

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	効率的なアミン合成を可能とする非貴金属触媒の開発
Title(English)	Development of Heterogeneous Non-precious Metal Catalysts for Efficient Amine Synthesis
著者(和文)	加藤可百子
Author(English)	Kahoko Kato
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12716号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鎌田 慶吾,原 亨和,北野 政明,片瀬 貴義,伊澤 誠一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12716号, Conferred date:2024/3/26, 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	加藤 可百子		審査員主査： Chief Examiner	鎌田 慶吾	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「効率的なアミン合成を可能とする非貴金属触媒の開発」と題し、効率的に一級アミンを合成可能な Co および Ni を用いた触媒系の開発に関して述べたものであり、全 4 章により構成されている。 第 1 章では、一級アミンの重要性とその一般的な合成法を解説し、貴金属代替触媒によるアミン合成の中でも還元的変換反応およびアルコールの直接アミノ化反応における課題を示し、本研究の目的と概要を述べている。一級アミンは、農薬や医薬品などの化成品合成に利用される重要な合成中間体である。この一級アミンの合成法の中で、ニトリルの水素化やアルコールの直接アミノ化は環境調和性が高く、工業的にも有用な反応である。従来のアミン合成では、高い活性と選択性を示す Ru、Pt、Pd などの白金触媒を中心に研究が行われてきた。しかし、これらの白金族触媒は希少で高価なため、入手が容易で比較的安価な Co や Ni などの非貴金属触媒に置き換えることが強く求められている。その一方、非貴金属触媒の調製には、金属前駆体から 0 価の活性金属種への変換に高い還元温度が必要であるため、金属粒子の凝集・粗大化により活性が低下する。また、大気中では金属種の酸化が反応活性を低下させるため、触媒の取り扱いが難しい。このような背景の下、本研究では、二級アミンの副生による一級アミン選択性の低下が課題であるニトリルの水素化およびアルコールの直接アミノ化という二つの反応を効率的に進める不均一系 Co および Ni 触媒の開発を目的としている。第 2 章では、高い原子効率で一級アミンを合成するニトリルの水素化に着目し、Co 触媒が貴金属触媒と比較して高い一級アミン選択性を示す反応機構を解明、及び効率的な触媒系の構築に関して記述している。担持 Co 触媒を用いてニトリルの水素化を行ったところ、反応初期に生成する二級イミンの逐次水素化過程が一級アミンの選択性向上に重要であることを見出したとしている。そこで、Co と Pt 触媒による二級イミンの水素化を詳細に検討することにより、含窒素有機化合物の存在下で Co 触媒のみで二級イミンの水素化が抑制され、これが高い一級アミン選択性に繋がることを明らかにしている。さらに、この効果を利用した添加物効果の検討により、一級アミン選択性をさらに高めることに成功したことが記述されている。第 3 章では、アルコールの直接アミノ化に有効な触媒開発のため、低温で還元可能なナノ粒子の調製法が検討されている。フェニルシランを用いることで 2 価の Ni 錯体を 90 °C という低温で還元可能なことを見出し、粒径 10 nm 程度の金属 Ni ナノ粒子触媒 (Ni-Si 触媒) の調製に成功したとしている。種々のキャラクタリゼーションにより、Ni-Si 触媒の Ni 粒子表面は有機ケイ素種に一部覆われていることが明らかとされている。また、市販の Ni ナノ粒子との比較検討により、大気暴露後に Ni-Si 触媒に生成する表面 Ni(OH)₂ 層は表面有機ケイ素種の存在によって、H₂ 存在下で容易に金属 Ni まで還元されることを確認している。この還元促進効果により、不飽和化合物の水素化において Ni-Si 触媒のみが大気暴露後でも活性の低下なく再利用可能であることを結論している。第 4 章では、第 3 章で検討した Ni ナノ粒子調製法を担持触媒調製に応用し、効率的にアルコールの直接アミノ化反応を進行可能な触媒系の構築を述べている。担体効果の検討よりハイドロタルサイト (HT) が最も効果的であり、反応条件最適化の結果、Ni-Si/HT がアルコールの直接アミノ化において二級アミンをほとんど副生することなく、高い選択性で一級アミンを与えることを記述している。フェニルシランを用いた還元法は、従来の水素還元法よりもより低温で金属 Ni が得られることから、Ni-Si/HT の Ni 粒子径は、水素還元法により調製した Ni/HT の値よりも小さくなることを確認している。第 3 章で述べた表面有機ケイ素種と同様の効果により、低温水素処理での活性な金属 Ni の生成が可能となるため、Ni-Si/HT は目的とするアミノ化反応を高選択的に促進できると結論している。 最後に、本研究が総括されている。Co や Ni のような非貴金属をベースとし、ニトリルの水素化やアルコールの直接アミノ化から対応する一級アミンを効率良く合成する不均一系触媒の開発は可能であり、いずれの反応系においても、反応中および反応前の活性金属 Co や Ni 種の表面修飾が、一級アミンの高い活性・選択性や安定性を得るための重要な要因であると結論している。

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 1 copy 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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)：博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	加藤 可百子		審査員主査： Chief Examiner	鎌田 慶吾

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis, entitled "Development of Heterogeneous Non-precious Metal Catalysts for Efficient Amine Synthesis", describes the development of Co and Ni catalysts for the efficient synthesis of primary amines through nitrile hydrogenation and direct amination of alcohols. It is composed of four chapters.

Chapter 1 describes the significance of primary amines and their general synthetic methods, which concludes that many challenges still remain in reductive transformations and direct amination of alcohols in the synthesis of amines. The chapter also outlines the objectives of this study.

Chapter 2 describes the hydrogenation of nitriles over supported Co catalysts to synthesize primary amines with high atom efficiency. From time-course experiments, prevention of the hydrogenation of secondary imine intermediates is expected to improve the selectivity of primary amines. It was concluded that the adsorption of nitriles and amines on the catalyst surface effectively prevent the adsorption of secondary imines, leading to high selectivity of primary amines.

Chapter 3 explores the preparation method of Ni nanoparticles as effective catalysts for the direct amination of alcohols. Divalent Ni complexes can be readily reduced by hydrosilanes as reductants even at 90 ° C to give organosilicon modified Ni nanoparticles (Ni-Si) with small particle size. It was confirmed that the organosilicon compounds facilitate the reduction of surface Ni(OH)₂ on Ni nanoparticles.

Chapter 4 describes the catalysis of hydrotalcite (HT) loaded with above Ni-Si (Ni-Si/HT) which showed the high catalytic performance for direct amination of alcohols to give primary amines selectively. It was concluded that the preparation method using hydrosilanes is superior to general H₂-based reduction method in terms of Ni particle size control and a wider range of support applications.

Finally, it was concluded that non-precious metal-based heterogeneous catalysts also enable the efficient synthesis of primary amines through the hydrogenation of nitriles and the direct amination of alcohols. The surface modification of active metal Co and Ni species during and before the reaction is indispensable for obtaining high selectivity of the primary amines.

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).