

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Development of Heterogeneous Catalysts for Alcohol Transformations
著者(和文)	SUARSIHEndah
Author(English)	Endah Suarsih
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12870号, 授与年月日:2024年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:原 亨和,鎌田 慶吾,北野 政明,山本 隆文,伊澤 誠一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12870号, Conferred date:2024/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Endah Suarsih	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	原 亨和	教授	伊澤 誠一郎	准教授
	審査員	鎌田 慶吾	教授		
		北野政明	教授		
山本 隆文		准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

当該博士論文「Development of Heterogeneous Catalysts for Alcohols Transformations」は5つの章で構成されており、1級アルコールによるケトンの $\alpha$ アルキル化、一級アルコールの直接アミノ化、及びジオールの脱水素カップリングによる窒素含有ヘテロ芳香族化合物合成に有効な新たな担持遷移金属触媒とその学理を記している。

第一章では、 $\alpha$ アルキル化したケトン、アミン、窒素含有ヘテロ芳香族化合物が基礎化学品、医薬品として社会、産業で果たす役割が記されており、これらの化合物は現代社会に不可欠であることが述べられている。そして、多段階反応を使うこれら化合物の従来製造法の欠点、これらの化合物を製造する新たな触媒プロセスが高温高压等のエネルギー消費の大きな反応条件、あるいは分離に大きなエネルギーを要する添加物を必要とすること等の問題が詳細に述べられており、問題の解決には新たな触媒設計が必要であると結んでいる。

第二章では、 $\alpha$ アルキル化したケトン合成の問題点をより詳細に説明している。最も環境負荷が低い新合成法は、(1)一級アルコールの脱水素によるアルデヒドの生成、(2)ケトンと生成アルデヒドの脱水縮合によるエノン生成、(3)エノンの水素化を経るルートである。このルートで(1)の脱水素を遷移金属の水素化物形成能で進め、(3)をその遷移金属水素化物の水素化能で進めることができれば、水素を導入することなく目的物を合成できる。このborrowing hydrogen戦略を実現するには強い均一系塩基存在下での遷移金属によるアルコールの脱水素が不可欠となる。しかし、この塩基添加は最終的なプロダクトの分離時に大きな環境負荷となってしまふ。この課題を解決するため、新たな触媒構造を検討したことが第二章では記されている。この構造は酸化物担体上に固体塩基ナノ粒子と遷移金属ナノ粒子の混合物を担持した形で具現化した。固体塩基ナノ粒子はアルコールの脱水素を促進すると同時に遷移金属ナノ粒子に電子供与し、その表面の水素化物の反応性を大きく高めることが期待できる。この固体塩基-遷移金属の複合体を担体上に分散固定化することによって反応速度を高めることができる。様々な組み合わせを検討した結果、TiO<sub>2</sub>担体に金属Coナノ粒子と塩基性MgOナノ粒子の混合物を固定化した材料(Co-MgO/TiO<sub>2</sub>)が最も高い触媒能を発揮することが見出された。当該触媒は均一系強塩基なしに $\alpha$ アルキル化したケトンを選択的に合成でき、その収率は95%に達することが本章では記されている。様々なメカニズム解明の実験結果から、本章は当該触媒の設計概念に沿ってその触媒能が発現したと結論している。

第三章では一級アルコールからのアミン合成が述べられている。一級アルコールの脱水素によりアルデヒドを生成し、このアルデヒドとアンモニアによってイミンにし、このイミンを水素化すればアミンが得られる。そして第二章と同様にborrowing hydrogen戦略を適用すれば高い原子効率で一級アルコールをアミンに変換できる。そこで本章では第二章でborrowing hydrogen戦略に有効なことが明らかになったCo-MgO/TiO<sub>2</sub>が触媒として検討されたことが記されている。そして、Co-MgO/TiO<sub>2</sub>は110℃、0.1MPa NH<sub>3</sub>下、90%を越える収率でベンジルアルコールからベンジリアミンを合成できることが明らかにされた。これまで報告されたborrowing hydrogen戦略に基づく触媒系では、150℃を超える反応温度、1MPaを超えるNH<sub>3</sub>圧によって選択的にベンジルアルコールからベンジリアミンを合成できる。しかし、これより遥かに温和な条件でCo-MgO/TiO<sub>2</sub>では当該反応が進むことが第三章で記されている。様々な実験から、この原因もCo-MgO/TiO<sub>2</sub>の構造に由来すると結論している。すなわち、MgOナノ粒子はアルコールの脱水素を促進すると同時に金属Coナノ粒子に電子供与し、その表面の水素化物の反応性を大きく高められることが予想される。なお、当該触媒は様々な一級アルコールからアミンを高収率で合成できるだけでなく、反応温度を変えることで一級、二級、三級アミンをそれぞれ選択的に合成できることが本章では記されている。

第四章では、ジオールの脱水素カップリングによる窒素含有ヘテロ芳香族化合物合成に有効な新たな担持遷移金属触媒とその学理が述べられている。ピラジン(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)のような含窒素複素環式芳香族化合物は医薬品を始めとした様々な化成品の原料として重要であり、多くの反応ステップを組み合わせることによって製造される。このような従来のエネルギー消費の大きなプロセスに対して、均一系遷移金属錯体触媒を使ったジオールの脱水素カップリングによる1ポッド製造法も提案されているが、均一系遷移金属錯体触媒の合成・分離に大きな問題があるため、その実用性は大きく限定される。このような背景の中、含窒素複素環式芳香族化合物を選択的に合成するだけでなく、繰り返し使え、プロダクトとの分離が容易な不均一系触媒の創出が重要であることが第四章で述べられている。そして本研究では、ジオールからの脱水素によるケトンの生成、生成したケトンとアンモニアによるイミン生成、イミンの縮合を3つの反応ができる不均一系触媒の構築が進められたとし

ている。検討の結果、Pd ナノ粒子を固定化した TiO<sub>2</sub> 担体 (Pd/TiO<sub>2</sub>) が NH<sub>3</sub> の存在下、エチレングリコールからピラジンを選択的 (収率>90%) に合成する初めての不均一系触媒であることが見出された。当該触媒は他のジオール類からも選択的に含窒素複素環式芳香族化合物を合成するところが確認された。様々なメカニズム解明の実験結果から、当該触媒の性能は Pd ナノ粒子だけでは発現することがないこと、当該触媒のみ水素の吸着量が大きいことが明らかにされた。このことから、ジオールからの脱水素によるケトンの生成時、多くの水素を保持できることが当該触媒の高い性能の原因となっていることが示唆された。

第五章では実験結果、考察を踏まえ、不均一系触媒による  $\alpha$  アルキル化、一級アルコールの直接アミノ化、及びジオールの脱水素カップリングによる窒素含有ヘテロ芳香族化合物合成を総括している。 $\alpha$  アルキル化と一級アルコールの直接アミノ化は borrowing hydrogen 戦略に基づく反応設計が重要であり、遷移金属によるアルコールの脱水素、遷移金属水素化物による水素化が反応を決定する。一方、ジオールの脱水素カップリングによる窒素含有ヘテロ芳香族化合物合成では、ジオールからの脱水素によるケトンの生成時、多くの水素が保持できることが重要であると結論している。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。