

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. II.

—実用的な反応条件下で生成する触媒を用いた反応の解析—

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

—Analysis of the Reactions Using 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

Ru(II)-Sn(II) 異核クラスター錯体は、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^{1)~7)}。本研究では、酢酸溶液中で RuCl₃·3H₂O と Sn(OAc)₂ を反応させるという極めて簡便な方法で生成する Ru(II)-Sn(II) 異核クラスター⁸⁾ を触媒として用い、本反応に対する触媒作用を検討した。なお、液相均一系触媒を用いた反応機構の詳細な検討から、酢酸生成の直接的な前駆体は、アセタト錯体であると推定される^{6),9)}。ここで用いる触媒は、アセタト配位子を含むが、3種類の Ru(II)-Sn(II) クラスター錯体の混合物となっている⁸⁾。このため、明確な構造をもつ [CpRu(PPh₃)₂(Sn(OAc)₃)] (Cp=cyclopentadienyl) を新たに調製し、その触媒作用についても検討した。

2. 実験方法

2.1 触媒調製

触媒 A-C の調製法は、前報に記した⁸⁾。[CpRu(PPh₃)₂

(Sn(OAc)₃)] は、以下の手順により真空・アルゴンラインを用いて合成した。[CpRu(PPh₃)₂Cl]¹⁰⁾ (0.10 g, 0.14 mmol), Sn(OAc)₂ (0.038 g, 0.16 mmol), Ag(OAc) (0.023 g, 0.14 mmol) をベンゼン (15 ml), 酢酸 (15 ml), アセトン (5 ml) の混合溶媒に溶解し、110°C で1時間加熱した。室温で一晩放冷後、生じた沈殿物をろ過し、ろ液を約 5 ml まで濃縮した。この濃縮液に *n*-ヘキサン (5 ml), ジエチルエーテル (10 ml) を加え、生成した黄色結晶をアセトン, ジエチルエーテルで洗浄後、真空乾燥した (収量 15 mg, 収率 11% (Ru 基準))。なお、元素分析 (C, H) の結果は良好である。

³¹P-NMR 測定は、日本電子製 FX-60Q 分光計を用い、塩化メチレン溶媒中、85% H₃PO₄ を基準として室温で行った。スペクトルデータを [CpRu(PPh₃)₂(SnX₃)] (X=Cl, F)^{5),7)} とともに表 1 に示す。化学シフトおよび ²J(SnP) の値は三者でほぼ等しく、ここで新規に得られた錯体もピアノスツール型の構造をもつと考えられる。なお、¹¹⁷Sn および ¹¹⁹Sn に対する ³¹P の核スピン結合定数の比 (²J(¹¹⁷Sn³¹P)/²J(¹¹⁹Sn³¹P))) は、核磁気回転比から期待さ

表 1 [CpRu(PPh₃)₂(SnX₃)] (X=Cl, F, OAc) 錯体の ³¹P-NMR 定数

錯体	δ/ppm	² J(³¹ P ¹¹⁷ Sn)/Hz	² J(³¹ P ¹¹⁹ Sn)/Hz	² J(³¹ P ¹¹⁷ Sn)/ ² J(³¹ P ¹¹⁹ Sn)
[CpRu(PPh ₃) ₂ Sn(OAc) ₃]	45.0	419.1	438.1	0.957
[CpRu(PPh ₃) ₂ (SnCl ₃)] ^a	44.4		438.1 ^b	— ^b
[CpRu(PPh ₃) ₂ (SnF ₃)] ^a	47.1	481	504	0.954

^a Refs. 5), 7).^b 線幅が広く、分離困難。

*東京大学生産技術研究所 第4部

れる値 ($\gamma(^{117}\text{Sn})/\gamma(^{119}\text{Sn})=0.956$) とよく一致した。

2.2 触媒反応

反応に用いたメタノールは、 CaH_2 および Na により十分に乾燥した。反応溶液は、溶媒に所定量の触媒およびメタノールを加え、均一な溶液として得た。反応溶液 (1.0 ml) を真空下にガラスアンプル (容積7.0 ml) 中に封じ、 120°C で反応を行った。生成物はガスクロマトグラフィーにより分析した (PEG-6000, TCEP カラム)。なお、触媒 A-C のターンオーバー数は、ICP 分析により求められた触媒中の Ru 含有量 (A: $0.613 \text{ mg-atom g}^{-1}$, B: $0.550 \text{ mg-atom g}^{-1}$, C: $0.650 \text{ mg-atom g}^{-1}$) を基準として算出した。

3. 結果と考察

3.1 触媒 A-C によるメタノール転化反応

図1に触媒 A, B, C を用い、アセトニトリルを溶媒として反応を行った結果を示す。いずれの触媒も生成物は酢酸メチルのみであり、副生成物としてメチラールが痕跡量認められる程度であったことから、極めて選択性の高い触媒といえる。A の $11.3 \text{ turnover h}^{-1}$ という初期活性の値は、既報の Ru(II)-Sn(II) 異核クラスター触媒の中でも上位にある。また、顕著な活性低下はみられず、触媒寿命の点でも良好な結果を示している。

触媒 A, B, C の酢酸メチル生成初期速度が各錯体の濃度に対して1次であると仮定し (生成速度 = $k_i \times [\text{錯体}]$, $i=1, 2, 3$)^{6,7)}, 錯体 1, 2, 3 の含有量と初期活性か

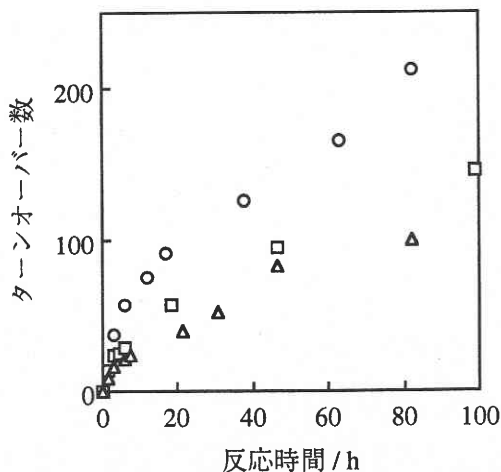


図1 触媒 A(○), B(□), C(△)を用いたメタノールのみからの酢酸メチル生成反応
[Ru] = 0.215 mM (A), 0.193 mM (B), 0.228 mM (C), メタノール/アセトニトリル = 1/1 (v/v).

表2 錯体 1~3 の酢酸メチル生成活性

錯体	ターンオーバー速度 / h^{-1}
1	4.7
2	16.1
3	1.3

表3 触媒 D の組成と酢酸メチル生成速度^a

錯体含有率 / mol % ^b			ターンオーバー速度 / h^{-1}	
1	2	3	計算値	実測値
9.8	50.6	39.6	9.1	9.3

^a 触媒 7.0 mg (Ru 含有量 $0.599 \text{ mg-atom g}^{-1}$), CH_3OH 10 ml, CH_3CN 10 ml.

^b ^{119}Sn -NMR により決定.

表4 触媒 A によるメタノール転化反応における溶媒効果

溶媒	ターンオーバー数		
	酢酸メチル	ギ酸メチル	メチラール
アセトニトリル ^a	212	0	0
塩化メチレン ^b	10	0	57
ニトロメタン ^c	13	42	trace

^a [Ru] = 0.215 mM, メタノール/溶媒 = 1/1 (v/v), 82時間反応後.

^b [Ru] = 1.17 mM, メタノール/溶媒 = 2/1 (v/v), 37時間反応後.

^c [Ru] = 0.215 mM, メタノール/溶媒 = 1/1 (v/v), 85時間反応後.

ら、速度定数 k_i を評価した結果を表2に示す。 k_i の値は、6配位の2が最も大きく、次に5配位の1となり、3の活性は低い。

k_i ($i=1, 2, 3$) の値の妥当性を検証するために、A-Cとは異なる組成を持つ触媒 D (Ru 含有量 $0.599 \text{ mg-atom g}^{-1}$) を別途調製し、酢酸メチル生成活性を検討した。表3に ^{119}Sn -NMRより求められた触媒 D の組成、およびこれに基づく初期速度の計算値と実測値を示す。両者の一致は良好といえよう。

表4に、触媒 A を用いて種々の溶媒中でメタノール転化反応を行った結果を示す。塩化メチレン、ニトロメタンを溶媒とすると、いずれも酢酸メチル生成活性は減少し、それぞれメチラール、ギ酸メチルが主生成物となった。従来の Ru(II)-Sn(II) 異核クラスター触媒でみられたアセトニトリル溶媒の有効性^{1),5)-7)} がここでも確認されたといえる。

研究速報

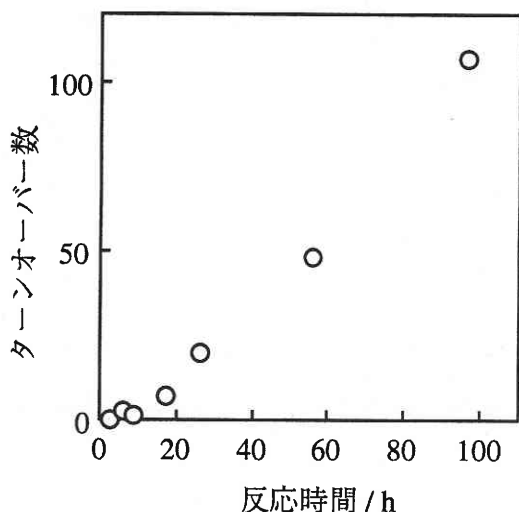


図2 $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{Sn}(\text{OAc})_3)]$ 触媒を用いたメタノールのみからの酢酸メチル生成反応
 $[\text{Ru}] = 0.20 \text{ mM}$, メタノール/アセトニトリル
 $= 1/1 (\text{v/v})$.

3.2 $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{Sn}(\text{OAc})_3)]$ によるメタノール転化反応

図2にアセトニトリルを溶媒とする $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{Sn}(\text{OAc})_3)]$ のよるメタノール転化反応の結果を示す. 約10時間の誘導期を経た後に, 酢酸メチルのみが高選択的に生成した. この特徴的な誘導期は, 触媒活性種の生成のために必要と考えられ, これに伴う錯体構造の変換過程は今後の検討課題である.

4. ま と め

実用的な反応条件に近い酢酸溶液中で, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ の反応により簡便に調製された $\text{Ru}(\text{II})\text{-Sn}(\text{II})$ 錯体は, メタノールのみを原料として酢酸メチルを極

めて高い選択性 ($\sim 100\%$) で生成する触媒となることがわかった. そこに含まれる, $\text{Sn}(\text{II})$ が5および6配位した3種類の $\text{Ru}(\text{II})$ 錯体 (1~3)の酢酸メチル生成活性を評価したところ, $\text{Sn}(\text{II})$ 6配位の組成をもつ錯体2の活性が最も高かった. 今後, 2の含有率の高い触媒調製条件 (温度, 溶媒, $[\text{Sn}]/[\text{Ru}]$ 混合比など)の探索が課題となる. また, Cp 配位子により3座を固定した rigidな構造をもつ $\text{Ru}(\text{II})\text{-Sn}(\text{OAc})_3$ 錯体の合成も可能であった. 酢酸メチル生成に誘導期を伴う点は, 触媒活性種の生成に錯体構造の変化があることを示唆しており, より活性の高い触媒を開発する上で参考になる挙動といえよう.

(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) 山川 哲, 中川和基, 篠田純雄: 生産研究, 48, 184 (1996).
- 9) 大西武士, 山川 哲, 篠田純雄: 触媒, 38, 印刷中 (1996).
- 10) M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer and R. C. Wallis: Inorg. Synth., 28, 270 (1990).