

層状複水酸化物を前駆体として調製した Mn-Al 酸化物複合体触媒によるアルデヒドのアンモ酸化反応

(千葉大工¹, 千葉大院工²) ○河野 百香¹・原 孝佳²・一國 伸之²・島津 省吾²

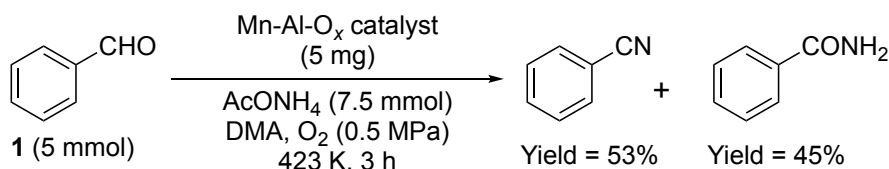
Ammoxidation of Aldehydes With The Mn-Al Oxide Nanocomposite Catalysts Derived From Layered Double Hydroxides (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Momoka Kono,¹ Takayoshi Hara,² Nobuyuki Ichikuni,² Shogo Sshimazu²

Catalytic ammoxidation from aromatic aldehydes into nitriles has been widely studied due to the high industrial demand as versatile intermediates in pharmaceuticals, agrochemicals, and dyes. By use of Mn as a catalytically active species, effective ammoxidation systems with OMS-2 (KMn₈O₁₆)¹⁾ and MnO₂²⁾ have been reported. In this study, Mn-Al oxide nanocomposite (Mn-Al-O_x) catalysts, synthesized by the calcination of layered Mn²⁺-Al³⁺ double hydroxide (Mn²⁺/Al³⁺ = 2/1) in an air atmosphere, were applied to the ammoxidation of benzaldehyde. In the presence of Mn-Al-O_x catalyst and ammonium acetate (1.5 equivalents relative to substrate), benzaldehyde reacted in *N,N*-dimethylacetamide at 423 K under an O₂ (0.5 MPa) atmosphere, and then yielded 53 % of benzonitrile and 45 % of benzamide.

Keywords : *Mn-Al Layered Double Hydroxide; Mn-Al Oxide Nanocomposite Catalyst; Ammoxidation; Molecular Oxygen*

芳香族ニトリルは、医薬、農薬、染料などにおける多用途の中間体として工業的に高い需要があるため、芳香族アルデヒド類の触媒的アンモ酸化反応による芳香族ニトリル合成の研究が広く行われている。Mn 種を触媒活性種とする例では OMS-2 (KMn₈O₁₆)¹⁾や MnO₂²⁾等を用いた反応系が既に報告されている。

本研究では、層状 Mn²⁺-Al³⁺複水酸化物 (Mn²⁺/Al³⁺ = 2/1)を空气中で焼成することで合成した Mn-Al 酸化物複合体 (Mn-Al-O_x)触媒を、ベンズアルデヒド (**1**)のアンモ酸化反応に応用した。*N,N*-ジメチルアセトアミド溶媒中、Mn-Al-O_x 触媒および窒素源としての酢酸アンモニウム存在下、423 K、O₂ (0.5 MPa)雰囲気下にて **1** を反応させたところ、ベンズニトリルおよびその水和物であるベンズアミドがそれぞれ 53 %、45 % 収率で得られた。



- 1) K. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Oishi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 544. 2) a) T. Ishida, H. Watanabe, T. Takei, A. Hamasaki, M. Tokunaga, M. Haruta, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, 425-426, 85. b) X. Jia, J. Ma, F. Xia, Y. Xu, J. Gao, J. Xu, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 933. c) Y. Wang, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7250.