

[Letter]

Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol with Oxygen Using Ruthenium Containing Polyoxomolybdate

Tomohiro Oonaka, Keiji Hashimoto, Hiroshi Kominami*, Yoshio Matsubara, and Yoshiya Kera
Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Kinki University,
Kowakae, Higashiosaka, Osaka 577-8502, JAPAN

(Received September 8, 2005)

Catalytic features of ruthenium-molybdenum polyoxometalate having a composition of $[\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{50}]^{10-}$ or $[\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{52}]^{14-}$ ($\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$) were evaluated using liquid-phase selective oxidation of benzyl alcohol with oxygen. $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ catalyst supported on titania support chemically modified with silane coupling agent that has amino groups ($\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}/\text{DAPS-TiO}_2$) exhibited much higher catalytic activity than other $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ catalysts unsupported and supported on unmodified titania. $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}/\text{DAPS-TiO}_2$ exhibited larger turnover frequency than representative polyoxometalates supported on DAPS-TiO_2 .

Keywords

Ruthenium molybdenum polyoxometalate, Heterogeneous catalyst, Liquid phase oxidation, Silane coupling reagent, Oxygen, Benzyl alcohol

1. 緒 言

ポリオキソメタレート (POM) は酸化物アニオン、 MO_6 ($\text{M} = \text{W}^{6+}, \text{Mo}^{6+}, \text{V}^{5+}$ など) を基本骨格とする種々の構造を持ち、酸化能と酸触媒能を併せ持つ多機能型触媒として注目されている¹⁾。また、 MO_6 アニオンの一部をルテニウム (Ru) などの遷移金属で置換することにより POM の酸化力を制御することができる²⁾。我々は、Ru-W 系 POM に比べ、ほとんど報告例のない Ru-Mo 系 POM ($[\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{50}]^{10-}$ あるいは $[\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{52}]^{14-}$ 、以下 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$) の合成に成功した。 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ をカチオン性の有機鎖で修飾することにより疎水性化し、有機過酸を用いるシクロヘキサノールの均一系酸化反応に用いたところ優れた触媒特性が得られた³⁾。また、アミノ基をもつシラン剤で化学修飾された担体⁴⁾上に $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ が安定かつ高分散に担持され、この触媒がメタノールのホルムアルデヒドへの不均一系酸化反応において優れた活性と選択性を示す⁵⁾。

アルコールからカルボニル化合物への酸化反応は石油化学や合成化学において重要な反応系である。コストや副生成物、環境への負荷を考慮すると、酸素分子 (O_2) は最も望ましい酸化剤である。POM を用いた液相酸化反応では、POM を有機鎖で修飾した均一系触媒が主に用いられている。また、生成物と触媒の分離を容易にするために POM を固定化あるいは不溶化して液相不均一系で用いる試みがあるが、

固定化による活性低下および固定化触媒からの POM の溶出が課題となっている。本研究では、シラン剤修飾チタニア担持 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ をベンジルアルコール (BAL) の不均一系液相酸素酸化に用い、均一系反応との比較やシラン剤修飾の効果について評価を行った。また、 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ と他の POM 触媒との活性比較を行った。

2. 実 験

$\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ の調製：既報^{3),5)}に従って、 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ のアンモニウムナトリウム塩 ($\text{NH}_4^+\text{Na}^+-\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$) およびセチルピリジニウム塩 (Cetyl- $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$) を調製した。

シラン剤修飾チタニアの調製および $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ の担持：いずれも既報^{4),5)}に従った。チタニアには石原産業製 ST-01 を、シラン剤には *N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン (DAPS) を用いた。 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ を平衡吸着法で担持した後、350℃で焼成して有機残基を除去した後、触媒反応に用いた。これを $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}/\text{DAPS-TiO}_2$ と表記する。

BAL の液相 O_2 酸化反応：ガラス製反応容器に触媒を加え、真空脱気を行った後に、 O_2 を流通させた。つぎに、溶媒のトリフルオロトルエン (TFT) 5 cm³、内部標準物質のアセトフェノン 1 mmol および基質の BAL 4 mmol を順に加え、 O_2 流通下、110℃で反応させた。分析は GC で行った。

3. 結果と考察

各種 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ 触媒による BAL の液相 O_2 酸化反

“ルテニウム含有ポリオキソモリブデートによるベンジルアルコールの液相酸素酸化”

大中友宏、橋本圭司、古南 博*、松原凱男、計良善也

近畿大学大学院総理工研究科, 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

*連絡先, E-mail: hiro@apch.kindai.ac.jp

応: 各種 Ru₂Mo₁₄ 触媒を用いた BAL からベンズアルデヒドへの酸素酸化反応を行い、3 h 後の転化率およびターンオーバー頻度 (TOF) を Table 1 に示す。また、固定化触媒を使い 30 h 反応した結果を Table 1 に併記した。なお、同じ反応条件で無酸素および無触媒下の酸化反応は起こらなかった。粉末状の NH₄⁺Na⁺-Ru₂Mo₁₄ (Cat. 1) は活性が低かった (TOF 0.51)。これは NH₄⁺Na⁺-Ru₂Mo₁₄ が TFT にほとんど溶解しないためであると考えられる。そこで、セチルピリジニウムカチオンをカウンターカチオンに持つ可溶性 Cetyl-Ru₂Mo₁₄ (Cat. 2) を調製し、その触媒特性を調べた。期待通り、Cat. 2 は均一系触媒として作用し、高い選択性を維持しながら Cat. 1 に比べ約 30 倍の触媒活性を示した。また、DAPS 修飾担体に固定化された Ru₂Mo₁₄/DAPS-TiO₂ 触媒 (Cat. 3) の TOF は均一系触媒 Cat. 2 の 5 倍、Cat. 1 の 160 倍となり、大幅に活性が改善されることがわかった。比較のために、未修飾担体に Ru₂Mo₁₄ を通常の方法で含浸担持した触媒 Ru₂Mo₁₄/TiO₂ (Cat. 4) を同条件で評価したところ Cat. 2 と同等であるが、Cat. 3 の約 1/6 の活性となった。さらに、DAPS 修飾担体に固定化した Ru₂Mo₁₄ 触媒は転化率 70%において、高い選択率 (94%) が得られた。この時の副生成物はジベンジルエーテルであった。一方、Cat. 4 ではジベンジルエーテルの副生は認められなかった。このことは Cat. 3 では触媒焼成時に DAPS とチタニアから酸点を有するチタニア-シリカ (TiO₂-SiO₂) が生成したためと考えられる。

Table 1 Liquid-phase O₂-oxidation of Benzyl Alcohol by Various Ru₂Mo₁₄ Catalysts^{a)}

Cat.	Ru ₂ Mo ₁₄ status	Ru ₂ Mo ₁₄ [μmol]	Conv. [%]	Selec. [%]	TOF [h ⁻¹]
1	NH ₄ ⁺ Na ⁺ salt	10	0.41	>99	0.51
2	Cetyl salt	10	13	>99	16
3	on DAPS-TiO ₂ ^{b)}	2	13	>99	82
3	on DAPS-TiO ₂ ^{b),c)}	2	70	94	-
4	on TiO ₂	2	2.1	>99	15

a) Benzyl alcohol: 4 mmol, Solvent (α,α,α-Trifluorotoluene): 5 cm³, Reaction temperature: 110°C, Reaction time: 3 h. b) Organic species were removed by calcination at 350°C before catalytic reaction. c) Reaction time: 30 h.

一方、著者らは、DAPS-TiO₂ 上において、Ru₂Mo₁₄ は担体上の DAPS のアミノ基との強い酸塩基相互作用により安定かつ均一に担持されることを既に明らかにした⁵⁾。さらに 350°C の焼成処理により、DAPS-TiO₂ 上のアミノ基を含む有機基は完全に除去されるが、Ru₂Mo₁₄ の構造は維持されることを IR にて確認している⁵⁾。以上から、DAPS-TiO₂ 上に担持

された Ru₂Mo₁₄ は焼成後も均一な分散状態が維持されるため、BAL の酸化に対し、効果的に寄与すると考えられる。また、反応後の Cat. 3 からの Ru 成分の溶出量は 3%と低く抑えられていた。ここで、触媒からの溶出物による BAL の O₂ 酸化を行ったが、酸化活性は認められなかった。この溶出 Ru 成分は担持あるいは焼成時の Ru₂Mo₁₄ 分解物と考えられる。以上の結果から、アミノ基をもつシラン剤修飾担体上への Ru₂Mo₁₄ の固定化は触媒の活性改善手法として有効であることが明らかになった。さらに、ベンズアルデヒドの生成速度は、均一・不均一反応、担体の使用の有無を問わず、基質濃度に 1 次であった。このことは Ru₂Mo₁₄ を固定化しても、この酸化反応系における反応律速過程は同一であることを支持する。

各種 POM との比較: Table 2 に Ru₂Mo₁₄ および他の POM の固定化触媒を用いた BAL の液相酸素酸化反応における 6 h 後の BAL の転化率、ベンズアルデヒド選択率および TOF を示す。各触媒とも高いベンズアルデヒド選択性を維持しており、DAPS 修飾担体が POM の触媒特性を効果的に引き出していることが明らかである。担持量を統一 (5.0 wt%) しているため、担持される POM のユニット数が異なるが、TOF は Ru₂Mo₁₄ > PMo₁₂ > Mo₇O₂₄ > FeMo₆ > PW₁₂ の順となり、Ru₂Mo₁₄ が高い触媒性能を持っていることが示された。これらの結果から、Ru₂Mo₁₄ は BAL の選択的 O₂ 酸化に対して優れた触媒特性を有していることがわかった。

Table 2 Heterogeneous Liquid-phase O₂-oxidation (6 h) of Benzyl Alcohol by Supported POM Catalysts (5.0 wt%) Prepared by Calcination of POM/DAPS-TiO₂

POM anion	Loading [μmol-Unit]	Conv. [%]	Selec. [%]	TOF [h ⁻¹]
Ru ₂ Mo ₁₄	2.0	26	>99	82
[FeMo ₆ (OH) ₆ O ₂₄] ³⁻	5.6	24	96	28
[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	5.5	29	96	35
[PMo ₁₂ O ₄₀] ³⁻	2.4	27	>99	75
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	1.6	0.5	>99	2.4

References

- 1) Pope, M. T., "Heteropoly and Isopoly Oxometalates," Springer-Verlag, Berlin (1983).
- 2) Neumann, R., Khenkin, A. M., *Inorg. Chem.*, **34**, 5753 (1995).
- 3) Oonaka, T., Hashimoto, K., Kominami H., Matsubara, Y., Kera, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **48**, (3), 178 (2005).
- 4) Kamada, M., Kominami, H., Kera, Y., *J. Colloid. Interface Sci.*, **182**, 297 (1996).
- 5) Oonaka, T., Hashimoto, K., Kominami, H., Kera, Y., Matsubara, Y., *Catal. Today*, in press.