

ルテニウム触媒によるベンジルアルコールの酸化反応

駒野谷 将*・佐藤 徹 雄

Ruthenium catalyzed oxidation of benzyl alcohol

Tasuku KOMANOYA* and Tetsuo SATO

(2007年11月30日受理)

It is important reaction in organic synthesis to prepare the carbonyl compounds by the selective oxidation of alcohols. The development of catalytic oxidation of alcohols with molecular oxygen as oxidant, instead of the traditional methods used harmful heavy metal oxidants, was craved.

The alcohol oxidation solid catalyst $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$, was prepared by treatment the precatalyst, ruthenium chloride supported to sulfated cerium oxide, with aq. NaOH. This catalyst has high catalytic activity and selectivity for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with molecular oxygen at 1 atm and low temperature for short time.

KEYWORDS : selective alcohol oxidation, ruthenium solid catalyst, molecular oxygen, sulfated cerium oxide

1. 緒言

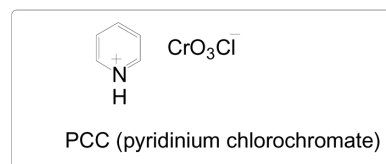
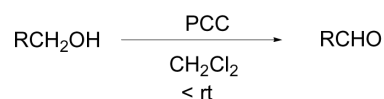
アルコールの酸化によるカルボニル化合物への官能基変換は、有機化学の基礎的かつ重要な反応であり、様々な場所で行われている。従来、この反応には主にクロロクロム酸ピリジニウム (PCC) のような重金属酸化物が酸化剤として用いられており、低温、短時間で反応が進行するという特徴を有する。また、PCC に関しては、第1級アルコールを有機合成的に有用なアルデヒドまでで酸化反応が止まるという特徴を持つことから、現在でも頻繁に利用されている (Scheme 1-1)。

しかしながら、この反応では重金属酸化物の有害性や、酸化剤が化学量論量必要である事によるコストと大量の副生成物の後処理といった多くの問題を有する事から、これに変わる手法の開発が切望されている。

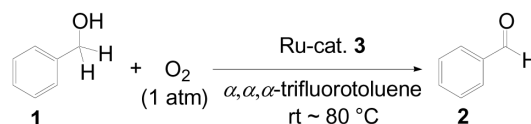
その手法の一つとして、近年、分子状酸素を酸化剤とした無機固体触媒を用いるアルコールの酸化反応に関する研究が勢力的に行われてきている。この反応では、酸化剤が酸素であるので安価であること

* 秋田工業高等専門学校専攻科学生

Scheme 1-1. Oxidation of primary alcohols with PCC



Scheme 1-2. This work



や、副生成物が水のみであるので環境負荷が少ないといった利点を有する。しかし、分子状酸素の反応性が低い事から、いかに高活性な触媒を合成し、この反応に用いる事ができるかが焦点となっている。

本研究では、分子状酸素を酸化剤としたベンジルアルコール **1** のベンズアルデヒド **2** への酸化反応に関し、高活性な触媒を開発すべく新規にルテニウム

固体触媒 3 を合成し、検討を行った (Scheme 1-2)。

2. ルテニウム固体触媒の合成と検討

2.1 アルミナ、酸化ランタン類を担体とした触媒の合成

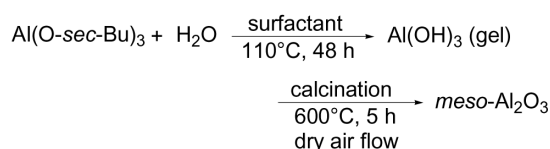
水酸化ルテニウム担持 γ -アルミナ触媒が高活性であることが水野らにより報告されていることから^[1]、構造の異なるアルミナを担体とする触媒を合成し、検討を行った。また、アルミニウムと酸化数が等しく、より塩基性の強い希土類元素のランタンの酸化物を担体として用いた触媒についても同様に行った。

2.1.1 メソポーラスアルミナ (*meso*-アルミナ) *meso*-Al₂O₃担体の合成 (ゾルーゲル法^[2])

50 ml ポリプロピレン三角フラスコに攪拌子、アルミニウム *sec*-ブトキシド (22.0 mmol)、1-プロパノール (529.3 mmol)、水 (76.1 mmol) を加え、室温で1時間激しく攪拌した。その後、ラウリン酸 (7.1 mmol) を1-プロパノール (77.2 mmol) に溶かしたものを激しく攪拌しながら加え、それから室温で24時間激しく攪拌した。

そして、反応液を300 ml オートクレーブに移した後に110°Cで48時間放置した後に多量のエタノールで洗浄し、窒素雰囲気下、室温で乾燥した。乾燥後、電気炉により窒素雰囲気下で室温から600°Cまで10°C/min の速度で加熱し、その後空气中で600°C、5時間焼成することにより *meso*-アルミナ担体を得た (Scheme 2-1)。 *meso*-アルミナの生成は X線回折 (XRD 測定) により確認した。

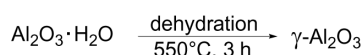
Scheme 2-1. Preparation of *meso*-Al₂O₃



2.1.2 γ -アルミナ担体の合成

ベーマイト Al₂O₃·H₂O を電気炉で空气中、550°C、3時間加熱脱水することにより γ -アルミナ担体を得た (Scheme 2-2)。

Scheme 2-2. Preparation of γ -Al₂O₃

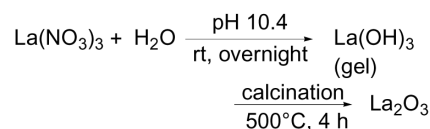


2.1.3 酸化ランタン La₂O₃担体の合成 (ゾルーゲル法^[2])

200 ml 三口フラスコに攪拌子、硝酸ランタン 6水和物 (11.8 mmol)、水100 ml を加え、室温で攪拌しながら2.5 N-水酸化ナトリウム水溶液を pH 10.4になるまで滴下した。1日攪拌している状態で pH が一定になるまで調整を行い、その後、沈殿物を遠心分離により分離し、蒸留水で洗浄した後に60°Cで乾燥し、水酸化ランタン La(OH)₃(gel) を得た。

その後、乾燥した水酸化ランタンを電気炉で空气中、500°Cで4時間焼成することにより酸化ランタン担体を得た (Scheme 2-3)。

Scheme 2-3. Preparation of La₂O₃

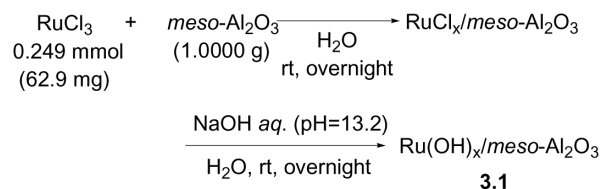


2.1.4 *meso*-アルミナ、 γ -アルミナ、ベーマイト、酸化ランタンを担体としたルテニウム固体触媒の合成

50 ml ナス型フラスコに攪拌子、*meso*-アルミナ *meso*-Al₂O₃ (1.0000 g)、塩化ルテニウム (III) *n*水和物 (0.249 mmol, 62.9 mg)、水を加え、室温で一晩攪拌し、*meso*-アルミナにルテニウムを担持させた。担持後、遠心分離器により分離し、蒸留水で洗浄した。

洗浄後、1 N-水酸化ナトリウム水溶液を pH 13.2になるまで加え、室温で一晩反応させた。反応後、遠心分離器により分離し、蒸留水で洗浄した後に60°Cで乾燥することにより、目的とする水酸化ルテニウム (III) 担持 *meso*-アルミナ触媒 Ru(OH)_x/*meso*-Al₂O₃ 3.1を得た (Scheme 2-4)。

Scheme 2-4. Preparation of Ru(OH)_x/*meso*-Al₂O₃



ただし、合成した触媒に担持されているルテニウムの分析は行っていないが、文献類似の方法^[1]で水酸化ナトリウムによる処理を行い、触媒に同様の色の変化が見られたため、水酸化ルテニウムとなって

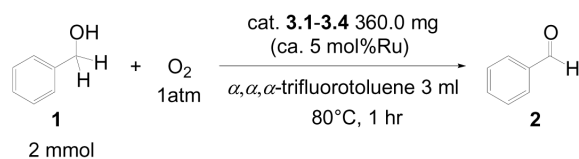
いるものと判断した。

また、 γ -アルミナ、ベーマイト、酸化ランタンを担体としたルテニウム触媒 $\text{Ru}(\text{OH})_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ **3.2**, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **3.3**, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{La}_2\text{O}_3$ **3.4** に関しても上記の方法と同様にして合成した。ただし、触媒 **3.2**, **3.3** に関しては、ルテニウムの担持温度を室温ではなく 85°C で行った。

2.1.5 合成したルテニウム固体触媒によるベンジルアルコールの酸化反応の検討

20 ml シュレンクチューブに、合成した触媒 **3.1-3.4** (360.0 mg, ルテニウムに関して約 0.1 mmol に相当) のいずれかと溶媒として α, α, α -トリフルオロトルエン (3 ml) を加え、酸素ガスを 15 分間バブリングした。続いて 80°C まで加熱し、基質としてベンジルアルコール **1** (2 mmol) を加え、酸素雰囲気 (1 atm) 下、 80°C で 1 時間反応させた (Scheme 2-5)。反応後、内部標準物質としてナフタレン (2 mmol) を加え、GLC により生成物の収率を求めた。

Scheme 2-5. Investigation of catalytic alcohol oxidation with molecular oxygen



ここで、ベンジルアルコール **1** を基質に用いた理由は、ベンジル位での酸化反応が起こりやすいことから、アルコールの酸化反応における触媒活性の評価には、以前からベンジルアルコール **1** が基質として用いられてきており、本研究でも、これまでの報告例との比較検討を行うためこれを用いた。また、今回溶媒として用いた α, α, α -トリフルオロトルエンについても、以前の報告例でこの反応系に適した溶媒であることが知られている。反応の結果を以下に示す (Table 2-1)。

ルテニウム担持アルミナ触媒 **3.1-3.3** では、いずれも、ベンジルアルコール **1** の転化率が $>99\%$ となった (entries 1-3)。その中でも、ベーマイトを脱水処理した γ -アルミナ担体を用いた触媒 **3.2** (entry 2) が、*meso*-アルミナ触媒 **3.1** (entry 1) やベーマイト触媒 **3.3** (entry 3) に比べ、ベンズアルデヒド **2** の選択性が幾分高いことがわかった。そして、酸化ランタン触媒 **3.4** はアルミナ触媒 **3.1-3.3** に比べて触媒活性が低かった (entry 4)。

Table 2-1. Effect of catalysts **3.1-3.4** on oxidation of benzyl alcohol **1**

entry	cat.	conv. [%]	yield (2) [%]
1	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\textit{meso}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3.1	>99	86
2	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3.2	>99	92
3	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.3	>99	88
4	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{La}_2\text{O}_3$ 3.4	85	78

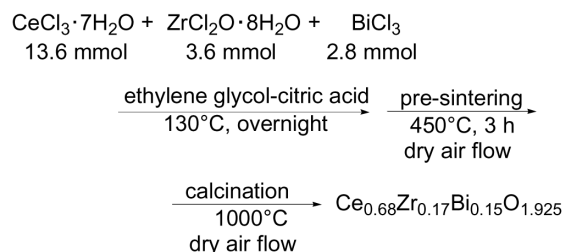
2.2 ビスマス、セリウム等を含む複合金属酸化物を担体とした触媒の合成

種々の酸化触媒として用いられるセリウムやビスマスの酸化物などに関し、それらを含む多元金属担体を触媒に用いた場合の触媒活性の検討を行うため、錯体重合法^[3]により担体を合成し、その検討を行った。錯体重合法では、まず組成の均一な複合金属高分子錯体を前駆体として合成することを特徴とし、これを加熱焼成することで、均一な複合金属酸化物を得ることができる。

2.2.1 セリウム、ジルコニウム、ビスマスからなる三元担体の合成 (錯体重合法^[3])

ルツボに攪拌子、エチレングリコール (150.0 mmol)、クエン酸 (75.0 mmol) を加え、 80°C で溶解した。溶解後、目的となる組成式のモル比と等しくなるように、塩化セリウム (III) 7 水和物 (13.6 mmol)、塩化酸化ジルコニウム (IV) 8 水和物 (3.6 mmol)、塩化ビスマス (III) (2.8 mmol) をメノウ乳鉢でよく混合したものを加え、温度を少しずつ上げながら完全に溶解させた。溶液の粘性が高くなってきたら攪拌子を取り出し、 130°C で一晩縮合重合させた。そして、電気炉で乾燥空気気流下、 450°C 、3 時間仮焼し、粉碎後にさらに 1000°C で焼成することにより、 $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ 担体を得た (Scheme 2-6)。

Scheme 2-6. Preparation of $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{1.925}$



2.2.2 セリウム，ジルコニウム，ビスマスとアルミニウムまたはランタンからなる四元担体の合成 (錯体重合法^[3])

ルツボに攪拌子，エチレングリコール (50.0 mmol)，クエン酸 (25.0 mmol) を加え，80°Cで溶解した。溶解後，目的となる組成式の本モル比と等しくなるように，硝酸セリウム (Ⅲ) 6水和物 (3.413 mmol)，硝酸ジルコニル (Ⅳ) 2水和物 (0.853 mmol)，硝酸ビスマス (Ⅲ) 2水和物 (1.067 mmol)，硝酸アルミニウム (Ⅲ) 2水和物 (1.333 mmol) をメノウ乳鉢でよく混合したものを加え，温度を少しずつ上げながら完全に溶解させた。この際，あまり溶解しないようなら水を少量加える操作を行った。以降の操作は2.2.1と同様であるので省略する。これにより， $Ce_{0.512}Zr_{0.128}Bi_{0.16}Al_{0.2}O_{1.82}$ 担体を得た。

また，アルミニウム塩の代わりに硝酸ランタン (Ⅲ) 6水和物を加えることや，加える金属塩の組成を変えることにより， $Ce_{0.512}Zr_{0.128}Bi_{0.16}La_{0.2}O_{1.82}$ 担体， $Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.1}Al_{0.1}O_{1.9}$ 担体， $Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.1}La_{0.1}O_{1.9}$ 担体を合成した。

2.2.3 ビスマス，モリブデンからなる二元担体の合成 (錯体重合)

ルツボに攪拌子，エチレングリコール (100.0 mmol)，クエン酸 (50.0 mmol) を加え，80°Cで溶解した。溶解後，目的となる組成式の本モル比と等しくなるように，硝酸ビスマス (Ⅲ) 5水和物 (13.3 mmol)，12モリブドリン酸 *n* 水和物 (0.556 mmol) をメノウ乳鉢でよく混合したものを加え，温度を少しずつ上げながら完全に溶解させた。以降の操作は2.2.1と同様であるので省略する。これにより， $Bi_2MoP_{0.083}O_{6.21}$ 担体を得た。

2.2.4 ビスマス，セリウム等を含む複合金属酸化物を担体とした触媒の合成

2.1.4と同様の操作により，水酸化ルテニウム担持複合金属酸化物触媒 **3.5-3.10**を合成した。ただし，触媒 **3.6**，**3.7**，**3.10**に関しては，ルテニウムの担持温度を室温ではなく85°Cで行った。

2.2.5 合成した固体触媒 **3.5-3.10**によるアルコールの酸化反応の検討

2.1.5と同様の操作により，ベンジルアルコール **1**の酸化によるベンズアルデヒド **2**の合成を検討した。反応の結果を以下に示す (Table 2-2)。

まず， $Ce_{0.68}Zr_{0.17}Bi_{0.15}O_{1.925}$ 担体に水酸化ルテニウムを担持した触媒 **3.5**を用いて反応を行ったところ，ベンジルアルコール **1**の転化率が84%で，ベンズアルデヒド **2**が収率84%で得られた (entry 1)。また，セリウム，ジルコニウム，ビスマスとアルミニウムま

Table 2-2. Effect of catalysts **3.5-3.10** on oxidation of benzyl alcohol **1**^{a)}

entry	cat.	conv. [%]	yield (2) [%]
1	$Ru(OH)_x/Ce_{0.68}Zr_{0.17}Bi_{0.15}O_{1.925}$ 3.5	84	84
2	$Ru(OH)_x/Ce_{0.512}Zr_{0.128}Bi_{0.16}Al_{0.2}O_{1.82}$ 3.6	>99	96
3	$Ru(OH)_x/Ce_{0.512}Zr_{0.128}Bi_{0.16}La_{0.2}O_{1.82}$ 3.7	>99	96
4	$Ru(OH)_x/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.1}Al_{0.1}O_{1.9}$ 3.8	94	93
5	$Ru(OH)_x/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.1}La_{0.1}O_{1.9}$ 3.9	91	87
6	$Ru(OH)_x/Bi_2MoP_{0.083}O_{6.21}$ 3.10	>99	95

a) Reaction conditions : catalyst ca. 5 mol%Ru, benzyl alcohol (2 mmol), α,α,α -trifluorotoluene (3 ml), 80°C, O₂ (1 atm), 1 h.

たはランタンからなる四元担体触媒 **3.6-3.9**を用いた反応 (entries 2-5) では， $Ce_{0.512}Zr_{0.128}Bi_{0.16}Al_{0.2}O_{1.82}$ 担体を用いたものがベンジルアルコール **1**の転化率が>99%，ベンズアルデヒド **2**が収率96%と最も高い触媒活性を示したが (entry 2)，アルミニウムとランタンの違いはさほど見られなかった。さらに， $Bi_2MoP_{0.083}O_{6.21}$ を担体とした触媒を用いたものもベンジルアルコール **1**の転化率が>99%，ベンズアルデヒド **2**の収率95%と高い触媒活性を示した (entry 6)。

2.3 γ -リン酸ジルコニウムを担体とし，一種類もしくは二種類の金属を担持した触媒の合成

γ -リン酸ジルコニウム (γ -ZrP) は層状構造をしており (層間距離1.22 nm)，担持金属は触媒の表面だけではなく，その層間にも担持される。そのため，この層状構造による特異な効果が発現する可能性もある。また，これまでの報告例では塩基性の担体を用いた場合に高い触媒活性が発現することが多く示されているが，酸性の担体の場合についてはあまり言及がない。そこで，酸性の γ -リン酸ジルコニウムを担体とした際にどのような効果が得られるかが興味深い。一方，ハイドロタルサイト触媒を用いた場合に，ルテニウムとそれ以外の遷移金属とを共に担持することにより共同効果が見られることが報告されているが^[4]， γ -リン酸ジルコニウムでもその効果について検討を行った。

2.3.1 ルテニウムを担持した γ -リン酸ジルコニウム触媒 **3.11**，**3.12**の合成

100 ml ナス型フラスコに攪拌子，塩化ルテニウム (Ⅲ) *n* 水和物 (3.136 mmol, 792.4 mg)，水を加え，攪拌した後に γ -リン酸ジルコニウム (501.1 mg) を加え，75°Cで一晩攪拌し， γ -リン酸ジルコニウムにルテニウムを担持させた。これを遠心分離により分離し，蒸留水で洗浄した後，60°Cで乾燥す

ることで、塩化ルテニウム担持 γ -リン酸ジルコニウム触媒 RuCl_x/ γ -ZrP **3.11**を合成した。さらに、得られた触媒 **3.11**を 2.1.4 と同様にして、水酸化ナトリウム水溶液で処理することにより、水酸化ルテニウム担持 γ -リン酸ジルコニウム触媒 Ru(OH)_x/ γ -ZrP **3.12**とした。

2.3.2 ルテニウムの他にもう一種類の金属イオンを担持した γ -リン酸ジルコニウム触媒 3.13-3.17の合成

100 ml ナス型フラスコに攪拌子、塩化ルテニウム (III) n 水和物 (1.33 mmol, 335.5 mg), 酢酸マンガン (II) 4 水和物 (1.33 mmol, 326.5 mg), 水を加え、攪拌した後に γ -リン酸ジルコニウム (500.2 mg) を加え、75°C で一晩反応させた。以降 2.1.4 と同様の操作により、水酸化ルテニウムとマンガン担持した γ -リン酸ジルコニウム触媒 Ru(OH)_x-Mn(OH)_x/ γ -ZrP **3.13**を得た。

また、マンガン塩の代わりに、硫酸バナジル (IV) n 水和物や酢酸コバルト (II) 4 水和物、塩化鉄 (II) 4 水和物、硝酸ニッケル (II) 6 水和物を用いることにより、 γ -リン酸ジルコニウムにルテニウムとそれぞれの金属を担持した触媒 **3.14-3.17**を得た。

2.3.3 合成したルテニウム固体触媒 3.11-3.17 によるアルコールの酸化反応の検討

実験操作に関しては、触媒量を 50.0 mg (ルテニウムに関して約 0.1 mmol に相当) とした以外は 2.1.5 と同様に行った。反応の結果を以下に示す (Table 2-3)。

まず、 γ -リン酸ジルコニウムに塩化ルテニウムを担持した触媒 **3.11**を用いて反応を行ったところ、ベンジルアルコール **1** の転化率が >99% で、ベンズアルデヒド **2** が収率 >99% で得られた (entry 1)。さらに、水酸化ルテニウム担持触媒 **3.12**では、より酸化反応が進行し、ベンジルアルコール **1** の転化率が >99% で、ベンズアルデヒド **2** が収率 79%、そしてベンズアルデヒド **2** がさらに酸化した安息香酸が収率 16% で得られた (entry 2)。これより、水酸化ナトリウム処理によりルテニウム触媒の触媒活性が上がるということがわかった。次に、ルテニウムの他にもう一種類の金属イオンを担持した γ -ZrP 触媒 **3.13-3.17**を用いた反応 (entries 3-7) では、ルテニウムとマンガンをもつ触媒として担持した触媒 **3.13**を用いた反応がベンジルアルコール **1** の転化率 99%、ベンズアルデヒド **2** の収率 89%、安息香酸の収率 9% と最も高い触媒活性を示したものの (entry 3)、ルテニウムのみを担持した触媒 **3.12**と比べても、期待したほどの共同効果は得られなかつ

Table 2-3. Effect of catalysts **3.11-3.17** on oxidation of benzyl alcohol **1**^{a)}

entry	cat. ^{b)}	conv. [%]	yield (2) [%]
1	RuCl _x / γ -ZrP 3.11	>99	>99
2	Ru(OH) _x / γ -ZrP 3.12	>99	79 ^{c)}
3	Ru(OH) _x -Mn(OH) _x / γ -ZrP 3.13	99	89 ^{d)}
4	Ru(OH) _x -VO(OH) _x / γ -ZrP 3.14	79	79
5	Ru(OH) _x -Co(OH) _x / γ -ZrP 3.15	64	61
6	Ru(OH) _x -Fe(OH) _x / γ -ZrP 3.16	95	92
7	Ru(OH) _x -Ni(OH) _x / γ -ZrP 3.17	91	89

a) Reaction conditions : catalyst ca. 5 mol%Ru, benzyl alcohol **1** (2 mmol), α, α, α -trifluorotoluene (3 ml), 80°C, O₂ (1 atm), 1 h.

b) γ -ZrP : Zr(PO₄)(H₂PO₄)₂·2H₂O.

c) Benzoic acid (C₆H₅COOH) was obtained as by-product in 16% yield.

d) Benzoic acid (C₆H₅COOH) was obtained as by-product in 9% yield.

た (entries 3-7)。

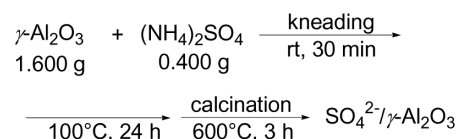
2.4 硫酸イオンを担体表面上に固定化したルテニウム触媒の合成と検討

2.3 より、酸性担体も酸化触媒として有効であることがわかったことから、硫酸混練法^[8]により、各種金属酸化物担体表面上への硫酸イオンを固定化した強酸性の担体を合成し、それによる触媒活性の変化について検討した。

2.4.1 硫酸混練法による、金属酸化物表面上への硫酸イオンの固定化

2.1.2 で合成し、100°C で 24 時間乾燥させた γ -アルミナ担体 (1.6001 g) に対し総量の 20 wt% となる硫酸アンモニウム (0.4000 g) を混ぜ、メノウ乳鉢で 30 分混合した。混合後、混合試料をルツボに移し、100°C で 24 時間乾燥し、その後電気炉で空气中、600°C で 3 時間焼成した。これにより、硫酸イオンを表面に固定した γ -アルミナ担体 SO₄²⁻/ γ -Al₂O₃ を得た (Scheme 2-7)。

Scheme 2-7. Preparation of SO₄²⁻/ γ -Al₂O₃



また、同様の方法により、市販の酸化ジルコニウム (IV)、酸化ビスマス (III)、酸化セリウム (IV) や 2.2.1 で合成した Ce_{0.68}Zr_{0.17}Bi_{0.15}O_{1.925} (CBZ) 担

体の表面に硫酸イオンを固定化した担体を合成した。

2.4.2 硫酸イオンを固定化した担体を用いたルテニウム固体触媒 3.18-3.22の合成

2.1.4と同様の操作により、水酸化ルテニウムを担持した硫酸イオン固定化触媒 3.18-3.22を合成した。さらに、比較のために硫酸イオンを固定化していない酸化セリウムを担体とした水酸化ルテニウム触媒 3.23も合成した。ただし、触媒 3.18-3.22に関しては、ルテニウムの担持温度を85°Cで行った。

2.4.3 合成したルテニウム固体触媒 3.18-3.23によるアルコールの酸化反応の検討

2.1.5と同様にして、合成したルテニウム固体触媒 3.18-3.23を用いて、ベンジルアルコール 1の酸化反応を検討した。さらに、ここでは反応温度についても検討を行った。反応の結果を以下に示す (Table 2-4)。

まず、硫酸化 γ -アルミナ触媒 3.18を用いて80°Cで反応を行ったところ、ベンジルアルコール 1の転化率が>99%で、ベンズアルデヒド 2が収率89%で得られた (entry 1)。しかしながら、これらの結果は硫酸化していない触媒 3.2を用いて反応を行った場合の結果 (Table 2-1, entry 2) と比べると、若干ながらベンズアルデヒド 2の収率が低下していた。

硫酸化酸化ジルコニウム触媒 3.19を用いたところ、ベンジルアルコール 1の転化率が>99%で、ベンズアルデヒド 2が収率98%と良好な結果が得られた (entry 2)。続いて、酸化触媒としても用いられる酸化ビスマス (III)を硫酸化して、触媒としてみたが、良い結果は得られなかった (entry 3)。そこで、さらに酸化触媒として利用される酸化セリウム (IV)を硫酸化し、触媒としたところ、80°Cで、ベンジルアルコール 1の転化率とベンズアルデヒド 2の収率が共に>99%となった (entry 4)。そこで、反応温度を60°Cに下げたところ、アルコール 1の転化率は>99%であった (entry 5)。さらに、反応温度を40°Cにまで下げたが、この場合は反応速度が遅くなり、1時間後の転化率は65%、収率は64%となってしまった (entry 6)。

次に、硫酸化 $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ 触媒 3.22を用いたところ、80°Cでは、ベンジルアルコール 1の転化率が>99%、ベンズアルデヒド 2の収率が>99%と高収率であった (entry 7)。また、硫酸イオンを付加していない触媒 3.5と比べても触媒活性が上がっていることがわかった (Table 2-2, entry 1)。そこで、反応温度を40°Cにまで下げたが、この場合も、硫酸化酸化セリウム触媒 3.21と同程度の触媒

Table 2-4. Effect of catalysts 3.18-3.23 on oxidation of benzyl alcohol 1^{a)}

entry	cat.	temp. [°C]	conv. [%]	yield (2) [%]
1	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3.18	80	>99	89
2	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 3.19	80	>99	98
3	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 3.20	80	82	80
4	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 3.21	80	>99	>99
5	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 3.21	60	>99	95
6	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 3.21	40	65	64
7	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{CZB}^{\text{b)}$ 3.22	80	>99	>99
8	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{CZB}^{\text{b)}$ 3.22	40	68	63 ^{c)}
9	$\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{CeO}_2$ 3.23	80	69	65

a) Reaction conditions : catalyst ca. 5 mol%Ru, benzyl alcohol 1 (2 mmol), α, α, α -trifluorotoluene (3 ml), O_2 (1 atm), 1 h.

b) CZB : $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{1.925}$.

c) Benzoic acid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) was obtained as by-product in 2% yield.

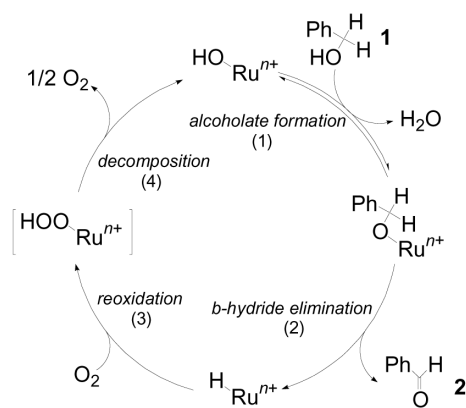
活性を有することにとどまった (entry 8)。

ここで、硫酸化していない酸化セリウムを担体とする触媒 3.23では、触媒活性が大幅に低下したことから、硫酸化の効果が大きいことが確認できた (entry 9)。

3. 水酸化ルテニウム触媒における、アルコールの酸化反応の反応機構

水酸化ルテニウム触媒によるアルコールの酸化反応の反応機構について、水野らが提案した反応機構^[1]をもとに予想したものを以下に示す (Scheme 3-1)。まず、水酸化ルテニウム種がベンジルアルコール 1と反応し、水が脱離して、ルテニウムアルコキッドを形成する (1)。続いて、 β -水素脱離により、

Scheme 3-1. Presumable reaction mechanism

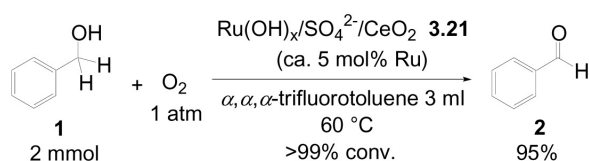


酸化反応生成物のベンズアルデヒド **2** とルテニウムヒドリドを生成する (2)。次に、ルテニウムヒドリドが再酸化されルテニウムペルオキシドを形成し (3), これが分解して再び水酸化ルテニウム種が形成される (4) と考えられる。

4. 総括

これらの結果をまとめると、分子状酸素によるアルコールの酸化反応に対する固体触媒として、酸化セリウム表面上に硫酸イオンを担持した担体に水酸化ルテニウムを担持した触媒 $\text{Ru(OH)}_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ **3.21** を新たに開発した。そして、 $\text{Ru(OH)}_x/\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 触媒 **3.21** は、短時間でベンジルアルコール **1** のベンズアルデヒド **2** への酸化反応を高選択的に進行させられることがわかった (ベンジルアルコール **1** の転化率 >99%, ベンズアルデヒド **2** の収率95%) (Scheme 4-1)。

Scheme 4-1. Summary of this work



このようなことから、環境負荷の少ない方法で、低温、短時間でも高選択的にアルコールの酸化反応を行う事ができる固体触媒を新たに開発したと言える。

5. 参考文献

- [1] a) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Supported Ruthenium Catalyst for the Heterogeneous Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4538, 2002
 b) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Scope, Kinetics, and Mechanistic Aspects of Aerobic Oxidations Catalyzed by Ruthenium Supported on Alumina*, *Chem. Eur. J.* **9**, 4353, 2003
 [2] T. Seki, M. Onaka, *Sulfated Mesoporous Alumina: A highly Effective Solid Strong Base Catalyst for the Tishchenko Reaction in Supercritical Carbon Dioxide*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1240, 2006
 [3] 垣花 真人, 希土類元素を含む高分子錯体を前駆体とする新規材料化プロセスの開発, *希土類*, **27**, 111, 1995
 [4] 金田清臣, 分子状酸素を酸化剤とするアルコール酸化反応に向けた固定化金属触媒の設計, *触媒*, **46**, 19, 2004