

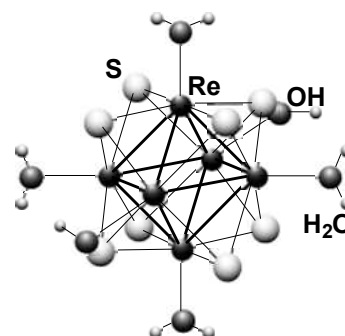
# レニウムスルフィドクラスター錯体を触媒として用いた 一段階反応での複素環化合物の生成

長島 佐代子 (理工学研究科・助教)

## 1 研究の目的

金属クラスター錯体は多原子多中心系で金属は中間酸化状態にあり、単核錯体やバルク金属とは異なるため、以前から新しい反応性や選択性を求めて触媒としての利用が期待されている。

硫黄を配位子とするレニウムスルフィドクラスター (スキーム 1) を用いて、さまざまな有機化合物を原料とし触媒反応を行ったところ、オレフィンの異性化、アルコールの脱水素化などが進行したため、酸触媒、貴金属触媒どちらも類似した性質をもつことがわかった。それらが協奏的に働くことによって、今までに報告例のない反応が起こることが期待される。



スキーム 1  $[(\text{Re}_8\text{S}_8)(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$

一方、ハロゲンを配位子とするハライドクラスターも 2 種類の触媒活性点を発現することがわかっている。すなわち加熱活性化により金属骨格を保持したまま配位ハロゲンと配位水が反応してハロゲン化水素を脱離し、OH 配位子と配位不飽和サイトがクラスター上に形成される。前者は  $\text{H}^+$  を放出して固体酸触媒として働き、後者は貴金属類似の触媒活性を示す。我々がこれまでに報告しているフェノールとアセトン为原料とする反応で 3-メチルベンゾフランが生成する反応では、これら 2 つの活性が協奏的に生かされていると考えている。

これらのクラスターを用い、従来の方法ではほとんど多段階での反応を経て合成されている複素環化合物の一段階合成反応の開発を行った。

## 2 レニウムスルフィドクラスターにおける触媒反応

ヒドロキソ配位子とアクア配位子を持つ  $[(\text{Re}_8\text{S}_8)(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(x-2)-}$  ( $x=0, 2, 4, 6$ ) をシリカゲルに 5 wt% 担持させたものを触媒として調整した。アニリンやフェノールのような置換基をもった芳香族化合物と各種  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物を原料とし反応を行ったが、複素環化合物の生成の確認ができなかった。

## 3 ハライドクラスターにおける触媒反応

$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  をシリカゲルに 5 wt% 担持させたものを触媒として調整した。反応は常圧固定床流通法を用いた。キャリアガスとして水素を用い、1 時間所定の温度で加熱活性化した後、活性化と同じ温度で原料を供給し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行った。原料としてはフェノール (0.6 mmol/h) と  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物 (1.2 mmol/h) の混合液を用いた。生成物の同定は  $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 測定にて行った。転化率と選択率はフェノールを基準として、以下のように定義した。転化率 = 全生成物 / (全生成物 + フェノール)  $\times 100$  (%)、選択率 = 各生成物 / 全生成物  $\times 100$  (%)。

$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  をシリカゲルに担持したものを触媒に用いた場合のフェノールとクロトンアルデヒドの反応について図 1 に示す。触媒活性は 150 °C で出現し、転化率は温度上昇に伴って 450 °C まで増加した。選択性に注目すると、300 °C 以下では 2-メチル-2H-クロメン (**1**) が主生成物であり 80-90% の選択性で得られ、2-メチル-4H-クロメン (**2**) は 0-1% であった。しかし、それ以降は温度上昇に伴い、**1** の選択性が低下する一方、**2** の選択性が増加した。400 °C 以上では **1** と **2** の存在比が逆転していた。

フェノールとクロトンアルデヒドの縮合反応で予想される反応をスキーム2に示す。フェノールがクロトンアルデヒドのオレフィンに1,4-付加し中間体**3**が生成した後、分子内脱水縮合環化反応で**1**が生成する。またそれに続くオレフィンの異性化反応で異性体**2**が生成すると考えられる。この反応のような $\alpha$ -位の水素とカルボニル基との分子内縮合反応は、ハライドクラスターを触媒とすることで進行することが知られている。一方、フェノールがアルデヒド基に1,2-付加した中間体**6**の分子内環化反応とオレフィンの異性化反応によって生成すると予想される

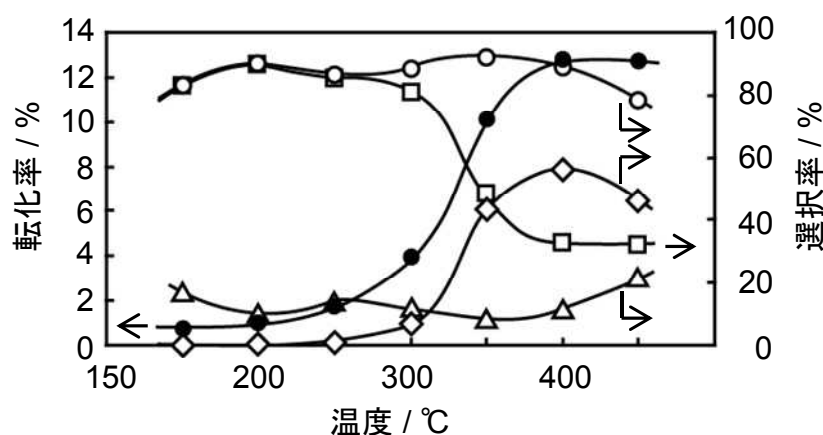
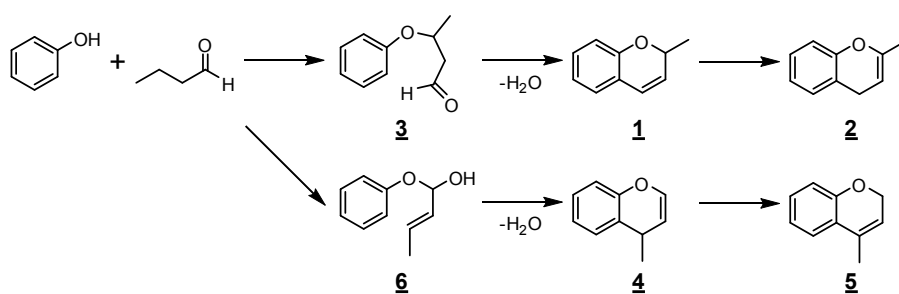


図1 [(Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>)Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]-4H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>を触媒とする反応温度依存性(反応開始3時間後; ● 転化率; 選択率: □ 2-メチル-2H-クロメン(1), ◇ 2-メチル-4H-クロメン(2), ○ 1+2, △ その他)



スキーム2 フェノールとクロトンアルデヒドの反応

**1**や**2**の異性体である4-メチル-4H-クロメン(**4**)と4-メチル-2H-クロメン(**5**)はわずかながら生成していた。

その他の $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物を用いて反応を行った結果を表1に示す。いずれの場合も縮合環化反応が進行し、クロメン誘導体が得られた。アクロレインやメタクロレイン、3-メチル-2-ブテナール、*trans*-2-メチル-2-ブテナール、4-メチル-3-ペンテン-2-オンを原料として用いた場合、クロトンアルデヒドとの反応と同様に、フェノールがオレフィンに1,4-付加し、続いて分子内環化反応が進行したことによって生成したと考えられるクロメン誘導体を選択的に得た。

しかし、メチルビニルケトン为原料として用いた場合は、フェノールがカルボニル基に1,2-付加し、その後分子内環化反応が進行したことによって生成したと考えられるクロメン誘導体を選択的に生成していた。

表1 フェノールと各種 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物の反応(反応開始3時間後, 350 °C)

原料	転化率/%	選択率/%							
		2H-クロメン		4H-クロメン					
	3.9		45.2		51.1				
	2.6		53.1		36.4				
	10.1		48.4		43.3		2.3		1.3
	5.7		55.4		41.5		0.8		0.6
	9.4		96.4	-	-	-	-		2.6
	2.6		76.9	-	-	-	-		5.6
	2.9		12.2		5.7		9.7		68.5