オレフィンメタセシス (第1報)
六塩化タングステン-テトラブチルスズ二元触媒によるオレフィンメタセシス

高木　徹・市川和昭・浜口哲夫・福住一雄・青山正博
名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町)

Olefin Metathesis. I.
Olefin Metathesis by Binary Catalyst Systems of WCl_6–Bu_4Sn

Tōru TAKAGI, Kazuaki ICHIKAWA, Tetsuo HAMAGUCHI,
Kazuo FUKUZUMI and Masahiro AOYAMA
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya)

The homogeneous olefin metathesis of 2-heptene with a catalyst system of WCl_6–Bu_4Sn was investigated. The optimum ratios of Bu_4Sn to WCl_6 were in the wide range of 1.0～2.0, and the Friedel-Crafts products were less than 3% when the ratios were more than 1.0. The addition of ether to the reaction medium has a relatively little influence on the catalyst activity. Bu_3SnCl and Bu_2SnCl_2 were not effective as the cocatalyst and the decrease of the conversion with the excess amount of Bu_4Sn was not significant. It therefore seems likely that Bu_4Sn can provide only one alkyl group for the substitution of WCl_6 and the substitution attains equilibrium in the first step of the catalyst formation.

1 緒　　言

均一系オレフィンメタセシス反応は Calderon らが 1967 年[1]に最初の報告を発表して以来，少数の例外を除いて，これまでほとんどタングステン，モリブデンの塩または配位化合物と助触媒よりなる in-situ 触媒を用いて研究が行われてきた。いままでに助触媒としては $EtAlCl_2$, $Et_3Al_2Cl_3$, Et_3Al などのアルキルアルミニウム化合物がもっとも広く用いられてきたが，その他にはブチルリチウム。水素化リチウムアルミニウム，水素化ナトリウムホウ素なども有効なことが報告された[2]。

さきに著者は新しい助触媒として非溶媒和グリニャール試薬を報告した[3]。本報では WCl_6-*n*-Bu_4Sn 触媒を用いてオレフィンメタセシスを行い反応条件について検討した結果を報告する。対照のためには Et_3Al を助触媒に用いて同条件でオレフィンメタセシスを行った。

有機スズ化合物のオレフィンメタセシス助触媒としての使用は比較的少数の例しか報告されていない。文献中には $ReCl_5$–Bu_4Sn によるペンテンのメタセシス[4], WCl_6–Me_4Sn による不飽和脂肪酸エステルのメタセシス[5] が報文，速報として報告されている以外には，特許で WCl_6–Bu_4Sn によるオレフィンメタセシスの実施が発表[6] されているのみのようで，これらはいずれも記述が比較的簡単である。

不均一系オレフィンメタセシス触媒としては Re_2O_7–SnO_2 がプロピレンのメタセシスに用いられ[7]，またシクロペンテンのメタセシス重合触媒としては WCl_6–$HSnEt_3$, $Na_3(WCl_6)$–$SnCl_4$, $Li_3(WCl_6)$–$SnCl_4$[8], *cis*-シクロオクテンのメタセシス重合触媒としては WCl_6–Bu_4Sn–$AlCl_3$[9], 環状および非環状オレフィンのテロメリゼーションには $WOCl_4$–Bu_4Sn[10], 塩化ビニルの重合触媒として $VO(t\text{-}BuO)_3$–$SnCl_4$–Et_3Al–THF[11] が報告されている。このように類似反応でスズ系助触媒が多く用いられているので，均一系オレフィンメタセシスでもスズ系助触媒の使用について検討することが望ましいと考え本研究を行った。

均一系オレフィンメタセシスは新しい型の反応として多大の興味がもたれているにもかかわらず，触媒が非常に不安定で水分その他の極性物質エーテルなどで反応の進行が妨害されて[3]，反応条件をかなり厳しく限定しないと再現性のあるメタセシス転換率を得ることが困難であるために合成反応への利用，反応機構の研究が妨げら

れている。

本研究では，WCl_6-Bu_4Sn 触媒が WCl_6-BuLi, WCl_6-Et_3Al 触媒に比べて比較的極性物質，エーテルによる活性低下が少なく，(助触媒/主触媒) 比の広い範囲で充分な触媒活性を示し，この比の範囲ではフリーデルクラフツ反応物の生成量が少ない特徴が認められた。Bu_4Sn はこれまでに報告されている助触媒と異なり，空気下でも保存，取り扱いができ，蒸留精製が可能で，Me_4Sn より毒性が低い点ですぐれている。

2 結果と考察

2·1 オレフィンメタセシス転換率

オレフィンメタセシスはオレフィンの炭素間二重結合が開裂して，つぎのような反応が起こる。

$$2\,RCH{=}CHR' \rightleftarrows RCH{=}CHR + R'CH{=}CHR'$$

円滑に反応が進行して各成分が平衡濃度に到達したときは，各アルキリデン基がすべて熱力学的に等価と考えると，近似的に上式の左辺と右辺は同じモル数になり，さらに右辺の2成分は同じモル数になる。本報では反応の転換率はつぎの式により生成物 mol% で示すこととする。

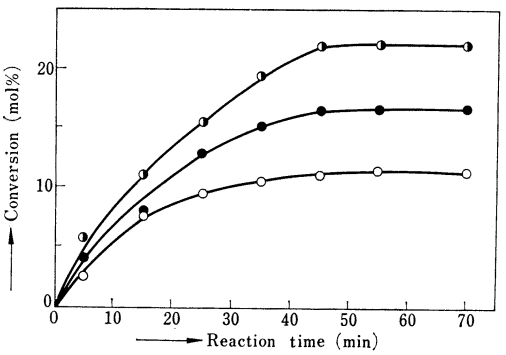
$$\text{転換率 } \% = 100\,RCH{=}CHR/(RCH{=}CHR' + RCH{=}CHR)$$

反応が平衡に到達したときには転換率は 33% になる。触媒の活性が持続すれば，触媒活性の強弱に関係なく，転換率は最終的には 33% になるはずであるが，実際には 33% に到達しないで反応が停止する場合が多かった。このような事実は文献にも記載されている。反応の進行の一例を **Fig.-1** に示した。触媒を分解する湿気を極力しゃ断し，あるいは不活性気体下，真空下で反応を行っても，この事実は認められた。これは触媒の活性化と同時に不活性化が起こるために，反応があるレベル以上進行できず停止するためと考えられる。

オレフィンメタセシス反応においては基質，主触媒，助触媒の添加順によって得られる転換率が異なることが認められた。2-ヘプテン，WCl_6, Et_3Al をモル比で 100 : 1 : 1 とするとき，ヘプテン濃度を 2 mol/l にすると，室温で 1 hr 反応させるときは，ヘプテン，WCl_6, Et_3Al の順に添加するときは転換率 33% でフリーデルクラフツ生成物は微量であったが，WCl_6, Et_3Al, ヘプテンの順に加えると転換率 25%，フリーデルクラフツ生成物 6% であった。溶媒としてはベンゼンを用い，添加は時間間隔をおかずに迅速に行った。本文では以後とくに記さない限りはヘプテン，WCl_6, 助触媒の順に添加して反応を行った。

つぎに WCl_6 に助触媒を加えてからヘプテンを時間間隔を置いて加え，時間間隔の転換率に対する影響を求めた。上記と同じ濃度の条件で実験した場合に，時間間隔なしのときには，Bu_4Sn 助触媒で 40 min 後転換率 21%，Et_3Al で 6 min で転換率 20% であった。時間間隔を Bu_4Sn, Et_3Al についてそれぞれ 40 min, 6 min とするときは転換率は 18%，16% であった。この結果はオレフィンを添加した場合の方が触媒の劣化が速く進行することを示す。オレフィンはメタセシス文献の記述通り[12]に精製したが，実験を繰り返しても同様な結果が得られた。オレフィンの存在による触媒不活性化速度の増大については定量的考察を行わなかったが，オレフィン中の不純物による不活性化，オレフィンの非可逆的配位などが原因として考えられる。

オレフィンメタセシスを行い触媒がほとんど不活性化したのち，さらに主触媒または助触媒を添加する実験の結果を **Table-1** に示した。この実験では触媒添加後 30 min で反応はほとんど停止した。つぎに，それぞれに主触媒のみ，助触媒のみ，両者を加え，1 hr 後に再び転換率を測定した。主触媒，助触媒を単独で加えたときには



2-Heptene 0.8mol/l. Bu_4Sn/WCl_6=1. WCl_6(mol/l); ○ 1.2×10^{-3}, ● 1.6×10^{-3}, ◑ 2.4×10^{-3}. Solvent; 1,2,4-trichlorobenzene. room temperature

Fig.-1 Change of conversion in metathesis of 2-heptene with WCl_6-*n*-Bu_4Sn

Table-1 Influence of addition of WCl_6 and cocatalyst to the reaction mixture on the conversion of 2-heptene to 5-decene.

Cocatalyst*	Additive**	Conversion*** Reaction time (min)		
		10	30	90
A Et_3Al	a WCl_6	12	12	13
	b Et_3Al	19	21	27
	c Both	14	15	33
B Bu_4Sn	a WCl_6	6	11	14
	b Bu_4Sn	5	17	20
	c Both	3	13	32

* WCl_6 1.2×10^{-2} mol/l. 2-Heptene 1.2 mol/l. Cocatalyst/WCl_6 molar ratio=1. Room temperature.

** Same amounts of each reagent weer added respectively to the reaction mixture at the reaction time 30 min.

*** (Decene×100)/(Heptane+Decene) mol%.

転換率はほとんど増加しなかったが，両者を加えると転換率は著しく増加し，生成オレフィンはほぼ平衡濃度に到達した。このことは触媒の不活性化によって反応が停止し，この場合にタングステン，アルミニウム，スズ化合物はそれぞれ WCl_6 または助触媒の一方だけの添加で再び活性化し得る形では溶液中に存在していないことを示す。また，一度不活性化した触媒は WCl_6 または助触媒のいずれを加えても活性が戻らないことを示す。WCl_6 と助触媒の両方とも加えた場合には新しく触媒が生成して転換率が増加する。

オレフィンメタセシスを他の実験条件を同一にして，触媒濃度を変化させて実験を行った結果を **Table-2** に示した。この実験結果は，触媒濃度が低い場合には濃度の増加とともに転換率が増大し，ある濃度以上では平衡組成の転換率 33% に到達することが認められた。**Table-2** のデータによると Et_3Al の場合で 2.0×10^{-2} mol/l, Bu_4Sn の場合で 3.0×10^{-2} mol/l 以上でほぼ転換率が平衡値に到達した。この結果の原因としては触媒濃度が高いときには不活性化以前に高い転換率に達することと，触媒の不活性速度が触媒濃度に比例して増加しないことが挙げられる。

(2-ヘプテン/WCl_6)=100, $Bu_4Sn/WCl_6=1$, $Et_3Al/WCl_6=1$, $BuMgI/WCl_6=2$, $BuLi/WCl_6=2$ のモル比でベンゼン中室温で 5 hr 反応を行った場合に WCl_6 濃度 2.0 mol/l のときにはエチルエーテルをあらかじめベンゼンに 1%vol/vol 加えると，エーテル無添加の場合に比べて Bu_4Sn 13%, Et_3Al 3.0%, BuMgI 2.4%, BuLi 2.5% の転換率を示した。この結果は Bu_4Sn を助触媒に用いると，もっとも極性物質エーテル添加による活性低下の少ない触媒が得られることを示す。

Table-2 Influence of catalyst concentration on the conversion of 2-heptene to 5-decene* cocatalyst.

Cocatalyst	Conversion%** Catalyst concentration ($\times10^{-2}$ mol/l)					
	1.2	1.6	2.0	2.4	3.2	4.0
Et_3Al	—	17	33	33	33	33
Bu_4Sn	14	25	27	30	33	33

* Cocatalyst/WCl_6=1. Heptene 2.0 mol/l. Room temperature. Reaction period 5 hr.

** (Decene×100)/(Heptene+Decene) mol%.

Table-3 Influence of cocatalyst/WCl_6 molar ratio on the conversion and the formation of Friedel Crafts products*.

Cocatalyst/WCl_6		0.3	0.6	1.0	1.5	2.0	4.0
Et_3Al	Conversion %**	13	25	28	33	17	16
	F.C. Product %	21	9	2	4	4	t
Bu_4Sn	Conversion %**	6	20	28	29	30	22
	F.C. Product %	19	13	3	3	2	4

* WCl_6 2.0×10^{-2} mol/l. Olefin/WCl_6=100.

** (Decene×100)/(Heptene+Decene) mol%.

2·2 (助触媒/主触媒) モル比の転換率への影響

Wang らはオレフィンメタセシスの触媒活性種として WCl_4 を挙げている[12]。それ以後に発表された他の著者による報告では，WCl_4 を触媒活性種とするこの説により研究結果の考察が行われていることが多い。この説の根拠となったのは WCl_6 と BuLi の反応で触媒活性種が生成するときに Li/W=2 の比の場合に得られる転換率がもっとも良好になることによる。著者は (助触媒/WCl_6) モル比の転換率への影響を求めて **Table-3** の結果を得た。この実験で用いたトリクレンは他のハロゲン化エチレン，トリクロルベンゼンなどとともにメタセシス溶媒として有効であることを見いだしたものである[13]。助触媒が BuLi のときには文献[12]通り，Li/W=2 の比をはずれると急激に転換率が低下することが認められた。これに対して Bu_4Sn, Et_3Al を助触媒とした場合には必ずしも特定の最適比は存在せず，Sn/W, Al/W 比の広い範囲で転換率が良好で助触媒の過剰は転換率の著しい低下をもたらさなかった。もしこれらの助触媒のアルキル基が WCl_6 のアルキル化に全部有効に利用されると考えると，Al/W=2/3, Sn/W=1/2 のときに WCl_4 の生成量，および転換率がもっとも良くなるはずであるが，実際にはこれらの比では転換率は低かった。これは W と Li の間には電気陰性度の著しい差があるので，添加した BuLi はただちに WCl_6 の置換のために消費されるが，Sn と Al と W の間の電気陰性度の差はわずかであるので，Sn, Al 助触媒の場合には WCl_6 のアルキル化は平衡反応になるためと考えられる。

WCl_6 溶液に BuLi 溶液を加え，ただちに NMR を測定したところ，リチウム隣接メチレン基のシグナル(τ=10.6) は全く現れなかった。Li/W=2 以上に BuLi を加えてもこのシグナルは現れなかった。この事実は Li/W=2 のときに WCl_4 をもっとも生じやすく，それ以上 BuLi を加えると WCl_4 と反応して触媒活性を急激

Table-4 Conversion of 2-heptene to 5-decene with WCl_6 and organic tin compounds*.

Cocatalyst	Sn/W molar ratio	Conversion %**	Friedel-Crafts products%
Bu_4Sn	2	33	5
Ph_4Sn	2	30	6
Bu_3SnCl***	8	0.7	9
Bu_2SnCl_2	3	0	56
Bu_2SnO	3	0	55
$Bu_2Sn(OAc)_2$	3	0	0.3

* WCl_6 2.4×10^{-2} mol/l. Olefin/WCl_6=100. Room temperature. Reaction period 5 hr.

** (Decene×100)/(Heptene+Decene) mol%.

*** The conversions were negligible at Sn/W<6.

に低下させることを示す。Bu_4Sn, Ph_4Sn, Bu_3SnCl, Bu_2SnCl_2, Bu_2SnO, $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$ と WCl_6 によるオレフィンメタセシスの転換率を **Table-4** に示した。R_4Sn 型化合物がすべて助触媒として有効であるのに比べて，Bu_3SnCl が効力が小さく，Bu_2SnCl_2 が全く効力がないことは，WCl_6 と Bu_4Sn の反応ではブチル基と塩素を1個交換しただけで反応がほとんど平衡に到達することを示す。もし Wang らの説により WCl_6 と Bu_4Sn より WCl_4 が生成する式を考えるとつぎのようになる。

$$WCl_6+2\,Bu_4Sn \rightleftarrows Bu_2WCl_4+2\,Bu_3SnCl$$
$$\downarrow$$
$$WCl_4$$

Table-3 において Sn/W 比 1～2 で転換率が良いのは，このためであろう。Bu_4Sn はアルキル化力が弱く過剰に存在しても触媒活性種を劣化させないと考えられる。WCl_6 と Et_3Al による反応においては Al/W 0.6～1.5 で最も転換率が良好であった。これは，$EtAlCl_2$ も助触媒として効力があるので，Et_3Al は Bu_4Sn よりはアルキル化能力が高いためであろう。

オレフィンメタセシスの触媒活性種が単純な WCl_4 でなく，二元触媒であると考えると[14]，アルミニウムはタングステンと W-Cl-Al 型の塩素ブリッジで結合するのに対しスズは W-Sn 型の共有結合[15]をつくりやすいであろう。Et_3Al と Bu_4Sn のアルキル化力の差は，この相違が原因であるかもしれない。

フリーデルクラフツ反応生成物は **Table-3** に示されるように（助触媒/主触媒）比が低いときに多く生成し，比が増すと減少した。WCl_6 はフリーデルクラフツ反応触媒となることが知られており，オレフィンメタセシスではこの反応が同時に並行して起こる[16]。**Table-3** の結果は助触媒添加比の低いときには WCl_6 がそのまま，あるいはフリーデルクラフツ反応を起こし得る形で残っており，助触媒添加比の増加とともに WCl_6 が変化を受けてフリーデルクラフツ反応触媒機能を失なうと考えて理解できる。**Table-4** で Bu_3SnCl などを助触媒に用いたときにフリーデルクラフツ反応が起こるのは，これらが WCl_6 をつよくアルキル化しないためであろう。この場合のフリーデルクラフツ反応物の生成は，メタセシス反応で生ずる副生成物のピークと硫酸，塩化アルミニウムを触媒としてオレフィンとベンゼンから生ずる生成物のピークをガスクロマトグラム上で比較して知った。

3 実 験

3・1 試 薬

WCl_6 は市販一級品を窒素下常圧で 200°C に加熱して生成する昇華物を除き，残留物を実験に用いた。Et_3Al と BuLi は東京化成工業 15%wt/vol ヘキサン溶液，*n*-Bu_4Sn は東京化成工業，その他の有機スズ化合物は半井化学薬品のそれぞれ一級品を用いた。溶剤はナトリウム線，無水硫酸カルシウム（Drielite），モレキュラーシーブを用いて加熱還流し，蒸留して精製した。基質オレフィンは東京化成工業の一級品をナトリウム線で脱水してから，重亜硫酸ナトリウム上で蒸留精製した。オレフィンと溶媒のガスクロマトグラフ純度は 98% 以上であった。

3・2 反応および分析

反応はすべて密閉容器内で行い，試薬，基質などはシリコーンせんを通して注射器で注入して加えた。生成物は島津 GC 4APF および日本電子 JGC-1100 を用いてガスクロマトグラフィーで分析した。10% SE-30 カラム（内径 3 mm，長さ 1 m，担体 Chromosorb W 80～100 mesh）と硝酸銀-ジエチレングリコールカラム（内径 3 mm，長さ 2 m ガラスカラム，担体セライト 545 80～100 mesh）の2種の充てんカラムと 90 m スクアラン・毛細管カラムを用いて分析を行った。硝酸銀カラムと毛細管カラムはオレフィンの *cis*, *trans* 異性体の分析に用いた。NMR は日本電子 JEOL-60 HL を用いて測定した。2-ヘプテンより生じた 5-デセンおよび 2-ブテンは標品との保持時間の比較と日立 RMS-4 GC-Mass 装置により測定した質量スペクトルにより，その生成を確認した。

昭和48年4月，日本化学会第28春季年会で発表。

（昭和49年12月28日受理）

文 献

1) N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Letters*, 3327 (1967)
2) N. Calderon, *Accounts of Chem. Res.*, **5**, 127 (1972); G.C. Bailey, *Catal. Rev.*, **3**, 37 (1969); G.N. Schrauzer, "Transition Metals in Homogeneous Catalysis" p. 239 (1971), Marcel Dekker, New York
3) T, Takagi, T. Hamaguchi, M. Aoyama, *Chem. Commun.*, 839 (1972)
4) J.A. Moulijin, C. Boelhouwer, *Chem. Commun.*, 1170 (1971)
5) P.B. van Dam, M.C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *Chem. Commun.*, 1221 (1972); *Fette·Seifen Anstrichm.*, **81**, 264 (1974)
6) C.P.C. Bradshaw, *Ger. Offen.*, 1,909,951 (1969), *Brit.*, 1,208,068 (1970). *South African*, 6,906,633 (1970)
7) C.P.C. Bradshaw, L. Turner, *Brit.*, 1,121,806 (1968)
8) G. Dall'Asta, *Angew. Makromol. Chem.*, **14**, 87 (1970)
9) Goodyear, *Belg.* 737,808 (1969)
10) J.L. Hèrsson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141**, 161 (1970)
11) N. Yamazaki, K. Sasaki, S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, **B 2**, 487 (1964)
12) J. Wang, H.R. Menapace, *J. Org. Chem.*, **33**, 3794 (1968)
13) 高木 徹・市川和昭・福住一雄，日化第30春季年会発表，於大阪 (1974)
14) L. Bencze, L. Markó, *J. Organometal. Chem.*, **69**, C 19 (1974)
15) N.A.D. Carey, H.C. Clark, *Inorg. Chem.*, **7**, 94(1968)
16) J.R. Graham, L.H. Slaugh, *Tetrahedron Letters*, 787 (1971); V.M. Kothari, J.J. Tazuma, *J. Org. Chem.*, **36**, 2951 (1971)