

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26888005

研究課題名(和文)多孔質物質を用いたオレフィンメタセシス反応の触媒活性種の解明と新規触媒系の開発

研究課題名(英文) Mechanistic Investigation of Active Species in Heterogeneous Olefin Metathesis Catalysis and the Development of Novel Catalytic System

研究代表者

中村 優希 (NAKAMURA, Yuki)

東京大学・総合文化研究科・特任助教

研究者番号：70732676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体NMRを用いて、レニウム触媒による不均一系メタセシス反応の活性種の解明を行った。はじめに、種々の金属塩化物によって修飾された $\gamma$ -アルミナを用いてメチルトリオキソレニウム(MTO)触媒を調製し、1-オクテンのメタセシス反応で触媒の活性を評価した。その結果、MTOの活性化において最も効果が高いLewis酸はZnCl<sub>2</sub>であることを見出した。さらに、Lewis酸修飾によるメタセシス反応の活性種への影響について詳細に追求すべく、<sup>13</sup>C標識MTOを合成した。種々の担体に担持して<sup>13</sup>C CP-MAS NMRの測定を行ったところ、固体触媒上に存在するレニウム種の種々の化学構造を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Mechanistic study on the surface chemistry of rhenium-catalyzed heterogeneous metathesis reaction was investigated. First, metathesis reaction of 1-octene has been carried out to evaluate the effect of Lewis acid modification of methyltrioxorhenium (MTO) catalyst, using  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as a catalyst support. As a result, ZnCl<sub>2</sub>-modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was found to exhibit the highest catalytic activity towards the metathesis reaction. To further understand the mechanism of active species formation in the reaction, <sup>13</sup>C-labeled MTO was synthesized, and several different catalyst samples were subjected for the mechanistic study using <sup>13</sup>C CP-MAS NMR measurement. From this study, chemical structures of rhenium catalysts that were chemically bonded to the surface of mesoporous alumina have been found.

研究分野：有機化学

キーワード：不均一触媒 多孔質物質 触媒活性種 オレフィンメタセシス 新規触媒系

### 1. 研究開始当初の背景

多孔質物質は、触媒や吸着剤、ならびに環境改善材料等へと幅広く活用されており、近年、多くの注目を集めている。数 Å~数十 Å の均一な細孔（ナノ空間）から成る多孔質物質（メソポーラスアルミナ、メソポーラスシリカ、ゼオライト等）は、特徴的なナノ空間反応場を有する。このことから、多孔質物質の特性を活かした有機反応系が数多く報告されている。しかしながらその一方で、固体触媒の表面上に存在する活性種の構造や反応のメカニズムを解明することは、依然として困難な課題となっている。

高効率かつ高収率で進行する触媒反応系における活性種を解明することは、効率的に新規触媒反応を開発する上で必要不可欠である。従って、研究代表者は、効率よく反応が進行することが既に知られている多孔質物質を用いた触媒反応の活性種について、解明することとした。対象の反応系においては、汎用化学品から精密化学品の合成まで、多岐にわたって有機合成の分野を支える重要な反応の一つとして知られている、不均一系メタセシス反応に着目した。すなわち、本研究では、メチルトリオキソレニウム（MTO）を $\gamma$ -アルミナ（ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）やメソポーラスアルミナ（*meso*- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）に担持した固体触媒に、Lewis 酸である  $\text{ZnCl}_2$  を触媒の化学修飾剤として用いた不均一系メタセシス反応の反応機構の解明を行い、得られた結果を新たな反応系の開発に適用することとした。なお、 $\text{ZnCl}_2$  による触媒の化学修飾の効果については、効率的に反応活性種を生成させることが以前より示唆されている。

### 2. 研究の目的

本研究は、不均一系メタセシス反応の触媒活性種を解明し、そこで得られた知見をもとに新規触媒反応系の開発を目的としている。この目的を達成するにあたって、我々が以前に高い効率を示すことを報告している、MTO を担持した  $\text{ZnCl}_2$ /*meso*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を用いたオレフィンメタセシス反応に着目した。MTO 触媒は、単独ではメタセシス触媒作用を示さないが、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の固体酸に担持すると活性が発現する。特に、MTO/ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を触媒として用いた系においては、極性官能基をもつ極性オレフィンにも適用可能となる。また、我々は、*meso*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $\text{ZnCl}_2$  で修飾した担体に MTO を加えると、非修飾 *meso*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた場合に比べて極性オレフィンに対する活性が劇的に向上し、MTO/ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも高活性を示すことを明らかにしている。

そのため、本触媒系の活性種を解明し、不

均一系触媒の化学修飾剤として用いられている Lewis 酸の効果を理解することによって、基礎有機化学における知見を得ることが出来る。さらには、本研究より得られた知見が、多孔質物質中のナノ空間反応場において、Lewis 酸による触媒活性化を用いた新規な有機反応開発へと適用されることが期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では、より汎用的な活用を見込み、*meso*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも入手が簡単で幅広く使われている  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いて活性種の解明、および本触媒系における Lewis 酸の寄与について検討した。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いたもう一つの利点としては、2007 年に Copéret らによって報告された、MTO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒系の固体 NMR と計算結果の既知データが比較対象として利用可能であることにも起因している。

この研究目的を達成すべく、まず、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いて単純オレフィンである 1-オクテンを基質として種々の Lewis 酸の効果を検討し、触媒系の最適化を行った。さらに、Lewis 酸による修飾において最も効果的であった  $\text{ZnCl}_2$  の反応活性種への寄与を探るべく、反応メカニズムの解明を試みた。触媒活性種の解明においては、 $^{13}\text{C}$  で標識された含  $^{13}\text{C}$ -MTO 触媒 ( $^{13}\text{C}$  MTO) を合成し、固体 NMR ( $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR) を用いて測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 1-オクテンのメタセシス反応

Lewis 酸として種々の金属塩化物 ( $\text{MX}_n$ ) を用いて、MTO/Lewis 酸/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のメタセシス活性を比較し、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の活性化を促す Lewis 酸のスクリーニングを行った。官能基をもたないオレフィン（単純オレフィン）である 1-オクテンを基質として用いることで、極性官能基の影響を排除し、Lewis 酸修飾の効果を考察しやすくした。そのうちのいくつかの検討結果を以下に示す (Table 1)。

Table 1.

Lewis酸 $\text{MX}_n$	転化率 (%)	収率 (%)	副成物 <sup>a</sup> (mol%)
非修飾	17	11	13
$\text{ZnCl}_2$	74	65	4
$\text{AlCl}_3$	57	49	7
$\text{TiCl}_4$	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	14

(a) 目的物に対する副生物の mol%。 (b) 重合反応の進行が観測された。

スクリーニングの結果、MTO の活性化において最も効果が高い Lewis 酸は  $\text{ZnCl}_2$  であることを見出した。非修飾の触媒を用いた系においては、転化率と収率と共に低く、他の Lewis 酸によって触媒を修飾した系と比較す

ると、その効果が顕著に現れた。また、Lewis酸性度の高い $\text{TiCl}_4$ を用いた場合には、重合反応が観測され、信頼できる収率が求められなかったと同時に、 $\text{ZnCl}_2$ を用いた場合と比較して、副成物の生成が増加した。収率が70%程度でほぼ頭打ちになる理由としては、目的生成物の7-テトラデセンの濃度が高くなると、1-オクテンと7-テトラデセンおよび7-テトラデセン同士のメタセシス反応が同時に進行し、見かけ上反応が停止したように見えるためであると考えられる。転化率と収率の差については、実験操作中の1-オクテンの蒸発、および目的物であるオレフィンの二重結合の異性化によるものと示唆される。また、Table 1で示した結果以外にも、複数の異なる炭素数のオレフィンが副生物を多く与えるLewis酸修飾時には大幅に収率が低下する傾向がみられた。

## (2) $^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR 測定による表面化学種の推定

メタセシス反応の活性化がLewis酸修飾によって向上する要因についてさらに追求すべく、種々の触媒担体に担持したMTOの固体NMR測定による反応活性種のキャラクタリゼーションを行った。測定において活性種由来のピークの感度を上げるために、 $^{13}\text{C}$ 標識MTOを合成した。各担体( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )に、 $<0.1$  Torr下、 $500^\circ\text{C}$ で2時間の活性化を施した後、窒素雰囲気下で担体重量の3 wt%に相当する $^{13}\text{C}$ 標識MTOを加えて $^{13}\text{C}$  MTO/担体を調製し、 $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR測定を行った (Figure 1)。

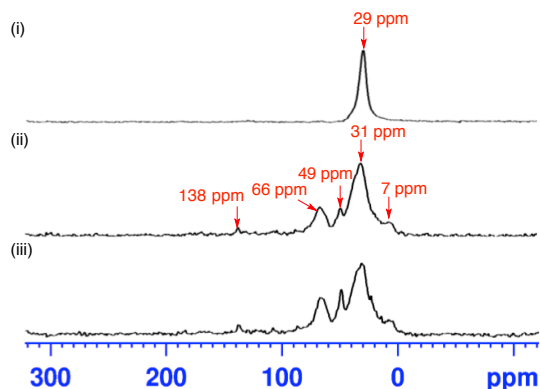


Figure 1. (i) 調製直後の $^{13}\text{C}$  MTO/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (ii) 調製直後の $^{13}\text{C}$  MTO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (iii) 調製1日後の $^{13}\text{C}$  MTO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

得られたスペクトルのケミカルシフト値を、ScottらやCopéretらによって報告された $^{13}\text{C}$  MTO/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $^{13}\text{C}$  MTO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた固体NMRのシフト値と比較した結果、30 ppmと65 ppm付近に観測されたシグナルにおいては、報告にある既知データから示唆されている構造体のシフト値とそれぞれ一致した (Figure 2)。そのうちの60–65 ppmの化学種については、Figure 2(b)にあるように、Copéretらによって活性種前駆体であることが示唆されており、我々も、今回その観測に

成功した。 $^{13}\text{C}$  MTO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた系においては、31, 66 ppmの主なピークの他に、7, 49, 138 ppmに鋭いピークが観測されたが、報告例を参照した結果、7, 138 ppmのピークについては、活性種とは無関係であることが示唆された。また、Figure 1(ii)と(iii)を比較すると、日数の経過と共に49 ppmの化学種の強度が増大していることから、これは空気中の不純物に触れることによるMTOの分解生成物由来のピークであることが推定される。一方、MTO単体のシフト値である19 ppmに特徴的なシグナルは見られなかったことから、MTOはいずれの担体においても、触媒の表面上に化学結合していると結論づけられる。また、レニウムカルベン種のケミカルシフトは250–290 ppmに現れるとされているが、これらに帰属される特徴的なシグナルは観測されなかった。したがって、いずれの触媒を用いた場合にも、メタセシス活性種であるレニウムカルベンは、ごく少量でしか存在しないことが明らかとなった。その反面で、 $^{13}\text{C}$  MTO/ $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ においては、今後、さらなる解析と検討を行っていく必要がある。

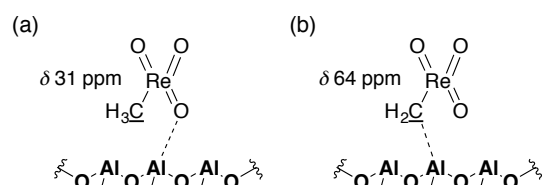


Figure 2.

## (3) 国際化を指向した化学教育に関する取り組み

研究代表者は、研究活動に加え、化学教育の国際化を指向した活動にも、精力的に取り組んだ。東京大学教養学部では、優秀な学生を世界中から集めて英語で教育を行う目的で、PEAK (Programs in English at Komaba) と呼ばれるコースが全学的協力のもとに開設されている。本コースの学生は、最初の2年間で前期課程カリキュラムの「国際教養コース」を履修し、後期課程(3・4年生)では、「国際日本研究コース」あるいは「国際環境学コース」のいずれかの専門課程に進学する。

研究代表者は、PEAKの「国際環境学コース」の学生を対象とした化学・生命合同実習講義の立ち上げに取り組み、東京大学において、はじめての英語による実習講義を実施した。その際に、教養学部の日本人学生向けの教科書の中から、計6種目の実験を選択し、和文から英文に翻訳する作業も行い、実習書を作成した。他大学の先生からも、英語による化学実習の実施について問い合わせをいただき、大きな反響を得ることができた。

こういった取り組みを学内外問わずアピールすべく、本学の学内報にはじまり、国際会議Pacifichem2015でも口頭発表を行い、世界

各国からの参加者との意見交換の機会を得た。また、日本化学会が発行している会誌「化学と教育」から執筆の依頼を受け、本会議の教育分野への参加を通じて学んだことをまとめた記事が同誌に掲載された。

講義以外にも、講義で受け持ったPEAK生たちの進路相談を行った。留学希望者に対して自身の米国での留学経験を活かし、サポートを行った。何名かの学生については、留学プログラムおよび奨学金支援のための推薦状を書いた。推薦書を書いた学生たちにおいては、奨学金の獲得や第一志望校からの留学の受け入れが決定したとの報告を受けている。

また、PEAKコース生のみならず、日本人学生に向けても、雑誌「現代化学」の連載記事を通じて、自身の留学体験談を発信した。読者の中には、留学に関する進路相談や直接詳しい話を聞きたいとコンタクトを取ってくる学生もおり、希望者に対しては、オフィスアワーを別途に設ける形で随時サポートを行った。

#### (4) 自然科学ならびにキャリア教育に関する取り組み

研究代表者が所属している自然科学教育高度化部門での業務の一貫として、自然科学に関する新しい講義の立案から実施についても取り組んだ。理系科目における専門間の垣根を越えたオムニバス形式の講義や、キャリア教育に関する講義やシンポジウムを実施した。

特に、キャリア教育については、学部1・2年生という早い時期から卒業後の進路について、学生に考える機会を与えることで、学生各自の視野や進路に関する選択肢の幅を広げていくことができるのではないかという狙いのもと、多様なキャリアを持つ講師の方々にお越しいただき、講演を行ってもらった。講義を受講した学生からは、進路について考える機会ができ、自分を見つめ直すことができた等、多くの好意的な意見が寄せられた。現在は、講義内容の書籍化に向けた作業を進めており、今後も、継続的に講義を開講し、内容をより充実させていきたい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連帯研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

1. 中村優希, 委員長発 SOMETHING NEW 「国際化学会議 Pacificchem2015 東大 PEAK の英語による化学・生命合同実習」査読無, 日本化学会会誌「化学と教育」3月号, Vol. 64, No. 3, 2016, 96-97 ページ.

2. 中村優希・中村仁美, 「米国の大学: リアルレポート(最終回) 米国での教育を通じて学んだこと」査読無, 雑誌「現代化学」12月号, No. 537, 2015, 53-55 ページ.
3. 中村優希, 「米国の大学: リアルレポート(11) ポスドク編 米国のポスドクの就職活動」査読無, 雑誌「現代化学」11月号, No. 536, 2015, 62-63 ページ.
4. 中村優希, 「米国の大学: リアルレポート(10) ポスドク編 ハーバード大学でのポスドク生活」査読無, 雑誌「現代化学」10月号, No. 535, 2015, 65-67 ページ.
5. 中村優希, 「米国の大学: リアルレポート(9) ポスドク編 ポスドク先選びから採用まで」査読無, 雑誌「現代化学」9月号, No. 534, 2015, 37-39 ページ.
6. 中村優希, 「米国の大学: リアルレポート(8) 米国と日本の違い 東京大学での博士課程時代を振り返って」査読無, 雑誌「現代化学」8月号, No. 533, 2015, 39-41 ページ.
7. 中村優希, 「米国の大学: リアルレポート(6) 大学院生活編 米国から日本の大学院へ」査読無, 雑誌「現代化学」6月号, No. 531, 2015, 56-58 ページ.
8. 中村優希・中村仁美, 「米国の大学: リアルレポート(2) 学部編 自ら働きかけてラボへ」査読無, 雑誌「現代化学」2月号, No. 528, 2015, 56-57 ページ.
9. 中村優希・中村仁美, 「米国の大学: リアルレポート(1) 日本と米国で学んだこと」査読無, 雑誌「現代化学」1月号, No. 527, 2015, 60-63 ページ.
10. 中村優希, 「リベラル・アーツの風 先輩に聞く~理系学生のキャリアパス~」, 査読無, 学内広報1月号 1463 巻, 2015, 6 ページ.
11. 中村優希, 「はじめての英語による化学・生命実験実習講義」, 査読無, 教養学部報 11月 569 号, 2014, 2 ページ.
12. 中村優希, 「米国ハーバード大学 岸 義人研究室への留学」, 査読無, 雑誌「現代化学」5月号, No. 518, 2014, 42-46 ページ.

[学会発表] (計 4 件)

1. 鹿島勲・王旻・中村優希, 「自然科学高度化部門平成 27 年度の取り組み」(ポスター発表), 東京大学教養教育高度化機構シンポジウム, KOMCEE MM ホール(東京都目黒区), 2016 年 3 月 9 日
2. Yuki Nakamura, Min Wang, Moritoshi Sato, "First chemistry and biology joint laboratory course in English for international students at the University of Tokyo" (Oral Presentation), Pacificchem2015 (2015 環太平

洋国際化学会議), Convention Center (米国  
ハワイ州ホノルル), 2015 年 12 月 15–20  
日

3. 関根康介・王旻・中村優希, 「自然科学高度化部門平成 26 年度の取り組み」(ポスター発表), 東京大学教養教育高度化機構シンポジウム, KOMCEE MM ホール (東京都目黒区), 2015 年 3 月 9 日
4. 中村優希, 「好きを仕事にする」(口頭講演), 自然科学高度化部門シンポジウム「理系学生のキャリアパス」, KOMCEE レクチャーホール (東京都目黒区), 2014 年 10 月 25 日

[図書] (計 3 件)

1. Yuki Nakamura, Kohsuke Sekine, Min Wang, “General Chemistry Laboratory Manual, 2<sup>nd</sup> Edition”, 東京化学同人, April 2015, 総 98 ページ.
2. Kohsuke Sekine, Min Wang, Hiroaki Mitsuhashi, Yuki Nakamura, Hajime Wada, Shoichi Ishiura, Moritoshi Sato, “Experiments in Life Science –III. Microbiology”, Division of Natural Science, KOMEX, March 2014, 総 64 ページ.
3. Yuki Nakamura, Kohsuke Sekine, Min Wang, “General Chemistry Laboratory Manual”, 東京化学同人, April 2014, 総 60 ページ.

[その他]

ホームページ等

1. 自然科学教育高度化部門 (Division of Advanced Education in Science, ADVES) のウェブサイトの作成と運営. URL: <http://www.adv.es.c.u-tokyo.ac.jp>
2. 生命科学の教科書シリーズ (英訳版) の電子書籍アプリ「NatSciBooks」の開発および管理 (iOS および Android 対応) .
3. 2014 年 10 月 25 日に東京大学駒場キャンパスで開催された, 自然科学高度化部門主催のシンポジウム「理系学生のキャリアパス」の企画および実施.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村 優希 (NAKAMURA, Yuki)

東京大学・大学院総合文化研究科・特任助教  
研究者番号: 70732676