検討により、LacAの形成は温度によって影響され、90°C、30分間の反応で、グルコース、フルクトースおよびトリオースからのLacAの生成率はそれぞれ約47%、59%、77%に達することが明らかにされた。

第5章では、SnCl<sub>2</sub>/ChCl錯体を使用して市販の高シリカβ-ゼオライトにSnを均一に分散するための新規固定法の開発について述べられている。この方法は、水熱合成などの従来法と比較して、より早く、容易で、より環境にやさしく、比較的安価にゼオライトに対するSnの導入が可能であった。1.3wt%のSn担持量が最適であり、Sn種の良好な分散が実現されただけでなく、ゼオライト上の不活性スズ種の生成も少なかった。得られた固体触媒は、125°C、1~1.5時間で糖異性化反応に対して、80~86%の高選択率を示した。

第6章では、イオン交換法により合成された1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムというイオン液体とケギン型リンモリブデン酸塩([BMIM]<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)のハイブリッド塩が、固体触媒として78°Cの低温で糖エピマー化反応に高い触媒作用を示すことが明らかにされている。この物質は固体であるにもかかわらず、均一系H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>酸触媒に匹敵する活性を示した。この触媒はバイオマス由来炭水化物の不均一触媒転換に有望だと考えられる。

第7章は結言であり、本論文で明らかになった事項をまとめるとともに、今後の展望を述べている。

以上を要約すると、本論文ではバイオマス誘導体からの高付加価値化学品の合成に関わる新規触媒システムを開発したのと同時に、均一と不均一触媒転換機構も明らかにした。ここで得られた知見は、バイオマスからの高付加価値化学品の環境調和的生産の実用化に大きく寄与するものと考えられる。

本研究の成果は、学位論文の基準を満たす内容を有するものであり、合格に相当すると判断される。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- (1) 題名 Catalytic synthesis of levulinic acid and formic acid from glucose in choline chloride aqueous solution (塩化コリン水溶液を用いたグルコースからのレブリン酸とギ酸の触媒的合成)  
著者名(全員): A. Bayu, G. Guan, S. Karnjanakom, X. Hao, K. Kusakabe, A. Abudula,  
公表の方法: ChemistrySelect, 1巻, 2号, 180-188頁に掲載  
公表の年月 2016年2月
- (2) 題名 Preparation of Sn-β-zeolite via immobilization of Sn/Choline chloride complex for glucose-fructose isomerization reaction (グルコース - フルクトース異性化反応のためのSn/塩化コリン錯体を固定化したSn-β-ゼオライト触媒の調製)  
著者名(全員): A. Bayu, S. Karnjanakom, K. Kusakabe, A. Abudula, G. Guan  
公表の方法 Chinese Journal of Catalysis, 38巻, 3号, 426-433頁に掲載  
公表の年月 2017年3月