

セロビオース加水分解不均化反応における Ru 触媒のオペランド XAFS 解析 Operand XAFS Analysis of Ru Catalyst for Hydrolytic Disproportionation of Cellobiose

小林広和^{1*}, 駒野谷将^{1,2}, 原賢二¹, 田旺帝³, 福岡淳¹

¹北海道大学触媒化学研究センター、〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 10 丁目

²北海道大学大学院総合化学院、〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

³国際基督教大学大学院アーツ・サイエンス研究科、〒181-8585 三鷹市大沢 3-10-2

1 はじめに

再生可能な資源としてバイオマスが注目されている。特に、最も豊富に存在し、かつ非可食であり食料と競合しないセルロースを化学資源として有効利用できれば意義深いと考えられる。

セルロースはグルコースがβ-1,4-グリコシド結合により多数繋がった分子であり、加水分解水素化すればソルビトールが、加水分解酸化すればグルコン酸が合成できる。いずれも様々な化学品に転換可能な有用な化学品である。これらの反応では、高圧の水素または酸素を必要とするが、我々は反応中間体であるグルコースを不均化させれば、水素・酸素無しにソルビトールとグルコン酸を同時合成できるのではないかと考えた(図 1)。本反応のギブスエネルギー変化ΔGは約 0 kJ mol⁻¹であり、水中([H₂O] = 55 M)では十分に進行する可能性がある。本反応を達成するため、モデル基質としてセロビオースを、また触媒にはセルロースの水素化に特異的に低圧で機能する Ru/C[1]を用いることとした。

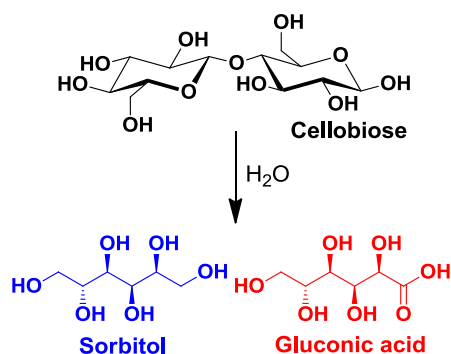


図 1 : Conversion of cellobiose to sorbitol and gluconic acid.

2 実験

触媒は、RuCl₃ を炭素(BP2000)に含浸担持し、400 °C で水素還元後、室温で空気暴露して調製した。

反応には、Bando らの方法[2]を参考に作製した PEEK 製高圧反応器を用いた。本反応器の耐圧性を高めるため、SUS316 のフォルダーで覆い、また in-situ XAFS 測定を行うため、SUS フォルダー両端に 6mm の窓を設置した。In-situ Ru K-edge QXAFS 測定は、透過法にて行った。

3 結果および考察

様々な担持金属触媒を用いてセロビオースの加水分解不均化反応を行った結果を Table 1 に示す。Ru/BP2000 触媒を用いると特異的に不均化反応が進行し、ソルビトールが収率 9.8%、グルコン酸が収率 14%で生成した。また、反応中間体のグルコース(27%)、セロビトール(7%)、セロビオン酸(15%)が得られた。反応時間を 16 時間に延ばした場合、ソルビトールとグルコン酸合計の収率は 58%に達した。Rh, Ir, Pt などの他の担持金属触媒を用いた場合には、セロビオースの酸化・加水分解、グルコースの酸化は進行するものの、還元反応が律速となり、ソルビトールは得られなかった。また、BP2000 単味ではいずれの反応も全く反応が進行しなかった。この結果は、Ru 触媒が加水分解・水素化・酸化 3つの機能を併せ持ち、それにより初めてセロビオースの加水分解不均化反応が達成されたことを示している。

Table 1. Hydrolytic disproportionation of cellobiose.

Catalyst	Conv. /%	Products /%C				
		Sorbitol	Cellobitol	Gluconic acid	Cellobionic acid	Glucose
Ru/BP2000	80	9.8	7.0	14	15	27
Rh/BP2000	46	0.1	0.5	2.7	8.9	29
Ir/BP2000	53	0.7	1.5	4.1	10	30
Pt/BP2000	61	0.3	0.9	4.1	16	31
BP2000	3	0	0	0	0	2.3

Catalyst 150 mg, cellobiose 205 mg, water 2.5 mL, 393 K, 4 h. BP2000: a carbon black, Cabot.

そこで、Ru 種のキャラクタリゼーションを行った。まず、TEMにより直径 1~2 nm (平均粒子径 1.5 nm)の Ru 種が観察された。次に、Ru/BP2000 触媒のオペランド XAFS 測定を行った(図 2)。青の実線で示す Ru/BP2000 触媒は青の点線で示す RuO₂·2H₂O と類似のスペクトルを示す。これは本触媒は空気に曝されているため、酸化されていることを示している。反応温度である 393 K に達した後、わずか 3 分のうちに Ru 触媒のスペクトルは白抜きの矢印で示すように急激に変化し、赤の実線になった。これは、Ru 金属粉末のスペクトル(赤点線)と類似している。しかし、吸収端位置は依然として Ru 金属よりも 2 eV

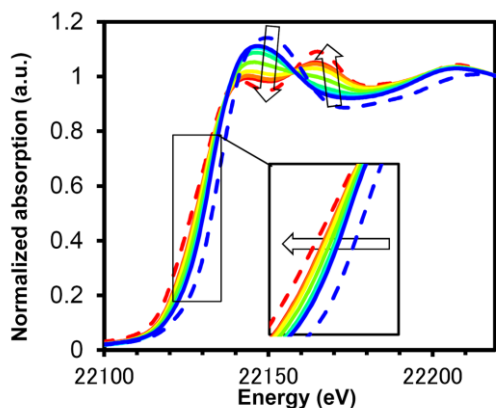


図 2 : In-situ XAFS measurement for disproportionation of cellobiose by Ru/BP2000 catalyst at 393 K. Solid lines: blue, 0 min; aqua, 0.5 min; emerald green, 1 min; green, 1.5 min; yellow, 2 min; orange 2.5 min; red, 3 min. Dashed lines: references measured at 393 K; blue, $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; red, Ru powder.

高く、これは測定を 1 時間以上続けても変わらなかった。従って、反応中の Ru 種は $\text{Ru}^{\delta+}$ であると考えられる。

以上の結果から、反応機構を以下のように提案する(図 3)。活性種はやや正に帯電した Ru 金属である。本触媒上で糖の還元末端の脱水素反応が進行し、酸を生成する。触媒上に残された活性水素種は別の糖分子の還元末端の水素化に使用され、糖アルコールを生成する。

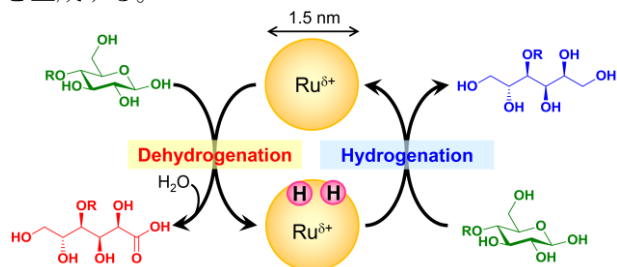


図 3 : Proposed scheme of disproportionation of glucose and cellobiose. R = H or $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$.

4 まとめ

セロビオースの加水分解不均化によるソルビトールとグルコン酸の同時合成が可能であることを示した。また、オペランド XAFS 解析により、系中での Ru 触媒が $\text{Ru}^{\delta+}$ であることを明らかにした。

謝辞

In-situ での測定を行うに当たり高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 仁谷浩明先生にお世話になった。また、in-situ 測定セルは北海道大学触媒化学研究センター 向井慎吾氏に作製していただいた。この場を借りて両氏に感謝申し上げる。

参考文献

- [1] H. Kobayashi *et al.*, *Chem. Commun.* **47**, 5161 (2011).
 [2] K.K. Bando *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 581 (2001).

成果

- 1 T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, A. Fukuoka, *J. Energy Chem.* **22**, 290 (2013).
- 2 H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *23rd North American Catalysis Society Meeting*, OM-BRA-11, June 3, 2013.
- 3 H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *7th International Symposium on Acid-Base Catalysis*, PA-059, May 13, 2013.

* kobayashi.hi@cat.hokudai.ac.jp