

平成 21 年 4 月 6 日現在

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） A New Heterogeneous Olefin Metathesis Catalyst Composed of Rhenium Oxide and Mesoporous Alumina

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

研究分野：触媒有機化学

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：触媒反応，触媒調製化学，触媒機能解析，不均一系メタセシス触媒，ナノ細孔

### 1. 研究計画の概要

ナノメートルオーダーの均一なナノ細孔を持つメソポーラスアルミナを、単に表面積が大きいという特徴を利用するだけではなく、細孔表面を化学修飾するという触媒設計方針に従って固体ルイス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、有機金属化学種を化学結合で表面に固定することにより、固体表面の酸性部位と有機金属種の協奏的な相互作用に基づいた活性化（協奏機能作用）を目的とするものである。この研究は、ナノメートルオーダーの均一な細孔をもつ酸化物表面の構造特異性による有機金属種の安定化と、同時に触媒反応の遷移状態・反応中間体を安定化させ、目的反応をより効率的に、かつ選択的に進行させる、不均一系有機金属触媒化学を創製するものである。

### 2. 研究の進捗状況

均一系ルイス酸である塩化亜鉛でメソポーラスアルミナ (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。この反応結果は、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。その結果、ZnCl<sub>2</sub>//mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および ZnCl<sub>2</sub>// 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>// 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。

### 3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している

極性オレフィンに対する効率的な不均一系触媒作用を、有機レニウム化合物とルイス酸をアルミナ担体に化学結合で結びつけることで、初めて達成した。また、そのアルミナ表面の構造的特徴を、各種分析手法を駆使して、明らかにすることができた。

### 4. 今後の研究の推進方策

本研究で、アルミナ担体に化学結合させたルイス酸の構造を明らかにすることができた。この固体ルイス酸による有機金属種の活性化は、従来ほとんど試みられてこなかった。したがって、有機レニウム化合物以外にも、多くの有機金属化合物の活性化法として、活用可能である。今後、どのような有機金属種が活性化できるのかを、明らかにする予定である。

#### 5. 代表的な研究成果

(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12件)

1. J. -C. Wang, Y. Masui, K. Watanabe, M. Onaka, Highly Efficient Cyanosilylation of Sterically Bulky Ketones Catalyzed by Tin Ion-exchanged Montmorillonite, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 553-557 (2009) (有)

2. D. Kudo, Y. Masui, M. Onaka, An Efficient Heterogeneous Pd Catalyst for the Suzuki Coupling: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chem. Lett.*, **36**, 918-919 (2007) (有)

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

4. T. Seki, M. Onaka, Heterogeneous strong base catalysis in supercritical carbon dioxide by mesoporous alumina and sulfated mesoporous alumina, *Catalysis Surveys from Asia*, **10**, 138-150 (2006) (有)

5. 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**, 1240-1248 (2006) (有)

[学会発表](計47件)

1. 工藤大輔・増井洋一・尾中 篤, 酢酸パラジウムを原料とするアルミナ担持パラジウム触媒の調製と鈴木 宮浦カップリング反応への適用, 第100回触媒討論会A (9/17-20/2007・札幌)

2. D. Kudo, Y. Masui, M. Onaka, Preparation of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst from Pd(OAc)<sub>2</sub> and its

Application for the Suzuki-Miyaura Coupling, OMCOS-14 (8/2-6/2007, 奈良)

3. 尾中 篤, アルミナ・ナノ細孔曲面を反応場とする不均一系メタセシス触媒の開発, 特定研究「機能協奏触媒」第二回公開シンポジウム (6/23,24/2007・東京)

4. 増井洋一・ルアンヴィライ チッパソン・及川 隆・尾中 篤, 官能基化オレフィンのメタセシス反応のための不均一系触媒の開発: 塩化亜鉛修飾メソポーラスアルミナ担持有機レニウム触媒, 第91回有機合成シンポジウム (6/12-13/2007・東京)

5. 増井洋一・ルアンヴィライ チッパソン・及川 隆・尾中 篤, 塩化亜鉛修飾メソポーラスアルミナに担持した有機レニウム触媒による官能基化オレフィンのメタセシス反応, 第99回触媒討論会 (3/28-29/2007・神戸)

6. 増井洋一・尾中 篤, ホウ酸修飾メソポーラスアルミナに担持した有機レニウム触媒による極性オレフィンのメタセシス反応, 第98回触媒討論会A (9/28/2006・富山)

7. 増井洋一・及川 隆・尾中 篤, メチルトリオキソレニウム担持修飾メソポーラスアルミナ触媒によるオレフィンメタセシス反応, 第96回触媒討論会 (9/20-23/2005・熊本)