

(別記様式-博7)

千葉大学審査学位論文 (要約) (Summary)

先進理化学 専攻 共生応用化学 コース
Division Department

氏名 山中信敬
Name

論文題名 (外国語の場合は、その和訳を併記) Thesis Title (foreign language title must be accompanied by Japanese translation)
CHEMOSELECTIVE SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS BY Ni-Sn ALLOY CATALYSTS (Ni-Sn 合金触媒による含窒素化合物の選択的合成)

同一分子内にニトロ基とそれ以外の不飽和基が共存する場合、Ni のような遷移金属触媒は、各官能基との相互作用の差が小さいため、ニトロ基を優先的に水素化し難い。不飽和アミンは工業的に重要な化合物であるため、ニトロ基への高選択性を示す Ni 系合金触媒の開発を行った。第二金属との合金化は、元の金属の電子状態や結晶構造を大きく修正し、ユニークな反応性を示すため、魅力的な戦略である。Ni に電氣的に陽性な Sn を添加した Ni-Sn 合金触媒を開発し、4-ニトロスチレンの水素化反応へ応用したところ、反応初期段階からニトロ基のみを特異的に認識・水素化し、目的物の 4-アミノスチレンを定量的に与えた。反応時間を延ばすと、目的物の収率は飛躍的に増加し、最高収率に達した。

次に、活性向上を目指して種々の金属酸化物上に Ni-Sn 合金粒子を高分散化させたところ、バルク触媒同様、反応初期段階から目的物の 4-アミノスチレンを特異的に生成した。反応時間を延ばすと、チタニア担持 Ni-Sn 合金触媒は最高活性を示し、バルク触媒で得られた目的物への高選択性を失うことなく、反応時間を著しく短縮することに成功した。

最後に本触媒を、ニトロベンゼンおよびベンズアルデヒドからのワンポットイミン合成へと応用した。等モル量共存下で水素化反応を行ったところ、反応初期段階からニトロベンゼンが優先的にアニリンへと水素化され、ベンズアルデヒドとの縮合生成物イミンを効率的に与えた。目的物のイミンがほぼ定量的に合成されると、イミン内部の C=N 結合が水素化された第二級アミンを高収率で得ることに成功した。

以上より、私が開発した Ni-Sn 合金触媒は、芳香族ニトロ化合物を工業的に価値のある含窒素化合物へと効率的に変換する。