

担持Ni触媒によるピログルタミン酸からのピログルタミノール合成

かねだれいな すがぬまとし つじえつし かただなおのぶ
(鳥取大) ○金田玲奈, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸

1. 緒言

多くの化成品原料となる含窒素化合物は、現在石油化学原料にアンモニア由来の窒素を導入して製造されており、エネルギー負荷の大きいプロセスである。バイオマス資源由来のアミノ酸を代替原料として利用できれば、窒素導入反応が不要になりエネルギー負荷の小さい方法で付加価値化合物を合成できる。グルタミン酸は天然に豊富に存在し、糖の発酵によって製造されているため、含窒素化合物の出発原料として有望である。グルタミン酸は加熱による脱水環化でピログルタミン酸へ容易に変換される。我々はRu/Al₂O₃触媒を用いて高圧水素下でグルタミン酸またはピログルタミン酸を加熱すると2-ピロリドンやピログルタミノールを生成することを報告している(図1)¹⁾。ピログルタミノールは医薬品原料の合成に用いられ、農薬やポリマー前駆体としても幅広く利用可能である。しかし、高価な貴金属触媒の利用はグルタミン酸変換の工業化の障壁となり得る。本研究では、まず卑金属触媒としてZrO₂担持Ni触媒を用いたところ、高い選択率でピログルタミノールを合成できることを見出した。さらに、担体の異なるNi触媒を調製し、ピログルタミン酸の水素化反応に対する活性・選択性の違いを比較した。

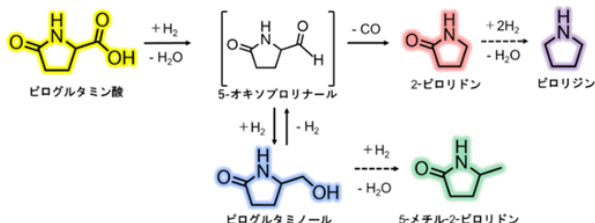


図 1. ピログルタミン酸の変換過程

2. 実験

担体としてZrO₂, Nb₂O₅はそれぞれZr(OH)₄(Sigma-Aldrich), Nb₂O₅·nH₂O (JRC-NBO-1, 触媒学会)を400 °Cで空気焼成して得た。SiO₂ (JRC-SIO-14, 触媒学会)はそのまま使った。Ni(NO₃)₂·6H₂Oをイオン交換水に溶かし、担体に滴下させスラリー状にし、室温で4 h攪拌し、110 °Cで一晩乾燥、空气中450 °Cで4 h焼成、水素流中500 °Cで4 h処理し、Ni担持量が1~15 wt%(特記無い場合10 wt%)の触媒を得た。以後ZrO₂, SiO₂, Nb₂O₅と表記する。17.6 mmol dm⁻³のピログルタミン酸水溶液2 gと0.02~0.04 gの触媒を容器に入れ、3 MPaの水素中230 °Cで2 h攪拌し、生成物をFID-GCで分析した。

3. 結果と考察

図2にNi/ZrO₂上でのピログルタミン酸の水素化反応に対するNi担持量の影響を示す。担持量3 wt%以

下ではピログルタミノール選択率は低く、ピログルタミン酸や5-オキソプロリナールがZrO₂表面に吸着していた可能性を示している。担持量5 wt%以上では転化率、ピログルタミノール収率が増加し、わずかに2-ピロリドン、5-メチル-2-ピロリドンも生成した。目的生成物であるピログルタミノール選択率は担持量10 wt%で最も高かった。

図3に担体の影響を示す。ZrO₂, Nb₂O₅担体上では触媒量を0.02 gから2倍にすると転化率、ピログルタミノール選択率が増加した。これは単純に5-オキソプロリナールの水素化速度が上昇したためと理解できる。SiO₂では触媒量0.02 gで既に高い転化率、ピログルタミノール選択率が得られていた。触媒量を2倍にするとピログルタミノール選択率が減少し、2-ピロリドン選択率が増加した。ピログルタミン酸の水素化速度が大きく、反応中でのNi表面の5-オキソプロリナールによる被覆率が高くなり、水素が吸着(反応)しにくくなるので、水素化が抑制され、相対的に脱カルボニルが速くなったためであると推測される。

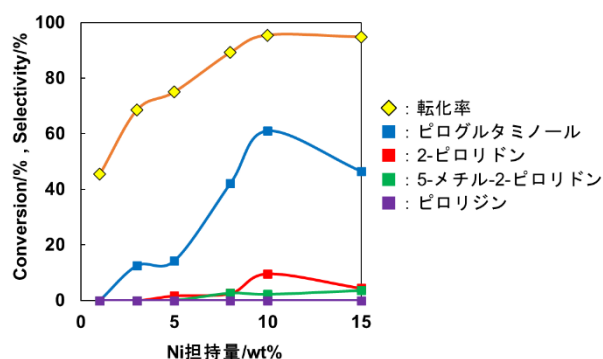
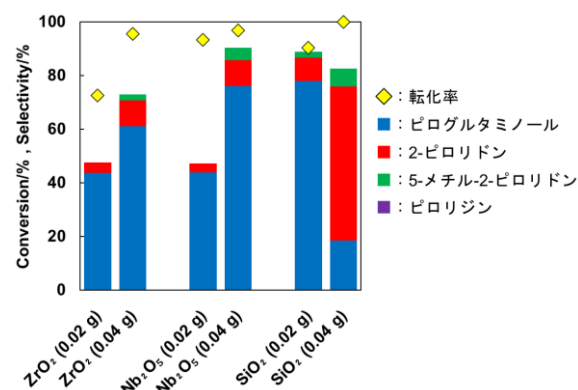
図 2. 担持量の異なるNi/ZrO₂を用いたピログルタミン酸の水素化反応 (触媒量: 0.04 g)

図 3. 担体の異なる担持Ni触媒用いたピログルタミン酸の水素化反応 (括弧内に触媒量を表記)

1) Suganuma, S et al., *ChemSusChem*, 12, 1381 (2019).