

論文の内容の要旨

論文題目 規則性ナノ空間反応場による有機反応制御
Organic Reaction Control in Ordered Nanospace

氏名 井町 昌平

ゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩の総称で、ナノ空間制御された細孔をもつ。ゼオライトの収着剤または固相反応場としての特徴は、1)結晶性の多孔質構造は均一なナノ空間を提供する、2)親水性、または疎水性の細孔表面は収着する分子を制御する、3)強い静電場の存在は、極性固相反応場として機能する、等があげられる。このようなゼオライトのもつ特徴から、新規な合成反応場を提供できる材料としての活用が大いに期待される。

一方、自己多量化しやすく不安定な化合物は非常に反応性に富み、興味深い挙動を示す場合が多い。しかし、その化合物の取り扱い法としては現在のところ多量化しない低温度で扱う程度の方法しか対処法がなく、反応試薬として用いる場合には、その使用方法が大幅に制限されることが多かった。

ホルムアルデヒドのような重合しやすい不安定な化合物においても、カルボニル基がゼオライト表面と強く相互作用することで、ゼオライト細孔内に安定に収着される。最も単純な α,β -不飽和アルデヒドのアクロレインも、ホルムアルデヒドと同様に自己重合しやすい化合物であるが、ホルムアルデヒドと同様にゼオライトに安定に収着された。

さらに、ゼオライトに収着したアクロレインは、細孔内でアクロレイン分子同士の接触が妨げられるため安定化され、同時にゼオライトの静電場の影響で活性化され優れた求電

子剤となる。特にアクロレインへの1,4-付加反応は末端にアルデヒド基を残し3炭素増炭できるため、合成化学的に利用価値が高い。しかし、実際にはアクロレインに対し選択的に求核剤が1,4-付加した報告例は少なく、汎用性の高い合成手法の確立が望まれていた。通常、 α,β -不飽和アルデヒドに対する求核付加反応は、カルボニル炭素の反応性が高いため1,2-付加が優先する。ところが、ゼオライト内に収着されたアクロレインは、インドールの1,4-付加反応をうけ、選択的に3-インドリルプロパナールを与えた。これは、ゼオライトに配位したアクロレインのカルボニル炭素がゼオライト細孔壁により求核試薬の攻撃から効果的に遮蔽されているためと推察される。また、アクロレインと同様に、ホルムアルデヒドもゼオライトに安定に収着されると活性化をうけ、脂肪族アルデヒドである3-フェニルプロパナールとのダイレクトアルドール反応を引き起こすことを見出した。

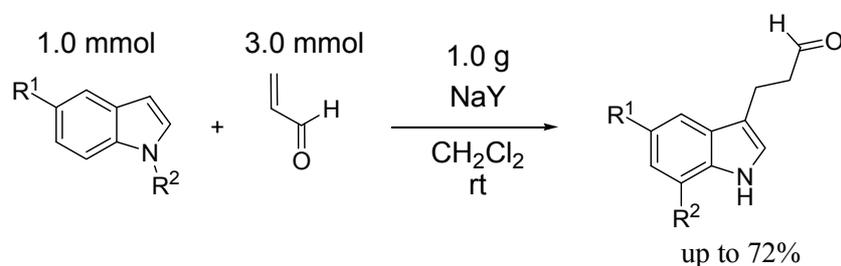


Figure 1. アクロレインに対するインドールの1,4-付加反応

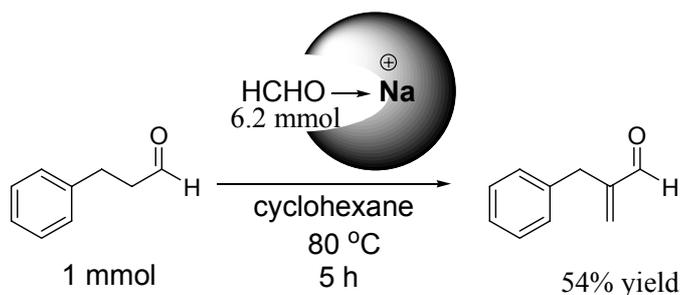


Figure 2. 3-フェニルプロパナールとホルムアルデヒド収着ゼオライトによるダイレクトアルドール反応

Diels-Alder 反応は反応媒体の効果を最も顕著に示す反応のひとつである。たとえば、親水性媒体中では、疎水的な反応基質が疎水性効果により凝集し、内部圧の上昇を誘起して反応が劇的に加速されることが知られている。これまでに親水的な媒体として水、または過塩素酸リチウム-ジエチルエーテル溶液での反応加速効果が報告されているが、親水的

な固体媒体における Diels-Alder 反応については報告例がない。そこで、親水的ゼオライトを、親水的な媒体として用いた場合の Diels-Alder 反応加速効果を調べた。親水的固体媒体の NaY ゼオライトに対し、室温付近では不安定である疎水的なシクロペンタジエンは二量化することなく定量的に収着された。しかも、シクロペンタジエンの収着密度の高いゼオライトと収着密度の低いものをつくり分けることができた。¹³C 固体 NMR スペクトルより、細孔内のシクロペンタジエン密度が高い場合は、細孔内での収着分子の運動速度が制限されることが確認された。またゼオライト細孔表面には、シクロペンタジエンを収着するサイトが複数存在することが示された。NaY ゼオライトに収着されたシクロペンタジエンに対し、有機溶媒を加えることなく各種の親ジエン分子を作用させたところ、高密度に収着されたシクロペンタジエンは高い反応性を示した。一方、低密度に収着されたシクロペンタジエンや、反応基質が自由に拡散できる液体媒体中では、Diels-Alder 反応の促進効果は確認されなかった。これは、シクロペンタジエンを高密度で収着したゼオライトは、水溶液反応の疎水性効果と同様の圧力効果を与えるためシクロペンタジエンと種々の親ジエン剤の Diels-Alder 反応に対して高い反応性を示した。

Table 3. シクロペンタジエン収着NaYによるDiels-Alder反応

Entry	Dienophile	Temp./°C	Yield/%	Endo : Exo
1		0	85	84 : 16
2		20	79	13 : 87
3		40	81	78 : 22
4		20	90	75 : 25
5		40	73	30 : 70
6		20	80	54 : 46
7		40	92	12 : 88

固体触媒は、原料が同じであっても調製法によりその触媒活性が異なることが多い。この主な要因は、固体触媒の作用が表面構造に由来するためであり、触媒活性種の表面構造が調製法により大きく変化するからである。活性種を担持した触媒においても担体の種類に応じて活性が大きく変化する。これは、活性種の局所構造と凝集状態が、高分散担持された触媒種とバルク状態のものとは異なる構造をとるためである。

今日では高表面積の担体に金属酸化物やルイス酸を分散担持する手法は、触媒調製の常套手段であり、これによって多くの実用触媒が調製されている。精密有機合成化学において、高い触媒活性を示すだけでなく、高い立体選択性を示す機能的固体触媒の開発が強く求められている。本研究では、シトロネラルの立体選択的分子内カルボニル-エン反応に着目した。カルボニル-エン反応はホモアリルアルコールの優れた合成手法である。特

に、(+)-シトロネラルの立体選択的分子内カルボニル-エン反応は、工業的に需要の高い(-)-メントールを合成する際の最も重要な工程である。本反応の触媒として、塩化アルミニウムや、四塩化チタンなどの強いルイス酸を用いた場合の立体選択性は低い。ハロゲン化亜鉛については良好な立体選択性を示すことが報告されている。触媒の精製、再利用のためには触媒の固定化が望ましく、反応溶液に触媒活性種が溶出しないルイス酸固定化触媒の利用が理想的である。また、バルクの臭化亜鉛と高分散担持させた臭化亜鉛では触媒活性種の表面構造が異なるため、高表面積を有しナノ空間制御された多孔体に担持された臭化亜鉛は、高活性が期待できる。

メソ多孔性シリカである HMS に対し臭化亜鉛の担持を試みたところ、反応溶液中に活性成分が溶出しない臭化亜鉛固定化触媒を調製することができた。細孔構造の安定性が触媒活性に大きな影響を与えることも見出した。新規に開発した臭化亜鉛担持 HMS 触媒を用いることで、(+)-シトロネラルから高収率で、しかも実用レベルの立体選択性で、(-)-イソプレゴールの生成を達成した。

