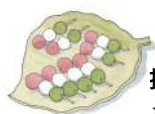


有機ケイ素化合物による固体担持単一分子種の還元による オレフィンメタセシス触媒の開発と活性種生成メカニズムの解明



技術解説

長江 春樹*, 劔 隼人**, 真島 和志***

Development of Activation Process of Heterogeneous Olefin Metathesis Catalysts Using Organosilicon Reducing Agents and Characterization of Catalytically Active Species

Key Words : Surface Organometallic Chemistry, Olefin Metathesis, Organosilicon Reducing Agent, Metallocycle Formation, Solid State NMR

1. はじめに

オレフィンメタセシス反応は、炭素-炭素二重結合の組み替え反応である。式1に示すエチレンと2-ブテンの二重結合の組み替えにより可逆的なプロペン生成反応 (Olefins Conversion Technology) が工業化されている¹。さらに、式2に例示するように、両端にオレフィン部位を持つ有機化合物からオレフィン部位を含む環状化合物を合成する閉環メタセシス反応が天然物合成に利用されている²。このように、

オレフィンメタセシス反応は、医薬品や天然物、さらには、機能性有機材料まで、有機化学の幅広い分野を支える重要な合成手法の一つとなっている。この数十年の間、Schrock および Grubbs をはじめとする多くの研究者により、高活性かつ高い位置および立体選択性 (E/Z 選択性) を示す金属-炭素二重結合を有するタングステン-アルキリデン錯体触媒やルテニウム-カルベン錯体触媒などの優れた触媒が次々と報告されている (図1)³。一方、不均



* Haruki NAGAE

1987年4月生
大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 (2015年)
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 助教 理学博士
錯体化学
TEL : 06-6850-6246
FAX : 06-6850-6249
E-mail : nagae@chem.es.osaka-u.ac.jp



** Hayato TSURUGI

1978年1月生
大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 (2006年)
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 准教授 理学博士
錯体化学
TEL : 06-6850-6247
FAX : 06-6850-6249
E-mail : tsurugi@chem.es.osaka-u.ac.jp



*** Kazushi MASHIMA

1957年1月生
大阪大学大学院 理学研究科 高分子学専攻 (1985年)
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 教授 理学博士
錯体化学
TEL : 06-6850-6248
FAX : 06-6850-6249
E-mail : mashima@chem.es.osaka-u.ac.jp

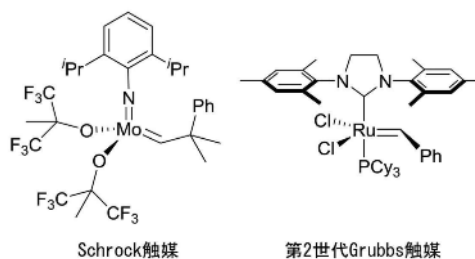
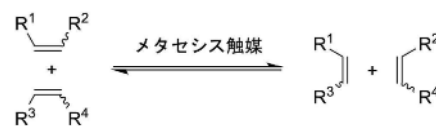
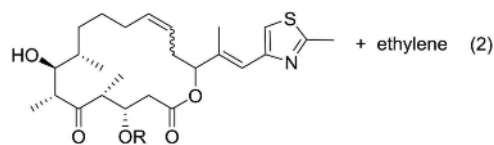
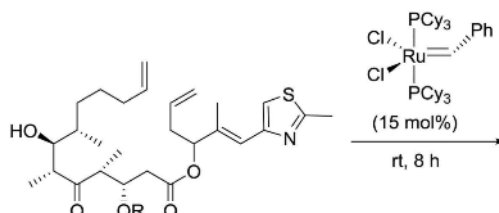
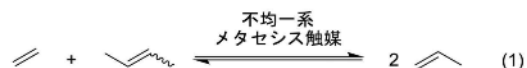


図1. 均一系錯体触媒によるオレフィンメタセシス反応と代表的な金属錯体触媒

一系固体触媒によるオレフィンメタセシス反応は、酸化ケイ素（シリカ）や酸化アルミニウム（アルミナ）に対して含浸法により調製した6族および7族遷移金属酸化物触媒が用いられている⁴。これらの不均一系固体触媒は上記のプロペンの工業的製法である Olefins Conversion Technology に用いられ、化学産業において非常に重要な役割を果たしている。しかしながら、それらの触媒活性は均一系である金属錯体触媒に比べて著しく低く、触媒性能の発現には非常に過酷な反応条件（高圧・400℃以上の高温条件）が必要とされている。

このような背景において、オレフィンメタセシス反応に対する不均一系固体触媒の高活性化の研究として、酸化物の担体に6族遷移金属のアルキリデン化合物などを精密に担持する方向（単一分子不均一系固体触媒）で研究が発展してきている⁵。例えば、Basset および Copéret らは、触媒活性を示す様々な有機金属錯体をシリカやアルミナ上に担持した単一分子不均一系固体触媒の開発に注力しており、その結果、金属錯体触媒と同様な比較的温和な反応条件で非常に高活性を示す不均一系固体触媒が続々と発見されてきている（図2）。

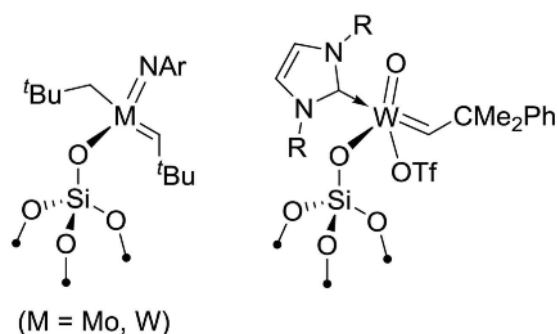


図2. 単一分子不均一系固体触媒

われわれは Copéret らと共同で、単一の酸化タングステンをシリカに担持することにより単一分子酸化タングステン種を合成し、塩の副生をとまなわな有機ケイ素還元剤⁶を用いて担持した酸化タングステンを選択的に還元することにより、オレフィンメタセシス反応に対して高活性を示す単一分子タングステン触媒の開発に着手した。その結果、シリカ表面に孤立した単一分子酸化タングステン種を有機ケイ素還元剤により還元処理することで、70℃という温和な条件下で極めて高い触媒活性を示すオレ

フィンメタセシス触媒の開発に成功した⁷。本稿では、シリカ表面上のタングステン種の段階的な変換によるオレフィンメタセシス反応の活性種形成機構に関する研究成果について紹介する。

2. 単一分子酸化タングステン担持触媒 [(≡SiO)_xWO_y (W@Si-1: x=y=2; W@Si-2: x=4, y=1)] の合成とオレフィンメタセシス反応への応用

これまでに用いられてきた WO₃/SiO₂ 触媒はタングステン酸アンモニウムとシリカから含浸法によって容易に合成可能である。しかしながらこの方法では、シリカ表面に様々な形式で結合した複核構造からなるタングステン種が存在し、様々な化学種の混合物であるため固体表面におけるタングステン種の活性化段階を核磁気共鳴や赤外分光法により詳細に追跡することが不可能であった。このような問題点を解決するため、共同研究者である Copéret らは、シリカ表面上の水酸基が独立して存在する特殊なシリカ⁸を調整し、金属上に {OSi(O^tBu₃)} 配位子を有する錯体をシリカ上に担持し、配位子の熱分解により効率よく金属酸化物をシリカ上に導入する TMP (thermolytic molecular precursor) 法⁹を利用することでシリカ表面上に均一に単核の金属酸化物が分散した固体担持触媒の開発に成功している。

今回、特殊なシリカ (SiO₂₍₇₀₀₎) にタングステン錯体 W(=O)₂{OSi(O^tBu₃)}₂ (DME) を導入した (O=)₂W[OSi(O^tBu₃)]-SiO₂₍₇₀₀₎ を合成し、続いて、TMP 法によりイソブテン、ブタノール、および水の脱離を伴ってシリカ表面上に均一に分散した単一分子酸化タングステン担持触媒を得た（図3）。触媒の EXAFS 測定から、タングステン-酸素間結合の結合長に関する分析を行ったところ、シリカ表面上にはタングステン-酸素単結合、およびタングステン-酸素二重結合を有する化学種が存在していることがわかった。さらに詳細な測定データのシミュレーションを行った結果シリカ表面には2種類の酸化タングステン種が存在し、オキソ配位子を2つ有する (O=)₂W(OSi≡)₂ (W@Si-1) とオキソ配位子を1つ有する (O=)W(OSi≡)₄ (W@Si-2) がおよそ1:1の比で存在することを明らかにした。さらに、XANES 測定による W L_{III}-edge white line energy の値は 10210.9 eV と類似の分子性の6価タングステン錯体である [W(O)(OSi(O^tBu₃))₄] (10211.0 eV)

や $[\text{W}(\text{O})_2(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_2(\text{DME})]$ (10210.9 eV) とほぼ一致することから、シリカ表面上に担持されたタングステン種は担持の前後において6価の酸化状態を維持していることがわかった。また、粉末X線回折測定からは結晶性の酸化タングステンに由来する吸収は観測されず、タングステン間の距離が十分に離れた単一分子を保持していることが分かった。

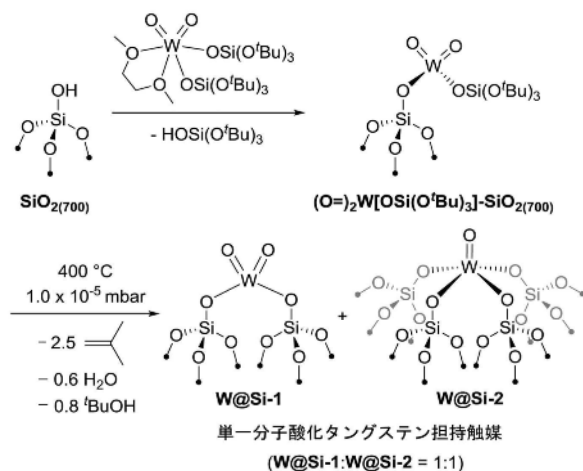


図3. 単一分子酸化タングステン担持触媒の合成手法

これまでに報告されているオレフィンメタセシス反応に用いられる酸化タングステン担持触媒は、一般的に400℃以上の高温条件でのみ触媒活性を発現することが知られている。オレフィンメタセシス用固体触媒の活性化は金属中心の還元反応であると提唱されていることから、単一分子酸化タングステン種に対し、一般的に用いられる様々な還元剤（アルカリ金属、アルキル金属試薬、有機金属試薬等）を用いて温和な反応条件での触媒活性化を検討したが、いずれも還元剤由来のアルカリ金属塩などが固体表面に残存するため、触媒活性が見られなかった。

われわれは最近、還元剤由来の金属塩を生じない新しい還元試薬としてシクロヘキサジエンやジヒドロピラジン骨格を有する有機ケイ素還元剤（図4）の開発に成功し、従来の金属系還元剤と比較して触媒的な炭素-炭素結合形成反応に対して高い活性を示すことを報告している⁶。そこで、有機ケイ素還元剤のひとつである **Si-Me₄-DHP** を用いてオレフィンメタセシス反応を検討したところ、70℃において *cis*-4-nonene のメタセシス反応が進行し、極めて高い触媒活性を示すことを見出した（図5）。さ

らに、従来の酸化タングステン担持触媒では、触媒活性発現に400℃以上の高温条件が必要であったことから用いることができなかった官能基を有するアルケンにも適用可能であることが分かった。

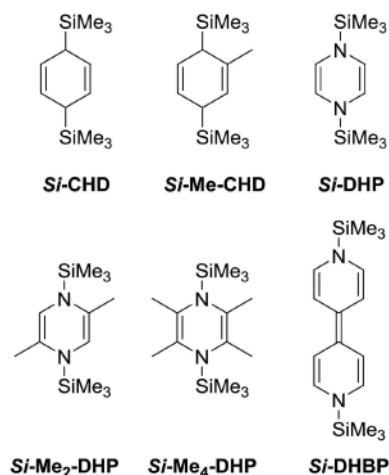


図4. これまでに開発した有機ケイ素還元剤

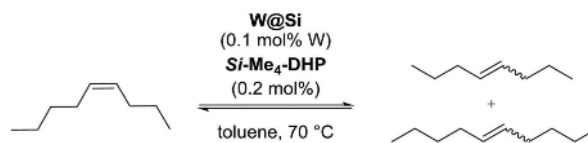


図5. オレフィンメタセシス反応

3. 有機ケイ素還元剤を用いたシリカ表面上化学種の還元反応

前項に記載した通り、単一分子酸化タングステン担持触媒は有機ケイ素還元剤である **Si-Me₄-DHP** により高酸化数状態のタングステンを還元処理することにより温和な条件で触媒活性を発現する。そこで、還元反応後のタングステンの酸化数を明らかにするため、触媒のXANES測定、酸化還元滴定、ならびに、ESR測定によるタングステン種の定量を行った。

XANES測定による $\text{W L}_{III}\text{-edge white line energy}$ の値は、還元反応前の触媒や文献既知のシリカ担持5価タングステン種（例えば $\text{W}(\text{OEt})_5/\text{SiO}_2$, 10209.5 eV）と比較して小さな値（10209.1 eV）であり、**Si-Me₄-DHP** によって全体の平均として5価よりも低酸化数のタングステン種が生じていることがわかった。また、還元反応により得られた触媒を酸化剤である $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ により酸化還元滴定を行った結果、

1.66 当量の $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ が消費され、XANES 測定データを支持する結果が得られた。さらに、固体 ESR 測定により 5 価タングステン種を定量したところ、全タングステン量に対して 0.15 当量の 5 価タングステン種が生じていることがわかった。これらのデータから、シリカ表面には、4 価タングステン種が 75%、5 価タングステン種が 15%、6 価タングステン種が 10% 存在することが明らかとなった。図 3 に記載の通り、還元前の触媒には W@Si-1 と W@Si-2 はおよそ 1:1 の比で存在していることから、いずれのタングステン種も有機ケイ素還元剤との反応が進行したことが分かった (図 6)。

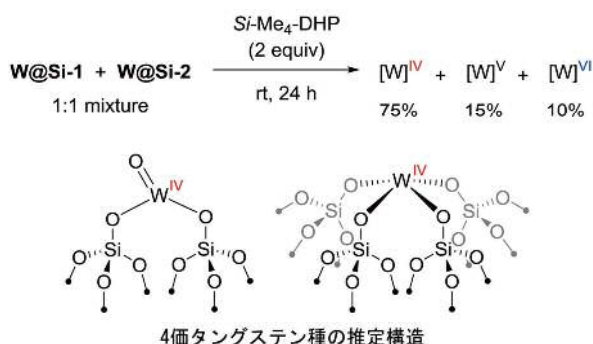


図 6. シリカ表面上における有機ケイ素化合物との反応

4. 還元化学種とエチレンの反応による活性種生成機構の解明

有機ケイ素還元剤との反応により生成した 4 価タングステン種とエチレンガスの反応により、メタセシス触媒活性種の生成機構の解明を行った。還元した単一分子タングステン担持触媒に対し 1 当量のエチレンを加え、 100°C で 12 時間反応させた後に気体成分を分析したところ、0.5 当量のプロペン、ならびに、ごく少量の 2-ブテンが生じたことから、図 7 に示す反応が進行したと考えられる。すなわち、4 価タングステン種とエチレンとの反応により $[2+2]$ -環化付加が進行してメタラシクロペンタンが生成し、その後の環縮小によってメタラシクロブタンを与える。続いて、メタラシクロブタンの逆環化によりプロペンと金属メチリデン種 ($[\text{W}]=\text{CH}_2$) を与える¹⁰。なお、本反応により観測された 2-ブテンは、逆環化過程で $[\text{W}]=\text{CHCH}_3$ が生成し、続いてプロペンと反応することで少量生じたものと予想している。

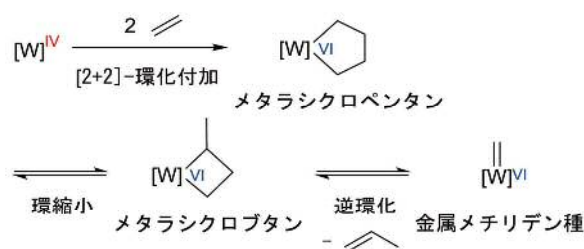


図 7. タングステン (IV) 種とエチレンの反応による活性種生成メカニズム

次に、エチレンガスとの反応後に同位体炭素 ($^{13}\text{C}:\text{C}^*$ と表記) によりラベル化したエチレンガス ($\text{H}_2\text{C}^*=\text{C}^*\text{H}_2$) との反応を行い、シリカ表面上に生成する活性種である金属メチリデン種の生成量を定量した。本反応では、金属メチリデン種 $[\text{W}]=\text{CH}_2$ とラベル化エチレンガスの反応により、一方の炭素のみがラベル化されたモノラベル化エチレンガス ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}^*\text{H}_2$) を与える。ガスクロマトグラフィーによるモノラベル化エチレンガスの定量分析の結果、全タングステン量に対して 60% のモノラベル化エチレンが得られた。すなわち、項目 3 において述べた 4 価タングステン種の生成量から換算すると、4 価タングステン種の 80% が金属メチリデン種となることが分かった (図 8)。

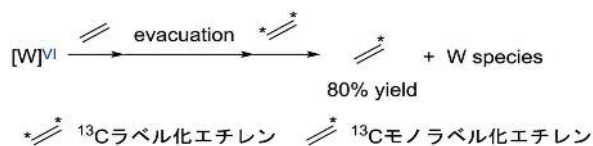


図 8. ラベル化エチレンガスを用いた活性種生成率の分析

また、エチレンとの反応前後でタングステン種の変化を ESR 測定により追跡したところ、表面上に存在する 5 価タングステン種は消費されず、オレフィンメタセシス反応に不活性であることがわかった。一方、XANES 分析による W L_{III} -edge white line energy の値は 10209.4 eV であり、エチレンと反応前の触媒 (10209.1 eV) と比較して高エネルギー側にシフトしており、4 価タングステン種のみがエチレンと反応して酸化されることを示している。

5. おわりに

われわれは、触媒性能の発現に高温条件が必要不可欠であった不均一系メタセシス触媒の高活性化に

向けて、単一分子酸化タングステン担持触媒を合成し、われわれが開発してきた有機ケイ素還元剤を用いて固体表面で単一分子酸化タングステン種を還元することで、70℃という温和な反応条件においても高い活性を示す触媒を調製できることを明らかにした。本触媒を還元反応前、還元反応後、および、エチレンとの反応後の各段階においてタングステン周りの環境を詳細に解析することで、オレフィンメタセシス反応の活性種であるアルキリデン種が、メタラシクロペンタンの形成、ならびに、環縮小によるメタラシクロブタンを経た逆環化により生成することを、分光学的手法を用いて初めて明らかとした。

本触媒の開発は、還元剤由来の金属塩を副生しない有機ケイ素還元剤を使用したことが鍵となっている。今後、有機ケイ素還元剤を用いることにより、既存の様々な不均一系触媒において、触媒表面の金属種を温和な条件かつ塩の副生を伴わずに還元することが可能となることから、活性点形成効率の飛躍的な向上が可能であると考えており、表面有機金属化学に基づいた新規単一分子性不均一系触媒の開発に向けて研究を展開している。

6. 謝辞

本研究は、スイス連邦工科大学の Christophe Copéret 教授の研究グループとパウル・シェラー研究所の Olga Safonova 博士との共同研究の成果であり、単一分子酸化タングステン担持触媒の合成、ならびに、表面分析を進めて頂いたすべての共同研究者に篤く御礼申し上げます。本研究は、大阪大学国際共同研究促進プログラムにおける研究課題「固体表面の精密官能基化による単一分子不均一触媒の創出」、ならびに、文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」「金属間相乗作用を活かした多核金属クラスター反応場の創出 (KAKENHI JP15H05808)」、ならびに、同領域の国際活動支援班の科学研究費補助金 (KAKENHI JP15K21707) の支援に深く感謝申し上げます。

7. 参考文献

1. a) Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *213*, 39-45. b) Banks, R. K.; Bailey, G. C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170-173. c) Banks, R. L.; Kukes, S. G. *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 117-131.
2. Selected reviews, see: a) Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446-452. b) Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527. c) Monfette, S.; Fogg, D. E. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3783-3816. Early examples, see: d) Villemin, D. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1715-1718. e) Tsuji, J.; Hashibuchi, S. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2955-2958. f) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3800-3801. g) Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857. Representative examples for natural product synthesis, see: h) Yang, Z.; He, Y.; Vouloumis, D.; Vallberg, H.; Nicolaou, K. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 166-168. i) Nicolaou, K. C.; He, Y.; Vourloumis, D.; Vallberg, H.; Roschangar, F.; Sarabia, F.; Nicovic, S.; Yang, Z.; Trujillo, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7960-7973.
3. Representative reviews, see: a) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29. b) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145-180. c) Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633. d) Chauvin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3748. e) Schrock, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759. f) Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765. b) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211-3226. a) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.
4. a) Mol, J. C.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Metathesis of Alkenes*. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH: Mannheim, Germany, 2008; Vol. 6, 3420-3456. b) Lwin, S.; Wachs, I. E. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2505-2520.
5. Representative reviews, see: a) Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 57-65. b) Copéret, C.; Chabanas, M.; Petroff Saint-Arroman, R.; Basset, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 156-181. c) Thomas, J. M.; Raja, R.; Lewis, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456-6482. d) Wegener,

- S. L.; Marks, T. J.; Stair, P. C. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 206-214. e) Serna, P.; Gates, B. C. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2612-2620. f) Copéret, C.; Comas-Vives, A.; Conley, M. P.; Estes, D. P.; Fedorov, A.; Mougél, V.; Nagae, H.; Núñez-Zarur, F.; Zhizhko, P. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 323-421. Recent examples, see: g) Conley, M. P.; Mougél, V.; Peryshkov, D. V.; Forrest, W. P.; Gajan, D.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19068-19070. h) Mazoyer, E.; Merle, N.; Mallmann, A.; Basset, J.-M.; Berrier, E.; Delevoye, L.; Paul, J.-F.; Nicholas, C. P.; Gauvin, R. M.; Taoufik, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8944-8946. i) Mougél, V.; Copéret, C. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6436-6439.
6. a) Arteaga-Müller, R.; Tsurugi, H.; Saito, T.; Yanagawa, M.; Oda, S.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5370-5371. b) Saito, T.; Nishiyama, H.; Tanahashi, H.; Kawakita, K.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5161-5170. c) Tsurugi, H.; Saito, T.; Tanahashi, H.; Arnold, J.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18673-18683. d) Tsurugi, H.; Tanahashi, H.; Nishiyama, H.; Fegler, W.; Saito, T.; Sauer, A.; Okuda, J.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5986-5989. e) Yurino, T.; Ueda, Y.; Shimizu, Y.; Tanaka, S.; Nishiyama, H.; Tsurugi, H.; Sato, K.; Mashima, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14437-14441.
7. a) Mougél, V.; Chan, K.-W.; Siddiqi, G.; Kawakita, K.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K.; Safonova, O.; Copéret, C. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 569-576. b) Schrock, R. R. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 495-496.
8. Rascon, F.; Wischert, R.; Copéret, C. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1449-1456.
9. a) Coles, M. P.; Lugmair, C. G.; Terry, K. W.; Tilley, T. D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 122-131. b) Furdala, K. L.; Tilley, T. D. *J. Catal.* **2003**, *216*, 265-275. c) Furdala, K.; Brutchey, R.; Tilley, T. D. *Tailored Oxide Materials via Thermolytic Molecular Precursor (TMP) Methods. In Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis*; Copéret, C., Chaudret, B., Eds.; Springer: Berlin, 2005.
10. a) McLain, S. J.; Sancho, J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5451-5453. b) Yang, G. K.; Bergman, R. G. *Synthesis, Organometallics* **1985**, *4*, 129-138.

