

2 A 04

# 銀アルミナ触媒による酸化剤を用いないアルコール脱水素反応

清水 研一・杉野賢治・薩摩 篤

名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

硝酸銀をアルミナに含浸担持した後、焼成、水素還元して調製したアルミナ担持 Ag cluster 触媒が酸化剤を用いないアルコールの脱水素反応(373 K)を効率的に進行させた。種々の構造解析より本系における Ag の酸化状態・粒子径や担体酸塩基性が脱水素活性に与える影響を検討した。速度論解析、in-situ IR による中間体の同定とその速度論解析と併せて、本系における反応機構と活性種構造を明らかにした。本反応は、①アルミナの塩基点によるアルコールのプロトン引き抜き、②Ag cluster によるアルコキシド種の C-H 切断(銀ヒドリド種の生成)、③アルミナの酸点による H<sub>2</sub> 脱離の促進の3過程を経て進行する。

[主張したい事項] (1) Ag 種の構造制御 (cluster 化) と担体酸塩基点の共同効果により、d<sup>10</sup> 金属系でも C-H 活性化触媒が設計できる

## 1. 緒言

アルコールのカルボニル化合物への選択酸化は有機合成化学における基本反応の一つである。近年、アルコール酸化に高活性な均一系・不均一系触媒の報告<sup>1)</sup>は多いが、酸化剤を用いない条件での検討例<sup>2,3)</sup>は少ない。Mitsudome ら<sup>2)</sup>の報告した Mg-Al 系ハイドロタルサイト固定化 Ag ナノ粒子触媒は本反応に対して従来触媒(白金族錯体<sup>3)</sup>)よりも高活性な不均一系触媒として注目される。当研究室では、①銀アルミナの水素還元で生成する担持 Ag cluster 触媒が Ag<sup>+</sup>種や金属 Ag 粒子とは異なる特異的な redox 特性を示し、白金族触媒を上回る高い脱硝活性を示すこと、②Ag cluster とアルミナ担体の組み合わせが最も高活性な触媒を与えることを報告してきた<sup>4)</sup>。上記の例は、d<sup>10</sup> 金属である Ag を原料に用いても cluster 化と適切な担体との組み合わせにより白金族触媒を代替する触媒の設計が可能であることを示唆している。本研究ではアルミナ担持 Ag cluster 触媒が酸化剤フリー条件でのアルコール酸化に活性を示すことを見出した。活性 Ag 種の構造、反応機構の検討も行い、Ag cluster 及び担体酸塩基点の役割に関する考察を通して、d<sup>10</sup> 金属を用いた C-H 活性化触媒の設計指針を提案する。

## 2. 実験

担持 Ag 触媒(Ag= 5wt%, 例えば Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と表記する)は各種担体に硝酸銀水溶液を含浸させた後、873 K で1時間焼成して得た。反応と構造解析には、773 K で10分再焼成後、水素還元(573 K, 10分)後の触媒を用いた。触媒反応は触媒 44 mg, アルコール 1 mmol, トルエン 3 mL をガラス反応器に入れ、窒素雰囲気下、373 K にて行い、GC-MS, GC-FID で生成物の同定と定量を行った。IR 測定は、ガス流通装置を備えた in-situ セルに触媒ディスク(20 mg)を入れ、He 流通下 373 K で測定した。Ag K 殻 XAFS は spring-8, BL-01B1 にて 1% H<sub>2</sub>/He 流通(30分)下、573 K で in-situ 測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 触媒特性

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による p-メチルベンジルアルコールの脱水素反応を行ったところ、アルデヒドと水素がほぼ等量で生成し、48 h 後のアルデヒド収率は 93 % に達した。反応後の触媒を遠心分離・回収後、焼成 (773 K, 10 分)、水素還元(573 K, 10 分)処理により触媒活性は回復し、3 回反応を繰り返しても初期と同程度の活性を維持した。本系の基質一般性を検討したところ、種々のベンジル型アルコール、1-phenylethanol, シクロヘキサノール等に対して収率 80%以上で脱水素生成物が生成した。以上のように、本系は溶媒以外の反応補助剤がなく、目的物と水素を選択的に与えることから、環境調和型の不均一系触媒反応である。

Table 1 Dehydrogenation of various alcohols.<sup>a</sup>

entry	substrate	conv.(%)	yield(%)
1	4-methylbenzyl alcohol	99, 99 <sup>b</sup> 99 <sup>c</sup> , 99 <sup>d</sup>	93, 90 <sup>b</sup> 94 <sup>c</sup> , 91 <sup>d</sup>
2	benzyl alcohol	100	82
3	4-chlorobenzyl alcohol	79	70
4	1-phenylethanol	99	93
5	2-octanol	53	50
6	2-propanol	32	29
7	cyclohexanol	72	70
8	cyclodecanol	100	94
9	1-octanol	27	16

<sup>a</sup> Substrate (1 mmol), toluene (3 mL), catalyst (44 mg, 2 mol%), T= 373 K, t= 24-48 h. <sup>b</sup> reuse 1. <sup>c</sup> reuse 2. <sup>d</sup> reuse 3.

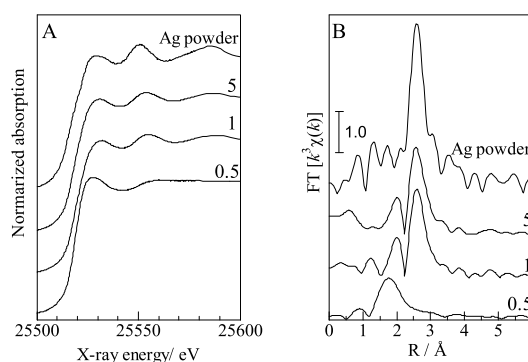


Fig. 1 In situ Ag K-edge (A) XANES and (B) EXAFS FTs of Ag (x wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag powder at 573 K in 1% H<sub>2</sub>.

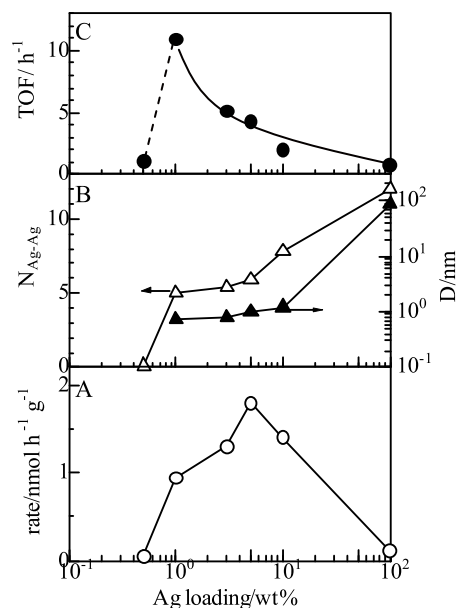


Fig. 2 Rate of aldehyde formation (○), Ag-Ag coordination numbers (△), Ag particle size (▲), and TOF (●) vs Ag loading.

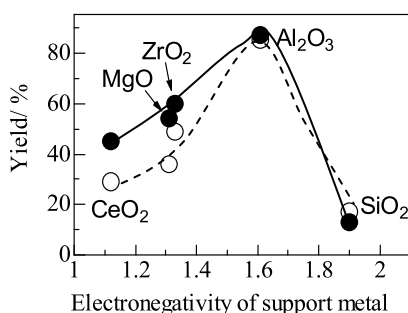


Fig. 3 Yield of aldehyde ( $t=24$  h) vs electronegativity of support.

### 3.2. 触媒構造と活性の相関

担持量の異なる Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (Ag=0.5, 1, 2, 5, 10 wt%) 及び Ag 粉末の XAFS による構造解析 (Fig. 1) とベンジルアルコールの脱水素反応を行った。触媒重量当たりの反応速度 (Fig. 2A) は 5 wt% で最大となった。EXAFS, XANES より Ag 種の構造を解析したところ、活性の最も低かった 0.5 wt% 担持体では孤立 Ag<sup>+</sup> イオン種が、1-10 wt% 担持体では Ag 金属 cluster が主な Ag 種であった。EXAFS の Ag-Ag 配位数より見積もった cluster の平均粒径 (Fig. 2B) は 1-5 wt% 担持体では 1 nm 以下であった。担持量と粒子径より表面 Ag サイト量を見積もり、表面 Ag サイト当たりの活性 (TOF) を算出したところ (Fig. 2C)、粒径が最も小さい cluster 触媒である 1 wt% 担持体が最も高い TOF を示し、粒径の増大に伴い TOF は減少した。以上から、金属 Ag 種が活性種であること、及び、粒径の小さい金属 Ag 種ほど高活性であることが明らかとなった。

種々の金属酸化物 (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub>) を担体として担持 Ag 触媒 (Ag=5 wt%) を調製し、XAFS による Ag 種の構造解析とアルコールの脱水素反応特性を評価した。EXAFS, XANES より各触媒上の Ag 種は Ag cluster (平均粒径 = 0.8~2.9 nm) として存在することがわかった。p-メチルベンジルアルコールの脱水素反応における 24 時間後のアルデヒド収率を担体金属の電気陰性度<sup>5)</sup> に対してプロットした

(Fig. 3) とくっきり山型の依存性を示し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合に最高収率となった。一般に電気陰性度の高い金属の酸化物ほど酸性が高い (塩基性が低い) ことから、酸点、塩基点の両方が本反応に必要なことが示唆される。

### 3.3. 反応機構

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上の吸着種の生成と反応性を検討するために FTIR 測定を行った。触媒上の吸着種によるスペクトルの時間変化を Fig. 4A に示す。触媒を加熱 (773 K)、水素還元 (573 K) 後、313 K にて 2-propanol を気相より 0.5 mmol g<sup>-1</sup>-catal. 導入したところ、2-propoxide の吸収 (1130, 1166, 1376, 1465, 2640, 2874, 2970 cm<sup>-1</sup>)<sup>6)</sup> が速やかにあらわれた。OH 伸縮領域には、アルミナ上の塩基性 OH 基に帰属される波数 (3740 cm<sup>-1</sup>)<sup>6,7)</sup> に負のピークが生じ、同時に水素結合性の吸着水によるブロードな吸収 (3100-3600 cm<sup>-1</sup>) が現れた。その後、時間とともに 2-propoxide の吸収強度は減少し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の吸着アセトン種 (1690 cm<sup>-1</sup>) の吸収強度が増加した。また、この時、3740 cm<sup>-1</sup> の負のピークは減少し、吸着水の吸収はほぼ消失した。この結果は、アセトン生成、吸着水の消費に伴い、アルミナ上の塩基性 OH 基が回復したことを示す。

2-propanol または、2-propanol の  $\alpha$  位の水素を重水素置換した 2-propanol-2-d<sub>1</sub> を用いて 313 K~373 K の各温度で同様の測定を行った。吸収強度の時間変化より、各温度での 2-propoxide の減少速度 (一次速度定数) を見積もった (Fig. 5)。アレニウスプロットは良い直線性を示し、活性化エネルギーの差 ( $E_H - E_D = 6.5$  kJ mol<sup>-1</sup>) は、IR より見積もった 2-propoxide の  $\alpha$  位の C-H, C-D 伸縮振動 (2640, 2100 cm<sup>-1</sup>) の差 (6.4 kJ mol<sup>-1</sup>) と良い一致を示した。

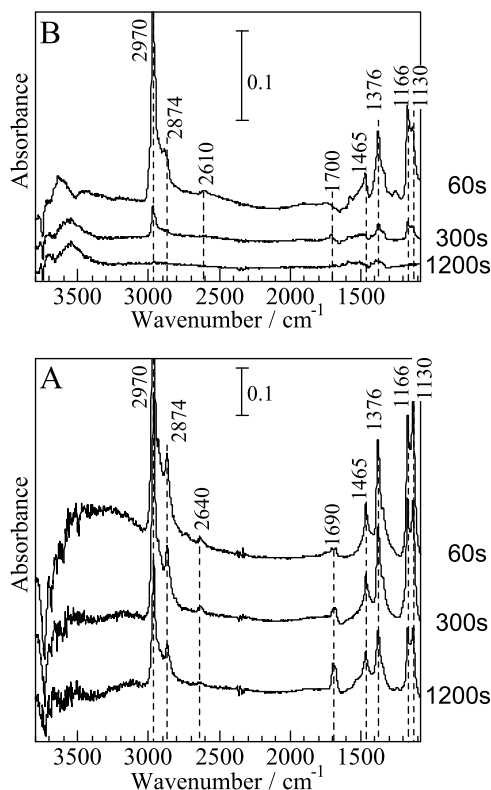


Fig. 4 IR spectra taken at 373 K after exposure of (A) Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or (B) Ag/MgO to 2-propanol (0.5 mmol g<sup>-1</sup>-catal.), followed by purging with He.

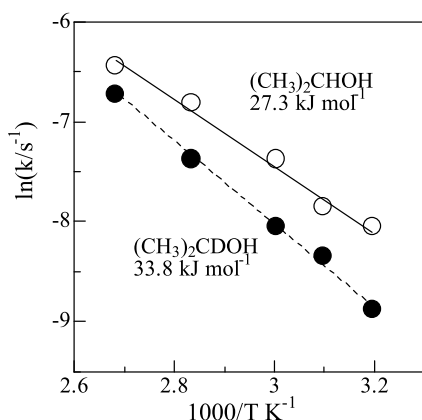


Fig. 5 Arrhenius plot for the reaction of surface 2-propoxide species on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rate constants were estimated from the changes in the area of IR band in a range 1080-1210 cm<sup>-1</sup> for (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH (○) or 1100-1250 cm<sup>-1</sup> for (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOH (●).

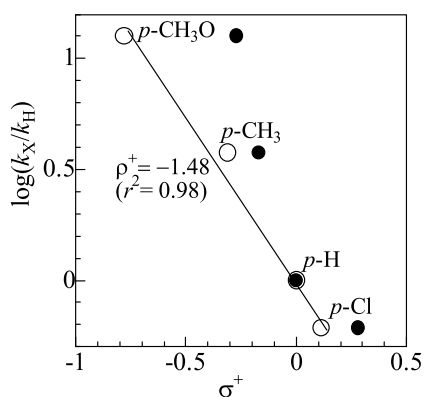
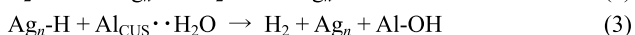
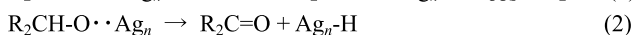


Fig. 6 Hammett plots for dehydrogenation of benzyl alcohol and p-substituted benzyl alcohols with Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. log( $k_X/k_H$ ) versus  $\sigma^+$  (○) and log( $k_X/k_H$ ) versus  $\sigma$  (●).



#### Scheme 1

種々のパラ置換ベンジルアルコールを基質として脱水素反応速度を測定し、Hammettプロット(Fig. 6)をとったところ、 $\ln(k_X/k_H)$ は $\sigma^+$ と良い直線関係を示し、 $\rho$ 値は-1.48であった。この結果は、アルコキシド中間体からのヒドリド引き抜きにより生成するカルボカチオン中間体を経てカルボニル化合物が生成することを示唆している。

以上の結果を総合すると、Scheme 1のような反応機構が提案できる。担体上の塩基性OH基によるアルコールのプロトン引き抜きを経て、アルコキシド中間体とアルミナ上の吸着水が生成する。その後、Ag clusterによるアルコキシド中間体からのヒドリド引き抜き(律速段階)とそれに伴うカルボカチオン性の遷移状態を経てカルボニル化合物が生成する。Ag cluster上のヒドリドは、担体の表面酸点との相互作用により酸性の増した吸着水の水素(H<sup>δ+</sup>種)と結合して水素分子を生成し、触媒サイクルが完結する。

### 3.4. 担体の酸塩基点と Ag cluster の役割

Fig. 4Aと同様の2-propanol吸着IR測定を種々の担体(Ag非担持)についても行ったところ(図は省略)、SiO<sub>2</sub>以外の酸化物では2-propoxideの強い吸収が観測された。従って、塩基性を示さないAg/SiO<sub>2</sub>がほとんどアルコール脱水素活性を示さないのは、反応の開始過程であるアルコールからのプロトン引き抜き能が極めて低いからである。

一方、アルミナに比べて酸性の低いマグネシアを担体を用いると、アルコールと塩基性OH基との反応により2-propoxideと同時に生成する吸着水のOH伸縮バンドがAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べ高波数側に現れた(Fig. 4B)。Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では1200秒後に吸着水の吸収はほぼ消滅したが、Ag/MgOでは消失しなかった。マグネシア表面では吸着水の酸性が低いためにヒドリドとの反応による水素分子の生成が困難であると解釈される。実際、塩基性の高い担体ほど、ヒドリド除去剤として酸素を共存させるとアルコール脱水素活性が向上する傾向があった(Fig. 3)。上記の結果は、酸化剤非添加の系で効率的に銀上のヒドリドを除去するには担体の酸性も重要であることを示している。

以上から、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が酸化剤フリー条件でのアルコール酸化に活性を示すことを見出すとともに、Ag cluster、担体上の酸点、塩基点の共同効果により反応が進行することを明らかにした。従来、アルコール脱水素や水素移行反応には酸塩基点を配位子に付与した白金族錯体(Ir, Ru, Rh等)が専ら検討されてきた<sup>3),8)</sup>。Ag(d<sup>10</sup>金属)は白金族に比べて安価ではあるが反応性に乏しい。本成果は、精密分子設計された配位子や白金族元素を用いなくても、cluster化と無機担体の酸塩基点の利用により、白金族錯体に匹敵する有機合成用触媒の設計が可能であることを示している。

### 文献

- 1) T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, and S. Kobayashi, *Chem. Asian J.*, **3**, 196 (2008)
- 2) T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, and K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 138 (2008)
- 3) a) K. I. Fujita, N. Tanino, and R. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **9**, 109 (2007); b) W.-H. Kim, I. S. Park, and J. Park, *Org. Lett.*, **8**, 2543 (2006); c) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, and D. Milstein, *Organometallics*, **23**, 4026 (2004)
- 4) a) K. Shimizu and A. Satsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2677 (2006); b) K. Shimizu, M. Tsuzuki, K. Kato, S. Yokota, K. Okumura, and A. Satsuma, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 950 (2007)
- 5) L. Pauling, *Nature of Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- 6) M. Zaki, M. A. Hasan, and L. Pasupulety, *Langmuir*, **17**, 4025 (2001)
- 7) C. Morterra and G. Magnacca, *Catal. Today*, **27**, 497 (1996)
- 8) H. Grtzmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1814 (2008)