

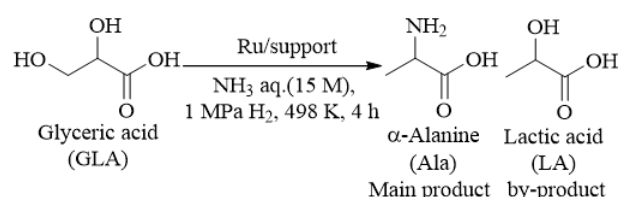
Ru/TiO₂ 触媒によるグリセリン酸からアラニンへの転換反応

(都立大 都市環境*・都立大 水素社会構築セ**・京大 ESICB***)

○ 齋藤 嗣朗*・馮 仕 祥*・三浦 大樹****・宍戸 哲也****

1. 緒言

有用化成品である α -アミノ酸の化学合成プロセスとして Strecker 反応¹⁾が知られている。しかし、毒性の強いシアン化物を使用するなど課題がある。そこで、触媒を用いたより環境負荷の少ないアミノ酸合成方法が望まれている²⁾。本研究では、バイオマス由来のカルボン酸であるグリセリン酸 (GLA) を基質とした α -alanine (Ala) の合成 (Scheme 1) に有効な触媒の検討を行った。



Scheme 1 Synthesis of α -alanine

2. 実験

担持 Ru 触媒 (Ru/Support) は RuCl₃·nH₂O を Ru 源とする含浸法によって調製した。Ru 担持量は 3 wt% とした。反応はバッチ式で行った。反応器に触媒、GLA、アンモニア水を加え、水素雰囲気下にて所定温度、圧力で行った。反応物、生成物は HPLC によって分析した。

3. 結果と考察

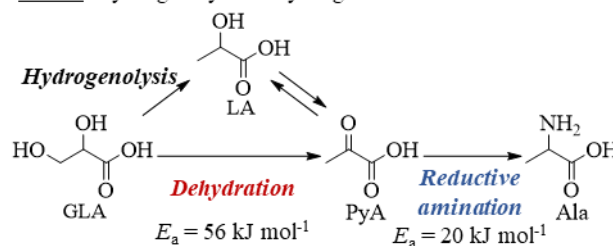
種々の金属酸化物と活性炭を担体とした担持 Ru 触媒を用いた反応の結果、アナタース型 TiO₂ (TiO₂-A) を担体とした場合に反応が効率的に進行し、Ala を得られた³⁾。

Scheme 2 に想定される反応経路を示す。Ru/TiO₂-A では、Ala と乳酸 (LA) が並行して生成した。また、Ar 雰囲気下 (H₂ 非存在下) では、ピルビン酸 (PyA) が生成した。H₂O を溶媒とした場合に、LA が選択的に得られた。さらに、TiO₂-A のみを用いて反応を行ったところ、脱水反応が進行した。GLA, PyA を基質とした反応の活性化エネルギーは、それぞれ 56 kJ mol⁻¹, 20 kJ mol⁻¹ であった。これらの結果から、脱水-還元的アミノ化経路 (Path 2) で進行し、律速段階は TiO₂ 上での GLA から PyA の脱水過程と考えられる。生成した PyA は、Ru 金属ナノ粒子上での還元的アミノ化によって Ala へ変換される。LA は PyA の一部が水素化され生成したと考えられる。

H₂O 溶媒での GLA の脱水の活性化エネルギーを求めたところ、59 kJ mol⁻¹ となり、NH₃ 存在下の場合と同程度の値となった。一方で、頻度因子は H₂O 溶

媒の場合に NH₃ 存在下と比較して著しく大きくなった (Table 1)。これは、NH₃ 存在下では、ルイス酸点に基質と NH₃ が競争的に吸着することを反映していると考えられる。脱水反応に対する TiO₂-A の活性を評価するため、Ru/TiO₂-A, Ru/L-Nb₂O₅ (層状酸化ニオブ) について比較した。NH₃ 存在下では Ru/TiO₂-A のみ反応が進行した。一方で、H₂O 溶媒の場合 (NH₃ 非存在下) では Ru/TiO₂-A, Ru/L-Nb₂O₅ の両方で脱水反応が進行した。TiO₂ の酸強度は Nb₂O₅ と比較して弱いと報告されている⁴⁾。したがって Ru/TiO₂-A, Ru/L-Nb₂O₅ の GLA の脱水に対する活性の違いは、酸強度の違いによる NH₃ の阻害の大きさを反映していると推定した。

Path 1: Hydrogenolysis-dehydrogenation-reductive amination



Path 2: Dehydration-reductive amination

Scheme 2. Possible reaction path of GLA to Ala

Table 1 E_a for dehydration of GLA over Ru/TiO₂-A

Condition	E_a / kJ mol ⁻¹	A / h ⁻¹
NH ₃	56	2.5×10^5
H ₂ O	59	18.6×10^5

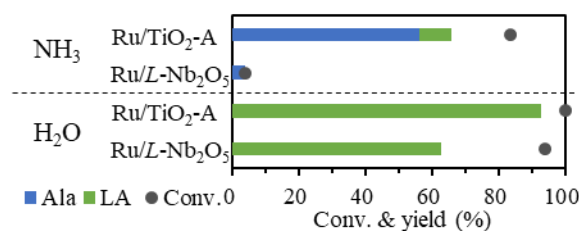


Fig. 1 Catalytic conversion of GLA

Condition: 0.5 mmol GLA, 1 MPa H₂, 498 K, 4 h, NH₃ aq. or H₂O

- 1) M. Shibasaki, M. Kanai, T. Mita, *Organic Reactions*, **2004**, 70, 1-119
- 2) T. Fukushima, M. Yamauchi, *Chem Commun*, **2019**, 55, 5093-5098
- 3) 齋藤, Feng, 三浦, 宍戸, 第 126 回触媒討論会 P031
- 4) K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16028-16033.