

論文の内容の要旨

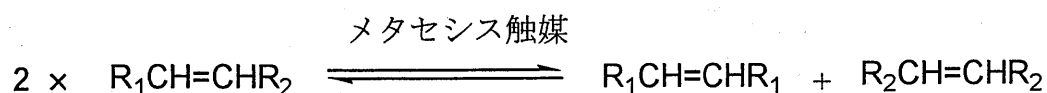
論文題目

ナノ空間反応場に組み込まれたレニウム酸化物のオレフィン・メタセシス触媒作用

及川 隆

[序]

最近の触媒的有機合成反応の中で、最も注目を集めている反応の一つはメタセシス反応である。多重結合を見かけ上一気に切断し、新たな多重結合に再構築するこの反応は、遷移金属化合物の巧みな働きにより進行し、複雑な炭素骨格や大環状構造を持つ化合物の合成において、現在多く活用されている。本研究は、新規多孔質材料であるメソポーラスアルミナ(meso-Al₂O₃ と以下略す)とレニウム酸化物を組み合わせて、効率よくメタセシス反応を誘起する不均一系触媒の開発を目的としたものである。

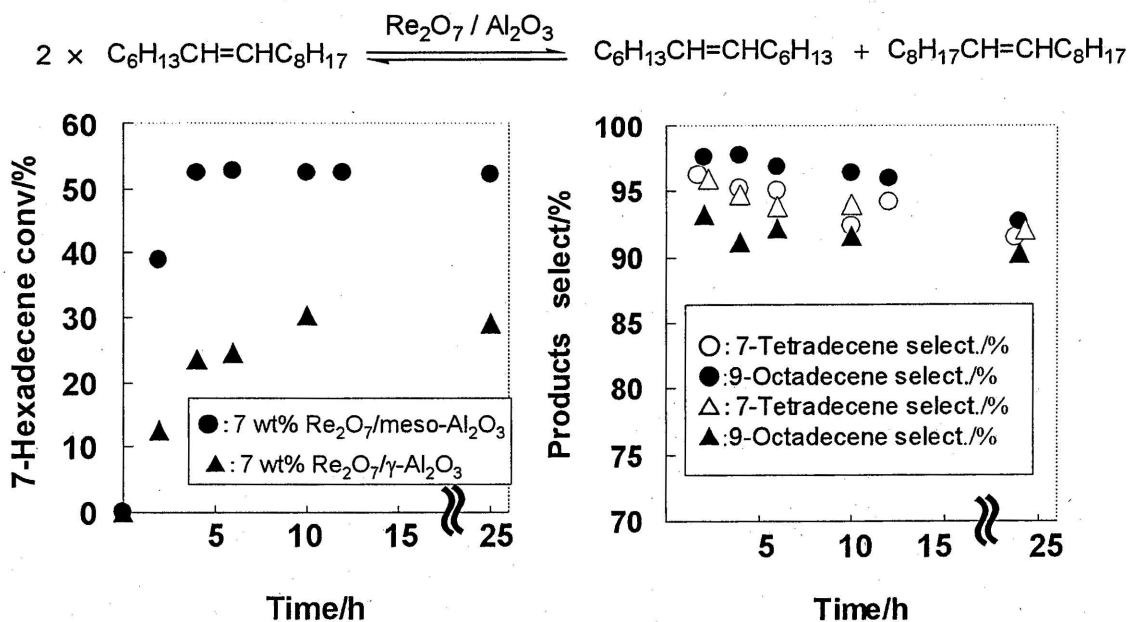


1. メソポーラスアルミナを触媒担体とする新規レニウム酸化物担持アルミナ触媒の開発

不均一系メタセシス触媒の中で、最も活性が高いことが知られている触媒系の $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ において、触媒担体に新規材料であるメソポーラスアルミナを使用することにより、有効な触媒系の設計を行なった。本研究では、メソポーラス構造をとるアルミナ担体が、担体表面に化学結合して固定化されたレニウム酸化物の低原子価状態を安定化し、オレフィン基質との接触により活性なカルベン種が生成して、オレフィン・メタセシス反応の触媒サイクルを形成する触媒系を考案した。担持レニウム酸化物と均一な細孔構造をもつメソポーラスアルミナ間との相互作用は、従来の非晶質アルミナ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)との相互作用とは全く異なるものであると予想し、メソポーラスアルミナに担持したレニウム酸化物の示すオレフィン・メタセシス触媒作用を詳細に調べた。

メソポーラスアルミナ($\text{meso-Al}_2\text{O}_3$)は、ラウリン酸を鋳型剤としたアルミニウムアルコキシド剤のゾルーゲル反応により合成した。得られた $\text{meso-Al}_2\text{O}_3$ は均一な 3.0 nm の細孔を有し、従来の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 3 倍以上の比表面積 ($560 \text{ m}^2/\text{g}$) を有することが明らかとなった。得られた $\text{meso-Al}_2\text{O}_3$ に過レニウム酸アンモニウムを担持し、焼成によりレニウム酸化物担持メソポーラスアルミナを調製した。この触媒を減圧加熱処理条件下で活性化して、オレフィン基質を作用させた。比較触媒として、レニウム酸化物を γ -アルミナに担持した $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用した。

内部オレフィンである 7-Hexadecene を基質とするメタセシス反応を液相条件下 ($n\text{-Heptane}$ 溶媒中, 50°C) で行なった。



a) 7-Hexadecene の転化率 b) 生成物 7-Tetradecene 及び 9-Octadecene の選択性

Fig 1. 7-Hexadecene のメタセシス反応 ($n\text{-Heptane}$ 中, 50°C)

内部オレフィンである 7-Hexadecene のメタセシス反応は、温和な温度条件下 (50°C) にお

いても進行した。特に、メソポーラスアルミナに担持した触媒 7 wt% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{meso-Al}_2\text{O}_3$ は、従来の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持した触媒 7wt% $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に比べて高い触媒活性を示し、反応は4時間後に平衡に達した。一方、対照触媒 7wt% $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は反応が遅いばかりか、反応途中で失活した。

以上のように、同量のレニウム酸化物が担持されているにも拘わらず、担体の多孔質構造の違いにより触媒作用に明確な差が確認された。この触媒作用の差違の要因は、メソポーラスアルミナ細孔表面が持つ Lewis 酸性により、担持された酸化レニウム種の低原子価状態が安定化され、基質オレフィンとの反応で生成するカルベン錯体種の濃度が高められ、メタセシス反応が加速されるためと考えている[Fig 2]。

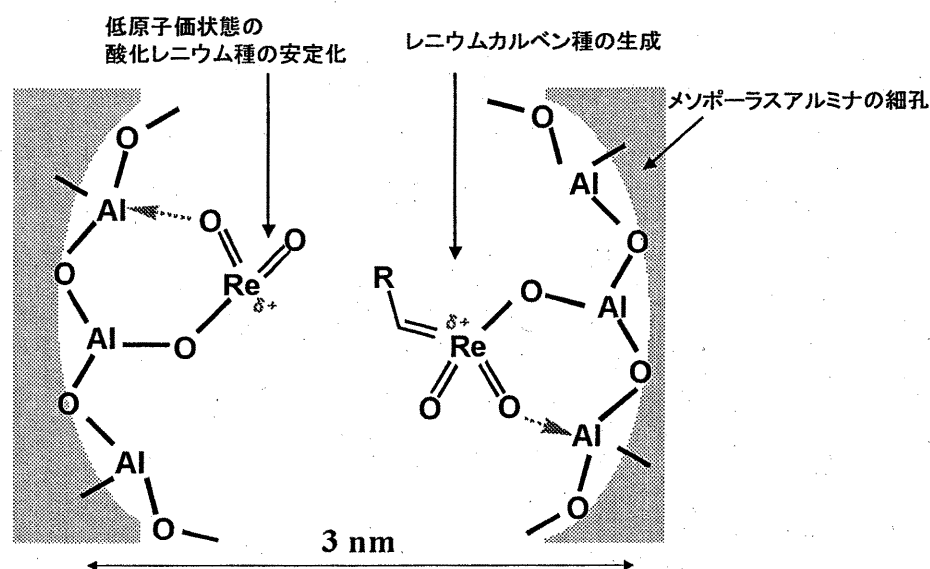
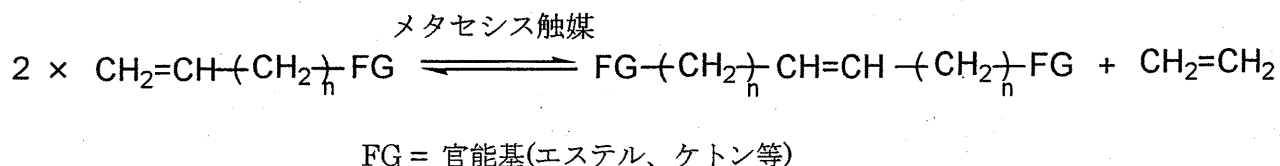


Fig 2. メソポーラスアルミナ細孔内での活性レニウム種の安定

2. 官能基化されたオレフィンのメタセシス反応のための不均一系メタセシス触媒の開発



エステルやケトンなどの官能基を分子内にもつオレフィンのメタセシス反応は一般に不均一系メタセシス触媒で行わせることは非常に難しい。その理由は、極性の高い官能基の方が優先的にメタセシス触媒金属種に配位するので、オレフィン部位が接近しにくくなるためである。W. A. Herrmann は、1991年に Methyltrioxorhenium (MeReO_3) 錯体自身は官能基化されたオレフィンに対して低いメタセシス触媒活性しか示さないが、固体酸である

SiO₂-Al₂O₃に担持させることにより、メタセシス活性が発現することを報告した¹。そこで、官能基化されたオレフィンに対しても高いメタセシス活性を示す MeReO₃ 担持メソポーラス物質触媒の開発を行なった。

MeReO₃が固体酸性を持つ SiO₂-Al₂O₃担体に担持することで、官能基化されたオレフィンにもメタセシス触媒活性を示した事実をヒントにして、メソポーラスアルミナ細孔表面を、種々の Lewis 酸性を示す金属塩で化学修飾することで、メソポーラスアルミナ(meso-Al₂O₃)に Lewis 酸性を付与した。MeReO₃を各担体に担持し、10-ウンデセン酸メチルのメタセシス反応を液相条件下(塩化メチレン中, 室温)で行なった。その結果、meso-Al₂O₃を ZnCl₂で化学修飾し(ZnCl₂ ∈ meso-Al₂O₃ と以下略す)、MeReO₃を担持した触媒(MeReO₃/ZnCl₂ ∈ meso-Al₂O₃ と以下略す)が、高いメタセシス触媒活性を示すことがわかった(Table 1)。MeReO₃を meso-Al₂O₃自身に担持させた触媒(MeReO₃/meso-Al₂O₃)に比べて、約 30 倍の触媒活性を示す。また、Herrmann により報告された触媒系(MeReO₃/SiO₂-Al₂O₃)に比べても、8 倍高い触媒回転数を示した。meso-Al₂O₃に対する ZnCl₂の化学修飾量により、MeReO₃/ZnCl₂ ∈ meso-Al₂O₃の触媒能は大きく変化する(Table 2)。詳細に検討した結果、メソポーラスアルミナに含まれる割合(Al/Zn 比)が 16 の時に、最大の触媒活性を示すことがわかった。

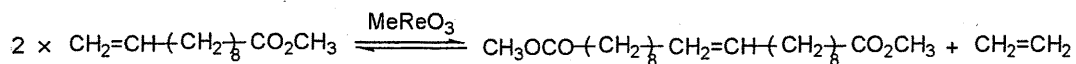


Table 1. 10-ウンデセン酸メチルの触媒的メタセシス反応(塩化メチレン中, 室温)

触媒	TON ^{a)}
MeReO ₃ /ZnCl ₂ ∈ meso-Al ₂ O ₃	116
MeReO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	14
MeReO ₃ /meso-Al ₂ O ₃	4

^a レニウム 1 原子当たりの触媒回転数

^b Al/Zn=16

Table 2. メタセシス触媒活性に及ぼす ZnCl₂ ∈ meso-Al₂O₃中の亜鉛含有量の影響

触媒 (Al/Zn) ^{a)}	収率 (%) ^{b)}
MeReO ₃ /ZnCl ₂ ϵ -meso-Al ₂ O ₃ (5.5)	28
MeReO ₃ /ZnCl ₂ ϵ -meso-Al ₂ O ₃ (9.6)	32
MeReO ₃ /ZnCl ₂ ϵ -meso-Al ₂ O ₃ (16)	54
MeReO ₃ /ZnCl ₂ ϵ -meso-Al ₂ O ₃ (24)	43
MeReO ₃ /ZnCl ₂ ϵ -meso-Al ₂ O ₃ (30)	45
MeReO ₃ /ZnCl ₂ ϵ -meso-Al ₂ O ₃ (43)	33
MeReO ₃ /ZnCl ₂ ϵ -meso-Al ₂ O ₃ (70)	22

^{a)} ICP 発光分による Al/Zn 分析値.

^{b)} 10-ウンデセン酸メチルのメタセシス反応における 3 時間反応後の反応収率.

新規に見出された MeReO₃/ ZnCl₂ ϵ -meso-Al₂O₃ 触媒系は、10-ウンデセン酸メチル以外の官能基化されたオレフィンに対しても、Herrmann の触媒系(MeReO₃/SiO₂-Al₂O₃)より高い触媒活性を示すことが明らかになった(Table 3)。新しく見出した触媒系は、ケトン、エステル、ハロゲン等の官能基をもつオレフィンに対して適用可能である。

また、本 MeReO₃/ ZnCl₂ ϵ -meso-Al₂O₃ 触媒系は、反応媒体(塩化メチレン)を用いた反応条件(液相条件)と同様に、無溶媒条件下でも高い触媒活性が示された。この事実から本触媒系が気体オレフィンの気相メタセシス反応に対しても、高い触媒活性を示すと予想される。最近の石油化学工業において、プロピレンの需要の高まりから、エチレンとブテンのメタセシス反応によってプロピレンを製造するプロセスが注目を集めている。このような大規模な石油化学プロセスへの本触媒系の適用も期待できる。

本触媒系では、ナノメートルサイズの均一な細孔構造を持つメソポーラスアルミナに着目し、レニウム酸化物あるいはメチルトリオキシレニウム種を固定化することで、レニウム種の細孔表面との相互作用を引き出し、既知の触媒と比べて非常にメタセシス活性の高い不均一系触媒の開発に成功した。

1. Herrmann, W. A.; Wagner, W.; Flessner, U. N.; Volkhardt, U.; Komber, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1991, 30, 1636.

Table 3.

種々の官能基化されたオレフィンに対するメタセシス触媒活性(塩化メチレン中, 室温).

Olefin	Product	反応時間 (h)	収率 (%) ^{a)}
		12 [23]	11 [7]
		3 [3]	31 [8]
		5 [5]	54 [18]
		4 [4]	71 [59]
		2 [2]	93 [54]
		12 [16]	62 [27]
		8 [12]	53 [37]
		0.5 [0.5]	75 [32]

^a MeReO₃/ ZnCl₂ ∈ meso-Al₂O₃ 触媒による生成物の収率を示す. 括弧内は MeReO₃/SiO₂-Al₂O₃ 触媒(Herrmann 触媒)による収率を示す.