

## ムルドカイト型酸化物 $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$ ナノ粒子の合成と酸化触媒特性

(東工大フロンティア材料研) ○林 愛理・相原 健司・田村 高敏・鎌田 慶吾・原 亨和

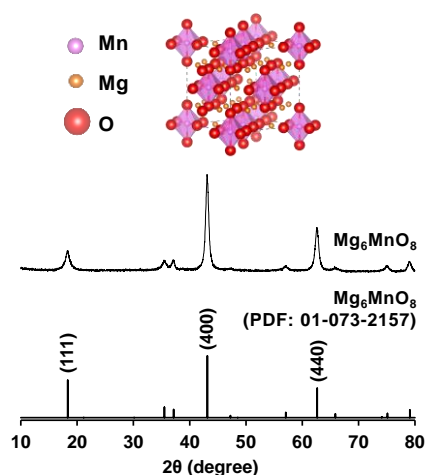
Synthesis of Murdochite-type Oxide  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  Nanoparticles and the Catalytic Oxidation Properties (*Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology*) ○Eri Hayashi, Takatoshi Tamura, Takeshi Aihara, Keigo Kamata, Michikazu Hara

Selective oxidation of hydrocarbons to oxygen-containing compounds is a key technology in the chemical industry. Molecular oxygen ( $\text{O}_2$ ) economically and environmentally outperforms other oxidants. Therefore, catalytic oxidative C–H functionalization with  $\text{O}_2$  as the sole oxidant has received much attention. The structure of  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  consisting of isolated tetravalent manganese species located in basic oxide  $\text{MgO}$  would be effective for the liquid phase oxidation due to the presence of both basicity and oxidizing ability. To date,  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  has been synthesized by sol–gel, impregnation, and solid-state methods; however, the surface areas are still low and the catalytic applications have been limited to gas-phase reactions. Herein, we report the synthesis and characterization of  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  nanoparticles with high surface area ( $108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) by the sol-gel method using malic acid, and their catalytic application to the selective oxidation of alkylarenes with  $\text{O}_2$ .<sup>1)</sup>  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  nanoparticles exhibited much higher catalytic activity for the oxidation of fluorene than other manganese oxides.

**Keywords :** High Surface Area; Selective Oxidation; Murdochite-type Oxide

選択酸化反応は、C–H 結合を活性化し炭化水素原料を工業的に有用な含酸素化合物に変換する重要な反応であり、分子状酸素 ( $\text{O}_2$ ) は、資源的に豊富、低環境負荷などの利点を有する最も理想的な酸化剤である。そのため、 $\text{O}_2$  のみを酸化剤とし選択酸化反応を高効率かつ温和な条件で進行させることは重要である。ムルドカイト型酸化物  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  はマンガン 4 価が塩基性固体  $\text{MgO}$  中に孤立して存在しており、塩基性と酸化能を併せもつことから液相酸化反応への応用が期待される。これまでに様々な合成法が報告されているが、低表面積かつ応用例は気相反応のみとなっている。本研究では、リンゴ酸を用いたゾルゲル法による高表面積  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  の合成・キャラクターゼーションと種々の基質の酸素酸化反応への触媒応用について検討を行った。合成した  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  の XRD パターンは、ムルドカイト型構造と良い一致を示した (Figure 1)。比表面積は  $108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であり、これまでの報告値 ( $2\text{--}15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) よりも 7 倍以上大きな値であった。種々のマンガン酸化物を触媒とし、フルオレンの酸化反応により活性評価を行ったところ、 $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  は他のマンガン酸化物よりも高い活性を示した。本講演では  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  の基質適用性や反応メカニズムについても議論する。

1) E. Hayashi, T. Tamura, T. Aihara, K. Kamata, M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* in revision.



**Figure 1.** Structure of cubic  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  and XRD patterns for  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  (upper) and cubic  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  (JCPDS 01-073-2157, lower).