T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ハロニトロベンゼン水素化における白金系金属間化合物の触媒作用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	飯濱翔
Author(English)	Shou Iihama
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10079号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小松 隆之,八島 正知,豊田 真司,山中 一郎,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10079号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　理学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	飯濱　翔	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	小松　隆之
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

ハロアニリン（HAN）は、各種化成品の原料として、工業的に重要な化合物である。HAN は対応するハロニトロベンゼン（HNB）のニトロ基選択的水素化により合成される。しかし、通常の貴金属系固体触媒を用いた場合、アニリンへの逐次的な脱ハロゲン化が進行し、HAN 収率が低下するという問題がある。このため、高活性かつ高 HAN 選択的な触媒の開発が望まれる。そこで筆者は、金属間化合物の適用に着目した。金属間化合物は規則的な結晶構造を有する合金の一種で、種々の反応において高い官能基選択性を示すことが知られている。しかしながら、金属間化合物を HNB 選択的水素化に適用した報告例はない。本研究において筆者は、HNB 水素化に対する Pt 系金属間化合物触媒の触媒特性を解明し、HAN 選択的な触媒を得ることを目的とした。

まず、シリカ担持 Pt 系金属間化合物触媒を調製した。単体のシリカゲルに Pt および第二金属（鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、インジウム、スズ、アンチモン、鉛）の塩を含浸担持した後、水素気流中で還元処理を行い触媒を得た。X 線回折パターンにより、目的とする金属間化合物相が生成していることを確認した。CO パルス吸着法により、各触媒における Pt の分散度を測定した。PtZn 触媒については透過電子顕微鏡写真を撮影し、目的とする PtZn 粒子が生成していることを確認した。各触媒について X 線光電子スペクトル（XPS）および吸着 CO 分子の赤外スペクトル（CO-IR）を測定し、Pt の電子状態を評価した。

次に、調製した触媒を用いて HNB 水素化を行った。バッチ式反応容器に触媒を入れ、水素気流下 450℃での還元前処理の後、反応物の HNB、内部標準のビフェニル、溶媒のメタノールを加え、1 気圧の水素雰囲気下で反応を行った。生成物を FID-GC により分析した。

4-クロロニトロベンゼン（CNB）を反応物として、種々の触媒を用いて水素化を行った結果、Pt 単体や遷移金属を含む触媒を用いた場合、4-クロロアニリン（CAN）からアニリンへの脱ハロゲン化が進行し、4-CAN を高収率で得ることは困難であった。これに対して、典型元素を第二元素とする触媒は、より高い 4-CAN 選択性を示した。特に PtZn は Pt 単体に匹敵する活性と 100%の選択性を示し、4-CAN を定量的に生成した。速度論的検討を行ったところ、4-CNB 消費速度は水素分圧に対して 1 次、4-CNB 濃度に対してほぼ 0 次の依存性を示した。このことから、4-CNB 水素化は水素分子の解離吸着が律速段階であると考えられる。また、4-CAN を反応物とする脱ハロゲン化反応を検討したところ、反応速度が反応物濃度に 1 次の依存性を示したことから、4-CAN の脱ハロゲン化においては C-Cl 結合の解離吸着が律速であることが明らかになった。

触媒ごとに活性や 4-CAN 選択性が異なる理由を、触媒のキャラクタリゼーション結果に基いて検討した。その結果、電子豊富な表面 Pt 原子を有する触媒ほど、4-CNB 水素化における TOF および 4-CAN 選択性が高いという相関が得られた。また、金属間化合物の結晶構造と、TOF・選択性の間には、明確な相関が見られなかった。これらの事実と速度論的検討の結果から、4-CNB 水素化における Pt 系金属間化合物の触媒特性は、Pt の電子状態が水素および 4-CAN の解離吸着に及ぼす影響に起因することが明らかとなった。具体的には、電子豊富な PtZn 触媒の場合、水素分子の反結合性軌道への電子の流れ込みが強まるために水素の解離吸着が促進される。また、4-CAN は C-Cl 結合の周囲が電子豊富であるため、同じく電子豊富な Pt との間に静電的な反発が生じ、C-Cl 結合の解離吸着が阻害される、と考えられる。

PtZn を用いて、他の HNB 類に対する基質適応性の検討を行った。その結果、ハロゲンの種類（塩素、臭素、ヨウ素）や置換様式（オルト、メタ、パラ）を問わず、全ての HNB について 90%以上の HAN 収率が得られた。特に、脱ハロゲンの起こりやすいことが知られるヨードニトロベンゼンからヨードアニリンへの水素化においても、ヨードアニリンが選択的に生成した。4-CNB を反応物として 4 回の再利用実験を行ったところ、反応開始後 1 時間における転化率は 100%から 90%に低下したものの、選択率は維持された。また、10 倍量の 4-ブロモニトロベンゼンを反応物としたグラムスケールの反応では 96%の単離収率が得られた。以上のように、PtZn は幅広い基質適応性、優れた再利用性、スケールアップの可能性を有することが明らかとなった。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　理学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	飯濱　翔	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	小松　隆之
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Haloaniline (HAN) is an important intermediate in various chemical processes. Currently, HAN is synthesized by catalytic hydrogenation of corresponding halonitrobenzene (HNB). However, carbon–halogen bonds in HNB and HAN molecules are easily dissociated to form dehalogenated products, nitrobenzene (NB) and aniline (AN) on usual noble metal catalysts. Therefore, it is still challenging to establish an effective catalyst capable of chemoselective hydrogenation of nitro group without dehalogenation. In this thesis, the author has investigated the catalytic performance of Pt-based IMC catalysts in hydrogenation of HNB to HAN to establish a chemoselective catalytic system.

Pt/SiO_2 and Pt–M/SiO_2 (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sn, Sb and Pb) were prepared by pore-filling impregnation method using aqueous solutions of metal precursors and SiO_2 support followed by reduction in flowing H_2. Pt loading and Pt:M ratio were 3 wt% and 1:1, respectively. Prepared Pt–M/SiO_2 catalysts were characterized by XRD, CO pulse adsorption, XPS, FT-IR of adsorbed CO molecules, TEM and electron diffraction.

Hydrogenation of HNB was carried out in a batch reactor. Pt–M/SiO_2 was put in a three-necked round bottom flask and reduced in flowing H_2 at 450˚C. After the reductive pretreatment, a methanol solution of HNB and biphenyl was added into the reactor, and the reaction was started at 40˚C in H_2 atmosphere of 1 atm. The products in the liquid phase were quantitated by FID-GC.

In hydrogenation of 4-chloronitrobenzene (4-CNB), PtZn/SiO_2 exhibited highest catalytic activity and 100% selectivity for desired 4-chloroaniline (4-CAN). Kinetic analyses revealed that the rate determining step is dissociative adsorption of H_2 molecules in hydrogenation of 4-CNB to 4-CAN, and cleavage of C–Cl bond in dechlorination of 4-CAN to AN, respectively. The remarkable activity and selectivity of PtZn/SiO_2 arise from surface Pt atoms, which are in electron-rich state. PtZn/SiO_2 also showed reusability and wide substrate adaptability over all regioisomers of CNB, bromonitrobenzene and iodonitrobenzene.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).