

高表面積 β - MnO_2 ナノ粒子触媒によるアルコールからのニトリル合成

(東工大フロンティア材料研) ○木下 七海・青野 竜征・林 愛理・鎌田 慶吾・原 亨和

Synthesis of Nitriles from Alcohols by a High-Surface-Area β - MnO_2 Nanoparticle Catalyst (*Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology*) ○Nanami Kinoshita, Ryusei Aono, Eri Hayashi, Keigo Kamata, Michikazu Hara

Aromatic nitriles are useful compounds; however, their synthesis methods have some problems such as the formation of harmful byproducts and/or use of additives and specific oxidants. Although β - MnO_2 has the excellent oxidizing potential, the catalytic application of β - MnO_2 synthesized by hydrothermal method (β - MnO_2 -HT) has been limited due to a small surface area. In this study, we investigated the synthesis of nitriles from alcohols using high surface area β - MnO_2 nanoparticles (β - MnO_2 -NP)^{1,2)} with molecular oxygen (O_2) and ammonia (NH_3) as an oxidant and a nitrogen source, respectively. β - MnO_2 -NP showed higher selectivity and yield of benzonitrile for the ammoxidation of benzyl alcohol than other manganese-based oxide catalysts including β - MnO_2 -HT. Moreover, β - MnO_2 -NP could be applied to the synthesis of aromatic and heteroaromatic nitriles from various alcohols.ⁱ

Keywords : High Surface Area β - MnO_2 , Selective Oxidation, Synthesis of Nitriles

芳香族ニトリルは液晶や殺菌剤などに使用される有用な化合物であるが、従来の合成法は有害な副生成物の生成や特殊な酸化剤の使用などの課題がある。 β - MnO_2 はその優れた酸化力にも関わらず、従来の水熱法で合成した β - MnO_2 (β - MnO_2 -HT)は低表面積であるため触媒応用例が限られている。本研究では、前駆体低温結晶化法により合成した高表面積 β - MnO_2 ナノ粒子 (β - MnO_2 -NP)^{1,2)} による分子状酸素 (O_2) を酸化剤、アンモニア (NH_3) を窒素源としたアルコールからのニトリル合成を検討した。ベンジルアルコールをモデル反応として触媒効果を確認したところ、 β - MnO_2 -NP は β - MnO_2 -HT や他のマンガン酸化物よりも高いベンズニトリル収率を示した。また、 β - MnO_2 -NP は種々の芳香族・複素芳香族ニトリル合成にも適用することができた。

1) Y. Yamaguchi, R. Aono, E. Hayashi, K. Kamata, M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 36004.

2) E. Hayashi, Y. Yamaguchi, K. Kamata, N. Tsunoda, Y. Kumagai, F. Oba, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 890.

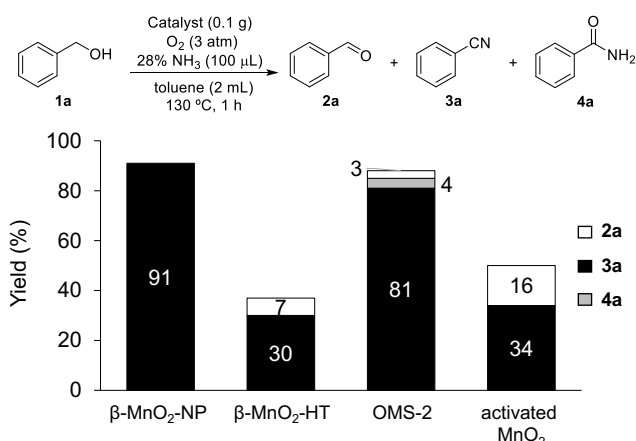


図 1. 種々のマンガン酸化物によるベンジルアルコールからのニトリル合成.