

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | バイオマス由来フランの高効率還元的アミノ化のための金属複合触媒反応システムの開発  |
| Author(s)    | 李, 心悦   |
| Citation     |   |
| Issue Date   | 2024-03   |
| Type         | Thesis or Dissertation  |
| Text version | none  |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/10119/19080">http://hdl.handle.net/10119/19080</a> |
| Rights       |   |
| Description  | Supervisor: 西村 俊, 先端科学技術研究科, 博士   |

|         |  |               |     |
|---------|--|---------------|-----|
| 氏名      | 李 心 悦  |               |     |
| 学位の種類   | 博士 (工学)  |               |     |
| 学位記番号   | 共博工第3号   |               |     |
| 学位授与年月日 | 令和6年3月22日  |               |     |
| 論文題目    | Development of metal composite catalyst systems for highly efficient reductive amination of biomass-derived furans |               |     |
| 論文審査委員  | 西村 俊   | 北陸先端科学技術大学院大学 | 准教授 |
|         | 小矢野 幹夫   | 同             | 教授  |
|         | 仁宮 一章  | 金沢大学          | 教授  |
|         | 當摩 哲也  | 同             | 教授  |
|         | 三浦 大樹  | 東京都立大学        | 准教授 |

## 論文の内容の要旨

Until today, humanity still cannot escape their dependence on fossil resources. In addition to being used as fuel, fossil fuels can also be used to extract many kinds of valuable substances, and their economic worth greatly exceeds the economic significance of burning as fuel. Biomass resource as the only organic carbon resource of earth can not only replace the fuel properties of fossil resources but can also replace the industry position of fossil resources in producing high value-added chemicals. This dissertation primarily revolves around the development of metal supported catalyst systems for highly efficient reductive amination of biomass-derived furans in a batch and a flow style of reaction systems.

Chapter 1 is general introduction about the significance for human to replace fossil resource in producing high value-added chemicals. First, monometallic Ru supported catalysts using different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio of beta-zeolites as supports were investigated in Chapter 2. In batch reactor, the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$  of beta-zeolite was found to be the most active for Ru catalyzed reductive amination of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF), affording approximately 70% yield of 5-hydroxymethyl-2-furfurylamine (HMFA). However, in the continuous flow reactor, the yield and catalyst stability were not satisfactory. To provide a direction for further improvements, in Chapter 3, I turned to Ni-based bimetallic catalysts to replace the noble metals with earth abundant metals. The explore process included support screening and secondary metal introducing, and finally confirmed that 3wt%Ni-2wt% Co loaded HAP ( $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{HAP}$ ) catalyst expressed the maximum activity of 60% yield of HMFA at 2 mmol scale. Results of characterizations indicated that strong activity on the CoNi bimetallic supported HAP catalyst for the reductive amination of HMF was largely dependent on the substantial metallic content of both Ni and Co. As-prepared  $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{HAP}$  catalyst improved the stability in a flow system rather than Ru/beta-zeolite, however, a further design of highly active and stable catalyst in particular for flow was needed. In Chapter 4, to further survey the potential of  $\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{HAP}$ , tri-metal components were studied. It was found out that addition of Pd served a great improvement of reactivity in the reductive amination of 2-furaldehyde (furfural), but monometallic Pd/HAP also exhibited a significant yield itself. Interestingly, the flow reactor using Pd/HAP greatly improved stability and durability.

In conclusion, I successfully prepared metal supported catalysts for highly efficient reductive amination of HMF and furfural. It was demonstrated that support have large influence on the activity of catalysts, the interaction in bimetallic particles improves the catalytic performance, the continuous flow synthesis of reductive amination can prevent the side reaction of primary amine, and utility of precious element such as

Pd is helpful for a high potential catalyst design. These achievements described in this doctoral thesis give catalytic science new strategies to design catalysts for the development of value-added chemical synthesis including biomass-derived primary amine transformations.

**Keywords:** Metal support catalysts, Monometallic catalysts, Bimetallic catalysts, High value-added chemical, Continuous flow synthesis

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、再生可能資源であるバイオマスから高付加な化成品の原料となる 1 級アミンを生成するプロセスの高効率化を指向し、還元的アミノ化反応プロセスに対する高活性触媒の開発を行った。特に工業化プロセスに求められる連続的な触媒変換システムの構築を指向し、より温和な反応条件下で連続的な還元的アミノ化反応を進行できるフロー合成反応システムの実現を目指した。バイオマス由来のモデル化合物として、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド (HMF) および 2-フルアルデヒド (furfural) を反応基質に使用し、研究開発を行った。

第一章では、持続可能な社会の実現に向けたバイオマス資源変換技術の重要性、金属を担持した固体触媒の開発要素、1 級アミン化合物及びフロー合成システムの有用性について概説した。

第二章では、回文式 (容器の中で攪拌し反応を進行させる様式) において高収率を実現可能な Ru/ $\beta$ -zeolite 触媒の調製に成功し、Ru 種のサイズ・電子状態と触媒活性の相関を議論した。またフロー式 (触媒を容器の中に固定し反応基質を連続的に流通させることで反応を進行させる様式) では、回文式で高活性を示す触媒でも急激な活性低下が確認されたことから、フロー合成システムの実現には特に触媒の耐久性向上の課題解決を図る必要があることが示された。

第三章では、回文式でより高活性を発現可能な CoNi/Hydroxyapatite 触媒の開発に成功し、Co/Ni の混合割合や金属種の存在割合と触媒挙動の関連が議論された。フロー合成への展開では Ru/ $\beta$ -zeolite 触媒よりも高い持続性を示すことが確認されたが、更なる持続性の向上が不可欠であった。

第四章では、CoNi/Hydroxyapatite 触媒の耐久性向上を目的に第 3 元素の添加による改善を検討し、CoNi/Hydroxyapatite 触媒に Pd を添加した触媒において回文式反応における活性が更に向上することが確認された。またフロー式反応においても持続性の向上が期待できる見通しが示された。

第五章では、本論文で開発された触媒の有用性だけでなく限界についても示し、今後の固体触媒を用いたフロー合成システム開発への展望を示した。

以上、本論文は、バイオマス由来のフルアルデヒドをモデル化合物とし、高い付加価値を有する含窒素化合物へと変換可能な還元的アミノ化反応に高活性を発現可能な触媒開発をターゲットとし、更に連続的なフロー合成システムへの技術展開に対する課題の明示および触媒のハイブリッド化による課題解決を実践しており、学術上・応用上の両面の観点から貢献できる成果である。よって、博士 (工学) の学位論文として価値があるものと認められる。