

報告番号

※ 甲第 1070 号

主論文の要旨

題名

Studies on Olefin Metathesis with
Binary Catalyst Systems of Tungsten
Hexachloride and Cocatalysts

(六塩化タングステン-助触媒二成分系触媒
によるオレフィンメタセシスに関する研究)

氏名

市川和昭

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名
			市川和昭
<p>オレフィンメタセシスは近年見出された特異的かつきわめて重要な触媒反応で、オレフィンのアルキリデン基の交換が起こる。反応は可逆的に進行し例えば2-ヘプテンのメタセシスでは平衡において2-ブテン/2-ヘプテン/5-ブテン=1/2/1の割合のオレフィン混合物を生ずる。触媒は、これまで不均一および均一触媒系が知られている。均一系触媒としては主触媒のW, Mo, Reなどのハロゲン化物あるいは配位化合物および助触媒のAl, Sn, Liなどのアルキル化合物からなる二成分系触媒が一般に用いられる。本研究では、主触媒に六塩化タングステン(WCl₆)として助触媒として様々な有機金属化合物を用いた。これまでにいくつかの反応機構が提案されたが現在では金属カルベンと反応オレフィンから金属を含むシクロブタン中間体を経て生成オレフィンと新たな金属カルベンを生ずるというカルベン機構がほぼ確定的である。この反応の応用範囲は、きわめて広く石油化学、高分子化学、油脂化学など多方面の分野で盛んに研究され、合成手段としてその役割をますます拡大しつつある。この反応はきわめて有用であるが同時に幾つかの欠点を有している。第一に、触媒調製、反応系内の微量の不純物および実際の反応条件に著しく敏感で再現性が悪く反応が全く進行しないことも稀でないこと、第二に、メタセシス反応に競争して二重結合移動、オリゴメリゼーション、重合、フリデルクラフツ反応などの副反応が進行することである。本研究では、これらの欠点を改善するために、よりよい反応系を見出すべく触媒系、溶媒を探索し触媒特性および溶媒効果について詳細な検討を行った。触媒に関する研究においては触媒形成機構および活性種の構造について幾多の知見を得る</p>			

主論文の要旨

2

報告番号	※甲第	号	氏名
			市川和昭

ことができた。見出した良好な反応系を1-アルケンメタセシスおよびオレフィン酸メチルメタセシスに应用した。以下順に概説ある。

新に見出した触媒系は WCl_6-Et_2Zn , $WCl_6-nBuMgI$, WCl_6-Ph_3Bi , WCl_6-Ph_4Sn , WCl_6-Ph_4Pb , $WCl_6-C_5H_5Na$, $WCl_6-PhC\equiv CNa$, WCl_6-PhNa , $WCl_6-R\equiv CNa$ ($R=アルキル$), 有機化合物を少量添加した WCl_6-nBu_4Sn および WCl_6 を主触媒に用いた幾つかの系である。既に報告されている触媒系とともに、2-アルケンメタセシスにおいて WCl_6 -助触媒二成分系触媒の特性を詳細に比較検討した。メタセシス収率および選択率は 助触媒/主触媒モル比 および オレフィン/主触媒モル比に依存し良好な結果が得られる比の範囲がわかる許容範囲は、助触媒の金属およびそれに結合している有機基の性質によりかなり相違した。 WCl_6 -金属アルキル触媒系においては 助触媒/ WCl_6 および オレフィン/ WCl_6 の両許容範囲は、助触媒金属の電気陰性度の増加につれて拡大する傾向が認められた。なお $nBuLi < nBuMgI < Et_3Al \sim Et_2Zn \sim nBu_4Sn$ 。ただし Zn/W 許容範囲は例外で著しく小さい。 WCl_6 -金属アール触媒系においては、 Bi, Sn, Pb とも類似した電気陰性度であるにもかかわらず両許容範囲は次の順に拡大した。 $Ph_3Bi < Ph_4Sn < Ph_4Pb$ 。 $WCl_6-C_5H_5Na$ および $WCl_6-PhC\equiv CNa$ は、助触媒/ WCl_6 許容範囲が $WCl_6-nBuLi$ の場合に比較して広くかつ不活性化しにくいという長所を有して、これは 助触媒有機基の特異性に起因する。助触媒/ WCl_6 および オレフィン/ WCl_6 許容範囲が広い触媒ほど 触媒調製が容易であり 厳密な反応条件を要求しない点においてすぐれている。 nBu_4Sn, Ph_4Sn, Ph_4Pb

報告番号	※甲第	号	氏名	市川和昭
------	-----	---	----	------

および Ph_3Bi は、大気中で安定に存在し他の助触媒に比べて取り扱いやすい長所をもつ。反応速度は大体次の順におよくなる。 $\text{Et}_3\text{Al} > \text{nBuMgI} > \text{nBu}_4\text{Sn} > \text{nBuLi} \sim \text{C}_5\text{H}_5\text{Na} \sim \text{PhC}\equiv\text{CNa}$ 。 $\text{WCl}_6\text{-Et}_3\text{Al}$ による反応は特に速く進行した。
 WCl_6 -金属アール系では $\text{Ph}_4\text{Pb} \sim \text{Ph}_4\text{Sn} > \text{Ph}_3\text{Bi}$ の順におよくなる。ベンゼン溶媒中では副反応としてフリーデルクラフツ反応が並発し α -メチルベンゼンが生成した。一般に Lewis 酸生み強い助触媒を用いた場合には一層多く生起する傾向が認められ、より塩基性である nBuLi , nBuMgI , $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ および $\text{PhC}\equiv\text{CNa}$ を用いた場合、助触媒/ WCl_6 最適比でフリーデルクラフツ反応生成物量は微量で 1/10 以下であった。 $\text{WCl}_6\text{-nBu}_4\text{Sn}$ は活性が高く助触媒/ WCl_6 許容範囲も広いなどの幾多の長所を有するが副反応を生起しやすい欠点をもつ。そこでフェニルアセチレン、ジシクロペンタジエン、エステルなどの有機化合物を添加し副反応をほとんど生起することなく高収率、高選択率でメタセシスを行うことのできるすぐれた触媒を得ることのできた。

触媒形成機構、活性種の構造および中心金属の酸化数は、こゝまで明確にはわかっていない。これらは、前記の様々な触媒特性および現象を説明するものにならなければならない。 $\text{WCl}_6\text{-nBuLi}$ 触媒において $\text{Li/W} = 2$ で最も活性な触媒が得られたことより nBu_2WCl_4 からアシル基の脱離によって生ずる WCl_4 が活性種であるという推定が既になされている。この推定は $\text{Et}_2\text{Zn/WCl}_6 = 1$, $\text{nBuMgI/WCl}_6 = 2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na/WCl}_6 = 2$ および $\text{PhC}\equiv\text{CNa/WCl}_6 = 2$ でメタセシス収率が最大となる本研究結果によっても支持される。 WCl_6 と助触媒の反応物を GC 分析した結果、 $\text{WCl}_6\text{-PhC}\equiv\text{CNa}$ 系

主論文の要旨

4

報告番号	※甲第	号	氏名
			市川和昭
<p> においては、ジフェルジアセチレンの生成が認められ また WCl_6-金属アルキルあるいは金属アリール系においては RH, RCl および RR (R=アルキル, フェニル) が検出された。RH, RCl および RR 生成量とメタセシス収率との依存性および RH, RCl および RR の生成量分布から、先ず 助触媒有機基による WCl_6 の塩素の置換が起り、生ずる $RWCl_5$ および R_2WCl_4 から R と Cl が、RH, 1-アルケン, RCl, $R-R$ の形で脱離し、活性種成分として WCl_4 および $PhWCl_3$ が生成することが推定される。すなわち助触媒の機能の1つは タングステン上に オレフィン、カルバンの配位できる空位を形成することである。Va 元素のアリール化合物を助触媒に用いてメタセシス研究の結果から 助触媒の中心元素は、カーバニオンと WCl_6 に供与できる Lewis 酸として作用するものでなければならぬことが結論された。助触媒のもう1つの機能は、それらが WCl_6 の還元過程で 金属ハロゲン化物に交換し Lewis 酸としてメタセシス活性を高めることであると思われる。$WCl_6-nBuLi$ によるメタセシスにおいて nBu_3SnCl, nBu_2SnCl_2, $SnCl_4$, $AlBr_3$, $ZnCl_2$ および $MgCl_2$ の添加によりメタセシス収率のかなりの増加が認められた。この2つの助触媒の機能を考慮するとき、認められた触媒特性およびその他の現象を説明できると思われる。金属カルバンは触媒形成とは別の過程で形成されるかもしれない。そのカルバン源は オレフィンであるかもしれない。 </p> <p> 反応触媒については 20年ほどほとんど研究がなされておらず少数の例外を除いてほとんどは 報文では、ベンゼン、クロロベンゼン中で反応が行われている。そこで、WCl_6-Et_3Al および WCl_6-R_4Sn ($R=nBu, Ph$) による 2-ヘプテンのメタセシスにおいて 触媒を探索した結果、数多くのハロゲン化炭化水素が、ベンゼン、クロロベンゼンお </p>			

主論文の要旨

5

報告番号

※甲第

号

氏名

市川和昭

あぐれた溶媒であることを見出した。あなからトリクロルエタン, テトラクロルエタン, ヘキサクロル-1,3-ブタジエン, ヘキサクロルシクロペンタジエン, 1,1,2,2-テトラクロルエタン, O-およびm-ジクロルベンゼン および 1,2,4-トリクロルベンゼンなどのような脂肪族多塩素化炭化水素および多ハロゲン化ベンゼンは, フリーデルクラフツ反応を全くあるいはほとんど生起することなく良好なメタセシス収率を与えた。 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ および芳香環を有する溶媒がすぐれている。 $\text{Et}_3\text{Al}/\text{WCl}_6$ および $\text{AlR}_3/\text{WCl}_6$ 許容範囲は溶媒により変動した。ベンゼンとの二成分系溶媒では, トリクロルエタン, 1,2,4-トリクロルベンゼン および m-ジクロルベンゼンのそれぞれ 40~45 vol% が含まれるとき最大収率が得られた。一斉, 官能基を有するアルキンのメタセシスを目的としてハロ原子を有する化合物の影響を検討した。O, S, N, P 元素を含む化合物は, いずれも反応を阻害した。反応の阻害は主に活性種へのハロ原子の配位によるアルキン配位の妨害によると考えられ 阻害の強さは電子的 立体的因子に起因する求核性に基くと思われる。反応温度の上昇は阻害を著しく弱め, 官能基を有するアルキンのメタセシスが可能であることを示唆した。得られた結果に基づいて反応媒質のメタセシス反応への関与の機構を考察した。

1-アルキンのメタセシスは, エチレンおよび対称な内部アルキンを与えるがこれまで WCl_6 系触媒による反応において良い結果が得られていない。あなから二重結合移動, 重合, フリーデルクラフツ反応など多様な副反応が並発しかつ収率も低かった。本研究において, これらの問題は少量のエステル, アロマトリル, フェニルアセチレン, ジシクロペンタジエン, エチルなどの有機化合物を添加した $\text{WCl}_6-n\text{Bu}_4\text{Sn}$

主論文の要旨

6

報告番号	※甲第	号	氏名	市川和昭
------	-----	---	----	------

触媒およびトリクロルエチレン溶媒を用いて適度に加熱することにより解決でき、高収率、高選択率を得ることができた。WCl₆・CH₃COOR/nBu₄Sn および WCl₆・CH₃CN/nBu₄Sn 触媒は特に優れた結果を与えた。WCl₆・CH₃COONPr/nBu₄Sn 触媒による80℃での1-オクテンのメタセシスの反応条件を検討したところ、nBu₄Sn/WCl₆ およびトリエチル/WCl₆ 許容範囲は著しく広く、この系が厳密な反応条件を必要としないことを示した。すなわち、この反応系は対称な内部アルケン合成に対してきわめて有効であり、更にオレフィンメタセシスの本質的な欠点である触媒活性を再現あることの困難さを取り除いている。有機化合物の添加効果は、副反応をひき起すW^{VI}のような高価なタングステン触媒種が有機化合物により、W^{VI}のようなメタセシス活性種よりも強く被毒されるためと解釈できる。

官能基を有するオレフィンのメタセシスは合成化学的見地からきわめて有用であるがこれまでほとんど開発されていない。不飽和エステルメタセシスは既に報告されているが詳細な検討はなされていない。そこで官能基を有するオレフィンのメタセシスへの基礎的研究としてオレイン酸メチルメタセシスを行った。WCl₆-nBu₄Sn, WCl₆-Et₃Sn, WCl₆-Et₃Al および WOCl₄-nBu₄Sn などの触媒が、この反応に有効であり、9-オクタデセンおよび9-オクタデセン二酸ジメチルエステルを生成した。反応条件は官能基をもつ内部アルケンメタセシスの場合とかなり異なり、このことは分子中のエステル基の効果に起因する。オレイン酸メチル分子中のエステル基が、副反応を抑制し過剰に存在するとメタセシス反応を阻害する作用は、本質的に添加物としてのエステル作用と同じであることが結論された。結局官能基を有する

主論文の要旨

7

報告番号	※甲第	号	氏名	市川和昭
<p>オレフィンのメタセシスに対して要求される条件は (a) 官能基と反応しない触媒を用いること, (b) 官能基を有しているオレフィンの存在下で最適な副触媒/主触媒比であること, (c) 基質の量が適当であること および (d) 適当な反応温度であることなどである。ω位に二重結合を有するエステル合成は困難であるが、オレイン酸メチルとトピレンのメタセシスにより 9-デセン酸メチルを直接容易に得ることができた。</p>				