

機関番号：12601

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18065004

研究課題名（和文）ナノ細孔曲面を配位場とする不均一系メタセシス触媒の創製

研究課題名（英文）Development of Heterogeneous Metathesis Catalysts with Nanopores

研究代表者

尾中 篤 (ONAKA MAKOTO)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：10144122

研究成果の概要（和文）：オレフィン・メタセシスは一般に遷移金属錯体や酸化モリブデン、酸化タングステンにより触媒される。従来開発された不均一系触媒の中で、酸化レニウム触媒は単純なオレフィンのメタセシス反応に対して最も触媒活性が高いが、エステル基などの官能基を分子内に含むオレフィンのメタセシス反応では、直ちに失活することが知られていた。本研究では、メソ多孔質アルミナを塩化亜鉛で化学修飾してルイス酸性を付与した担体と、有機レニウム化合物を組み合わせると、単純なオレフィンのみならず、種々の官能基をもつオレフィンに対するメタセシス反応に対して、非常に高い触媒活性を示すことを見出した。また、塩化亜鉛で修飾したメソ多孔質アルミナの表面構造や、それに化学結合したレニウム種の化学構造も、種々の分光学的な解析をすることで明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Olefin metathesis reactions have been performed by transition metal complexes or oxides of molybdenum and tungsten. Among heterogeneous catalysts for metathesis, it is well known that rhenium-based catalysts are powerful ones. For example, supported  $\text{Re}_2\text{O}_7$  shows higher activity for liquid-phase metathesis reactions of simple olefins than  $\text{MoO}_3$  and  $\text{WO}_3$  catalysts. Although rhenium-based catalysts have high potential for olefin metathesis, they have serious drawbacks of little activity toward functionalized olefins without help of additives such as  $\text{R}_4\text{Sn}$  and  $\text{R}_4\text{Pb}$ . In 1991, organometallic methyltrioxorhenium (MTO) was reported to smoothly induce the metathesis of functionalized olefin only on the surface of a solid acid,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . However, the nature of the rhenium species and the role of the catalyst carrier,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , have not been fully illuminated. In this study, we found that a zinc chloride-modified mesoporous alumina,  $\text{ZnCl}_2/\text{meso-Al}_2\text{O}_3$ , with a high surface area, relatively uniform mesopores, and Lewis acidic character was developed, and that MTO doped on the alumina,  $\text{MTO}/\text{ZnCl}_2/\text{meso-Al}_2\text{O}_3$ , demonstrated higher catalytic performance for the metathesis of *functionalized* olefins than Herrmann's system of MTO on  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{MTO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). In our catalytic system,  $\text{ZnCl}_2/\text{meso-Al}_2\text{O}_3$  not only immobilizes MTO on its solid surface, but also activates MTO enough to accelerate the metathesis of functionalized olefins.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,300,000	0	8,300,000
2007年度	8,300,000	0	8,300,000
2008年度	8,300,000	0	8,300,000
2009年度	8,300,000	0	8,300,000
年度			
総計	33,200,000	0	33,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：協奏機能触媒，不均一系メタセシス触媒，メソポーラスアルミナ，塩化亜鉛修飾，メチルトリオキシレニウム，官能基化オレフィン，オレフィン・メタセシス反応

## 1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズのメソ多孔体空間が、触媒反応の反応場として有用であることを明らかにするために、シリカで構成されたナノ空間表面に酸化モリブデン種を組み入れたオレフィン・メタセシス触媒を開発したところ、従来の無定形細孔を有するシリカに酸化モリブデン種を担持した触媒に比べて、遙かに高いメタセシス触媒活性を示すことを見出した(Chem. Commun. 2399 (1998)). また最近、メソ多孔性アルミナに酸化レニウムを担持すると、従来のγ-アルミナ担持触媒よりも活性が高く、また触媒寿命が長くなることも見出している(Chem. Lett. 850 (2002)). いずれも、大きさの揃ったナノ細孔の構造特性を活用して、メタセシス活性金属種を固定化することで、高い触媒能を引き出せることを示したものである。

メソポーラスシリカやシリケートの登場以来、その応用研究例は非常に多いのに対して、後に開発されたメソポーラスアルミナの利用例は非常に少ない。本研究の特色は、1)メソポーラスアルミナを化学的に修飾することで、細孔表面に新たな固体酸性を持たせた化学修飾アルミナを作り出す点、2)その酸性質を活かして、アルミナ表面に結合させた金属種を活性化して、メタセシス触媒能を高める点、3)特に実行が難しい極性官能基を有するオレフィンのメタセシス反応にも有効な不均一系(固体)触媒を開発する点にある。この不均一系触媒が完成すると、大規模で行われるオレフィン・メタセシス反応プロセスへの応用が可能となり、化学プロセスの転換が期待される。

均一系メタセシス触媒に目を向けると、1994年にルテニウムカルベン錯体(Grubbs触媒)が開発されて以来、種々の官能基を含む極性オレフィン類のメタセシス反応に適用されるようになり、医薬品の巧みな骨格合成に盛んに使用されている。この均一系錯体触媒の発展に比べ、不均一系触媒は、従来から

単純オレフィン類の大規模なメタセシス反応に使用されてきたが、エステル基やハロゲン基などの配位力のある官能基を含む極性オレフィンに対しては失活し易く、反応が進行しないことが多い。大量の物質生産プロセスでは、極性オレフィン分子に含まれる官能基に耐える不均一系メタセシス触媒の発明が強く求められていた。

## 2. 研究の目的

メソ多孔体物質(細孔径が数ナノメートル)を用いた有機合成は、いくつかの研究報告がなされている。しかしその研究例の殆どは、従来のマイクロ孔(細孔径が1.5 nm以下の細孔)内部よりメソ孔内部の方が、反応基質が拡散し易くなることを利用したに過ぎない。本研究の目的は、メソ孔内では反応分子の拡散が容易になるという長所を利用するだけではなく、細孔表面を化学修飾することで新たに固体酸性を付与したメソポーラスアルミナ物質を新規に作り出し、そこへメタセシス触媒作用を示す有機金属化学種を化学結合で固定することにより、固体表面の酸性質に基づく有機金属種の活性化をもくろむものである。さらに、触媒反応の遷移状態・反応中間体も安定化させ、メタセシス反応をより効率的に、かつ選択的に進行させる、不均一系メタセシス触媒を創製する。

## 3. 研究の方法

メソ多孔体物質はその骨格構成元素の組合せを選ぶことにより、細孔内部の触媒活性種、酸性質や電場勾配を大きく変えられる特徴をもつ。そこで、オレフィンのメタセシス反応を効率的且つ分子形状選択的に生成する、アルミナ骨格で構成されるナノ空間メタセシス触媒を開発するために、以下の方針で進めた。なお、遷移金属触媒によるカップリング反応の中で、オレフィン・メタセシス反応は、反応物としてハロゲン化物を用いず、また生成物はすべてオレフィン成分であり、有害な金属塩やハロゲン化物の副生を伴わ

ないので、E-ファクター値（廃棄物の重さ/目的物の重さ）が小さく、グリーンケミストリーの観点から非常に望ましい反応である。

現在、不均一系オレフィン・メタセシス触媒は、モリブデン、タングステン、レニウムをアルミナやシリカに担持し、助触媒成分を加えて使用するものが多い。Re 触媒は、Mo, W 触媒に比べ一般に高活性が、揮散し易い、 $R_4Sn$  などの毒性が高く、現在使用が規制されている物質を必要とする、などの欠点を有している。エステル基やニトリル基など配位性官能基を分子内に有する極性オレフィンのメタセシス反応では、オレフィン部位よりも官能基部位の方が配位能力が高く、メタセシス触媒金属種(Re)に優先的に配位するために、触媒能は失われる。そこで、オレフィン部位と Re 金属種の反応を優先させるために、Re 金属種周辺に官能基が配位できるサイトを設けて、メタセシス反応が阻害されずに進行することを試みた。即ち、メソポーラスアルミナ細孔表面を第二金属塩( $MX_n$ )を用いて化学修飾( $Al-O-MX_{n-1}$ )、ここへレニウム金属種( $ReY_m$ )を化学結合する( $Al-O-MX-ReY_{m-1}$ )。第二金属塩( $MX_n$ )としては、ハロゲン化金属化合物を使用した。レニウム金属種( $ReY_m$ )として、過レニウム酸アンモニウム、塩化レニウム、塩化レニウムカルボニル、硫化レニウム、アルキル酸化レニウムなどを使用した。新規に調製した固体触媒を用いて、各種極性オレフィンに対するメタセシス触媒活性を調べた。

上記で開発したレニウム/化学修飾アルミナ触媒の構造特性を明らかにするために、粉末 X 線解析、窒素吸着法、電子顕微鏡観察、ICP 分析、XPS、EXAFS、XANES 等の分析手段を駆使して、細孔構造、表面構造、触媒元素組成、レニウム金属種と第二金属種の分散状態、レニウム種の配位形態及び酸化状態を調べることにより、触媒の構造的特徴を明らかにした。

#### 4. 研究成果

##### (1) mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の合成

ラウリン酸(鋳型剤)の存在下、1-PrOH/H<sub>2</sub>O 中 Al(O-sec-Bu)<sub>3</sub> のゾルーゲル反応によって細孔骨格を形成した後、鋳型剤を焼成で除去

し、mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を合成した。その細孔径は 3.0 nm、比表面積は 560 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>であった。

##### (2) Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるメタセシス反応

Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した触媒は、古くからメタセシス反応に使われている。mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に同重量の Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を担持し、1-Octene および 7-Hexadecene のメタセシス触媒活性を比較したところ、mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持したレニウム酸化物(Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、著しいメタセシス触媒活性の向上が認められた。この触媒活性の増大は、mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のもつ高表面積によるものではないことも確かめた。

##### (3) MTO/ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒によるメタセシス反応

Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は単純なオレフィンには活性を示すが、エステル基などの官能基をもつオレフィンには不活性であり、活性を出すためには  $R_4Sn$  や  $R_4Pb$  などの毒性が高い助触媒が必要である。1991 年に、Herrmann らは、それ自身ではメタセシス活性のない有機レニウム化合物の MTO が、強酸性担体の SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と組み合わせると、官能基をもつオレフィンに対してもメタセシス活性を示すことを報告した。しかしその後、不均一系 MTO 触媒によるメタセシス反応の研究の大きな展開はなかった。

筆者らは mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に酸性を付与するために種々の酸性物質で表面修飾を行った結果、ZnCl<sub>2</sub> 修飾が MTO のメタセシス活性の向上に適していることを見出した。すなわち、mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に ZnCl<sub>2</sub> をエタノール中で含浸担持し、乾燥空气中 400 °C で焼成して、ZnCl<sub>2</sub> で修飾した mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と表記)を調製した。真空排気して活性化した ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に、MTO の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液を加えて表面に固定して(MTO/ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と表記)、窒素雰囲気下、Methyl 10-undecenoate などの各種オレフィンのメタセシス反応を室温で行った。他の担体についても同様にメタセシス反応を行った。

様々な多孔質担体に MTO を担持して、官能基化オレフィン(methyl 10-undecenoate)に対するメタセシス活性を比較したところ、

MTO/ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も高い触媒活性を示すことを見出した。未修飾の mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に MTO を担持したものはほとんどメタセシス活性を示さず、ルイス酸修飾することによって担体が MTO 活性化能を持つことが分かった。MTO/ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では反応速度が高いばかりでなく 6 時間程で平衡に達するのに対し、MTO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や MTO/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では途中で失活した。

Run	Support	Time / h	Yield / %
1	ZnCl <sub>2</sub> /mesoAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al/Zn=16)	6	79
2	ZnCl <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al/Zn=17)	24	32
3	mesoAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	11
4	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	3
5	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Si/Al=5.4)	24	40
6	ZnCl <sub>2</sub>	24	N.R.
7	No support	24	N.R.

(4) 固体ルイス酸担体(ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の表面解析

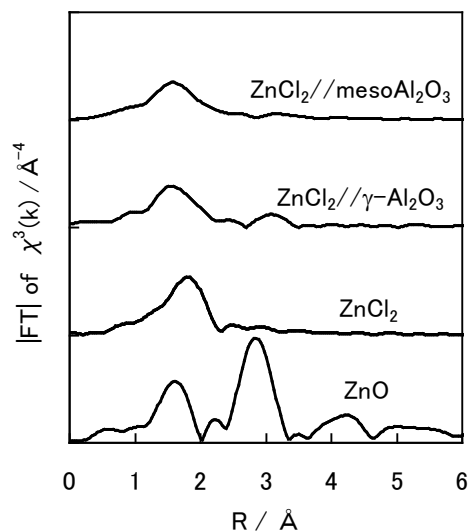
(3)の反応結果は、ルイス酸修飾したアルミナ ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面と MTO は化学結合を作り、担体のルイス酸サイトとレニウムカルベン種が相互作用し、オレフィンのメタセシス活性を発現したと考えられる。

そこで、ZnCl<sub>2</sub>と mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から表面に形成される亜鉛化学種を特定するために XAFS 測定を行った。実際に、ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と ZnCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, および比較対照物質として ZnCl<sub>2</sub>, ZnO を測定した。

その結果、ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および ZnCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の第 1 近接距離は、ともに ZnO および ZnCl<sub>2</sub> よりも短いことがわかった。これは、アルミナ表面と塩化亜鉛が結合を形成していることを示した結果と考えられる。

また、ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面亜鉛種は、塩化亜鉛や酸化亜鉛そのものではなく、酸素原子と塩素原子を亜鉛原子周りに配置した化学種であると推定される。

以上の測定結果から、現在のところ、ルイス酸修飾したアルミナ ZnCl<sub>2</sub>/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面には、=Al-O-Zn-Cl 種が形成され、その近傍に化学結合した=Al-O-ReR(O)<sub>n</sub> 種は、このルイス酸サイトで活性化され、レニウムカルベン中間体の反応性が向上したのではないかと考えている。



#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

1. Direct Allylation of  $\alpha$ -Aryl alcohols with Allyltrimethylsilane Catalyzed by Heterogeneous Tin ion-exchanged Montmorillonite. Wang, J.-C.; Masui, Y.; Onaka, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3300-3303. (有り)
2. Synthesis of  $\alpha$ -Aminonitriles from Carbonyl Compounds, Amines and Trimethylsilyl Cyanide: Comparison between Catalyst-free Conditions and the Presence of Tin Ion-exchanged Montmorillonite. Wang, J.-C.; Masui, Y.; Onaka, M. *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 1763-1771.(有り)
3. 極性官能基受容性を持つ不均一系オレフィン・メタセシス触媒の開発. 増井洋一, 尾中 篤, 触媒, **2010**, *52*, 230-235. (無し)
4. Highly Efficient Cyanosilylation of Sterically Bulky Ketones Catalyzed by Tin Ion-exchanged Montmorillonite. Wang,

J.-C.; Masui, Y.; Watanabe, K.; Onaka, M.  
*Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 553-557.(有  
り)

5. Lewis Acid-Modified Mesoporous Alumina:  
A New Catalyst Carrier for  
Methyltrioxorhenium in Metathesis of  
Olefins Bearing Functional Groups.  
Oikawa, T.; Masui, Y.; Tanaka, T.; Chujo, Y.;  
Onaka, M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*,  
554-561.(有り)

[学会発表] (計 30 件)

1. Onaka, M., "Concerto Catalysis" of  
Organorhenium Fixed on Mesoporous  
Alumina Modified with ZnCl<sub>2</sub> for Metathesis  
Reactions of Functionalized Olefins,  
*International Symposium on Catalysis and  
Fine Chemicals 2009*, Seoul, Korea,  
December 6, 2009.
2. 尾中 篤, 有機レニウム-固体酸の組み合  
わせによる不均一系メタセシス触媒作用,  
第2回日本化学会関東支部大会(桐生), 9  
月 18 日, 2008.

[図書] (計 3 件)

1. Mesoporous Alumina: Synthesis,  
Characterization, and Catalysis. Seki, T.;  
Onaka, M. "Advanced Nanomaterials," ed by  
K. E. Geckeler, H. Nishide. Chap. 15,  
481-521, Wiley-VCH Verlag, 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等 :  
<http://maildbs.c.u-tokyo.ac.jp/~onaka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾中 篤 (Onaka Makoto)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号 : 10144122

(2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者

( )

研究者番号 :