# T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

## 論文 / 著書情報 Article / Book Information

題目(和文)			
Title(English)	Study on Nanostructure Control and Oxidation Catalysis of Manganese Dioxide		
著者(和文)	林愛理		
Author(English)	Eri Hayashi		
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11449号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鎌田 慶吾,原 亨和,北野 政明,野村 淳子,本倉 健		
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11449号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,		
	博士論文		
Category(English)	Doctoral Thesis		
種別(和文)	論文要旨		
Type(English)	Summary		

Doctoral Program

### 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース:	材料	系	申請学位(専攻分野): 博士 ( 工学 )
Department of, Graduate major in	材料	コース	Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名:	林 愛理		指導教員(主): 鎌田 慶吾
Student's Name	作 发生		Academic Supervisor(main)
			指導教員(副): 原 亨和
			Academic Supervisor(sub)

要旨(和文2000字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「Study on Nanostructure Control and Oxidation Catalysis of Manganese Dioxide (二酸化マンガンのナノ構造制御と酸化触媒作用に関する研究)」と題し、 $O_2$  のみを酸化剤とした  $MnO_2$  触媒による選択酸化反応系の開発とナノ構造制御による最適  $MnO_2$  構造の高機能化に関して述べたものであり、英文で書かれ、全4章より構成されている。

第1章では、選択酸化反応プロセスの概要、種々の二酸化マンガンの合成と応用、また課題について説明するとともに、本研究の意義と目的について述べた。選択酸化反応は酸化剤を用いて、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る。分子状酸素  $(O_2)$  は資源的に豊富、高い活性酸素量、有害な副生成物を排出しないため低環境負荷、という利点を有する最も理想的な酸化剤である。二酸化マンガン  $(MnO_2)$  は様々な結晶構造を有しており、それら構造の違いにより異なる化学的及び物理的性質を示すということ、低コストかつ資源が豊富といったことから触媒、センサー、磁性体、電極材料など様々な用途で使用されている。特に、 $MnO_2$  の結晶構造はその物理化学的特性を決定する上で重要な役割を果たしているため、気相酸化反応や電気化学反応に対する  $MnO_2$  触媒の結晶構造依存性は広く議論されている。一方、液相選択酸化反応における最適  $MnO_2$  構造については確立されていなかった。本研究では分子状酸素を酸化剤とした  $MnO_2$  触媒による酸化反応系の開発とナノ構造制御による最適  $MnO_2$  構造の高機能化を行った。

第2章では、activated  $MnO_2$ による 5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)からの 2,5-フランジカルボン酸 (FDCA) 合成反応系の開発を行った。種々の遷移金属酸化物の中でも activated  $MnO_2$  が最も高い活性を示し、弱塩基である  $NaHCO_3$  を用いることで高い FDCA 収率 (>90%) が得られた。本反応系がフラン環を有する化合物の酸化およびラージスケールの FDCA 合成反応に適用可能であり、activated  $MnO_2$  が高活性かつ再利用可能な不均一系触媒として機能することが明らかとなった。また、Ar 雰囲気下での反応を含む機構検討の結果から、本反応は Mars-van-Krevelen 機構で進行していることが示唆された。

第4章では、 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS によるチオール、アンモニア、O<sub>2</sub>からのワンポットスルホンアミド合成反応系の開発を行った。種々の遷移金属酸化物の中でも $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS が最も高い触媒活性を示し、本反応は $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS は反応溶液への $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS がこ元機能触媒として機能し、種々の芳香族およびヘテロ芳香族チオールのスルホンアミド化およびラージスケール反応に適用可能であった。反応機構の検討から、強い酸化力とルイス酸性質を併せもつ $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS が二元機能触媒として作用することで、本ワンポットスルホンアミド合成を達成したと推測した。

最後に、本研究を総括した。本研究では液相酸化触媒として  $MnO_2$  触媒の最適構造が  $\beta$ - $MnO_2$  であることを実験および理論計算の両面から明らかとし、また、新しいアプローチにより高表面積をもつ  $\beta$ - $MnO_2$  ナノ粒子の合成法を確立した。さらに、これらナノ構造制御された  $\beta$ - $MnO_2$  を用いた  $O_2$  のみを酸化剤としたバイオマス変換および有機合成ワンポット反応の開発にも成功した。  $(1946 \, \dot{\gamma})$ 

備考:論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意:論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。 Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2). Doctoral Program

### 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース:	材料	系	申請学位(専攻分野): 博士 ( 工学 )
Department of, Graduate major in	材料	コース	Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名:	林 愛玛	H	指導教員(主): 鎌田 慶吾
Student's Name	小 友。	±.	Academic Supervisor(main) 紫山 愛口
			指導教員(副): 原 亨和
			Academic Supervisor(sub)

#### 要旨(英文300語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

This thesis deals with studies on the catalyst design and synthesis of  $MnO_2$  nanocatalyst for efficient selective oxidation with  $O_2$  as the sole oxidant.

In chapter I, the outline of the selective oxidation reaction processes, the synthesis, application, and problem of manganese dioxides, and the purpose of this thesis were described.

In chapter II, the development of catalytic system for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) with  $O_2$  is described. Activated  $MnO_2$  could act as an effective and reusable heterogeneous catalyst for the oxidation of HMF to FDCA in the presence of NaHCO<sub>3</sub>. The present system was also applied to the aerobic oxidation of other biomass-derived substrates and the gram-scale oxidation of HMF.

In chapter III, the structure-activity relationship for HMF oxidation to FDCA was revealed by the combined computational and experimental studies to create highly functionalized MnO<sub>2</sub>. The selective oxidation of HMF to FDCA largely depends on the MnO<sub>2</sub> crystal structures. The potential of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> as a highly active oxidation catalyst for liquid phase aerobic oxidation was evidenced by the successful synthesis of high-surface-area  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS) nanocatalyst.

In chapter IV, the catalytic system for oxidative sulfonamidation of thiols with NH $_3$  by  $\beta$ -MnO $_2$ -HS nanocatalyst is developed.  $\beta$ -MnO $_2$ -HS nanocatalyst could catalyze the aerobic oxidative sulfonamidation of various aromatic and heteroaromatic thiols without the need for any additives. The present system was reusable and could be applied to the large-scale sulfonamidation of p-toluenethiol. This study demonstrates the potential of dual functional solid catalysts.

In this thesis, it is revealed that  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, which has a large amount of oxygen species with low oxygen vacancy formation energy, is a good candidate as a superior oxidation catalyst. Actually,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS nanocatalyst can be achieved by its nanostructure control, and shows much higher activity than other crystalline MnO<sub>2</sub>.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-HS nanocatalyst was effective not only for the selective oxidation of HMF but also for sulfonamidation of thiols. (319  $\Xi$ )

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意:論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。 Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).