

氏名(本籍)	余 涵 (中華人民共和国)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第167号
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当者
学位授与の年月日	令和4年3月24日
学位論文題目	Development of Titania-Supported Iridium Catalysts for the Green Synthesis of Nitrogen-Containing Chemicals
論文審査委員	(主査) 馮 旗 (副査) 上村 忍 (副査) 磯田 恭佑 (副査) 和田 健司

論文内容の要旨

From the end of the last century, human beings' living environment has been facing serious challenges with the development of the industry. In particular, the chemical industry, while bringing people great benefits, has also brought severe environmental pollution problems. In this context, green chemistry had become an important issue to achieve sustainable development. Nitrogen-containing chemicals are important building blocks in pharmaceuticals, agrochemicals and valuable organic materials. The green synthesis of nitrogen-containing chemicals from amines and alcohols has attracted much attention on account of its clean output. On the other hand, heterogeneous catalysis has advantages from both practical and environmental viewpoints, such as easy recovery and reuse of the catalysts, prevention of contamination of the products by heavy metallic species, and other factors.

The present dissertation focuses on the development of titania supported iridium catalysts, which enable the catalytic synthesis of nitrogen-containing chemicals from ammonia/amines with alcohols. The catalysts showed excellent activities and the products are pollution-free. The main contents of this dissertation are summarized as follows:

In chapter I, the general background and progress with respect to the present study were reviewed. The conception and evolution of green chemistry and its practical are elucidated. The features and application of transition metals iridium catalysts as well as titania support in catalytic organic synthesis were introduced. The developments and recent advances in the synthesis of our target product catalyzed by various catalyst

systems were described. On the basis of these study, we proposed our purposes of the present study.

In chapter II, the synthesis of tertiary and secondary amines from aqueous ammonia and benzylic alcohols by titania-supported iridium catalyst is reported. It is a successful example of heterogeneous systems operated at moderate temperature without either additional solvent or high pressure. The catalytic system showed good tolerance to the atmospheric conditions. The reactions smoothly gave tribenzylamine in a yield of over 99% within 6 hours in argon, or 85% in air. Besides, this catalyst was well applicable with various primary and secondary benzylic alcohols, and the catalysis smoothly proceeded on larger scales. The crystal structure of titania supports for iridium catalysts strongly affected their activity. The catalyst could be easily reused and run at least for 5 cycles without significant loss of activity.

In chapter III, the modification of titania supports for iridium catalysts by phosphorus species, which greatly enhanced the activity of the catalyst for the synthesis of benzimidazoles via hydrogen transfer, is demonstrated. Two series of phosphorus-modified titanias were used: The phosphorus-doped rutile-supported iridium catalysts prepared by the hydrothermal method showed nearly 5 times higher activity than the catalysts supported on unmodified rutile. XPS depth profile study substantiated that the dopant was present mainly on the surface of the rutile support. Therefore, a facile wet impregnation method was applied to modify the surface of anatase titania with phosphoric acid. The use of thus-modified titania enhanced the activity of the iridium catalysts by more than 2.7 times in comparison with anatase support, JRC (Japan Reference Catalyst)-TIO-7.

In chapter IV, anatase-supported iridium catalysts of excellent activities for the acceptor-less dehydrogenation synthesis of benzoxazoles from 2-aminophenol and primary alcohols were developed. The catalytic activity greatly depended on the titania supports, iridium precursors, and loading of iridium species. The catalysts supported on anatase, JRC-TIO-10, showed the highest activity for the dehydrogenative reaction. Various primary alcohols were reacted to give corresponding benzoxazoles in high to moderate yields. The catalyst could be recycled without significant loss of activity, and no leaching of iridium species occurred into the solution. Highly dispersed iridium species of less than 2 nm in diameter, which could be reduced at low temperature, were responsible for the excellent activity.

In chapter V, the conclusions of the present study are summarized. The catalyst can be used in hydrogen transfer and dehydrogenation reactions. The particle size and oxidation state of iridium nanoparticles on the surface of support can be controlled by

adjusting the iridium loading weight, developing and choosing suitable titania support, and the surface modification of titania support appropriately, so as to improve their activity to the corresponding reaction. These mechanisms would provide guidance for expanding the application boundaries of titania-supported iridium as well as the synthesis and performance control of other supported transition metal catalysts.

審査結果の要旨

本学位論文は、環境にやさしいグリーンケミストリー合成を実現するため、二酸化チタン担持イリジウム触媒の開発、窒素含有有機化合物合成の触媒活性評価および触媒反応メカニズムの解明について系統的に研究を行った。本学位論文は5章から構成され、各章の概要は次の通りである。

第1章では、グリーンケミストリー合成、イリジウム触媒および金属酸化物担持イリジウム触媒による有機合成、特にアンモニアや有機アミンとアルコールとの反応による窒素含有有機化合物の合成に関するこれまでの研究開発の概要と動向について述べた後、本研究の目的と該当研究分野における位置づけを明確にした。

第2章では、アンモニア水とベンジルアルコール等との反応から、第三級および第二級アミンの合成反応に適用する二酸化チタン担持イリジウム触媒の開発を行った。触媒活性は、二酸化チタン担体の結晶構造に大きく依存し、アナターゼ型二酸化チタンは非常に高い触媒活性を示すことを明らかにした。低温・常圧の温和な反応条件で触媒反応をスムーズに進めることができる。アルゴン雰囲気および空気中では、それぞれ99%と85%の高いトリベンジルアミン収率を実現した。この触媒は各種の第一級および第二級アルコールにも適用可能であり、繰り返し再利用でき、5回繰り返し使用では触媒活性の低下が見られなかった。

第3章では、水素移動反応によるベンズイミダゾール合成のため、リンで修飾した二酸化チタン担体を用いてイリジウム触媒を作製した。リンで修飾したルチル型二酸化チタン担体は、修飾していないものと比較して触媒反応活性が5倍向上した。XPS分析によりリン成分は主に二酸化チタン担体の表面に分布することが解明された。リンで修飾したルチル型二酸化チタン担体およびアナターゼ型二酸化チタン担体は、修飾していないものより触媒反応活性がそれぞれ5倍および2.7倍向上した。これらの結果から二酸化チタン担体のリン修飾は触媒活性の向上に有効的な手法であることを解明した。

第4章では、アナターゼ型二酸化チタン担持イリジウム触媒を利用した2-アミノフェノールと一級アルコールのアクセプターレス脱水素反応によるベンゾオキサゾール合成について調べた。触媒の活性は、二酸化チタン担体、イリジウム前駆体の種類、担持されたイリジウムの価数に強く依存し、アナターゼ型二酸化チタン担体は高い触媒活性を示した。

この触媒は、各種第一級アルコールからベンゾオキサゾールの合成反応に適用可能であり、繰り返し再利用ができる。触媒の優れた活性は、イリジウム成分が 2 nm より小さいナノ粒子の状態で二酸化チタン担体表面に均一に分布していることに起因すると考えられる。

第 5 章では、本研究の結果と結論についてまとめ、今後の展望について述べた。

以上のように、本学位論文は、イリジウム触媒の新規合成法、不均一系触媒反応メカニズム、触媒反応における触媒担体の役割等の基礎学問に新たな知見を加えた。特に二酸化チタン担持イリジウム触媒における担体の役割解明により、イリジウム触媒に限らず、その他の触媒系開発にも広く寄与できることが示唆される。さらに本研究で開発した二酸化チタン担持イリジウム触媒は、各種窒素含有有機化合物合成を低温・常圧、高収率で可能にすることを実証した。また、触媒の繰り返し再利用できることから工業的実用化への道が開かれた。これらの成果は、学問的と実用的な両面から価値のあるものと評価できる。

本学位論文では、研究の着想から触媒の合成、特性評価、応用への検討等の一連の研究が論理的にまとめられている。その主な研究内容は、国際的著名な論文誌 ChemCatChem (Impact factor: 5.7)、Catalysis Today (Impact factor: 6.3)、Journal of the Japan Petroleum Institute (Impact factor: 0.56) に筆頭著者論文 3 編が発表され、その学術的価値とオリジナル性は国際的にも認められている。以上のことから、本学位審査委員会は博士学位論文に値するものと評価した。

最終試験結果の要旨

令和 4 年 2 月 9 日に本学位論文の公聴会において約 4 5 分の口頭発表を行った後、約 5 0 分の質疑応答を行い、その後、学位申請者に対する最終試験を行った。

口頭発表において学位申請者は、①研究背景と研究目的、②二酸化チタン担持イリジウム触媒の合成と特性評価、③二酸化チタン担持イリジウム触媒を利用した各種窒素含有有機化合物の合成と反応メカニズムに関する結果、さらにこれらの結果に関する解釈および結論を見出すプロセスについて説明を行った。

また、質疑応答では、

- ① リンで修飾した二酸化チタンにおけるリン含有量やリンと二酸化チタンとの結合状態はどのように触媒活性に影響するか。
- ② 二酸化チタンの酸塩基性はアンモニアの吸着に影響するか。
- ③ 生成物の収率と反応物の分子構造や吸着特性との関連性について、どのように考えているか。
- ④ 均一系反応触媒と不均一系反応触媒のメリットとデメリットは何か。
- ⑤ 触媒の表面積とリンの修飾のいずれが触媒活性に強く影響するか。
- ⑥ オキサゾールの合成反応はイミダゾールの合成反応より高い反応温度が必要である

が、その理由が何か。

- ⑦ 二酸化チタン表面に結合するIrナノ粒子の位置はどのように触媒活性に影響するか。
- ⑧ リン成分はIrナノ粒子のサイズにどのような影響を与えるか。
- ⑨ 二酸化チタンは半導体であるが、それは触媒反応の電子移動に影響するか。

等、多岐にわたる質問があった。学位申請者はこれら質問に対して実験結果や文献報告の結果に基づいて自身の見解を述べ、適切に回答した。

最終試験においては、審査委員から学位論文に関する質疑を行い、研究内容の確認を行った。学位申請者はこれらの質問にも適切に回答した。

以上の公聴会および最終試験における研究内容説明および質疑応答から、学位申請者は研究テーマの設定、課題解決の手法の選択、問題解決の知識と技能に加え、研究結果をまとめ、説明する能力があり、博士学位に値する知識と能力を備えていると本学位審査委員会は判断し、最終試験を合格と評価した。