

Industrial Catalyst News

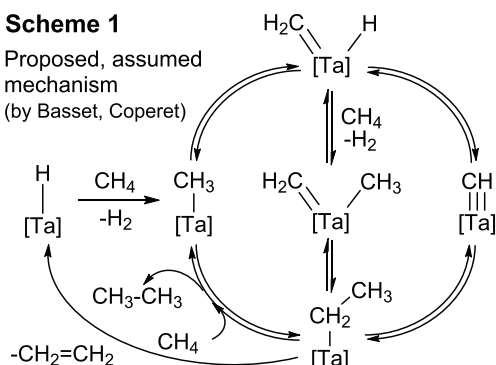
触媒学会工業触媒研究会

金属-炭素多重結合を経由するアルカンの活性化(分子レベル)など

遷移金属触媒によるアルカンの活性化は、酸化付加や σ ボンドメタセシス、1,2-及び1,3-付加や電子吸引性カルベン種の挿入などによることが知られている¹⁾。メタンの反応に関する推定機構では、 SiO_2 担体上のTa-CH₃からの α 水素脱離(移行)反応、 σ ボンドメタセシスなどが鍵反応となる。この反応は金属-炭素多重結合を有する錯体を経由するので、この錯体の合成と反応性に関する研究が重要と認識されている。

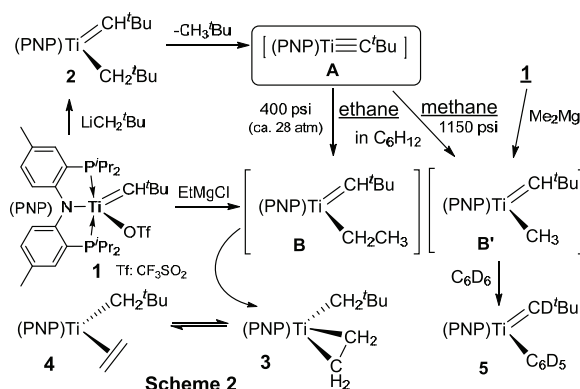
Scheme 1

Proposed, assumed mechanism
(by Basset, Coperet)

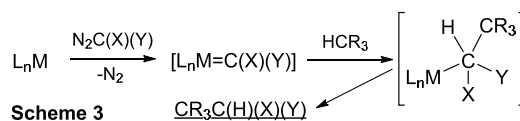
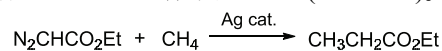


最近、Indiana大学のMindiolaらはTi錯体によるメタンやエタンの活性化を分子レベルで解析している^{2,3)}。反応は金属-カルベン(alkylidene)錯体**2**からの α 水素脱離で生成するTi-炭素3重結合を有する(alkylidyne)錯体**A**が(系内で)生成し、続く室温でのメタンやエタンとの反応により1,2-活性化によりエチル錯体**B**ないしはメチル錯体**B'**を与える。(メチル錯体は質量分析で同定)エチル錯体は β 水素脱離により錯体**3**及び**4**として観測・同定可能で、メチル錯体は C_6D_6 との反応によりフェニル錯体**5**として単離・同定している。(錯体**2**と C_6D_6 との反応でも同様の生成物を与える。)今回使用されたチタン-炭素3重結合を有する錯体**A**は、

SiMe_4 や各種芳香族化合物の炭素-水素結合の活性化にも有用である。



なお、Zr-窒素二重結合を有する錯体の1,2-C-H活性化を経由するメタンの活性化や、Sc-アルキル錯体による σ ボンドメタセシスを経由するメタンの活性化なども知られている。また、後周期遷移金属触媒へのカルベン種の挿入機構では、銀触媒存在下、超臨界 CO_2 溶媒中、ジアゾ酢酸エチルと CH_4 (160atm)との反応によるプロピオン酸エチルの生成例がある(TON478)。



Scheme 3

これらの基礎研究は工業化には程遠く、しかもゆっくりとした進展であるが、分子レベルでの理解が進み、触媒設計の有用な指針となることを期待している。

- 1) Mini review: Cavaliere, V. N.; Mindiola, D. J. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3356.
- 2) Mindiola, D. J.; Baik, M.-H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10700.
- 3) Mindiola, D. J.; Baik, M.-H. et al. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1457.
- 4) Perez, P. J. et al. *Science* **2011**, 332, 835.

文責：野村琴広（首都大学東京）