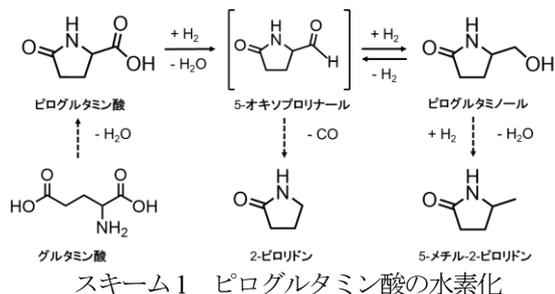


担持Pt触媒による環状二級アミンを有するアミノ酸からアミノアルコールへの水素化

かくちなみ きむらさよ すがぬまさとし つじえつし かただなおのぶ
(鳥取大) ○加来知奈実・木村彩代・菅沼学史・辻悦司・片田直伸

1. 緒言

化成品、医薬品に利用される含窒素化合物は石油化学原料にアンモニアを導入して合成され、製造過程でのエネルギー消費量が多い。植物資源から製造可能なアミノ酸を利用できれば、アンモニア導入反応が不要で枯渇資源への依存度を低減できる。グルタミン酸は糖の発酵により比較的安価に製造され、加熱するとピログルタミン酸へ容易に環化される(スキーム1)。これまでに担持Ru触媒上160°Cでグルタミン酸またはピログルタミン酸から水素化・脱カルボニル化で2-ピロリドンが生成することを見出している¹⁾。他方、中間体の5-オキソプロリナールを水素化すると、医薬品原料などに利用可能なアミノアルコールであるピログルタミノールが生成可能である。貴金属触媒にオキソフィリックな特性をもつ元素を添加するとカルボニル基を活性化できると考えられる²⁾。本研究では担持Ru, Pt触媒にMo, Nb, Wを添加しピログルタミン酸の水素化を試みた。



2. 実験

富士フィルム和光純薬製Al₂O₃担持5 wt% Pt, Ru触媒(以後Pt, Ruと表記)にMo, Nb, Wの添加量が0.625 wt%となるように(NH₄)₆Mo₇O₂₄, NH₄[NbO(C₂O₄)₂], (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀水溶液を含浸, 110°Cで乾燥, 500°Cで3 h焼成, 400°Cで3 h水素還元してPt-Mo, Pt-Nb, Pt-W, Ru-Moを調製した。Pt, Ruも400°Cで3 h水素還元した。300°Cで還元した後50°CでCO化学吸着量を測定し、吸着CO/Metal (Metal = Pt or Ru)モル比を得た。26 mmol dm⁻³のピログルタミン酸水溶液5 cm³に触媒20 mgを加え、H₂ 1.0 MPa中130°Cで2 h攪拌し、生成物をFID-GCで分析した。カルボン酸のモデル物質として吸着した酢酸の*in-situ* IR測定では、室温で酢酸を触媒上に吸着させ、H₂/Ar流中で昇温させながら水素化過程のIRスペクトルを記録した。

3. 結果および考察

Ru-Mo, Pt-W上の吸着CO/Metalモル比はそれぞれPt, Ruから減少したが、Pt-Mo, Pt-NbではPtと大きく変わらなかった(図1)。ピログルタミン酸の水素化に

おいて、Ruはピログルタミノールを生成したが、Ru-Moでは活性が低下した。Pt-MoはPtより高いピログルタミノール収率を示した。他方、Pt-Nb, Pt-Wは活性を示さなかった。CO/Metal比から、Ru-Mo, Pt-Wでは第2成分添加により活性点が減少したため活性が低かったと考えられる。

酢酸の水素化過程の*in-situ* IRスペクトル(図2 (a))では、担持Pt触媒に酢酸を30°Cで導入するとCH₃COOH, CH₃COO, CH₃CO種の伸縮振動バンド^{3,4)}が見られ、水素を流通し昇温すると減少した。これらの種のδ(CH₃)バンドの減少の様子を30°Cでの吸光度を100%として図2 (b)に示す。Pt-NbではPtと同様であったが、Pt-Moでは減少した。PtにMoを添加するとカルボニル種が速く減少した。Mo添加によってカルボン酸の水素化と生成物の脱離が促進されたことが示唆される。

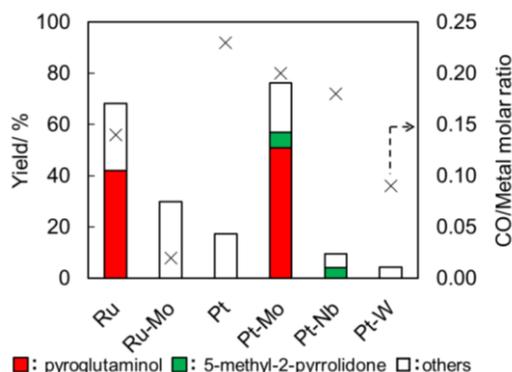


図1 各触媒のピログルタミン酸水素化活性と吸着CO/Metal (Metal = Pt or Ru)モル比

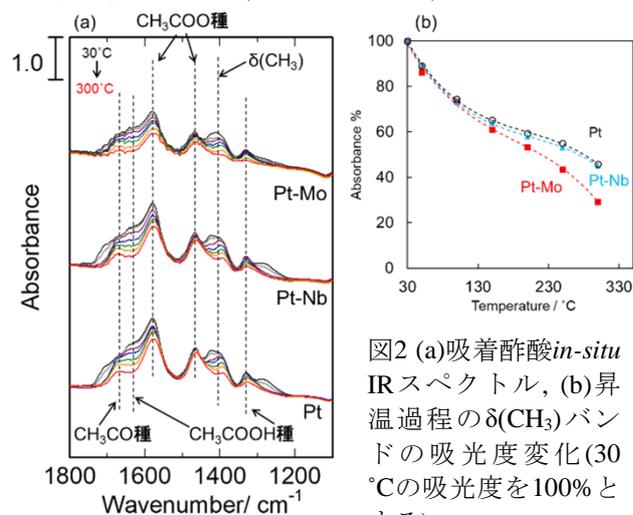


図2 (a)吸着酢酸*in-situ* IRスペクトル, (b)昇温過程のδ(CH₃)バンドの吸光度変化(30°Cの吸光度を100%とする)

- 1) Suganuma, S. et al., *ChemSusChem*, **12**, 1381 (2019)
- 2) Mizugaki, T. et al., *Green Chem.*, **11**, 5136 (2015)
- 3) Pei, Z.-F. et al., *Appl. Surf. Sci.*, **103**, 171 (1996)
- 4) Rachmady, W. et al., *J. Catal.*, **207**, 317 (2002)