

メタノールのみを原料とする酢酸の一段合成用

Ru(II)-Sn(II) 異核クラスター触媒. I.

—実用的な反応条件下で生成する触媒のキャラクタリゼーション—

Ru(II)-Sn(II) Heteronuclear Cluster Catalyst for Acetic Acid Synthesis from Methanol Alone. I.

—Characterization of Catalysts Formed under Practical Conditions—

山川 哲*・中川 和基*・篠田 純雄*

Tetsu YAMAKAWA, Kazumoto NAKAGAWA and Sumio SHINODA

1. はじめに

メタノールは、天然ガスから容易に導かれる C₁ 化学原料であり、その有効な利用法の開発は、脱石油資源の観点からも重要な課題となっている。汎用化学製品である酢酸の製法として、メタノールと CO との反応による方法 (Monsanto 法) が工業的に有力とされている。しかしながら、(i) 高価で地球資源的な制約の大きい Rh を触媒として用いる、(ii) 副原料である CO を製造するための設備が必要となる、(iii) 装置腐食性の高いヨウ化物を助触媒に用いるため、ハステロイ系の高価な材質が要求される、など克服すべき点も多い。筆者らは、遷移金属と典型金属の直接結合をもつ Ru(II)-Sn(II) 異核クラスター錯体 (Ru(II) に対する配位子としての Sn(II) 種は、SnCl₃⁻ または SnF₃⁻) が、液相均一系および固気相不均一系でメタノールのみを原料として一段で酢酸または酢酸メチルを生成する極めて特異な反応の触媒となることを見出した^{1)~7)}。

一方、Monsanto 法による酢酸製造では、酢酸自体を溶媒として用いており、本触媒系においても、酢酸が過剰に存在する実用に近い条件での検討が必要と考えられる。また、触媒調製には、できるだけ簡便な操作が望ましい。このような観点から、ここでは酢酸溶液中に RuCl₃·3H₂O と Sn(OAc)₂ を与えたときに生成する Ru(II)-Sn(II) 異核クラスター錯体のキャラクタリゼーションを試みた。

2. 実験方法

2.1 触媒調製

全ての操作は、真空・アルゴンラインを用いて行った。Ru(II)-Sn(II) クラスター触媒の調製は、仕込み [Sn]/[Ru] モル比の異なる以下の 3 条件で行った。

*東京大学生産技術研究所 第 4 部

触媒 A: RuCl₃·3H₂O (0.53 g, 2.0 mmol) と Sn(OAc)₂ (2.87 g, 12.1 mmol) を、酢酸 (180 ml)・無水酢酸 (7 ml) の混合溶媒中 140°C に加熱し、暗橙色の均一な溶液を得た。この溶液を真空下で濃縮したところ、白色沈殿が生成した。これをろ過し、メタノール、ジエチルエーテルで洗浄後、真空乾燥した (収量 2.39 g)。

触媒 B: RuCl₃·3H₂O (0.14 g, 0.54 mmol) と Sn(OAc)₂ (0.65 g, 2.7 mmol) を、酢酸 (28 ml)・無水酢酸 (2 ml) の混合溶媒中 150°C で 30 分加熱し、暗橙色の均一な溶液を得た。この溶液を真空下で濃縮したところ、白色沈殿が生成した。これをろ過し、メタノール、ジエチルエーテルで洗浄後、真空乾燥した (収量 0.15 g)。

触媒 C: RuCl₃·3H₂O (0.51 g, 2.0 mmol) と Sn(OAc)₂ (4.59 g, 19.4 mmol) を、酢酸 (200 ml)・無水酢酸 (8 ml) の混合溶媒中で 4 時間加熱・還流し、暗橙色の均一な溶液を得た。この溶液を真空下で濃縮して得られた白色沈殿をろ過し、メタノール、ジエチルエーテルで洗浄後、真空乾燥した。これを塩化メチレン中に分散・攪拌し (2 日間)、上澄み液をろ過により除いた。これに、さらに塩化メチレンを加えて攪拌し (2 日間)、上澄み液を濃縮して得られた白色結晶を真空乾燥した (収量 0.34 g)。

調製した触媒のキャラクタリゼーションは、組成分析に ICP (島津, ICPS-1000II)、構造解析に ¹¹⁹Sn-NMR (日本電子, FX-60Q; 塩化メチレン溶媒中, Sn(CH₃)₄ を基準として室温で測定) および IR (Perkin Elmer 1600 Series FTIR, KBr 法) を用いた。なお、¹¹⁹Sn-NMR で定量分析する際には、緩和時間を考慮してパルス間隔を十分に長くするとともに、NOE のない条件で測定した。

3. 結果と考察

得られた触媒 A, B, C の ¹¹⁹Sn-NMR スペクトルを測

研究速報

定したところ、図1に示すようにいずれも ^{117}Sn 核によるサテライトピークを伴う3本のシャープなメインピーク(1~3)がみられ、それらの相対強度は異なっていた。ピークの線幅から、仕込み時の常磁性Ru(III)種はSn(II)により還元されて反磁性のRu(II)種となり、また ^{117}Sn 核によるサテライトピークが存在することから、Ru(II)への複数のSn(II)の配位が起こったと考えられる⁸⁾。仕込み時の $[\text{Sn}]/[\text{Ru}]$ モル比の小さいB($[\text{Sn}]/[\text{Ru}]=5$)では錯体1の生成量が相対的に多く、大きなモル比($[\text{Sn}]/[\text{Ru}]=10$)から得られたCでは錯体3の生成が著しい。また、中間のモル比をもつA($[\text{Sn}]/[\text{Ru}]=6$)では、錯体2の存在率が高い。

錯体1~3について、 ^{117}Sn 核によるサテライトピークをさらに詳しく検討し、各錯体の構造に関する知見を得た(図2)。図2aに見られるように、1のスペクトルには強度比が4:1の2本のメインピークと、それぞれに付随する複数の ^{117}Sn サテライトピークが見られる。この強度比は、5つのSn(II)が4角錐の各頂点に配置され、4つの等価なベイサル位Sn(II)と1つのアピカル位Sn(II)が存在することを示唆する。実際、強度の大きい高磁場側のピークには ^{117}Sn 核による分裂が2種類みられ、 $^2J(\text{SnSn})_{\text{cis}(b-b)}$ および $^2J(\text{SnSn})_{\text{trans}}$ と帰属できることから、4つの等価なベイサル位Sn(II)が存在するとして妥当である。また、1/4の強度をもつ低磁場側のピークには、 $^2J(\text{SnSn})_{\text{cis}(a-b)}$ と同程度の大きさをもつサテライトピークがみられ、メインピークに対する相対強度も大きいことから、アピカル位

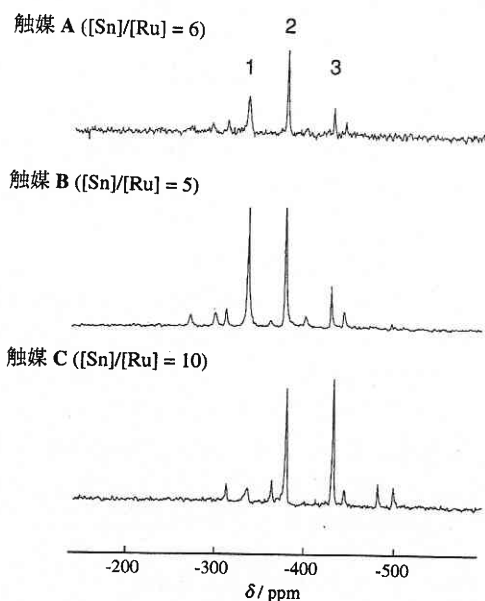


図1 触媒A, B, Cの ^{119}Sn -NMRスペクトル

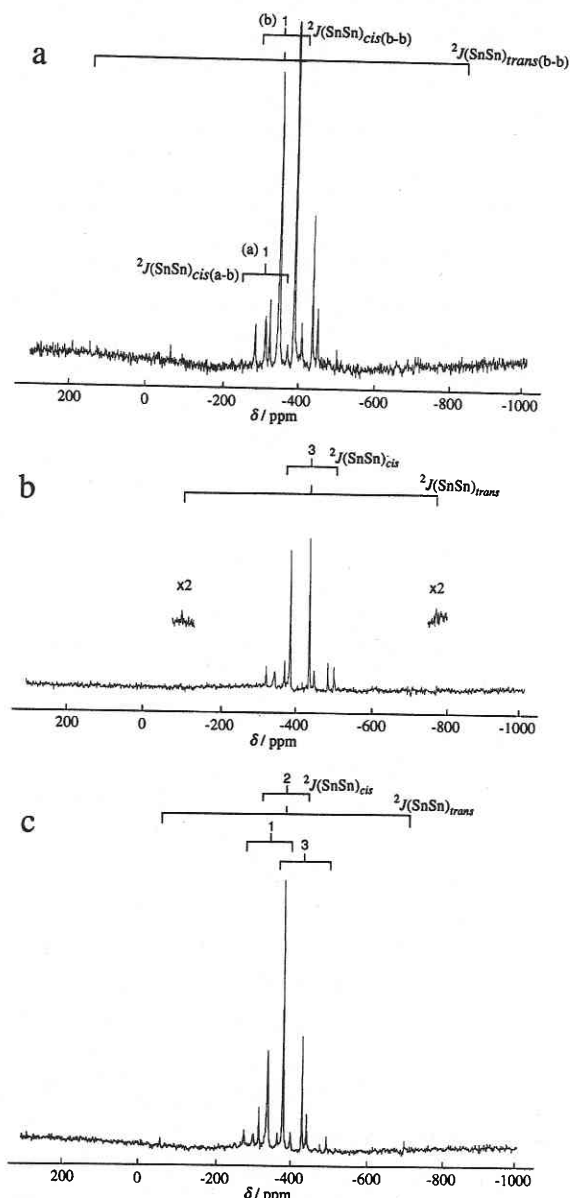


図2 種々の存在率で測定した錯体1~3の ^{119}Sn -NMRスペクトルに対する ^{117}Sn サテライトピーク解析

^{119}Sn (II)が4つの等価なベイサル位 ^{117}Sn (II)によって分裂($^2J(\text{SnSn})_{\text{cis}(a-b)}$)したものと考えられる。なお、対応するベイサル位 ^{119}Sn (II)のアピカル位 ^{117}Sn (II)による分裂は、元来強度も小さいことから、 $^2J(\text{SnSn})_{\text{cis}(b-b)}$ にかかれて明瞭でない。2は、1のような複雑なスペクトルを与えておらず(図2c)、メインピークとシスサテライトピークの相対強度およびトランスサテライトピークの存在により、6つの等価なSn(II)の配位が示唆される。3についても2と同様な根拠から、6つの等価なSn(II)配位子を

表 1 錯体 1 ~ 3 の ^{119}Sn -NMR 定数

錯体	$\delta(\text{Sn}) / \text{ppm}$	$^2J(\text{SnSn})_{\text{cis}} / \text{Hz}$	$^2J(\text{SnSn})_{\text{trans}} / \text{Hz}$
1 (5-coordinated) ^a	-340.6 (b), -303.9 (a)	2800 (b-b), 2749 (a-b)	22449
2 (6-coordinated)	-382.6	2874	14736
3 (6-coordinated)	-434.5	2962	15323

^a a: アピカル位配位 Sn(II), b: ベイサル位配位 Sn(II).

表 2 触媒 A ~ C の ^{119}Sn -NMR および ICP による組成分析

触媒	錯体含有率 / % ^a			Ru / wt% ^b	Sn / wt% ^b	[Sn] / [Ru]	
	1	2	3			ICP	NMR
A	21.3	56.9	21.7	6.20	41.7	5.73	5.78
B	38.0	44.5	17.4	5.57	36.1	5.52	5.61
C	5.0	43.9	51.2	6.57	46.5	6.03	5.96

^a ^{119}Sn -NMR により定量.

^b ICP により定量.

もつと考えられる (図 2 b). なお IR より, 2 と 3 は Sn (II) に対する酢酸イオンの配位構造に違いのある異性体と考えられ, 詳しい構造については, さらに検討の余地がある.

錯体 1 ~ 3 の ^{119}Sn -NMR 定数を表 1 にまとめた. これらの値は, 八面体型 6 配位構造をもつ Ru (II) に配位した Sn (II) の NMR 定数として妥当であり, 1 の Sn (II) 5 配位錯体も Sn (II) とは異なる第 6 配位子をもつ 6 配位錯体と考えられる^{8),9)}. また, Sn (II) 5 配位錯体において, ベイサル位 Sn (II) ピークとアピカル位 Sn (II) ピークが区別されたこと, およびすべての錯体で $^2J(\text{SnSn})_{\text{trans}}$ と $^2J(\text{SnSn})_{\text{cis}}$ が区別されたことから, これら 3 つの錯体の立体構造は non-fluxional であるといえる^{8),9)}.

触媒 A, B, C について, ICP 分析によって Sn/Ru 原子比を決定した. 一方, ^{119}Sn -NMR から求められた錯体 1, 2, 3 の含有率および Sn (II) 配位数に基づいて計算された Sn/Ru 原子比の値は, ICP 分析から求められた値とよく一致した (表 2). 1 が Sn (II) 5 配位, 2, 3 が Sn (II) 6 配位であることを支持する.

4. ま と め

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ を酢酸溶液中で反応させる簡便な方法により, Ru (II) に対して Sn (II) が 5 または 6

個配位した 3 種類のクラスター錯体の混合物が得られることがわかった. 3 種の錯体の組成比は, 触媒調製時における仕込み [Sn]/[Ru] モル比に依存しており, この比が高いほど, 6 配位錯体の含有率が高い.

(1995年12月12日受理)

参 考 文 献

- 1) S. Shinoda and T. Yamakawa: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1511 (1990).
- 2) T. Yamakawa, P. Tsai and S. Shinoda: Appl. Catal. A, 92, L1 (1992).
- 3) 篠田純雄, 山川 哲: 化学と工業, 46, 1423 (1993).
- 4) 山川 哲, 池之上 俊, 篠田純雄: 生産研究, 46, 469 (1994).
- 5) H. Einaga, T. Yamakawa and S. Shinoda: J. Coord. Chem., 32, 117 (1994).
- 6) T. Yamakawa, M. Hiroi and S. Shinoda: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2265 (1994).
- 7) H. Einaga, T. Yamakawa and S. Shinoda: J. Mol. Catal. A, 97, 35 (1995).
- 8) H. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda and Y. Saito: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 500 (1982).
- 9) H. Moriyama, P. S. Pregosin, Y. Saito and T. Yamakawa: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2329 (1984).