

シリカ担持コバルト触媒によるニトリル水素化を用いた選択的一級アミン合成

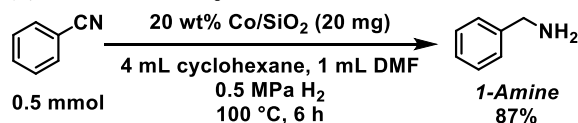
(東工大フロンティア材料研¹⁾) ○加藤 可百子¹・鄧 典¹・喜多 祐介¹・鎌田 慶吾¹・原 亨和¹

Selective Primary Amine Synthesis by Hydrogenation of Nitriles over Silica Supported Cobalt Catalysts (¹*MSL, Tokyo Tech*) ○Kahoko Kato,¹ Dian Deng,¹ Yusuke Kita,¹ Keigo Kamata,¹ Michikazu Hara¹

Primary amines are important synthetic intermediates for chemical products. Among the synthetic methods for primary amines, hydrogenation of nitriles has the advantage of high atom economy. However, this type of reaction associated with low selectivity issues by generating byproducts such as secondary amines. In this study, we found that Co/SiO₂ showed high catalytic activity for hydrogenation of nitriles to give the corresponding primary amines with high selectivity. The high selectivity was expected to be due to the suppression of secondary imine hydrogenation by primary amines.

Keywords : *Supported cobalt catalyst; Primary amine synthesis.*

一級アミンは、ポリマー、医薬品、染料、界面活性剤等の重要な合成中間体である。これまで種々の合成法が研究されてきたが、中でも H₂ を還元剤として用いるニトリルの水素化反応は原理的に原子効率 100%であり、工業的にも用いられる重要な反応である。本研究では非貴金属の Co に着目し、担持 Co 触媒を用いてニトリルの水素化反応を検討した。その結果、Co/SiO₂ 触媒が温和な条件で反応を促進し、高い活性を示すことを見出された。また、Co₂P NR/HT を除いた従来のほとんどの Co 触媒では、選択性向上のためにアンモニアの添加を必要としている¹⁾。しかし、Co/SiO₂ 触媒はアンモニア添加なしで高い一級アミン選択性を示した。種々検討を行ったところ、Co/SiO₂ 触媒の高い一級アミン選択性は生成物アミンによる二級イミン水素化の抑制によるものであることが予想された。同様の効果を期待し、配位性有機分子として DMF を添加すると、一級アミン選択性はさらに向上し、高い収率 (87%) で一級アミンが得られることが明らかになった。



- 1) C. Bellefon, P. Fouilloux, *Catal. Rev.* **1994**, 36, 459; F. Chen, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschute, H. Lund, M. Schneider, A. E. Surkus, L. He, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8781; R. Ferraccioli, D. Borovika, A. E. Surkus, C. Kreyenschulte, C. Topf, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 499; K. Murugesan, T. Sentharama, M. Sohail, A. S. Alshammari, M. M. Pohl, M. Beller, R. V. Jagadeesh, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 8553; D. Timelthaler, C. Topf, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 11604; T. Mitsudome, M. Sheng, A. Nakata, J. Yamasaki, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 6682; アンモニア添加不要の触媒系: M. Sheng, S. Yamaguchi, A. Nakata, S. Yamazoe, K. Nakajima, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9, 11238.