

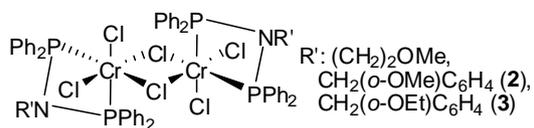
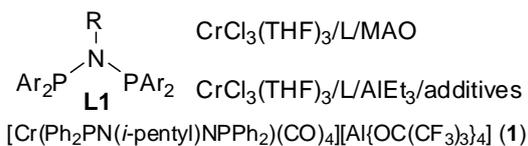
Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

エチレン三量化・四量化触媒

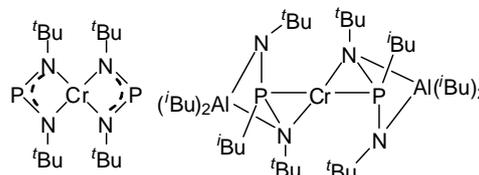
Cr 錯体触媒によるエチレンのオリゴメリゼーション(3・4 量化)による 1-ヘキセンや 1-オクテンの合成に関し、特に最近の成果を(学術論文を中心に)概説する。

2002 年に Wass らが PNP 型の配位子(L1)を有する Cr 錯体がエチレンの 3,4 量化に極めて高活性・高選択性を示す [activity 1033000 g/g-Cr·h, 1-hexene ca. 90%, ethylene 29 bar, 80 °C] ことを報告以来(*Chem. Commun.* **2002**, 858)、関連の配位子や助触媒の改良が進んだ。系内で Cr2 核錯体(2 や 3)が形成し、MAO との反応で活性種が生成すること (*Organometallics* **2006**, 25, 5255)、フッ素化アルコールで修飾した Al 化合物でも高活性・高選択性の発現に有効となること became (*Organometallics* **2007**, 26, 1108; 2561.)。一方で、触媒の寿命が短く、錯体 2 や 3 では、活性や選択性への溶媒効果が大きく、トルエン中では多量のポリマーが副生する。(失活要因: 配位子の解離や還元?)

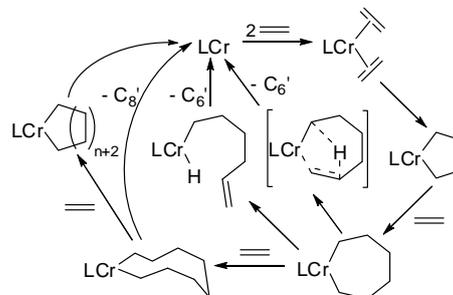


Gambarotta, Duchateau らは二つの PNP 配位子を有する錯体を合成すると、活性は低いものの、Al^tBu₃ 助触媒存在下、1-ヘキセンのみを与えることを報告した (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 5816)。選択性は使用する Al 化合物に依存した。これは生成錯体が異なることに起因し、Al^tBu₃ との反応では 2

分子の Al が反応した錯体がまず生成し、過剰の Al 化合物が存在すると三量化が、無い場合には重合が進行すると説明した (*Organometallics* **2008**, 27, 5708; 5943)。



他にも N 原子と P 原子の間にメチレン鎖を導入した例や N 原子を S 原子とした例、N をピロリド配位子とした例など非常に多くの報告例がある(頁数の都合上省略)。なお、機構解析より、反応は以下のメタラサイクルを経由することが知られている(例 *JACS* **2005**, 127, 10723; **2007**, 129, 14281)。



反応機構(*Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 245.)

エチレンの三量化による 1-ヘキセンの製造に関しては、三井化学が(従来の Cr 触媒より約 600 倍高い活性を示す)独自触媒による新プラントの建設を昨年発表している。

このテーマは、高性能触媒の設計という観点では依然課題が多く、今後詳細に追求する必要があると個人的には思っている。

総説: Köhn, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 245; Wass, D. F. *Dalton Trans.* **2007**, 816.

文責: 野村琴広(奈良先端大)