

# 博士論文

Y型ゼオライトのナノ細孔に局在した  
金属イオン・プロトンに対する  
炭素-酸素および炭素-窒素二重結合化合物が示す吸着形態  
の解析と合成反応への応用研究

**Studies on the Coordinations of C-O and C-N Double Bonds  
in Organic Compounds to Metal Ions or Protons  
Localized on the Nanocages of Y-type Zeolite,  
and their Applications to Organic Synthesis**

柴田 真太郎

# 目次

## 第1章 序論

1-1節 緒言	1
1-2節 ケージ化合物を用いた有機分子の安定捕捉および反応制御の先行研究	
1-2-1 ヘミカルセランドによるシクロブタジエンの隔離	2
1-2-2 キャビタンドによるヘミアミナル中間体の観測	3
1-2-3 ガリウム錯体を用いたイミニウムイオンの観測と反応利用	4
1-2-4 自己組織化分子ケージ内でのモレキュラーアイスの形成	5
1-2-5 分子カプセルネットワーク内でのメチルチオイソシアナートの安定化	6
1-2-6 <i>p</i> -アニシジンを用いた分子ケージの選択的分解によるゲスト分子の放出	7
1-2-7 分子ケージ内の反応場を利用したカスケード反応	8
1-3節 ゼオライトの諸性質	
1-3-1 A型(構造コード: LTA)	10
1-3-2 フェリエライト(構造コード: FER)	11
1-3-3 ZSM-5(構造コード: MFI)	11
1-3-4 モルデナイト(構造コード: MOR)	12
1-3-5 ベータ(構造コード: *BEA)	12
1-3-6 FAU型(構造コード: FAU)	13
1-3-7 ゼオライトの酸性能と塩基性能	14
1-4節 ゼオライトを用いた有機分子の捕捉及び反応利用における先行研究	
1-4-1 アクロレインの捕捉および反応利用	16
1-4-2 プロピナールの捕捉および反応利用	17
1-4-3 シクロペンタジエンの捕捉および反応利用	17
1-4-4 ジアゾ酢酸エチルの捕捉および反応利用	18
1-4-5 ホルムアルデヒドの捕捉および反応利用	19
1-5節 本研究の目的	23

第2章 固体  $^{13}\text{C}$  NMR 法と量子化学計算法による，孤立カルボニル基をもつホルムアルデヒドおよび炭素-炭素二重結合に共役したカルボニル基をもつアクロレインが示す，ゼオライト Na-Y と Ag-Y 細孔への吸着形態の解明

2-1 節	Na-Y 細孔内におけるカルボニル化合物の配位形態	
2-1-1	先行研究におけるカルボニル化合物における吸着実験	24
2-1-2	Na-Y/5T クラスタモデルの構築と量子化学計算手法	26
2-1-3	量子化学計算に Na-Y/5T クラスタに対するカルボニル化合物の配位形態	27
2-2 節	Ag-Y 細孔内におけるホルムアルデヒドとアクロレインの配位形態	
2-2-1	Ag ゼオライトの吸着能	30
2-2-2	Ag-Y の調製	31
2-2-3	Ag-Y/5T クラスタモデルの構築と量子化学計算手法および固体 NMR 測定法	31
2-2-4	ホルムアルデヒド@M-Y の固体 NMR 測定	32
2-2-5	アクロレイン@M-Y の固体 NMR 測定	34
2-2-6	カルボニル化合物の電荷分布に対する配位形態の考察	36
2-3 節	第2章まとめ	38
2-4 節	実験項	
	<第2章で使用した装置と測定条件>	39
	<量子化学計算の手法>	39
	<吸着分子数の算出法>	40
	<基質合成の実験操作>	40
	<固体 NMR 試料の調製>	41
	<第2章で使用した試薬類>	41
	<座標データ>	42

第3章 固体  $^{13}\text{C}$  NMR 法と量子化学計算法による，炭素-炭素二重結合に累積したカルボニル基をもつケテン化合物が示す，ゼオライト Na-Y と Ag-Y 細孔への吸着形態の解析と，その反応性の解明

3-1 節	ケテン化合物の諸性質と配位化学	
3-1-1	ケテン化合物の起源と構造	51
3-1-2	ケテン化合物の合成法	52

3-1-3	ケテン化合物の官能基変換	54
3-1-4	ケテン化合物の安定性	56
3-1-5	ケテン化合物の金属錯体	57
3-1-6	ゼオライトを用いた触媒反応におけるケテン中間体	58
<b>3-2節</b>	<b>Y型ゼオライト細孔内におけるケテンの吸着形態の先行研究</b>	
3-2-1	ゼオライト細孔内でとり得るケテン分子の配位形態	62
3-2-2	Ag-Yゼオライトをケテンの捕捉実験とその考察	63
<b>3-3節</b>	<b>ジフェニルケテンの Ag-Y への吸着</b>	
3-3-1	ジフェニルケテンの合成	65
3-3-2	ジフェニルケテン@Ag-Y の固体 NMR 測定	65
<b>3-4節</b>	<b>カルボン酸, 酸無水物, 芳香環化合物の Na-Y/Ag-Y 吸着 スペクトルの解析</b>	
3-4-1	ジフェニル酢酸@M-Y の固体 NMR 測定	68
3-4-2	ジフェニル酢酸無水物@M-Y の固体 NMR 測定	70
3-4-3	ジフェニルメタン@M-Y の固体 NMR 測定	72
<b>3-5節</b>	<b>ジフェニルケテン類似構造化合物と Na-Y/Ag-Y の相互作用の解析</b>	
3-5-1	ジフェニルケテン- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> とベンゾフェノン- <sup>13</sup> C の合成	74
3-5-2	1,1-ジフェニルエチレン- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> の合成	76
3-5-3	ベンゾフェノン- <sup>13</sup> C@M-Y の固体 NMR 測定	77
3-5-4	1,1-ジフェニルエチレン- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> @M-Y の固体 NMR 測定	79
<b>3-6節</b>	<b>ジフェニルケテン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> の吸着形態の解析</b>	
3-6-1	ジフェニルケテン- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> @M-Y の固体 NMR 測定	82
<b>3-7節</b>	<b>Ag-Y/Na-Y 細孔内における吸着分子の運動性の差異</b>	
3-7-1	ベンゾフェノン@M-Y における運動性	86
3-7-2	1,1-ジフェニルエチレン@M-Y とジフェニルケテン@M-Y における運動性	86
<b>3-8節</b>	<b>多孔質担体の細孔内におけるジフェニルケテンの 加水分解速度の比較</b>	
3-8-1	ジフェニルケテン- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> @M-Y の固体 NMR 測定による経時変化	88
3-8-2	ジフェニルケテン@M-Y の IR/ATR 測定による加水分解速度の比較	89



3-9節 第3章まとめ	93
3-10節 実験項	
<第3章で使用した装置と測定条件>	95
<量子化学計算の手法>	96
<吸着分子数の算出法>	96
<基質合成の実験操作>	96
<固体 NMR 試料の調製>	104
<ジフェニルケテンの加水分解速度の調査>	106
<IR/ATR 測定と吸水実験操作>	106
<第3章で使用した試薬類>	106
<座標データ>	108
第4章 ゼオライト細孔内で観測される、アルデヒドまたはケトンとアンモニアから生成する不安定イミン化合物の安定化作用と、実用的合成反応への応用	
4-1節 ゼオライトを用いた <i>N</i> -無置換アルジミンの捕捉	
4-1-1 <i>N</i> -無置換アルジミンの捕捉と反応利用における先行研究	122
4-1-2 ゼオライト内での <i>N</i> -無置換アルジミンの生成	123
4-2節 <i>N</i> -無置換ケチミンのゼオライト細孔内における吸着形態の解析	
4-2-1 <i>N</i> -H ケチミン@固体酸の固体 NMR 測定	126
4-3節 <i>N</i> -無置換ケチミンの利用および合成の先行研究	
4-3-1 <i>N</i> -H ケチミンの合成法	131
4-3-2 ケトンからの <i>N</i> -H ケチミンの合成法	132
4-3-3 <i>N</i> -置換ケチミンおよび <i>N</i> -H ケチミンの生成における安定性評価	135
4-4節 種々の固体酸を用いた <i>N</i> -無置換ケチミンの合成反応への適用	
4-4-1 Na-Y を用いた実験条件の検討	137
4-4-2 種々の固体酸を用いた検討	138
4-4-3 反応条件の最適化	141
4-4-4 固体の基質と H-Y の物理混合による吸着状態	142

4-5節 基質適用範囲の探索	
4-5-1 ベンゾフェノン誘導体の検討	143
4-5-2 $\alpha$ 位に酸性水素をもつアルキルケトンの検討	144
4-5-3 $\alpha$ -酸性水素をもつアルキルケトンを用いた種々の固体酸の検討	145
4-6節 第4章まとめ	147
4-7節 実験項	
<第4章で使用した装置と測定条件>	149
<量子化学計算の手法>	150
<吸着分子数の算出法>	150
<基質合成の実験操作>	150
<固体 NMR 試料の調製>	153
<固体酸を用いた合成反応における実験操作>	154
<吸水実験操作>	157
<N-H ケチミンの化合物データ>	159
<第4章で使用した試薬類>	161
第5章 総括	163
謝辞	166

## 第1章 序論

### 1-1節 緒言

有機合成化学において、取り扱いが難しい有機分子は魅力がある。取り扱いが難しい有機分子は、“不安定”や“合成が困難”であるといった要素を含み、空気中に存在する分子との反応性が高い分子もこれに当てはまる。空気中の物質と反応する分子は、ある種の高い反応性を秘めている場合が多く、化学反応を容易に起こすことや温度や時間をかけずに官能基を変換することができるため、合成反応を効率よく行える傾向がある。さらに、安定な分子が起こせない高度な反応に対しても利用可能であることは、有機化学の新たな反応への可能性を大いに広げてくれる。

このように化学の世界を魅了する反応性の高い有機分子は、取り扱いの難しさから利便性が低いと考えられる。その反応性の高さから、空気中で安定な成分との反応や、分解・自己反応によって、別の物質に変化する有機分子は、反応の原子効率を下げる大きな問題がある。空気中の成分との反応の例としては、水や酸素に対する反応が挙げられる。我々の生きている地球環境下では、酸素や水が多量に存在しており、反応性の高い有機分子は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で取り扱うことで、回避しなければならない。分解・自己反応を自発的に起こす不安定な有機分子については、有効な対処法はなく、重合禁止剤などの自己反応を抑制する反応剤の添加や、アルゴンマトリックス中などの極低温下で自己反応を抑える方法しかない。反応剤の添加や極低温下では、不安定な有機分子の反応性を下げたことに他ならない。この問題を解決するために、近年発展しているのが分子ケージを用いる方法であり、不安定な有機分子をケージ内部に取り込ませて保持するだけでなく、様々な反応へ応用されている。しかし、そのような分子ケージの合成には、多段階の反応が必要、原料が高価、内包した分子を特定の反応にしか使えないなどの問題があるため、利用範囲は限定的である。

そこで、非常に安価で環境負荷が小さく、今日に至るまで様々な分野で利用されているゼオライトに着目した。ゼオライトの骨格は、三次元的な結合によって、大小様々な大きさの細孔を持ち、選択的な有機分子吸着能を有する。細孔内が開放系であるため、有機分子を吸着させた後に別の分子を導入すると、反応場としても展開できる。また、ゼオライトのナノ細孔を分子ケージとして用いれば、不安定な有機分子を保持する容器として利用可能である。数ある不安定な有機分子の中でも、多種多様な反応性を持ち、優れた官能基変換能を有するケテン化合物と窒素上に置換基がないイミン化合物に焦点を当て、ゼオライトに対する吸着形態や反応性を解析する研究を行った。

## 1-2節 ケージ化合物を用いた有機分子の安定捕捉および反応制御の先行研究

近年、ナノフラスコとして分子ケージ(共有結合以外の結合による分子間相互作用をもった超分子や金属錯体)を用いたケージ内空間を利用する分子の選択的な捕捉や反応などホスト-ゲスト化学が発展しており、いくつか例を挙げて紹介する。

### 1-2-1 ヘミカルセランドによるシクロブタジエンの隔離

ヘミカルセランド **1-1** は、お椀型の分子が上下に結合した分子ケージであり、THF やベンゼンほどの大きさの有機分子を取り込める大きさの空洞を持つ(Figure 1-1)。100 °Cを超える温度ではこの空洞の内外をゲスト分子が行き来でき、冷却すると内部に入った分子をケージ内に隔離できる。シクロブタジエン **1-2** という有機分子は、35 K という低温下でも容易にシクロオクタテトラエン **1-3** に二量化する不安定な有機分子であり、8 K および 20.4 K のアルゴンマトリックス中という低温下でのみ観測が可能である<sup>1</sup>。Cram 等は、クロロベンゼン溶液中還流下で1分子の  $\alpha$ -ピロン **1-4** を **1-1** の中に取り込ませ、冷却した後にキセノンランプを照射して **1-2** を発生させた<sup>2</sup>。ケージ内部に取り込まれた **1-2** は、220 °C に加熱するとケージ外に排出されて二量化反応を起こし **1-3** を形成する。しかし、室温では、もう1分子の **1-2** との接触が妨げられることで二量化せずに安定に存在する。

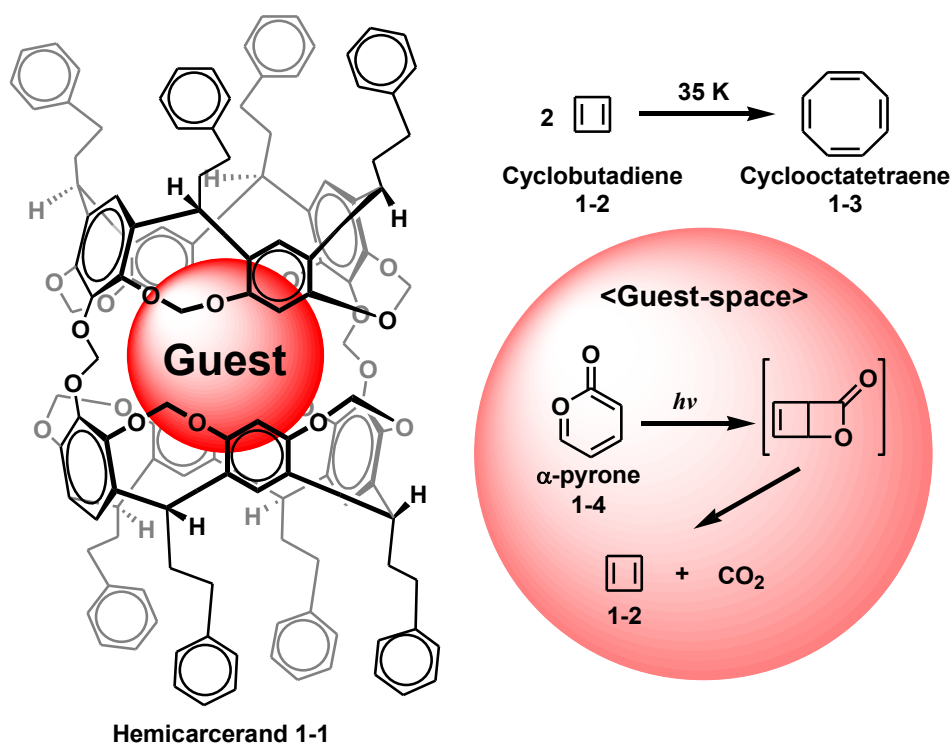


Figure 1-1. ヘミカルセランド **1-1** 中での  $\alpha$ -ピロン **1-4** の光分解反応

<sup>1</sup> C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 1111-1112.

<sup>2</sup> D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1024-1027.

ヘミカルセラド **1-1** は他にも, anti-Bredt 則分子のビシクロ[2.2.2]オクタ-1-エンや(z)-ビシクロ[3.2.1]オクタ-1-エンのような架橋オレフィン<sup>3</sup>, フルオロフェノキシカルベン<sup>4</sup>のような不安定な分子を内部に取り込むことで, 室温下でも観測できる.

### 1-2-2 キャビタンドによるヘミアミナル中間体の観測

化学反応は多くの場合において出発物と生成物の間にいくつかの中間体を通して進行し, エネルギーの高い中間体は通常直接観測できない. アミンとアルデヒドの反応では, 不安定な四面体中間体であるヘミアミナルを経由して, 続く水の脱離よりイミンを形成する. ヘミアミナルは非常に不安定な四面体中間体であるので通常は観測できない. これはアルデヒドの  $\pi$  結合の結合解離エネルギーと 2 分子が反応することによるエントロピーの低下が, 新しく形成される  $\sigma$  結合の結合エネルギーで補われないからである.

そこで J. Rebek Jr.等は, ヘミアミナルが有利に形成されるようなお椀型レセプター分子(キャビタンド) **1-5** を考えた(Figure 1-2)<sup>5</sup>. **1-5** の空洞は, 低分子量の分子が 1 分子入れる十分な大きさを持ち, アントラセン環に結合したホルミル基が空洞内部に配向している. お椀型構造は, 上部に位置するアミド結合の水素結合によって維持される. 重水素化されたメシチレン溶媒に **1-5** と第 1 級アミンのイソプロピルアミン **1-6** を加えて <sup>1</sup>H NMR で反応を追跡すると, イミン **1-8** への脱水速度が遅くなりヘミアミナル **1-7** を観測することができる. 親水性であるアミド結合との水素結合形成と, 脱水作用をもつ外部のアミンからの隔離作用によって, キャビタンド内のヘミアミナル **1-7** は 27 °C で 3 時間程度存在できる.

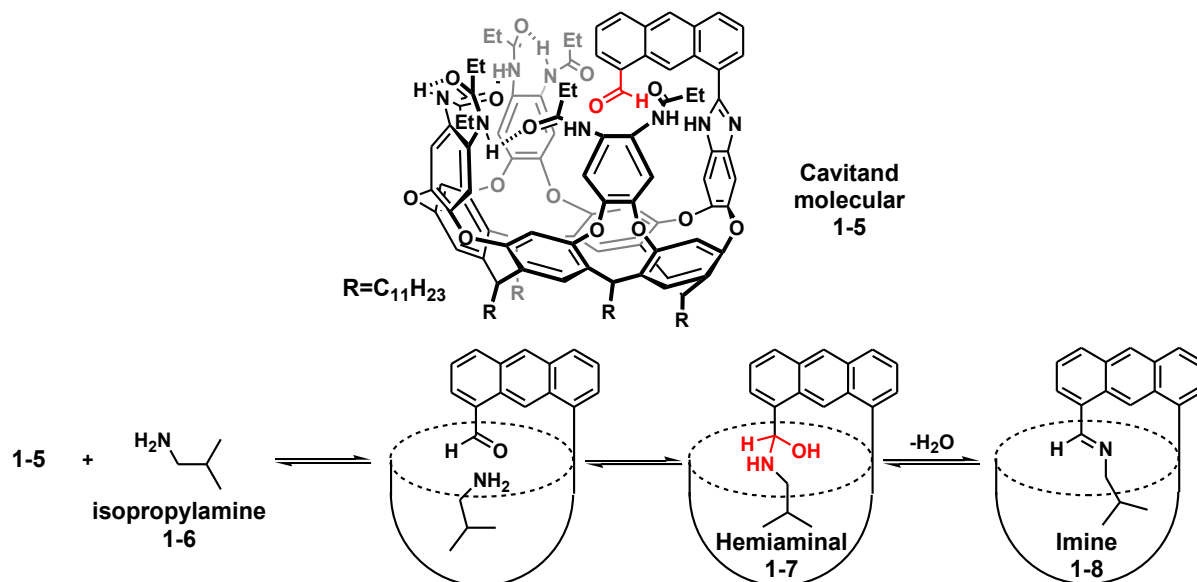


Figure 1-2. キャビタンド内でのヘミアミナル体の安定化

<sup>3</sup> P. Roach, R. Warmuth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3039-3042.

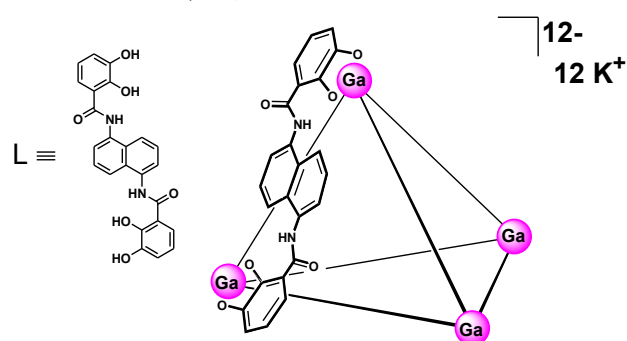
<sup>4</sup> X. Liu, G. Chu, R. A. Moss, R. R. Sauers, R. Warmuth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1994-1997.

<sup>5</sup> T. Iwasawa, R. J. Hooley, J. Rebek Jr. *Science*, **2007**, 317, 493-496.

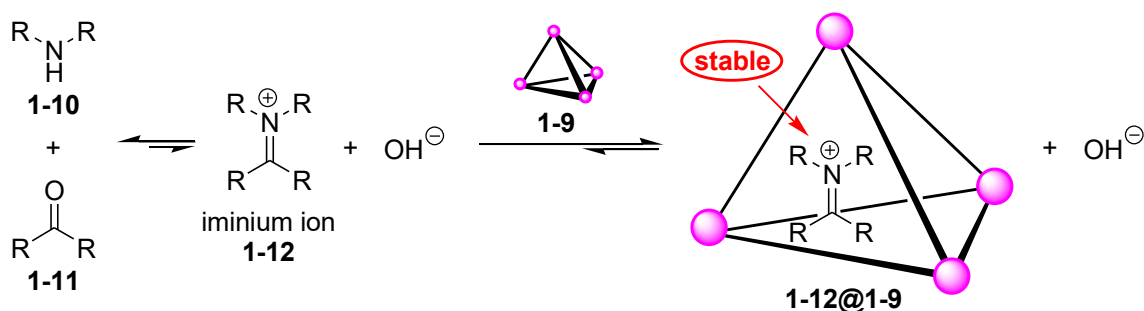
### 1-2-3 ガリウム錯体を用いたイミニウムイオンの観測と反応利用

Raymond 等は内部に分子を取り込める  $M_4L_6$  型のガリウム錯体  $K_{12}[Ga_4L_6]$  **1-9** ( $L=1,5$ -bis(2,3-dihydroxybenzamido)naphthalene)を合成した(Figure 1-3)<sup>6</sup>. 二座配位子であるカテコールアミド配位子 **L** が 6 分子と頂点に位置する 4 つのガリウムイオンからなる $-12$  の負電荷をもつ錯体 **1-9** は, 内部にアンモニウムイオンなどのカチオンを取り込む性質がある. 第 2 級アミン **1-10** とケトン **1-11** から発生させたイミニウムイオン **1-12** は, 加水分解に対する高い反応性のために水溶液中では観測できないほどの低い濃度でしか存在しないが, 錯体 **1-9** の中では室温で数ヶ月間安定に存在する(Scheme 1-1)<sup>7</sup>. さらに錯体 **1-9** は, 通常得られない生成物を選択的に得る合成反応にも使用できる.

アミン **1-13** とホルムアルデヒド **1-14** の aza-Prins 環化反応(Scheme 1-2)において, ギ酸溶液中 100 °Cで反応を行なうと全ての置換基がエカトリアル位を向く立体配座の遷移状態を経由して **1-15** の生成物を与える. この反応を触媒 **1-9** の存在下で, 重メタノールと重水 1:1 の混合溶液中, 23 °Cの条件下で反応させると, 置換基がアキシシャル位に配向した遷移状態を経由して生成物 **1-16** を与える<sup>8</sup>. この生成物の違いは反応経路によって最安定構造の遷移状態が異なるためであり, 錯体内の空間的な制限を上手く利用した反応である.



$K_{12}[Ga_4L_6]$  **1-9** ( $L=1,5$ -bis(2,3-dihydroxybenzamido)naphthalene)  
Figure 1-3. Raymond 等が合成したガリウム四面体錯体 **1-9**

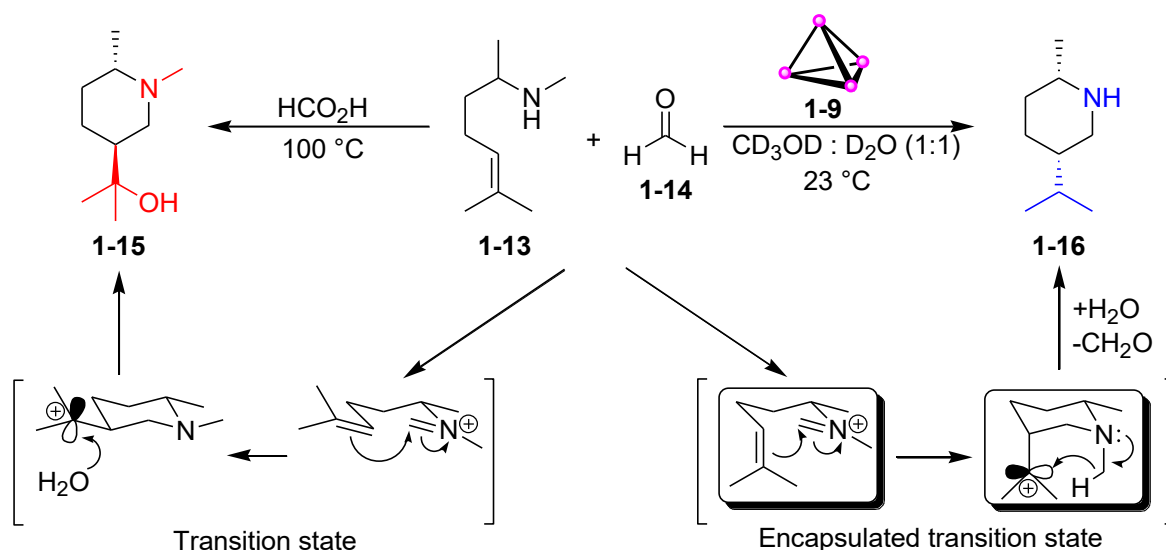


Scheme 1-1. ガリウム錯体 **1-9** 内部のイミニウムイオン **1-12** の安定化

<sup>6</sup> T. N. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8003-8004.

<sup>7</sup> V. M. Dong, D. Fiedler, B. Carl, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14464-14465.

<sup>8</sup> D. M. Kaphan, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 9202-9205.



Scheme 1-2. ガリウム錯体 **1-9** を用いた aza-Prins 環化反応

#### 1-2-4 自己組織化分子ケージ内でのモレキュラーアイスの形成

M. Fujita 等は, Pd とピリジン環が 3 つ結合したトリアジン配位子からなる自己組織化ケージ **1-17** の中に内包された水分子がアダマンタン型の  $(\text{H}_2\text{O})_{10}$  構造に配列することを発見した(Figure 1-4)<sup>9</sup>. この構造は  $I_c$  型と呼ばれるの氷の最小単位でモレキュラーアイスと呼ばれる. 重水を用いた中性子回折, X 線回折の分析によって, トリアジン環と酸素との距離が 3.09 Å, 3.06 Å と近く, 酸素の非共有電子対とトリアジン環の  $\pi$  電子が結晶中で相互作用 ( $\text{H}_2\text{O}:\cdots\pi$  電子相互作用) していることが分かった. 疎水性空間の中で水分子が内包されるクラスターは稀であり, 室温付近でもモレキュラーアイスは溶解せずに安定である.

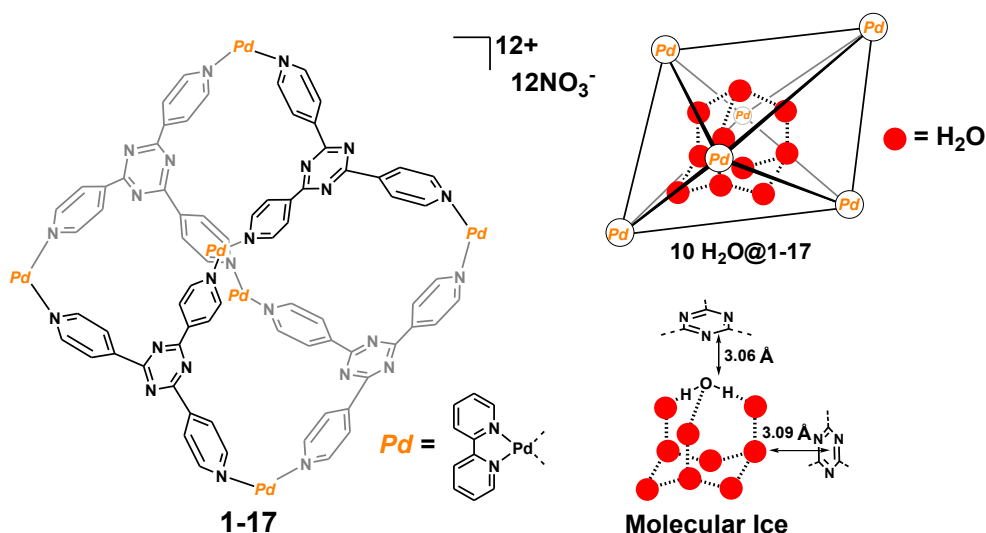


Figure 1-4. 自己組織化ケージ **1-17** 内における水分子の  $I_c$  型の形成

<sup>9</sup> M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Kawano, T. Ohhara, I. Tanaka, K. Kurihara, N. Niimura, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2798-2799.

### 1-2-5 分子カプセルネットワーク内でのメチルチオイソシアナートの安定化

金属錯体の多孔質ネットワークは取り扱いが難しい分子(例えば, 毒性や爆発性をもつ分子)を保持するカプセルとして使用できる. M. Fujita 等が合成したトリアジン配位子 **1-18** からなる  $M_6L_4$  型コバルト錯体 **1-19** のネットワーク(Figure 1-5)は, 沸点 117 °C で蒸気圧の高い  $CH_3NCS$  **1-20** を強く捕捉した<sup>10</sup>. カプセル内の **1-20** はヘキサデカン溶媒に溶出せず, 200 °C までカプセル内に留まるほど強く保持される. X線結晶構造解析の結果, カプセル内には 3 分子の **1-20** が内包され, 配位子のトリアジン環と  $CH_3NCS$  の CH- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$  相互作用による安定化も見受けられた.

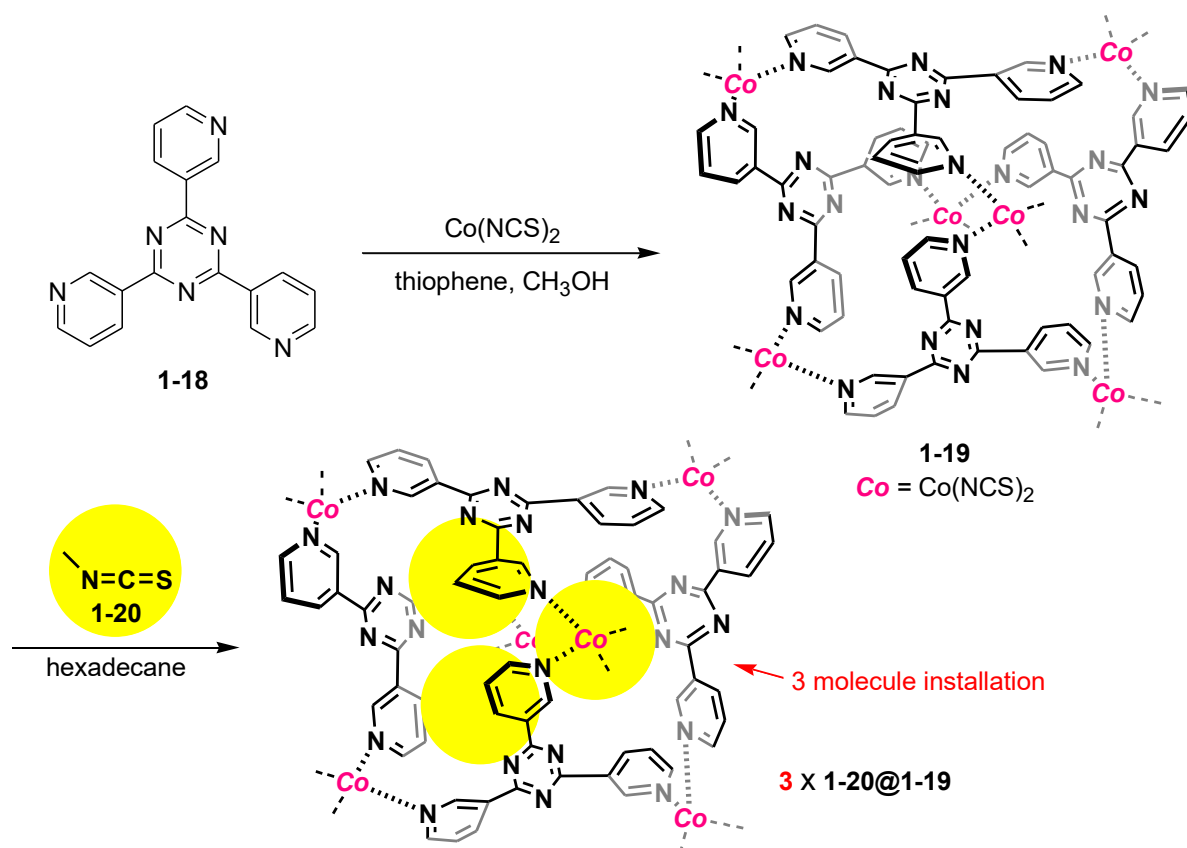


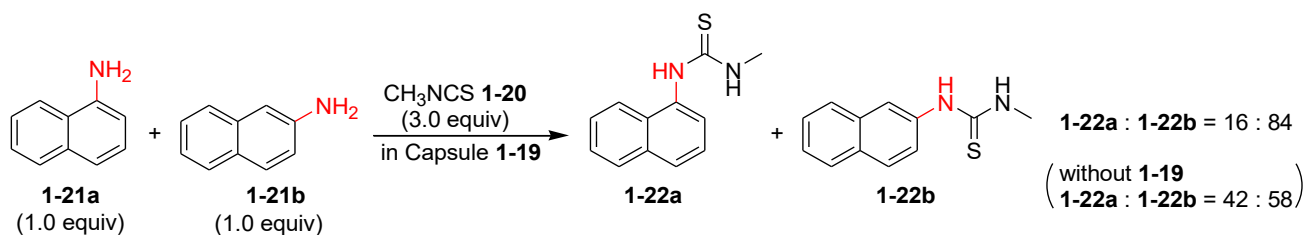
Figure 1-5. 分子カプセルネットワーク **1-19** による  $CH_3NCS$  **1-20** の捕捉

カプセル化した **1-20** は, アニリンを加えるとチオ尿素を与え, 反応にも使用できる. 興味深いことに 1-および 2-ナフチルアミン **1-21** の等量混合物をカプセル化した **1-20** と反応させると対応するチオ尿素 **1-22** を 84 : 16 の割合で生成する. カプセル **1-19** の非存在下での生成比は 58 : 42 であり, カプセル化された反応剤は基質選択性を有することが示された (Scheme 1-3). また, カプセル内に導入した不安定なアクリル酸メチルやアクリル酸 *t*-ブチルは, UV 光の照射や 100 °C の加熱条件においても安定である<sup>11</sup>.

<sup>10</sup> Y. Inokuma, G.-H. Ning, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2379-2381.

<sup>11</sup> G.-H. Ning, Y. Inokuma, M. Fujita, *Chem. Asian. J.*, **2014**, *9*, 466-468.

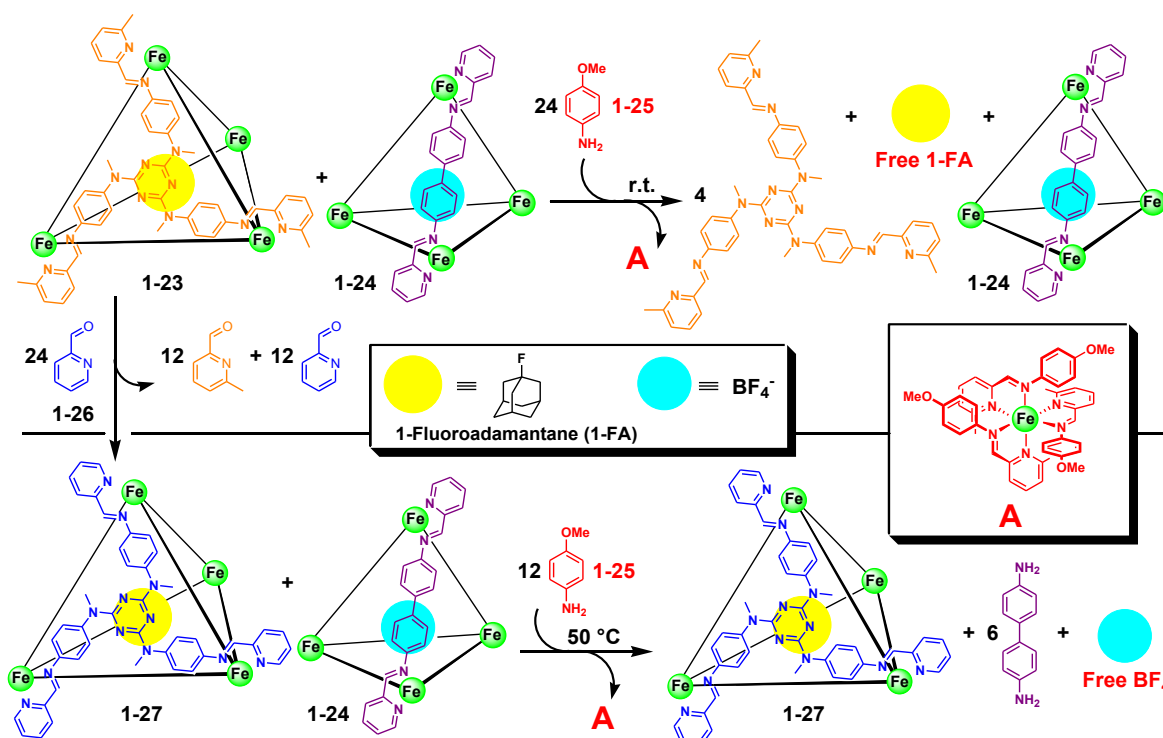




**Scheme 1-3.** カプセル内での基質選択的反応

### 1-2-6 *p*-アニシジンを用いた分子ケージの選択的分解によるゲスト分子の放出

分子ケージは、ケージの反応性の違いによって内包するゲスト分子を選択的に放出することもできる(Scheme 1-4)<sup>12</sup>。1-フルオロアダマンタン(1-FA)を内包したケージ **1-23** と  $\text{BF}_4^-$  を内包したケージ **1-24** が存在する系に 24 当量の *p*-アニシジン **1-25** を加えるとイミノ基部位の交換が起こり、室温下でケージ **1-23** は、容易に分解して 1-FA を放出する。この時、ケージ **1-24** はケージ **1-23** よりも分解されにくいので残る。次に、ケージ **1-23** に 24 当量のホルミルピリジン **1-26** を加え、錯形成部位の構造を変えたケージ **1-27** に対して 12 当量の **1-25** を加えて 50 °C で反応させると、ケージ **1-24** が分解して  $\text{BF}_4^-$  を放出し、ケージ **1-24** よりも安定なケージ **1-27** は分解せずに残る。ケージの安定性の差異により、必要に応じてゲスト分子の 1-FA と  $\text{BF}_4^-$  を放出するタイミングをコントロールできる。

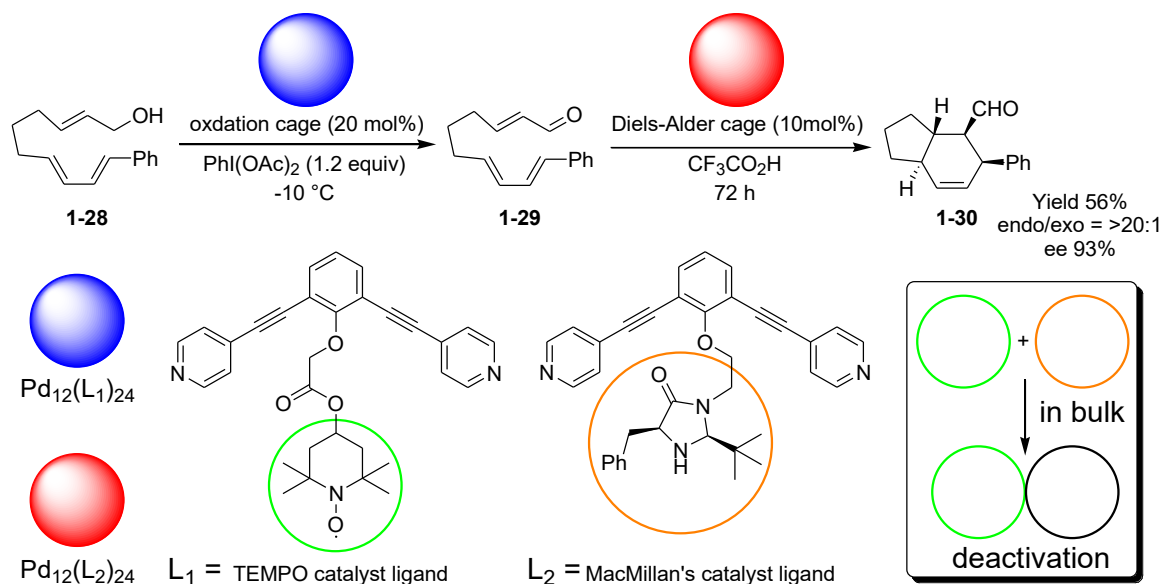


**Scheme 1-4.** *p*-アニシジン **1-25** との反応性の差異によるケージの選択的なゲストの解放

<sup>12</sup> A. J. McConnell, C. M. Aitchison, A. B. Grommet, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6294-6297.

### 1-2-7 分子ケージ内の反応場を利用したカスケード反応

分子ケージの自己組織化を利用すると同時に起こせないような触媒反応をワンポットで達成することができる。M<sub>12</sub>L<sub>24</sub> 型の分子ケージは、触媒作用を持つ安定な容器として機能し、触媒活性が失われる反応からケージ内部に向けた触媒活性点を保護できる。これを利用して M. Fujita 等は、通常共存するとお互いに反応して失活するような 2 つの触媒を M<sub>12</sub>L<sub>24</sub> の中に組み込むことで、ワンポットでの 2 つの触媒反応(TEMPO 酸化と立体選択的 Diels-Alder 反応(DA 反応))を可能にした(Scheme 1-5)<sup>13</sup>。オレフィン部位をもつアルコール **1-28** は、酸化ケージ Pd<sub>12</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>24</sub> によりアルデヒド **1-29** に酸化され、DA 反応ケージ Pd<sub>12</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>24</sub> によって光学活性な環化体 **1-30** を得られる。また、触媒を担持した M<sub>12</sub>L<sub>24</sub> は調製が簡単である。TEMPO 酸化と立体選択的 DA 反応を常法通り 2 段階で反応させた場合は、本触媒を使用した際に比べて収率は高くなるが、選択性は同程度で環化体 **1-30** を得られる。



Scheme 1-5. 分子ケージを用いたワンポットでの TEMPO 酸化に続く Diels-Alder 反応

これらの例のように、分子ケージは分子認識場として機能して特定の分子を捕捉し、選択的・特異的な反応場を形成できる。分子ケージが分子認識場として駆動する要因は、ケージのサイズ・形・親水性・疎水性などの空間内の極性、ケージ骨格の安定性が主に挙げられる。しかし、捕捉目標のゲスト分子に対してこれらを制御することは非常に難しく、仮に制御できたとしても、わずかなゲスト分子の構造の変化によって分子認識能は失われる可能性が高い。それに対してゼオライトは、ケージ(細孔)のサイズや形を容易に制御でき、Si/Al 比や金属カチオンの種類を変えることで細孔内の極性も変えられ、ケージ骨格の結合様式は、Si, Al, O の共有結合からなるので剛直である。以上の点からゼオライトの細孔は有機分子を捕捉するナノケージとして適しているといえる。

<sup>13</sup> Y. Ueda, H. Ito, D. Fujita, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6090–6093.

### 1-3節 ゼオライトの諸性質

ゼオライト(Zeolite)は結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称で 1756 年に発見された天然鉱物から始まった<sup>14</sup>。ゼオライトはギリシャ語で沸騰する石という意味で加熱すると水蒸気を発生することから命名された。現在では、天然鉱物としてゼオライトが発掘されているだけでなく、人工的に多種多様なゼオライトが合成され、硬水から  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  を除くイオン交換体としての利用、石油化学製品(クメン, エチルベンゼン, キシレンなど)の製造、車の排ガス(窒素酸化物:  $\text{NO}_x$ )の分解、吸着作用を利用した土壌改良剤、廃棄物の臭気抑制剤など様々な用途に使用されている<sup>15</sup>。

ゼオライトの構造の最小単位は四面体構造の  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  および  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  単位をもち、合わせて  $\text{TO}_4$  と表記される(Figure 1-6)。骨格内の Si が Al で置き換えた分の不足した正電荷は、近傍にカチオン( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  など)が存在することで電気的中性を保っているため、Si/Al 比が大きくなるほど骨格内のカチオンとアニオンの数が減り疎水性を示す<sup>16</sup>。ゼオライトの骨格では Al-O-Al のような酸素の両端に負電荷を持ったアルミニウムが結合している構造は不安定であり、Si/Al=1 のような Al を多く含むゼオライトであっても Al-O-Al 結合は存在しない(Loewenstein 則)<sup>17</sup>。また骨格中の Al が抜けることでできた格子欠陥をヒドロキシルネスト<sup>18</sup>と呼称し、シラノール構造を有する(Scheme 1-6)。

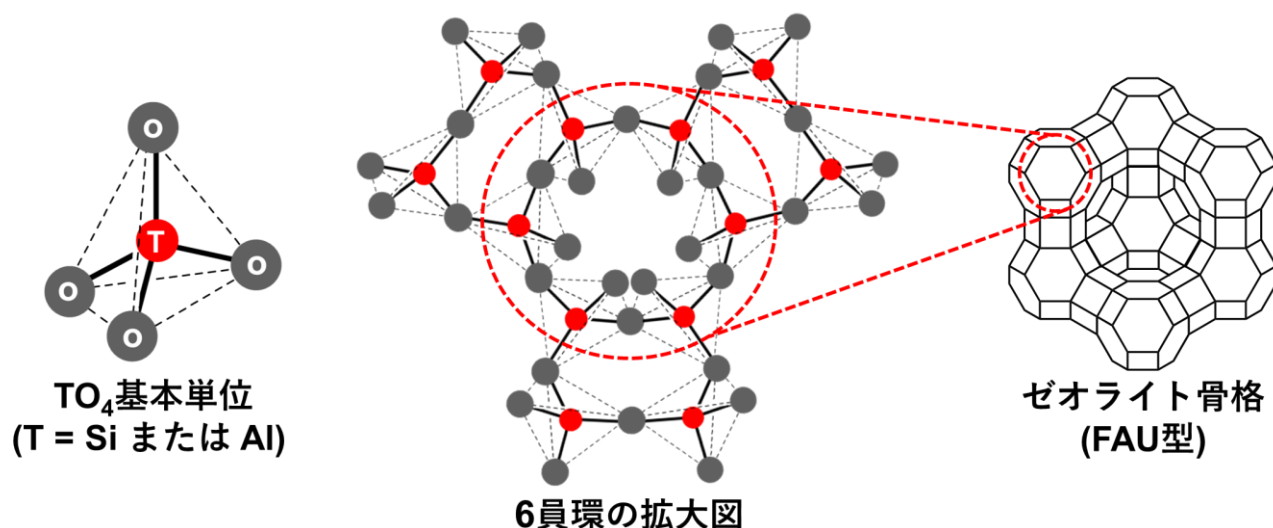


Figure 1-6. ゼオライトの最小単位と 6 員環の環構造

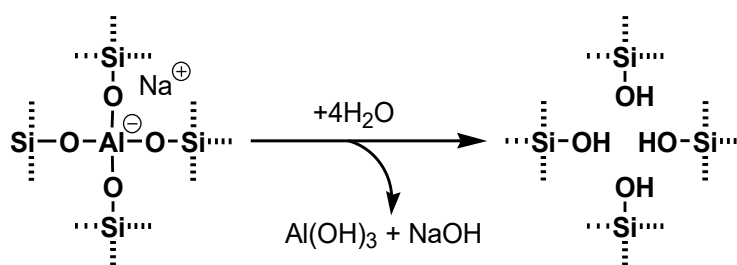
<sup>14</sup> 小野 嘉夫, 八嶋 建明 編 「ゼオライトの科学と工学」, 講談社サイエンティフィック (2007).

<sup>15</sup> B. M. Weckhuysen, J. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 7022-7024.

<sup>16</sup> 富永 博夫, 辰巳 敬, 資源・素材学会誌, 107 巻, pp 2-7 (1991).

<sup>17</sup> M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 756-768.

<sup>18</sup> J. M. Chezeau, L. Delmotte, J. L. Guth, *Zeolites*, **1991**, *11*, 598-606.

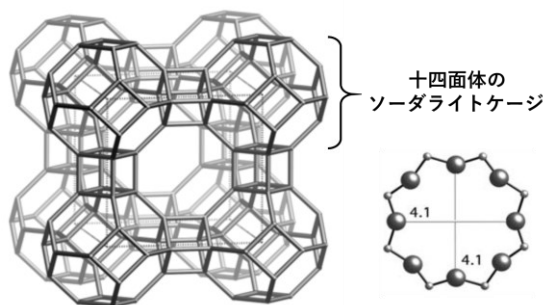


**Scheme 1-6.** ゼオライトの格子欠陥(ヒドロキシルネスト)の生成

TO<sub>4</sub>単位の三次元的な結合様式の違いによって、細孔径、イオン交換能、表面電場、固体酸性質、吸着能が変わり、様々な性質を持つゼオライトが存在する。ゼオライトは規則的な細孔を持ち、例えば細孔断面の環構造が酸素原子 6 個からなる場合、その環構造を 6 員環と呼称する(Figure 1-6)<sup>14</sup>。本論文では、例えば Na<sup>+</sup>を対カチオンとしてもつ A 型のゼオライトを Na-A のように表記する。ゼオライトは、小さめの有機分子のサイズとほぼ同じオーダーの細孔を持つことから分子のふるい分け能があり、「分子ふるい」とも呼ばれる。ゼオライトの細孔径は、O<sup>2-</sup>のイオン半径(0.135 nm)から算出される<sup>14</sup>。T-O 結合は共有結合性を有し、さらに骨格の熱振動も考慮すると、実際の細孔径は算出された細孔径よりも大きく、細孔径よりも大きい分子が細孔内に侵入することは可能である。本研究で使用した代表的なゼオライトを以下に述べる<sup>14</sup>。

### 1-3-1 A 型(構造コード: LTA)

立方晶系のゼオライトで Na<sup>+</sup>を対カチオンとしてもつ A 型の単位胞の組成は {Na<sub>12</sub>[Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>] · 27H<sub>2</sub>O}<sub>8</sub> である。ソーダライトケージと呼ばれる十四面体は、6 員環と 4 員環からなり、有機分子は通常進入することができない。A 型はこのソーダライトケージが 4 員環同士を結合して 3 次元的な細孔構造を形成している(Figure 1-7)。細孔の入り口付近のカチオンの種類によって細孔入り口径の大きさが異なる。K-A は 0.3 nm, Na-A は 0.4 nm, Ca-A については Ca<sup>2+</sup>が 2 価のカチオンのために細孔の入り口には存在しないことから 0.5 nm の細孔径をもち、それぞれモレキュラーシーブス 3A, 4A, 5A と呼ばれている。



**Figure 1-7.** A 型の構造と Na<sup>+</sup>を対カチオンとしてもつ A 型の細孔径(単位 Å)<sup>19</sup>

<sup>19</sup> Database of Zeolite Structure, <http://www.iza-structure.org/databases/>.

### 1-3-2 フェリエライト(構造コード: FER)

斜方晶系のゼオライトで単位胞の組成は  $\text{Na}_2\text{Mg}_2[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  である。Z 軸方向に 10 員環( $5.4 \times 4.2 \text{ \AA}$ )、Y 軸方向に 8 員環( $4.8 \times 3.5 \text{ \AA}$ )の細孔を持ち、10 員環と 8 員環の細孔が直交することにより細孔を形成する(Figure 1-8)。ベンゼン環の細孔内への侵入は、10 員環の断面が楕円形に歪んでいるため制限される。

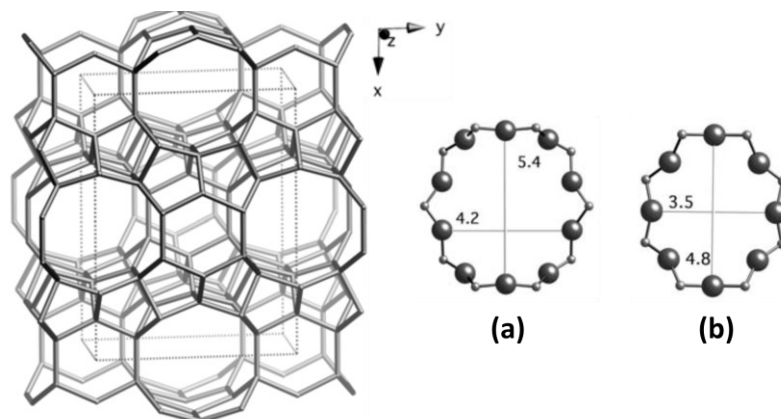


Figure 1-8. フェリエライトの構造と細孔径, (a) 10 員環, (b) 8 員環(単位  $\text{\AA}$ )<sup>19</sup>

### 1-3-3 ZSM-5(構造コード: MFI)

高シリカのゼオライトで単位胞の組成は  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  である。Al の濃度を合成時に変えることで  $n < 27$  の範囲で組成を自由に変えられる。Al 濃度の減少と共に  $x$  の数が減り疎水性が増す。Al を含んでいない ZSM-5 はシリカライト-1 と呼ばれ疎水性が高い。Y 軸方向に 10 員環( $5.6 \times 5.3 \text{ \AA}$ )、X 軸方向に 10 員環( $5.5 \times 5.1 \text{ \AA}$ )のジグザグな細孔をもち、互いに交差することで細孔を形成する(Figure 1-9)。細孔径はベンゼン環よりも少し大きいことから芳香族炭化水素を触媒反応の基質に用いる際は特異的な選択性を有することが知られている。

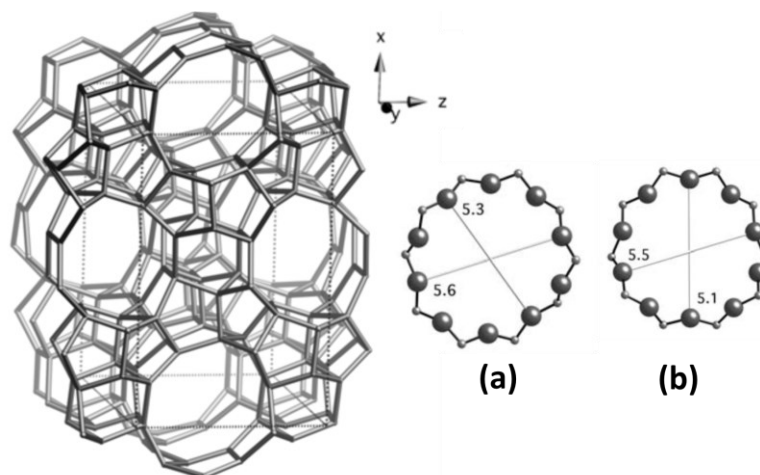


Figure 1-9. ZSM-5 の構造と細孔径, (a) Y 軸, (b) X 軸の 10 員環(単位  $\text{\AA}$ )<sup>19</sup>

### 1-3-4 モルデナイト(構造コード: MOR)

高シリカ天然斜方晶ゼオライトで単位胞の組成は  $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  である。Si/Al 比が 5~20 程度のモルデナイトは簡単に合成されている。Z 軸方向に 12 員環(7.0×6.3 Å), Y 軸方向に 8 員環(5.7×2.6 Å)の細孔が交差して細孔を形成する(Figure 1-10)。8 員環は歪んでいるため 12 員環の 1 次元細孔と見なせ、金属カチオンの種類によってある程度細孔径が変化する。

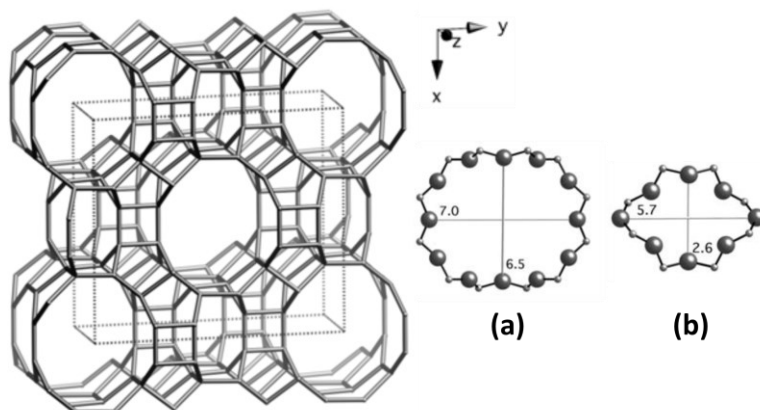


Figure 1-10. モルデナイトの構造と細孔径, (a) 12 員環, (b) 8 員環(単位 Å)<sup>19</sup>

### 1-3-5 ベータ(構造コード: \*BEA)

正方晶系のゼオライトで単位胞の組成は  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  である。Al の濃度を合成時に変えることで  $n < 7$  の範囲で組成を自由に変えられる。X 軸および Y 軸方向に 12 員環(7.7×6.6 Å), Z 軸方向に 12 員環(5.6×5.6 Å)の細孔が交差することで細孔を形成する(Figure 1-11)。Z 軸方向の積層の仕方により 2 つの異なる構造が存在し、ベータはこの 2 つの混晶である(\*BEA の「\*」は混晶の意味)。

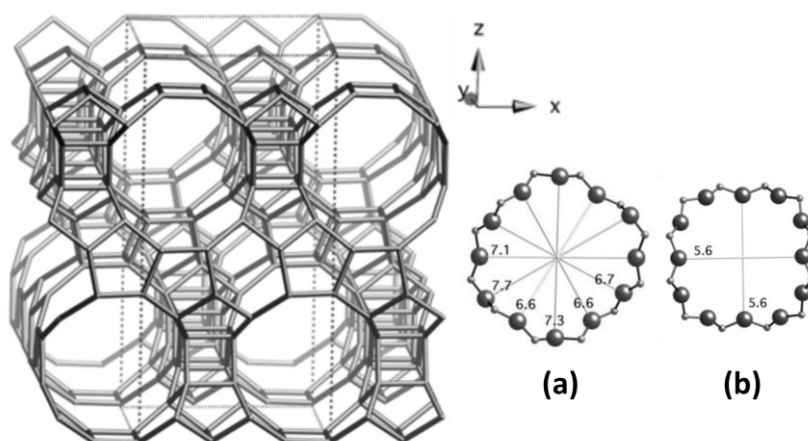


Figure 1-11. ベータの構造と細孔径, (a) X 軸と Y 軸, (b) Z 軸の 12 員環(単位 Å)<sup>19</sup>

### 1-3-6 FAU型(構造コード: FAU)

立方晶のゼオライトで、Na型の単位胞の組成は $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{384} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ である。フォージャサイト(FAU)型には、SiとAlの比に応じてNa-X (Si/Al = 1 ~ 1.5)とNa-Y (Si/Al = 1.5 ~ 3)の2種類がある。ソーダライトケージの6員環が結合することにより、「スーパーケージ」と呼ばれる直径約13 Åの大きな細孔を持つ(Figure 1-12)。スーパーケージの入り口径は12員環(7.4×7.4 Å)であり、1ケージにつき4つの入り口で隣のスーパーケージに結合している。カチオン交換サイトはスーパーケージおよびソーダライトケージの中にあるので、カチオンの種類によって入り口径の変化はほとんどない。

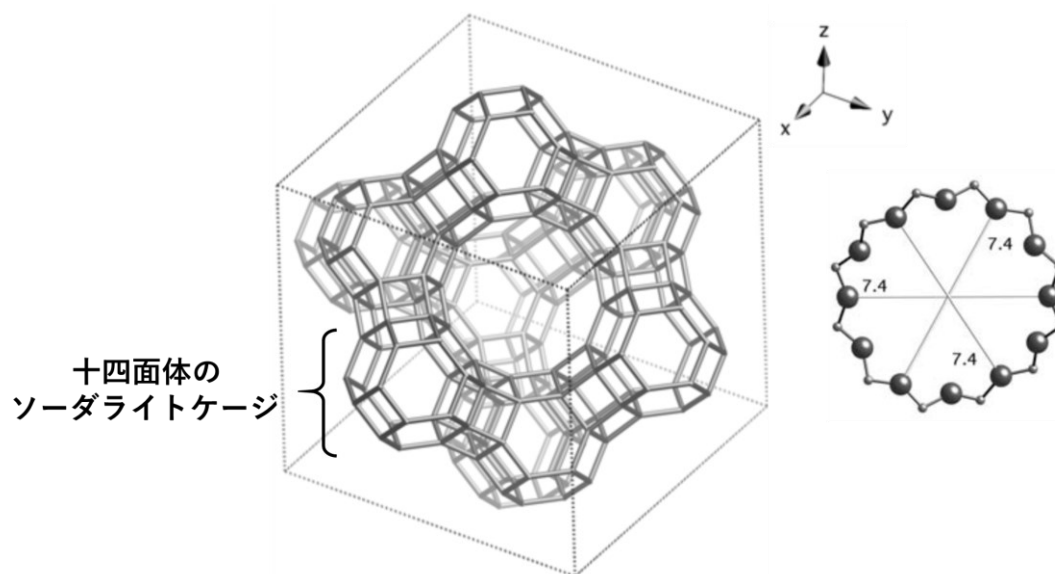


Figure 1-12. FAU型の構造と細孔径(単位 Å)<sup>19</sup>

$\text{Na}^+$ を対カチオンとして持つFAU型ゼオライトは、 $\text{Na}^+$ の存在サイトがI, I', II, III, III'の5種類存在する(Figure 1-13)<sup>20</sup>。この中で有機分子が吸着できるサイトはII, III, III'のサイトである。 $\text{Na}^+$ の各サイトにおける占有数は実測実験やモンテカルロ法によるシミュレーション計算(Figure 1-13中の青, 緑, 赤, 黒の実線で表示)によって解析されている<sup>21</sup>。I, I'サイトはソーダライトケージが結合した正六角柱の内部にあり、IIサイトはスーパーケージの6員環の中央に位置する。III, III'サイトはスーパーケージの4員環の中央に位置し、X型に近づくにつれて増える。例えば、Si/Al比が2.75のNa-Yでは、カチオンの数が51個あるのでI, I', IIサイト上には $\text{Na}^+$ が存在するが、IIIサイト上には殆ど存在しない。本研究で用いるNa-Y (Si/Al = 2.75), H-Y (Si/Al = 2.75)ではスーパーケージあたり有機分子が吸着できるIIカチオンサイトが4つある。

<sup>20</sup> N. A. Ramsahye, R. G. Bell, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 4738-4747.

<sup>21</sup> C. Beauvais, X. Guerrault, F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 399-404.



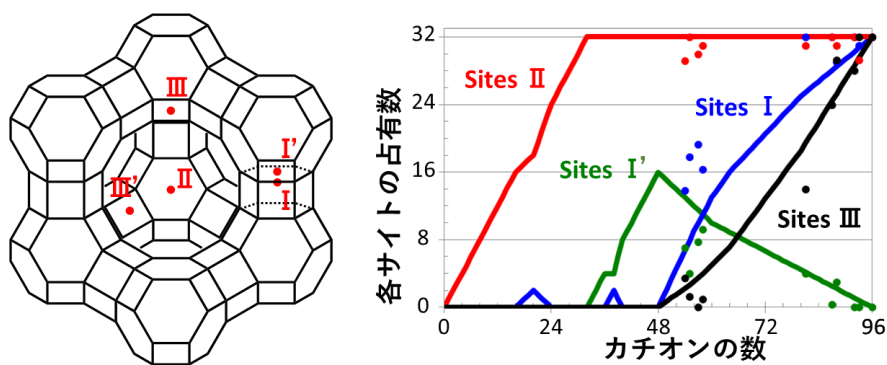


Figure 1-13. Na-Y, Na-XにおけるNa<sup>+</sup>の数と各サイトの占有数

### 1-3-7 ゼオライトの酸性能と塩基性能

ゼオライトは、構造、Si/Al比、対カチオンの種類によって酸性能と塩基性能が異なることが知られている。対カチオンとしてアルカリ金属をもつゼオライトでは、細孔表面の金属カチオンがルイス酸性を示し、Alに隣接する酸素がルイス塩基性を示す(Figure 1-14)。一般にY型ゼオライトでは、金属カチオンのイオン半径が大きくなるほど分極率が増加してルイス酸性が減少し、ルイス塩基性は増加する<sup>22</sup>。

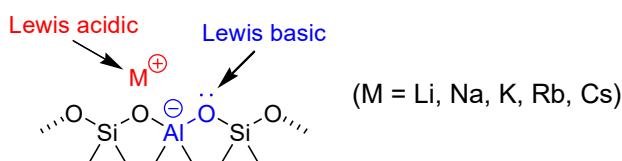
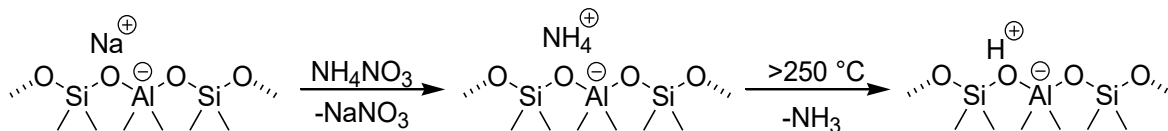


Figure 1-14. アルカリ金属ゼオライトにおけるルイス酸性点とルイス塩基性点

H型ゼオライトは、Na型ゼオライトから硝酸アンモニウムを用いてNH<sub>4</sub>型にイオン交換した後、高温で焼成することで得られる(Scheme 1-17)<sup>23</sup>。



Scheme 1-7. Na型ゼオライトからH型ゼオライトの調製

<sup>22</sup> (a) D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 42-45. (b) R. C. Deka, K. Hirao, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2002**, 181, 275-282.

<sup>23</sup> (a) A. J. Chandwadkar, S. B. Kulkarni, *J. Thermal Anal.*, **1980**, 19, 313-320. (b) J. W. Ward, R. C. Hansford, *J. Catal.*, **1969**, 13, 364-372.



Y型に関してNa<sup>+</sup>からNH<sub>4</sub><sup>+</sup>にイオン交換する際は、細孔表面のIIやIIIのカチオンサイトから交換が起こり、骨格内部に存在するIやI'サイトは交換速度が遅いため最後に交換される<sup>23b</sup>。Scheme 1-8に示すようにH型のゼオライトは、SiとAlの架橋部位にある酸素にプロトンが結合している構造をとる<sup>14</sup>。ピリジンを添加するとシラノールのO-H伸縮振動が無くなり、ピリジニウムイオンの吸収が出現することから強酸性のブレンステッド酸点をもつといえる<sup>24</sup>。酸強度は構造に依存し、H-Y < H-Beta < H-ZSM < H-Morの順に強いことがアンモニア昇温脱離法によって示されている<sup>25</sup>。



**Scheme 1-8.** プロトン型ゼオライトのブレンステッド酸サイト

<sup>24</sup> 原 伸宜, 高橋 浩 編, 「ゼオライトー基礎と応用」, 講談社サイエンティフィク (1975).

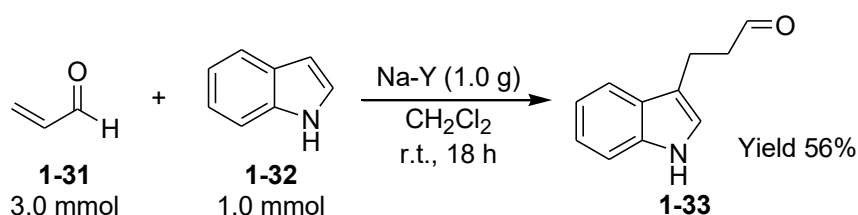
<sup>25</sup> (a) N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 5969–5977. (b) M. Niwa, K. Suzuki, N. Katada, T. Kanougi, T. Atoguchi, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18749–18757. (c) M. Niwa, S. Nishikawa, N. Katada, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *82*, 105–112. (d) K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 894–900.

## 1-4節 ゼオライトを用いた有機分子の捕捉及び反応利用における先行研究

ゼオライトの細孔内は、安定な有機分子のみならず不安定な有機分子も保持する空間として利用できる。細孔内に導入された有機分子は、細孔表面の金属イオンの吸着作用によってカチオンサイトの近傍に留まり、細孔構造が開放系であるため外部から別の有機分子を導入して反応させることができる。ゼオライトの中でもフォージャサイト(FAU)型は、有機分子が入ることができる比較的大きな細孔を持ち、不安定な分子の捕捉と反応利用に優れている特徴をもつ。以下に例を挙げる。

### 1-4-1 アクロレインの捕捉および反応利用

無置換の  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドであるアクロレイン **1-31** は、空気中の酸素で酸化されやすく、熱に対しても重合反応を起こしやすいために低温下で重合禁止剤を添加して保存される。Imachi 等は、Na-Y に吸着させた **1-31**(以後、吸着分子@Na-Y と表記)が単量体として存在することを固体 NMR により観測した<sup>26</sup>。さらに **1-31**@Na-Y は、インドール類 **1-32** と Friedel-Crafts アルキル化反応によって 1,4-付加型の生成物 **1-33** を温和な条件下で生成できる(Scheme 1-9)。



Scheme 1-9. インドールとアクロレインの 1,4-付加反応

この反応は Na-Y の細孔壁によってカルボニル基への 1,2-付加が抑制された結果であると考えられる。通常、反応性の高いアクロレイン **1-31** に対するインドール類 **1-32**(*N*-無置換体)の 1,4-付加反応は難しく、嵩高いアミン触媒を使用しなければならない<sup>27</sup>。また、Hayashi 等は、H-Y を触媒として用いることで **1-31** に対するアニソール **1-34** の Friedel-Crafts 反応も達成しており、カチオンの種類を変えることで基質に適した反応系を設定することが可能である(この反応における触媒としては H-Beta が最も活性が高い)<sup>28</sup>。

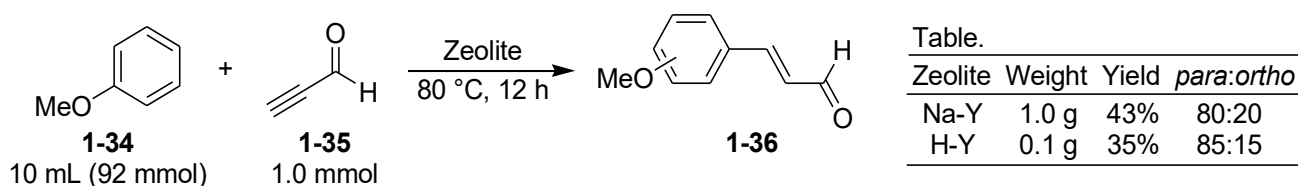
<sup>26</sup> S. Imachi, M. Onaka, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 708-709.

<sup>27</sup> D. J. Denhart, R. J. Mattson, J. L. Ditta, J. E. Macor, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 3803-3805.

<sup>28</sup> (a) D. Hayashi, T. Narisawa, Y. Masui, M. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, 89, 460-471. (b) 林 大次郎, 博士論文「不安定な  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒド(アクロレインおよびプロピナール)へのベンゼン誘導体の 1,4-付加反応においてゼオライトが示す触媒機構の解明」東京大学大学院総合文化研究科 広域科学専攻 (2015).

### 1-4-2 プロピナールの捕捉および反応利用

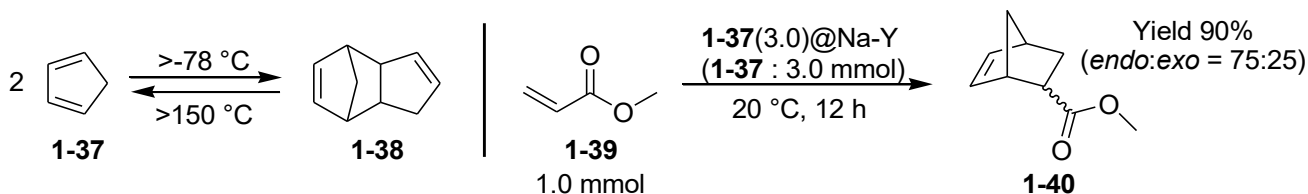
プロピナール(プロパルギルアルデヒド)**1-35**は、 $\alpha$ 位に末端三重結合をもつアルデヒドである。**1-35**は市販されていないので前駆体の2-プロピン-1-オールとクロム酸を用いた酸化反応<sup>29</sup>により合成するが、様々な副反応により収率は30%程度と低く、さらに室温で徐々に重合するため取り扱いが非常に困難な分子である<sup>28,30</sup>。Hayashi等は、Na-Yに吸着させた**1-35**が室温下で30日間単量体として保持されていることを固体NMRにより観測した<sup>31</sup>。ゼオライトは開放系であるため、アニソール**1-34**を反応剤として使用すると**1-35**に対して1,4-付加反応を起こし、中程度の収率で目的の付加生成物**1-36**が得られる(Scheme 1-10)。



Scheme 1-10. アニソール **1-34** とプロピナール **1-35** の1,4-付加反応

### 1-4-3 シクロペンタジエンの捕捉および反応利用

シクロペンタジエン **1-37** は、室温で徐々に二量化してジシクロペンタジエン **1-38** に変化する<sup>32</sup>。**1-38**を150 °C以上に加熱分解すると**1-37**が得られるが、保存には-78 °C程度の低温が必要である。Imachi等は、**1-37**をNa-Yに吸着させると単量体として保持することができ、133 Paの減圧下で1時間経っても脱着が起こらないことを観測した<sup>33</sup>。さらに、Na-Yにスーパーページあたり**1-37**を3分子吸着させた試料(**1-37**(3.0)@Na-Yと表記)にアルケン**1-39**を無溶媒下20 °Cで加えると、Diels-Alder反応が円滑に起こることでノルボルネン誘導体**1-40**を与える(Scheme 1-11)。この反応においてNa-Yを加えずに、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶媒中に行うと収率は14%であり、有機溶媒中よりもNa-Y細孔内の反応場がこのDiels-Alder反応に適していることが分かった。



Scheme 1-11. アルケン **1-39** とシクロペンタジエン **1-37**@Na-Y の Diels-Alder 反応

<sup>29</sup> J. C. Sauer, *Org. Synth.*, **1956**, *36*, 66-69.

<sup>30</sup> 竜谷 文吉, “プロピオールアルデヒド”, 化学大辞典 第8巻, 共立出版 (1987).

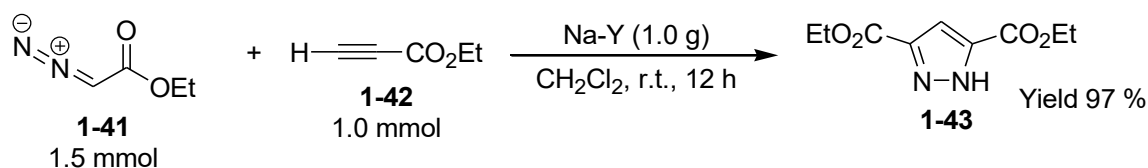
<sup>31</sup> D. Hayashi, Y. Igura, Y. Masui, M. Onaka, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*, 4422-4430.

<sup>32</sup> I. Moritani, Y. Fujiwara, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1996**, *24*, 435-452.

<sup>33</sup> S. Imachi, M. Onaka, *Tetrahedron. Lett.*, **2004**, *45*, 4943-4946.

#### 1-4-4 ジアゾ酢酸エチルの捕捉および反応利用

ジアゾ酢酸エチル **1-41** は、ジアゾ化合物の中では比較的安定であるが、光や酸によって分解しやすく、用事調製試薬として用いられる。ジアゾ化合物はアルキンとの 1,3-双極子付加環化反応起こすが、 $\alpha$  位に電子求引基を持つジアゾ化合物は温和な条件下では反応しにくい。このような電子不足のジアゾ化合物とアルキンを反応させるためには、Lewis 酸触媒が用いられることが多い。しかし、 $\alpha$ -ジアゾカルボニル化合物に Lewis 酸を作用させると、脱窒素を伴う副反応を引き起こしやすいので、分子内反応という限られた条件でのみ 1,3-双極子付加環化反応が可能である<sup>34</sup>。Kobayashi は Na-Y に **1-41** を吸着させると分解させずに 3 ヶ月以上保持でき、有機溶媒中でアルキン **1-42** との分子間 1,3-双極子付加環化反応によるピラゾール **1-43** の合成を報告した(Scheme 1-12)<sup>35</sup>。Scheme 1-12 の反応は **1-41** を事前に Na-Y に吸着させなくても可能であり、塩化メチレンに懸濁させた Na-Y に **1-42** と **1-41** を順に加える方法でも高収率で生成物を与える(収率 99%)。  $\alpha$  位に電子求引基を持ったジアゾ化合物の分子間 1,3-双極子付加環化反応の報告は、水溶液中で塩化インジウムを用いた反応例<sup>36</sup>があるが、本反応は有機溶媒中、温和な条件下で遷移金属触媒を使うことなく行える。



Scheme. 1-12. ジアゾ酢酸エチル **1-41** とアルキン **1-42** の 1,3-双極子付加環化反応

#### 1-4-5 ホルムアルデヒドの捕捉および反応利用

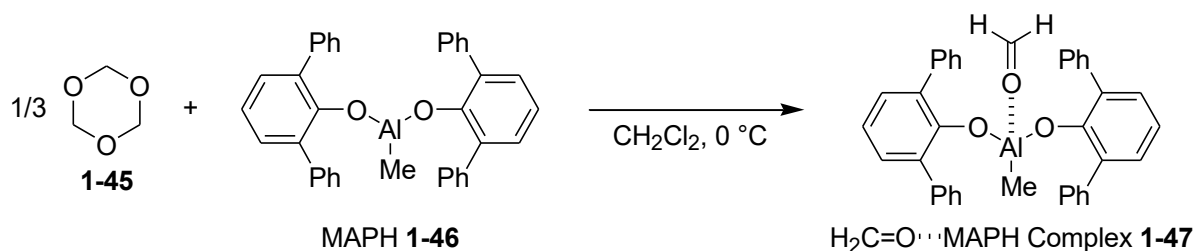
ホルムアルデヒド(HCHO)**1-14** の単量体は常温・常圧で気体(b.p. = -19 °C)であり、アルデヒドの中で最も反応性に富み、重合しやすく不安定である。しかし、その反応性の高さから C<sub>1</sub>-求電子剤としてヒドロキシメチル化に利用される。一般に **1-14** を用いる場合は、その重合体であるパラホルムアルデヒド(HCHO)<sub>n</sub> **1-44** や 1,3,5-トリオキサン(HCHO)<sub>3</sub> **1-45** などを、加熱やルイス酸を使って分解して用事調製する必要がある。1990 年に Yamamoto 等が嵩高いルイス酸である MAPH(Methylaluminum bis(2,6-diphenylphenoxide))**1-46** を用いて **1-14** の安定捕捉を試みた。**1-46** の存在下で **1-45** を分解すると **1-14** が **1-46** に捕捉され、0 °C で 5 時間ほど安定に存在した。しかし、H<sub>2</sub>C=O···MAPH 錯体 **1-47** は、室温下

<sup>34</sup> D. J. Denhart, R. J. Mattson, J. L. Ditta, J. E. Macor, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 3803-3805.

<sup>35</sup> (a) K. Kobayashi, Y. Igura, S. Imachi, Y. Masui, M. Onaka, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 60-61. (b) 小林 慶二郎, 博士論文「ゼオライトナノ細孔による不安定分子の生成、安定貯蔵、および有機合成反応への適用」東京大学大学院総合文化研究科 広域科学専攻 (2009).

<sup>36</sup> N. Jiang, C. Li, *Chem. Commun.*, **2004**, 394-395.

では徐々に分解するので長時間の捕捉は達成されていない (Scheme 1-13)<sup>37</sup>.



Scheme 1-13. MAPH **1-46** によるホルムアルデヒド **1-14** の捕捉

ゼオライトを用いた HCHO **1-14** の捕捉は, Sefcik が報告した 1 例のみである<sup>38</sup>. Sefcik は, Na-X と **1-14** を用いたトルエンのアルキル化反応において, Na-X に吸着した **1-14** の熱的挙動を調べた. Na-X と (HCHO)<sub>n</sub> **1-44** を混合し, 加熱することで発生させた **1-14** を固体 NMR で観測したが, **1-14** の保持量は少なく, 大部分は **1-44** などの不純物が存在しており, 定量的な **1-14** の捕捉とは見なされなかった.

Okachi は, **1-44** から熱分解によって発生させた気体の **1-14** を Na-Y に吹き込むことで, **1-14** が単量体として安定に捕捉できることを固体 <sup>13</sup>C NMR によって観測した<sup>39</sup>. スペクトルからは **1-14** の単量体のほぼ単一のピークのみが得られ, 5 °C で 50 日経過後にもスペクトルの形状は殆ど変化していなかったことから, Na-Y 細孔内で **1-14** が安定に捕捉されている結果が得られた (Figure 1-15). さらに, CDCl<sub>3</sub> 溶液中で現れるカルボニル炭素のピーク 197 ppm と比べて, 6 ppm ほど低磁場の 203 ppm にピークが現れていたことから Na-Y 細孔内の Na<sup>+</sup>イオンに配位した結果であると考えられる.

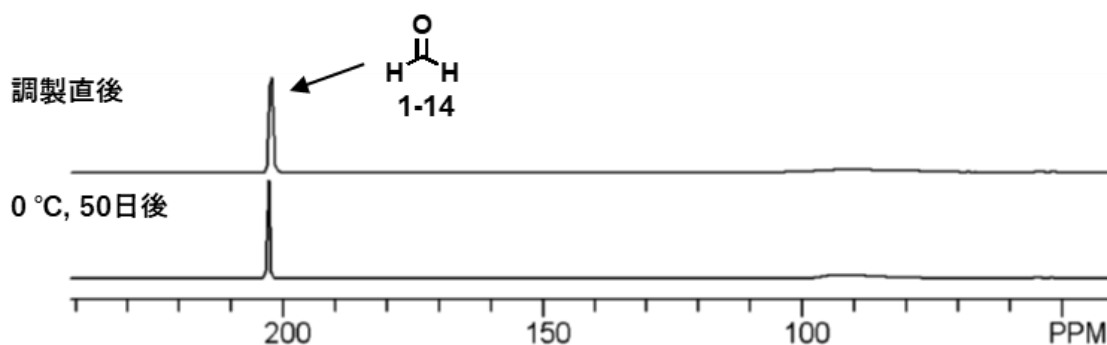


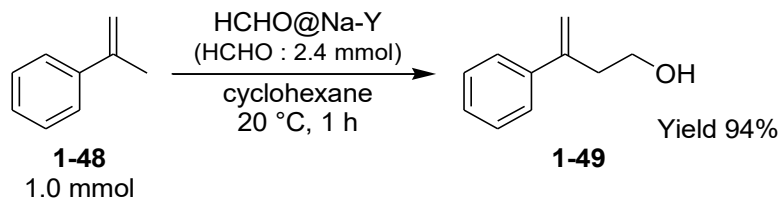
Figure 1-15. ホルムアルデヒド-<sup>13</sup>C **1-14**@Na-Y の <sup>13</sup>C DD/MAS NMR スペクトル

<sup>37</sup> K. Maruoka, A. B. Concepcion, N. Hirayama, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7422-7423.

<sup>38</sup> M. D. Sefcik, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2164-2170.

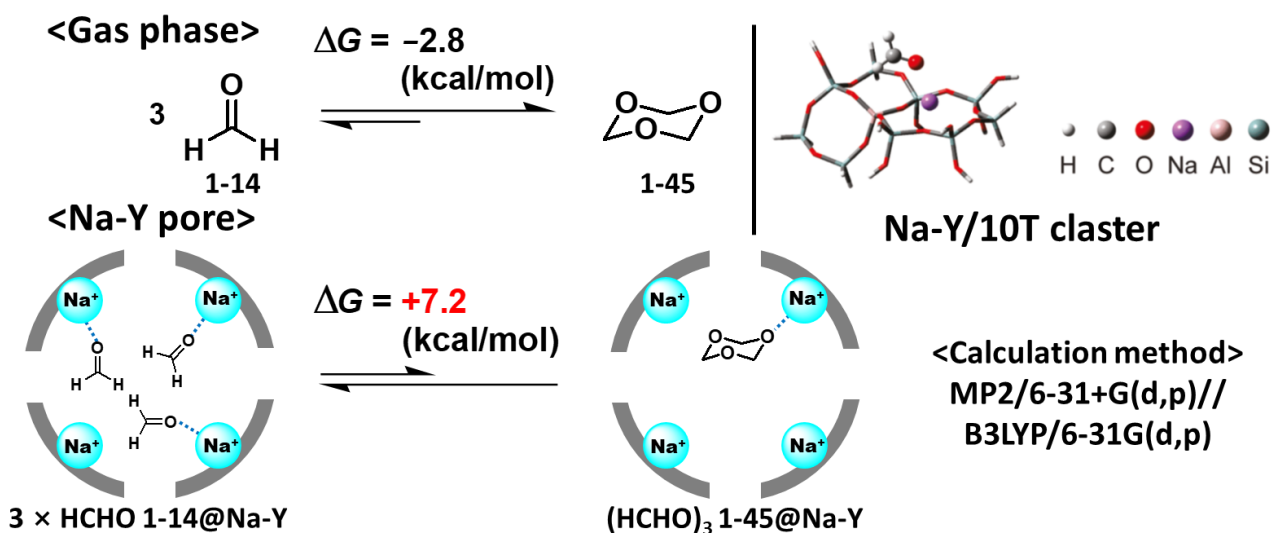
<sup>39</sup> (a) T. Okachi, M. Onaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2306-2307. (b) 岡地 隆弘, 博士論文「機能性ゼオライトを基盤とする高効率な合成法の開発研究」, 東京大学大学院総合文化研究科 広域科学専攻 (2004).

また、**1-14@Na-Y**はアルケンとの Prins 反応を引き起こす(Scheme 1-14). 特に酸に不安定な  $\alpha$ -メチルスチレン **1-48** などのアルケンに対しても目的のホモアリルアルコール **1-49** を高収率で与える.



**Scheme 1-14.**  $\alpha$ -メチルスチレン **1-48** と **1-14** の Prins 反応

**1-14@Na-Y**の吸着状態を探るために、Tomita は細孔内で三量体化が抑えられる要因を量子化学計算により検証した<sup>40</sup>. Na-Y の骨格の一部を切り出した Na-Y/10T クラスタモデルを使用し、Na-Y に吸着された HCHO **1-14** と (HCHO)<sub>3</sub> **1-45** を対象に Gaussian 03 を用い MP2/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)のレベルで計算を行った(Figure 1-16). **1-14** から **1-45** を形成する三量化反応において、気相中では 3 分子の **1-14** よりも 1 分子の **1-45** が安定になる( $\Delta G = -2.8$  kcal/mol). 一方、吸着状態では、**1-45** が  $\eta^1\text{-C=O}$  配位で Na<sup>+</sup>に吸着した状態よりも、3 分子の **1-14** が  $\eta^1\text{-C=O}$  配位で Na<sup>+</sup>に吸着した状態が熱力学的に  $\Delta G = 7.2$  kcal/mol 安定であり、**1-14** が Na-Y 細孔内で単量体として存在し続ける理由が裏付けられた. また、Na-Y/10T に **1-14** が吸着した際の化学シフトの計算値は 202.6 ppm であり、Figure 1-15 の実験結果である 203 ppm と精度よく一致したことから、II サイトの Na<sup>+</sup>に **1-14** が配位した結果といえる.



**Figure 1-16.** 気相と Na-Y/10T 上での HCHO **1-14** と (HCHO)<sub>3</sub> **1-45** の化学平衡の計算結果

<sup>40</sup> M. Tomita, Y. Masui, M. Onaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 652-656.

また HCHO **1-14**@Na-Y は、トリオキサン **1-45** を予め Na-Y に吸着させた試料を 110 °C に加熱しても **1-14** を含有した Na-Y(HCHO(3)@Na-Y : HCHO(3)は、スーパーケージに 3 分子の HCHO を含むことを表す)が得られる(同時に、少量のギ酸メチル **1-50** も生成: Figure 1-17)<sup>41</sup>. この結果からも Na-Y は、孤立カルボニル基をもつ **1-14** を安定化する能力があるといえる.

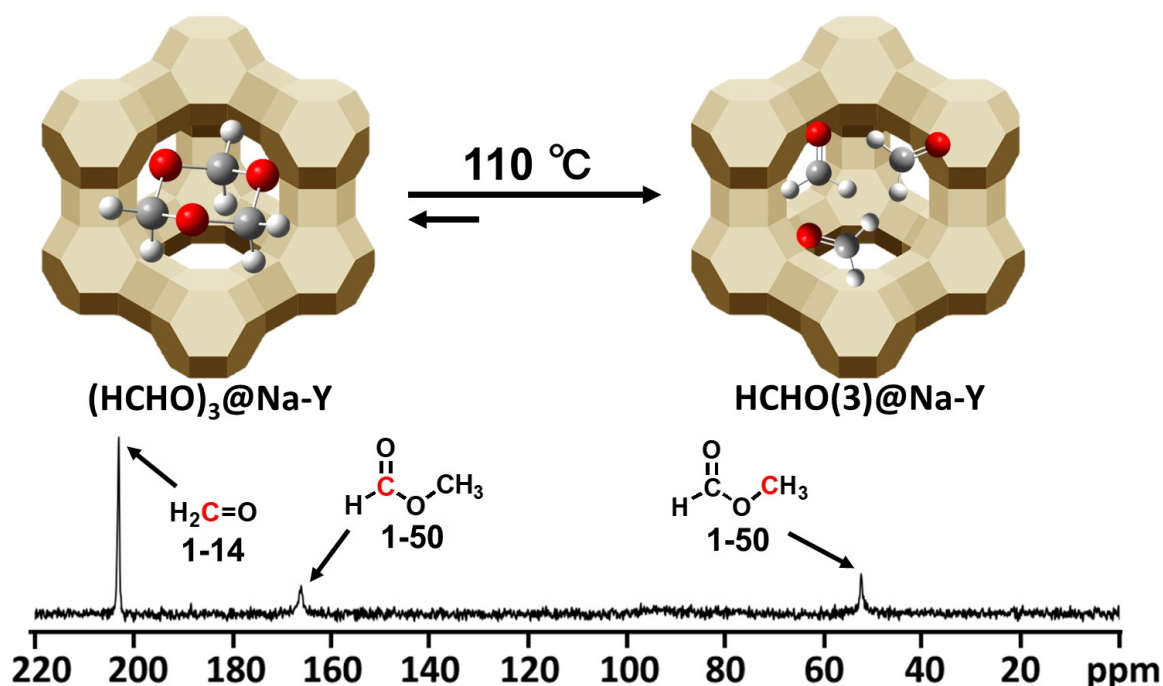


Figure 1-17. **1-45**@Na-Y の 110 °C で加熱後の <sup>13</sup>C DD/MAS NMR スペクトル

さらに Sato はスーパーケージあたりに吸着させる **1-14** の分子数  $n$  を変えた試料(HCHO **1-14**( $n$ )@Na-Y)の固体 <sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定することで、**1-14** の Na-Y 細孔内での分子挙動を解析した(Figure 1-18)<sup>42</sup>. Figure 1-18 より、**1-44** は、スーパーケージ内に  $n = 3$  までは単量体として存在するが、 $n \geq 4$  となると **1-45** の生成が見え始める.  $n = 20$  を超えると細孔内が **1-45** で充填され、さらに Na-Y 粒子外部に重合体である(HCHO) $n$  **1-44** が生成する結果となり、カチオンサイトに対する **1-14** の導入量の多寡が、単量体で **1-14** を維持するのに重要であることを明らかにした.

<sup>41</sup> 佐藤景一, 未発表データ

<sup>42</sup> K. Sato, Y. Masui, M. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*, 1318-1324.

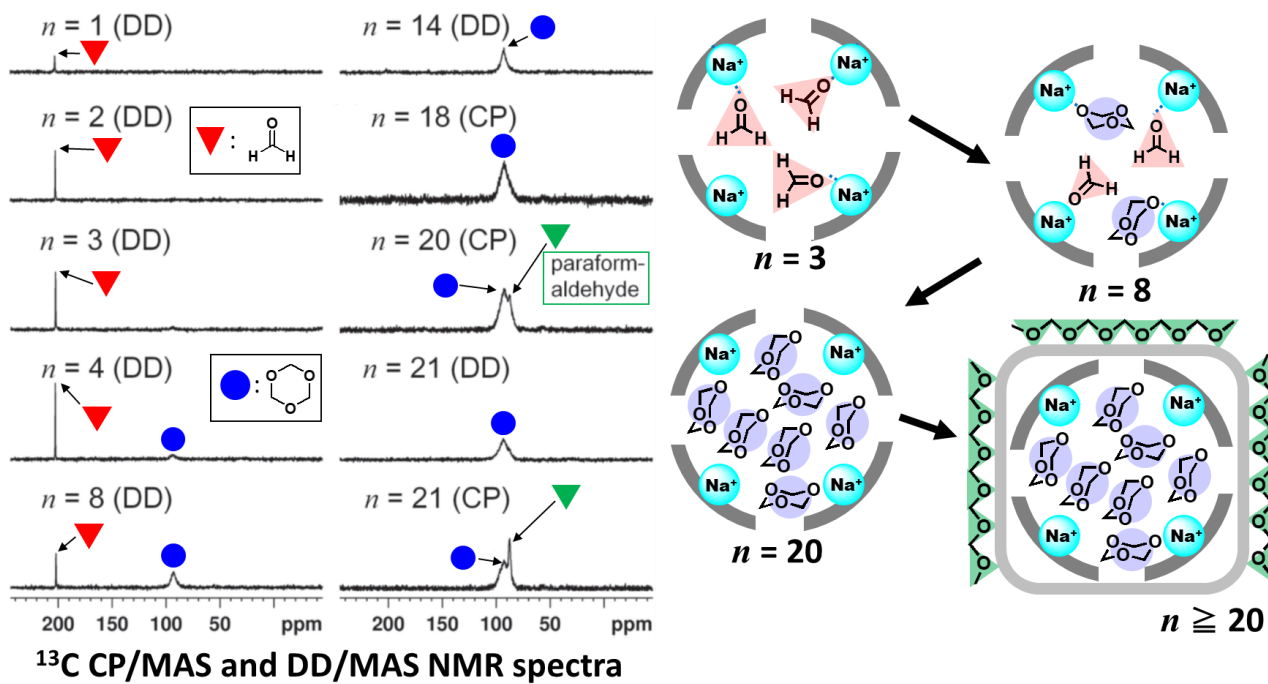


Figure 1-18. 吸着分子数変化による HCHO 1-14 の分子挙動(DD は,  $^{13}\text{C}$  DD/MAS, CP は,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR を示す. )



## 1-5節 本研究の目的

1-4節では、ゼオライトを用いた不安定化合物の安定捕捉および反応利用について述べた。特にフォージャサイト型ゼオライトの中でも、Y型は有機分子を吸着できる比較的大きな細孔を有しており、アクロレイン<sup>26,28b</sup>、プロピナール<sup>31</sup>、シクロペンタジエン<sup>33</sup>、ジアゾ酢酸エチル<sup>35</sup>に対しては重合や分解せずに細孔内にとりこみ保持し、反応場としても利用できる。さらにホルムアルデヒドのような不安定な化合物に対しては安定化と反応への利用が実験的にも量子化学計算からも示された<sup>39,40</sup>。この結果からY型ゼオライトは、特に不安定有機分子を安定捕捉するために適しており、カルボニル化合物に対して特徴的な捕捉および安定化能を有するといえる。

そこで私は、不安定有機分子として累積したカルボニル(C=O)基をもつケテン化合物( $R_2C=C=O$ )と、窒素原子が無置換のイミノ(C=NH)基をもつイミン化合物に着目した。累積結合を有するケテン化合物は、孤立したカルボニル基を有するアルデヒドよりも反応性の高い化学種であると同時に、カルボニル基に炭素-炭素二重結合が隣接するという特異な構造を有する。また、イミン化合物は、通常、窒素原子が置換(保護)された安定な形( $RR'C=NR''$ )で様々な有機反応に利用されているが、窒素上が無置換のイミン化合物( $RR'C=NH$ )は、その不安定さから合成例や反応利用例が、窒素上が置換されたイミン化合物に比べて極めて少ない。これらの不安定な化合物のゼオライトに対する吸着状態や反応性を調べることは、効率的な官能基変換や特異的な触媒反応への更なる応用が期待できる。

第2章では、HSAB理論によるハードな金属イオンをもつNa-Y型ゼオライトと、ソフトな金属イオンをもつAg-Yゼオライトに対する配位形態を、孤立カルボニル基をもつホルムアルデヒドと $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドのアクロレインに対して解析を行い、Na-YとAg-Y細孔内でのカルボニル化合物が示す吸着挙動の差異を考察した。その知見をもとに第3章では、カルボニル基に累積した炭素-二重結合をもつケテン化合物の吸着状態を固体<sup>13</sup>C NMRで解析し、量子化学計算によって配位形態を議論し、ゼオライトのケージによるケテン化合物の安定化効果も実験的に証明した。さらに第4章では、窒素上が無置換のイミン化合物の吸着状態および効率的合成法の開発についてまとめた。

## 第2章 固体 $^{13}\text{C}$ NMR 法と量子化学計算法による，孤立カルボニル基をもつホルムアルデヒドおよび炭素-炭素二重結合に共役したカルボニル基をもつアクロレインが示す，ゼオライト Na-Y と Ag-Y 細孔への吸着形態の解明

### 2-1 節 Na-Y 細孔内におけるカルボニル化合物の配位形態

#### 2-1-1 先行研究におけるカルボニル化合物における吸着実験

第1章，1-4-5 ではホルムアルデヒド **2-1** (HCHO) を Na-Y に吸着させると細孔表面の  $\text{Na}^+$  イオンに吸着する形態をとることを述べた<sup>39,40</sup>。この際，カルボニル炭素における  $^{13}\text{C}$  NMR の化学シフト値を  $\text{CDCl}_3$  溶液中と比較すると，6 ppm ほど低磁場にシフトしていた。これは， $\text{Na}^+$  イオンにカルボニル酸素が配位(CO 配位)することでカルボニル炭素の電子密度が低下して反遮蔽化され，化学シフトが低磁場にシフトしたと考えられる。

また，Figure 2-1 に示すように，Imachi 等が測定したアクロレイン **2-2** を Na-Y に吸着させた試料(以後，吸着分子@NaY と表記)の  $^{13}\text{C}$  DD/MAS NMR スペクトル(b)では，**2-2** のカルボニル炭素  $\text{C}_1$  が 201 ppm に見られ， $\text{CDCl}_3$  溶液中の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(a)の  $\text{C}_1$  のピーク 195 ppm に比べて 6 ppm ほど低磁場にシフトしている<sup>26,28b</sup>。これも **2-1** の場合と同様に CO 配位の可能性が考えられるが，**2-2** はカルボニル基と共役した炭素-炭素二重結合をもつため，炭素-炭素二重結合配位(CC 配位)も考えられる。このような複数の配位形態は，Na-Y 細孔内での吸着状態を観測した先行研究があるプロピナール **2-3** やジアゾ酢酸エチル **2-4** においても考えられる<sup>31,35</sup>。Figure 2-2 および Figure 2-3 に Hayashi 等が測定したプロピナール **2-3**@NaY と Kobayashi が測定したジアゾ酢酸エチル **2-4**@NaY の  $^{13}\text{C}$  DD/MAS NMR スペクトルをそれぞれ示す。

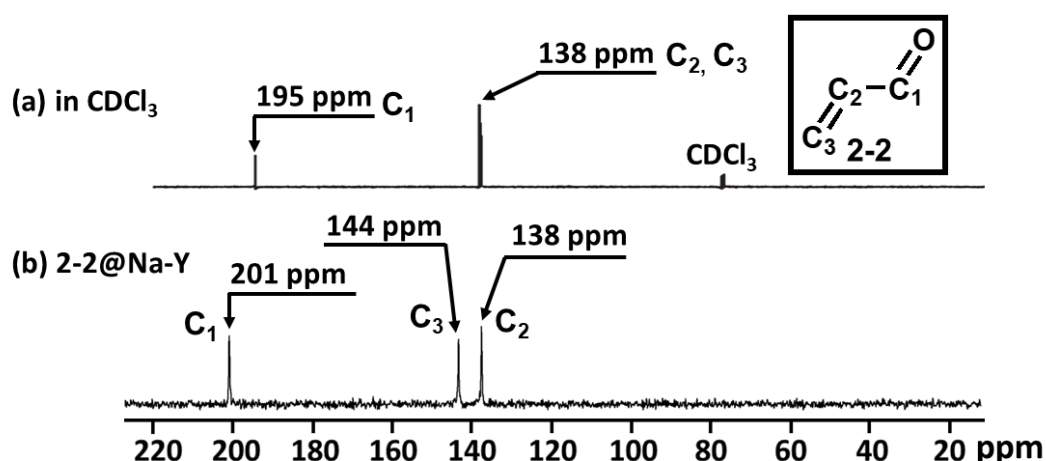


Figure 2-1. Imachi 等が測定したアクロレイン **2-2** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルとその帰属。(a) $\text{CDCl}_3$  溶液中，(b) **2-2**@Na-Y : DD/MAS.

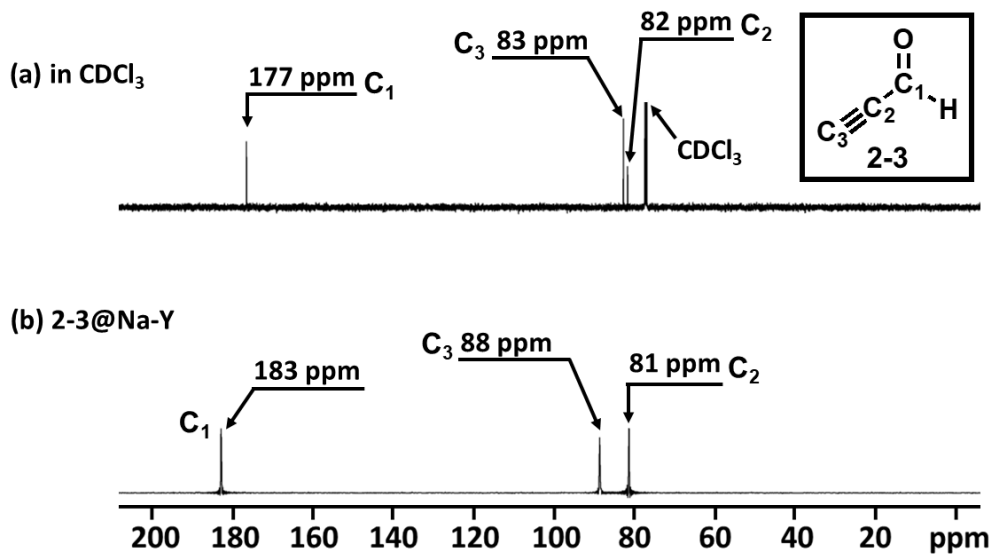


Figure 2-2. Hayashi 等が測定したプロピナール **2-3** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルとその帰属. (a) $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) **2-3**@Na-Y : DD/MAS.

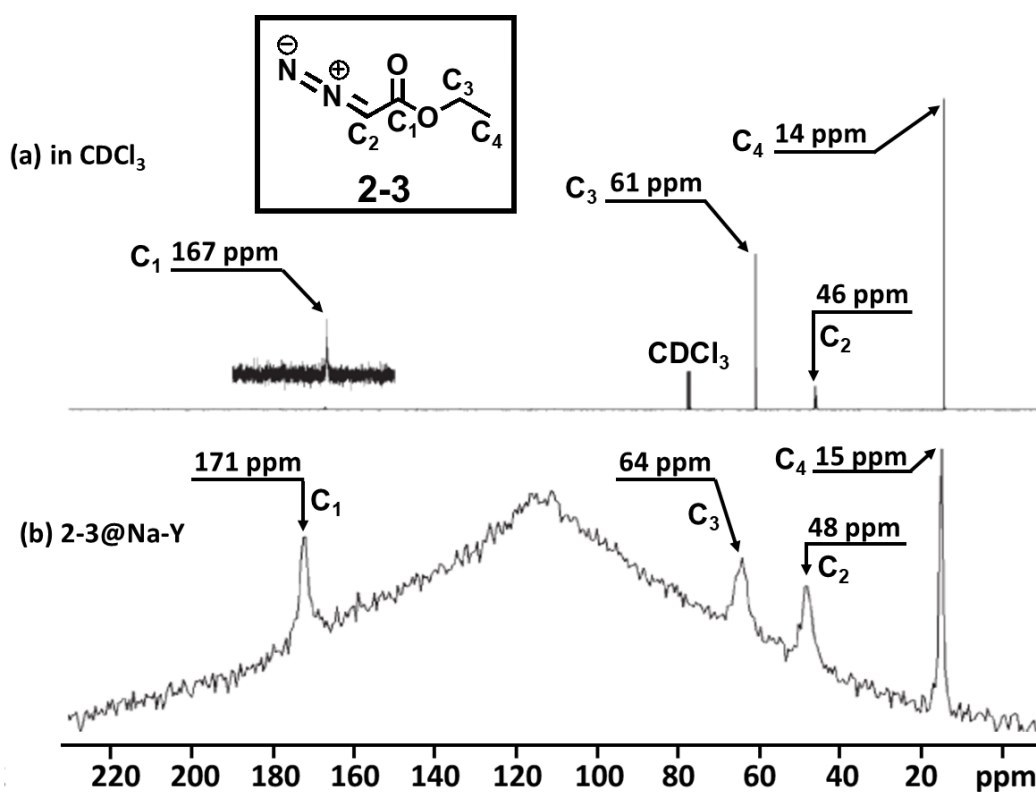


Figure 2-3. Kobayashi が測定したジアゾ酢酸エチル **2-4** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルとその帰属. (a) $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) **2-4**@Na-Y : DD/MAS.

Figure 2-2 の Hayashi 等が測定したプロピナール **2-3**@Na-Y の  $^{13}\text{C}$  DD/MAS NMR スペクトル(b)では, **2-3** のカルボニル炭素  $\text{C}_1$  が 183 ppm に見られ,  $\text{CDCl}_3$  溶液中の  $^{13}\text{C}$  NMR

スペクトル(a)の C<sub>1</sub> のピーク 177 ppm に比べて 6 ppm ほど低磁場にシフトしている。2-3 は、カルボニル基に炭素-炭素三重結合が共役しているので、炭素-炭素三重結合配位(CC 配位)も考えられる。

Figure 2-3 は、CDCl<sub>3</sub> 溶液中(a)と Kobayashi が測定したジアゾ酢酸エチル 2-4@Na-Y (b) の <sup>13</sup>C DD/MAS NMR スペクトルである。(b)のスペクトルでは、115 ppm を中心にベースラインの広がりが見られるが、これは NMR プローブのテフロン炭素素材に由来するものである。スペクトル(b)では、2-4 のカルボニル炭素 C<sub>1</sub> が 171 ppm に見られ、CDCl<sub>3</sub> 溶液中の <sup>13</sup>C NMR スペクトル(a)の C<sub>1</sub> のピーク 167 ppm に比べて 4 ppm ほど低磁場にシフトしている。2-4 は、カルボニル基にジアゾ基(C=N+=N)が共役しているので、ジアゾ窒素配位(NN 配位)も考えられる。

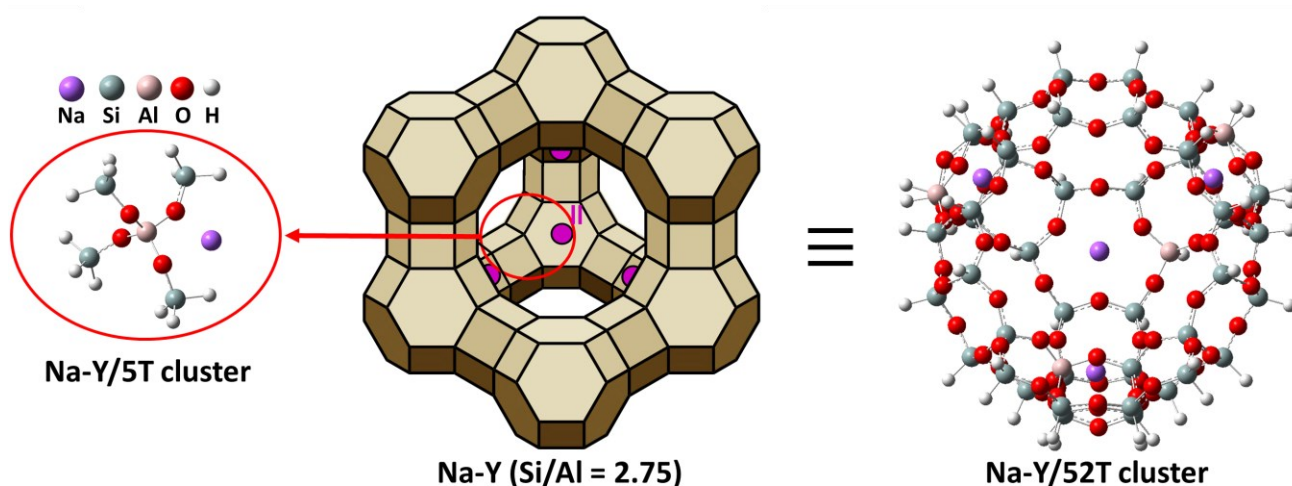
Na-Y に吸着したアクロレイン 2-2、プロピナル 2-3、ジアゾ酢酸エチル 2-4 は、ホルムアルデヒド 2-1 の場合と同様に、カルボニル炭素が低磁場にシフトしているので CO 配位であると予測できるが、複数の配位点があるために確証はない。そこで量子化学計算を用いて Na-Y 細孔表面の金属イオンに吸着した吸着分子の安定構造を調べることにした。

### 2-1-2 Na-Y/5T クラスタモデルの構築と量子化学計算手法

Y 型ゼオライトに対する吸着分子の配位形態を量子化学計算で解析するには、X 線構造解析から算出された Y 型の骨格<sup>43</sup>を切り出して計算する必要がある。しかし、スーパーケージを 1 つ模倣するためには、52T の Si および Al サイトを必要とする。それを表す 52T クラスタモデルは、第 3 周期の元素を含んだ 100 個以上の原子を対象とし、高級な基底関数で計算する場合には、膨大な計算時間を必要とする。そのため本研究では、52T クラスタモデルから II サイト近傍の一部を切り出した 5T クラスタ(Na-Y/5T)を用いた(Figure 2-4)。以後の計算では Gaussian 16 を用い<sup>44</sup>、計算法には密度汎関数法の B3LYP を用いた。

<sup>43</sup> S. M. Seo, G. H. Kim, H. S. Lee, S.-O. Ko, O. S. Lee, Y. H. Kim, S. H. Kim, N. H. Heo, W. T. Lim, *Anal. Sci.: X-Ray Struct. Anal. Online*, **2006**, 22, x209-x210.

<sup>44</sup> Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J.



**Figure 2-4.** Na-Y のスーパーケージを表す 52T クラスタモデルと、II サイト周りの骨格を切り出した 5T クラスタモデル

Na-Y の骨格<sup>43</sup>から切り出した 5T クラスタのケイ素末端には水素を結合させ、対象原子の移動を禁止する Freezing Atom Option を用いて、骨格上の Si, Al, O の原子を固定し、B3LYP/6-31G+(d,p)で構造最適化したクラスタを Na-Y/5T クラスタとした(Figure 2-4).

吸着分子をクラスタ上に置いた後の計算では、ゼオライトの剛直な結合様式を再現するために 5T クラスタ骨格上の Si, Al, O, H 原子を固定し、金属イオンと吸着分子のみが移動できる系で構造最適化に続く、振動数計算から熱エネルギー補正項を求めた。B3LYP/6-31G+(d,p)で求めた最安定の構造に対し、Counterpoise 法<sup>45</sup>によって Na-Y/5T クラスタと吸着分子の基底関数重なり誤差(BSSE: Basis Set Superposition Error)を補正し、B3LYP/6-311G+(2d,p)レベルでシングルポイントエネルギーを求めて、ギブス自由エネルギー  $G$  を算出した。吸着エネルギー  $E_{\text{ads}}$  は、 $E_{\text{ads}} = E_{\text{吸着分子@Na-Y/5T}} - (E_{\text{吸着分子}} + E_{\text{Na-Y/5T}})$  の式により算出した。

### 2-1-3 量子化学計算に Na-Y/5T クラスタに対するカルボニル化合物の配位形態

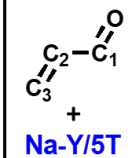
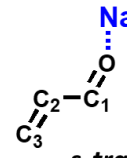
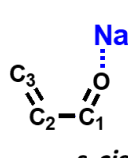
2-1-2 で作製した Na-Y/5T クラスタを用いて、アクロレイン **2-2**@Na-Y/5T, プロピナール **2-3**@Na-Y/5T, ジアゾ酢酸エチル **2-4**@Na-Y/5T の配位形態のエネルギー  $G$  と吸着エネルギー  $E_{\text{ads}}$  それぞれ求めた。

Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

<sup>45</sup> S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 11024-11031.

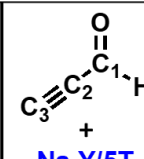
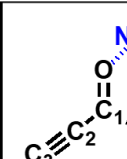
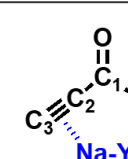
**2-2@Na-Y/5T** は、CO 配と CC 配位の形態が考えられるが、CC 配位から構造最適化をすると、 $\eta^1\text{-C=O}$  配位の形態に収束し、CC 配位は安定な極小構造がないことが分かった。s-trans と s-cis の異性体では、s-trans 型の方が安定である。続いて、プロピナール **2-3@Na-Y/5T** では、 $\eta^1\text{-C=O}$  配位と  $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}$  配位が存在したが、CC 配位は CO 配位より  $\Delta G = +9.91$  kcal/mol 不安定な構造であった (Table 2-2)。

**Table 2-1.** Na-Y/5T クラスタに吸着したアクロレイン **2-2** の  $\Delta G$  および  $E_{\text{ads}}$ <sup>(a)</sup>

Coordination mode			
$\Delta G$ / (kcal/mol)	-	0	+2.25
$E_{\text{ads}}$ / (kcal/mol)	0	-18.66	-16.41

(a) B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p), correct BSSE

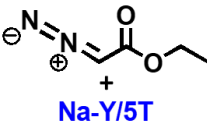
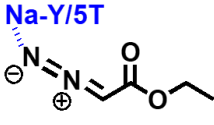
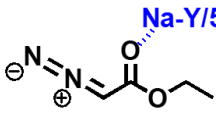
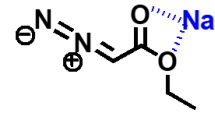
**Table 2-2.** Na-Y/5T クラスタに吸着したプロピナール **2-3** の  $\Delta G$  および  $E_{\text{ads}}$ <sup>(a)</sup>

Coordination mode			
$\Delta G$ / (kcal/mol)	-	0	+9.91
$E_{\text{ads}}$ / (kcal/mol)	0	-16.64	-5.66

(a) B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p), correct BSSE

**2-3@Na-Y/5T** また、ジアゾ酢酸エチル **2-4@Na-Y/5T** では、安定構造として  $\eta^1\text{-C=O}$  および  $\eta^2\text{-C=O}$  配位する CO 配位と  $\eta^1\text{-N=N}$  配位が存在した。Table 2-3 に **2-4@Na-Y/5T** のそれぞれの配位形態の  $\Delta G$ ,  $E_{\text{ads}}$  を示す。Table 2-3 をみると、NN 配位では、 $\eta^1\text{-C=O}$  配位よりも  $\Delta G = +12.30$  kcal/mol 不安定となった。以上のことから **2-2@Na-Y/5T**, **2-3@Na-Y/5T**, **2-4@Na-Y/5T** では、CO 配位が最も安定な構造であり、 $\delta^-$ 性を帯びたカルボニル酸素と  $\text{Na}^+$ とのクーロン相互作用が強く働いていると考えられる。Figure 2-1, Figure 2-2 ならびに Figure 2-3 の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは、それぞれの化学種がカルボニル酸素で  $\text{Na}^+$ に配位することによって、カルボニル炭素  $\text{C}_1$  の化学シフトが低磁場シフトしたと結論できる。

**Table 2-3.** Na-Y/5T クラスターに吸着したジアゾ酢酸エチル **2-4** の  $\Delta G$  および  $E_{\text{ads}}$ <sup>(a)</sup>

Coordination mode				
$\Delta G /$ (kcal/mol)	-	+12.29	0	+1.02
$E_{\text{ads}} /$ (kcal/mol)	0	-8.10	-21.21	-22.71

(a) B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p), correct BSSE

これらの結果は、HSAB 則(Hard and Soft Acids and Bases rule)<sup>46</sup>の観点から、Na<sup>+</sup>は硬い酸、カルボニル酸素は硬い塩基と分類され、Na<sup>+</sup>とカルボニル酸素は、親和性が高く、相互作用が強くなったためと考えられる。一方、1価でハードな Na<sup>+</sup>イオンと対照的な性質をもつ1価のソフトな Ag<sup>+</sup>イオンは、柔らかい酸と分類され、アルケンなどの柔らかい塩基である炭素-炭素二重結合と強く相互作用することが知られている。従って、ゼオライトの対カチオンのハード、ソフト性が変われば、吸着分子に対する配位能が変わると考えられる。金属イオンの種類により配位形態が変われば、吸着分子の活性化の部位、つまり反応点が変わり、ゼオライト細孔内でも選択的な官能基変換<sup>47</sup>を行えると期待できる。しかし、複数の配位点をもつ吸着分子を対象に、Ag-Y 細孔内での配位形態を解析した研究例は過去にない。従って、まず単純な構造のカルボニル化合物を対象に Ag-Y との吸着挙動を解析することにした。

<sup>46</sup> (a) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 581-587. (b) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 643-648. (c) T.-L. Ho, "Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry," Academic Press, New York, **1977**.

<sup>47</sup> P. Perlmutter, "Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis" Pergamon Press, New York, **1992**.



## 2-2節 Ag-Y 細孔内におけるホルムアルデヒドとアクロレインの配位形態

### 2-2-1 Ag ゼオライトの吸着能

銀ゼオライト内の  $\text{Ag}^+$  はエチレンなどのアルケンの二重結合と強く相互作用する<sup>48</sup>。これはアルケンの  $\pi$  軌道の電子が  $\text{Ag}^+$  の  $5s$  と  $5p$  空軌道に対して供与する相互作用(軌道の重なり)だけでなく、アルケンの空の  $\pi^*$  軌道に対して  $\text{Ag}^+$  の  $4d$  軌道の電子が逆供与する相互作用があると考えられる。さらに、 $\text{Ag}^+$  が 1 価の価数を持つこともアルケンとの相互作用を強くしている要因である。例えば、他の遷移金属イオンである  $\text{Cd}^{2+}$  を対カチオンとしてもつゼオライトと比較すると、2 価のカチオンのために  $4d$  電子が原子核に強く引き付けられることで、 $\pi^*$  軌道との十分な軌道の重なりがとれず、 $\text{Cd}^{2+}$  はアルケンとの相互作用が弱くなる (Figure 2-5)<sup>49</sup>。Y 型と同じ細孔構造をもつ FAU 型の M-X (M = Na, Ag, Cd) にエチレン ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) を吸着させた試料を真空排気した際、Na-X では室温、Cd-X では  $200^\circ\text{C}$  でエチレンが完全に脱着するが、Ag-X では  $200^\circ\text{C}$  でもエチレンが完全に脱着せず、ゼオライト中の  $\text{Ag}^+$  は、 $\text{Na}^+$  よりもアルケンの吸着力が高い<sup>49</sup>。従って、炭素-炭素二重結合をもつ分子に対しては、Ag-Y は選択的な吸着能をもつといえる。

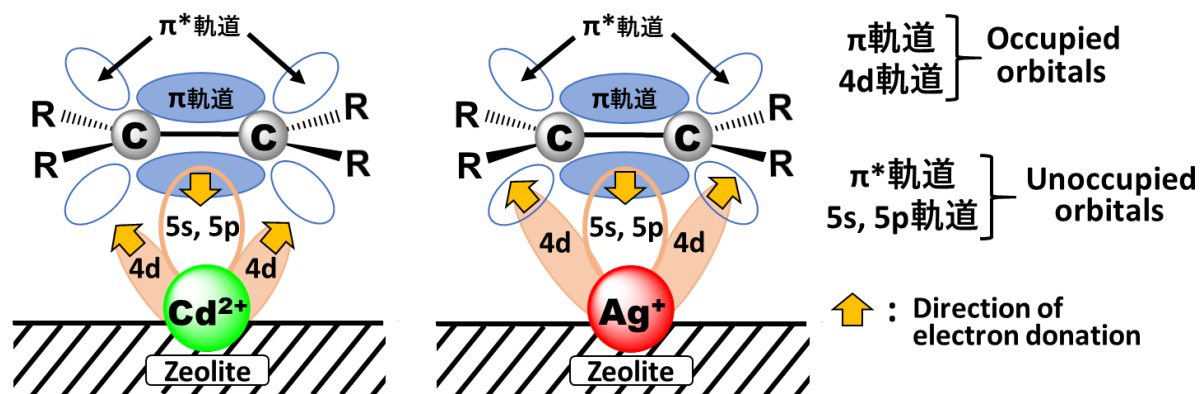


Figure 2-5. アルケンとゼオライト細孔表面の金属イオン( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ )との軌道相互作用

Na-Y の吸着形態と比較するためのプローブ分子として、初めに孤立カルボニル基をもつホルムアルデヒド **2-1** と、カルボニル基と共役した炭素-炭素二重結合をもつアクロレイン **2-2** を選択し、Ag-Y ゼオライト細孔内での配位形態を固体  $^{13}\text{C}$  NMR と量子化学計算によって解析することにした。

<sup>48</sup> (a) M. Nitta, K. Tanabe, H. Hattori, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **1972**, *15*, 113-116. (b) R. W. Triebe, F. H. Tezel, K. C. Khulbe, *Gus. Sep. Purif.*, **1996**, *10*, 81-84. (c) J. Howard, Z. A. Kadir, K. Robson, *ZEOLITES*, **1983**, *3*, 113-117.

<sup>49</sup> J. L. Carter, D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi, J. J. Elliott, V. Kevorkian, *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 1126-1136.



### 2-2-2 Ag-Y の調製

Na-Y (Si/Al = 2.75, HSZ-320NAA : 東ソー)と硝酸銀水溶液を用いたイオン交換操作によって Ag-Y を調製した<sup>50</sup>. イオン交換率は Na-Y と硝酸銀の混合割合に順じるので, Na<sup>+</sup>イオンのモル数に対して 2 当量の硝酸銀を用いて 1 度イオン交換した後, 再度 1 当量の硝酸銀によるイオン交換を施した. ICP-AES 元素分析による結果から, イオン交換率は, 99%と求められ, スーパーページ内の II サイトがすべて Ag<sup>+</sup>置き換わった Ag-Y が得られた. Y 型ゼオライトの陽イオン交換の選択性は Tl > Ag > Cs > Rb > NH<sub>4</sub> > K > Na > Li の順であり<sup>50</sup>, Na<sup>+</sup>よりも Ag<sup>+</sup>の交換性の方が高い. イオン交換後に Ag-Y を乾燥させると, 固体表面に茶色や黒色の部分が残るが, 空气中, 400 °C で 2 時間焼成すると白色の Ag-Y が得られる. 黒色部分は, 銀(0)が還元凝集して生じたものと推定され, 加熱処理で酸化されて陽イオン交換サイトに Ag<sup>+</sup>イオンが再配置されたと考えられている<sup>50</sup>. しかし実際は, 黒色部分を分析しても銀粒子を確認できず, 原因は特定されていない<sup>50</sup>. Na<sup>+</sup>と Ag<sup>+</sup>の大きさは, ポーリングのイオン半径<sup>51</sup>によると Na<sup>+</sup>: 0.97 Å, Ag<sup>+</sup>: 1.26 Å と差はあるが, Y 型ゼオライトではイオンの大きさによる細孔入り口径の変化はほとんどない<sup>14</sup>.

### 2-2-3 Ag-Y/5T クラスタモデルの構築と量子化学計算手法および固体 NMR 測定法

Ag-Y は, Na-Y と同じ結晶構造を持つことが報告されている<sup>52</sup>. そこで, 2-1-2 で作製した Na-Y/5T クラスタの Na を Ag に変え, 骨格上の Si, Al, O, H の原子を固定し, B3LYP/6-31G+(d,p) (Ag : SDD) で構造最適化したクラスタを Ag-Y/5T クラスタとした (Figure 2-4 : 図は Na-Y を示している). ギブス自由エネルギー  $G$  と吸着エネルギー  $E_{\text{ads}}$  は, 2-1-2 と同様に求めた. Ag 原子を計算で用いる際には, ECP 系の Triple-Zeta (TZ) 型基底関数の SDD を適用した. 一般に Ag のような第四周期より高周期の原子は, 有効内核ポテンシャル (ECP : Effective Core Potential) を用いて, 核電荷近傍の電子を近似して扱うことが多い<sup>53</sup>. SDD は ECP 型の基底関数の中でもよく使われる関数である. Ag は, 原子番号が 47 の元素であり, VTZ レベル (VTZ の V は, 内核の電子は化学結合にあまり関与しないとして価電子の軌道について拡張した Split Valence 基底を表し, TZ は 1 つの軌道に関数を 3 つ割り当てる Triple-Zeta 基底のこと) で取り扱えば, 多くの基底関数が必要となる. しかし, SDD を用いると内核の電子が近似でき, 少ない基底関数で済むので計算時間を短縮できる利点がある.

<sup>50</sup> 岩本 和正ら, 触媒調製ハンドブック, NTS, pp 244-245 (2011).

<sup>51</sup> L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **1952**, 2, 155-169.

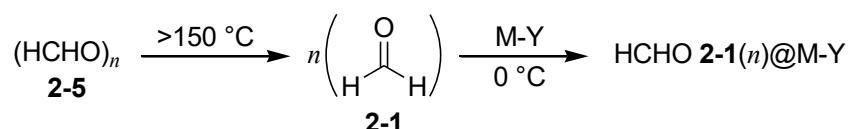
<sup>52</sup> L. R. Gellens, W. J. Mortier, J. B. Uytterhoeven, *Zeolites*, **1981**, 1, 85-90.

<sup>53</sup> M. Boronat, P. Concepcion, A. Coema, M. Renz, S. Valencia, *J. Catal.*, **2005**, 234, 111-118.

固体 NMR の測定には、DD (Dipolar Decoupling : 双極子デカップリング)法と CP (Cross Polarization : 交差分極)法を用いた<sup>54</sup>。CP 法は通常の DD 法に <sup>1</sup>H の磁化を <sup>13</sup>C 核に移動させ感度を向上させる方法であるが、<sup>1</sup>H の磁化が全ての <sup>13</sup>C 核に均一に移動するとは限らないので、スペクトル解析の定量性は一般に低いことが知られる。また <sup>1</sup>H の磁化が移りにくい場合として、運動性が高い部位の <sup>13</sup>C 核や、<sup>1</sup>H 核から遠い核が挙げられる。つまり、ゼオライト細孔内で運動性の高い有機分子は、CP 測定を感度良く観測することが難しいが、逆にゼオライトに強く吸着している場合は、分子運動が抑制されて CP 効率が上がり感度が高くなるといえる<sup>55</sup>。また、DD 測定の際には、テフロン製プローブ素材によるブロードな炭素ピークの出現を抑えるために、depth 測定法を実施した。

#### 2-2-4 ホルムアルデヒド@M-Y の固体 NMR 測定

パラホルムアルデヒド **2-5** を Scheme 2-1 に従って熱分解させることで発生させたホルムアルデヒド **2-1** を M-Y (M=Ag, Na) に吹き付けて、スーパーページあたり 2~3 分子を吸着させた試料(**2-1**(2)@M-Y または **2-1**(3)@M-Y) の <sup>13</sup>C MAS NMR スペクトルを測定した。Figure 2-6 に **2-1** の (a) CDCl<sub>3</sub> 溶液中、(b) **2-1**(2)@Ag-Y : CP/MAS, (c) **2-1**(2)@Ag-Y : DD/MAS, (d) **2-1**(3)@Ag-Y : CP/MAS, (e) **2-1**(3)@Ag-Y : DD/MAS, (f) **2-1**(2)@Na-Y : CP/MAS, (g) **2-1**(2)@Na-Y : DD/MAS, (h) **2-1**(3)@Na-Y : CP/MAS, (i) **2-1**(3)@Na-Y : DD/MAS の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを示す。



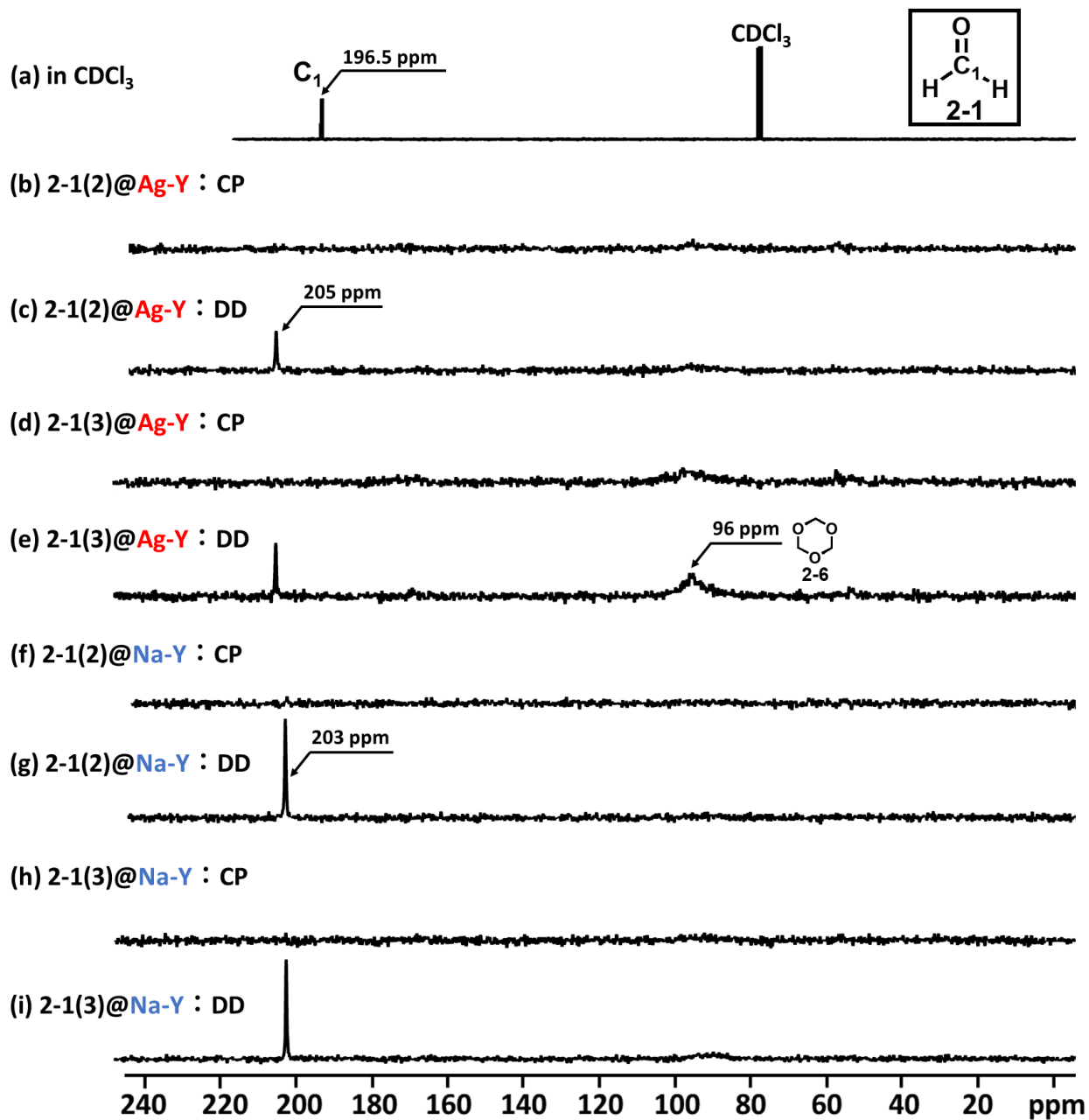
Scheme 2-1. HCHO **2-1**(n)@M-Y の調製

Figure 2-6 より、**2-1** のカルボニル炭素 C<sub>1</sub> は、CDCl<sub>3</sub> 溶液中(a)では 196.5 ppm, **2-1**@Ag-Y では 205 ppm((b), (d)), **2-1**@Na-Y では 203 ppm((e), (g))に見られ、カルボニル酸素が細孔表面のカチオンに配位(CO 配位)していることで、溶液中よりも低磁場にシフトしていると考えられる。(b)~(i)のスペクトルを比較すると DD 測定のみ **2-1** のピークが確認できる。これは **2-1** の分子サイズが小さく、分子の運動性が高いことに由来する。スーパーページあたり 2 分子吸着させて測定した(c), (g)のスペクトルでは、**2-1** が三量化したトリオキサン **2-6** は確認されなかった。スーパーページあたり 3 分子吸着させたスペクトルにおいて Na-Y 吸着の(i)では、先行研究<sup>39</sup>と同様にほとんどトリオキサンの存在は確認できないが、Ag-Y

<sup>54</sup> 阿久津 秀雄ら, 分光法シリーズ 第3巻 NMR 分光法, 講談社, 2012, pp. 80-85.

<sup>55</sup> (a) S. Hayashi, K. Suzuki, K. Hayamizu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1989, 85, 2973-2982.  
(b) W. Kolodziejcki, J. Klinowski, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 613-628.

吸着の(e)では **2-1** のピーク強度は小さく、96 ppm に **2-6** のピークが強く確認された。

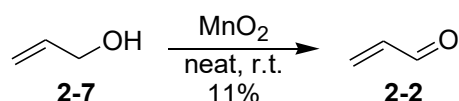


**Figure 2-6.** ホルムアルデヒド **2-1** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(測定条件：回転数 10 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数), (a) $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) **2-1(2)@Ag-Y** : CP/MAS, (c) **2-1(2)@Ag-Y** : DD/MAS, (d) **2-1(3)@Ag-Y** : CP/MAS, (e) **2-1(3)@Ag-Y** : DD/MAS, (f) **2-1(2)@Na-Y** : CP/MAS, (g) **2-1(2)@Na-Y** : DD/MAS, (h) **2-1(3)@Na-Y** : CP/MAS, (i) **2-1(3)@Na-Y** : DD/MAS.

3 分子の HCHO **2-1** からトリオキサン **2-6** を形成する反応において、M-Y/5T クラスタを用いて Na-Y と Ag-Y への吸着状態を比較した。2-1@M-Y/5T では  $\eta^1$ -C=O 配位、2-6@M-Y/5T では  $\eta^3$ -酸素配位が最安定構造であった。M-Y/5T に吸着した 2-1 の安定化の寄与を B3LYP/6-311G+(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) (Ag : SDD) で計算すると、 $\Delta G = \Delta G_{\text{stabilization of HCHO@Na-Y/5T}} - \Delta G_{\text{stabilization of HCHO@Ag-Y/5T}} = \{G_{\text{(HCHO)}_3\text{@Na-Y/5T}} + 2 \times G_{\text{Na-Y/5T}} - 3 \times G_{\text{(HCHO@Na-Y/5T)}}\} - \{G_{\text{(HCHO)}_3\text{@Ag-Y/5T}} + 2 \times G_{\text{Ag-Y/5T}} - 3 \times G_{\text{(HCHO@Ag-Y)}}\} = +3.1 \text{ kcal/mol}$  となり、Na-Y/5T に吸着した場合の方が Ag-Y/5T に吸着するよりもはるかに安定になった。Figure 2-6 (e) のスペクトルでは、2-6 の生成が確認できることから 2-1 を単量体として保持する能力は、Ag-Y よりも Na-Y の方が適しているといえる。

### 2-2-5 アクロレイン@M-Y の固体 NMR 測定

アリルアルコール **2-7** を酸化マンガンで酸化(Scheme 2-2)することで合成したアクロレイン **2-2** を M-Y (M=Ag, Na) にスーパーページあたり 3 分子吸着させた試料(2-2(3)@M-Y)の  $^{13}\text{C}$  MAS NMR スペクトルを測定した。Figure 2-7 に 2-2 の(a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中、(b) 2-2(3)@Ag-Y : CP/MAS, (c) 2-2(3)@Ag-Y : DD/MAS, (d) 2-2(3)@Na-Y : CP/MAS, (e) 2-2(3)@Na-Y : DD/MAS の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す。

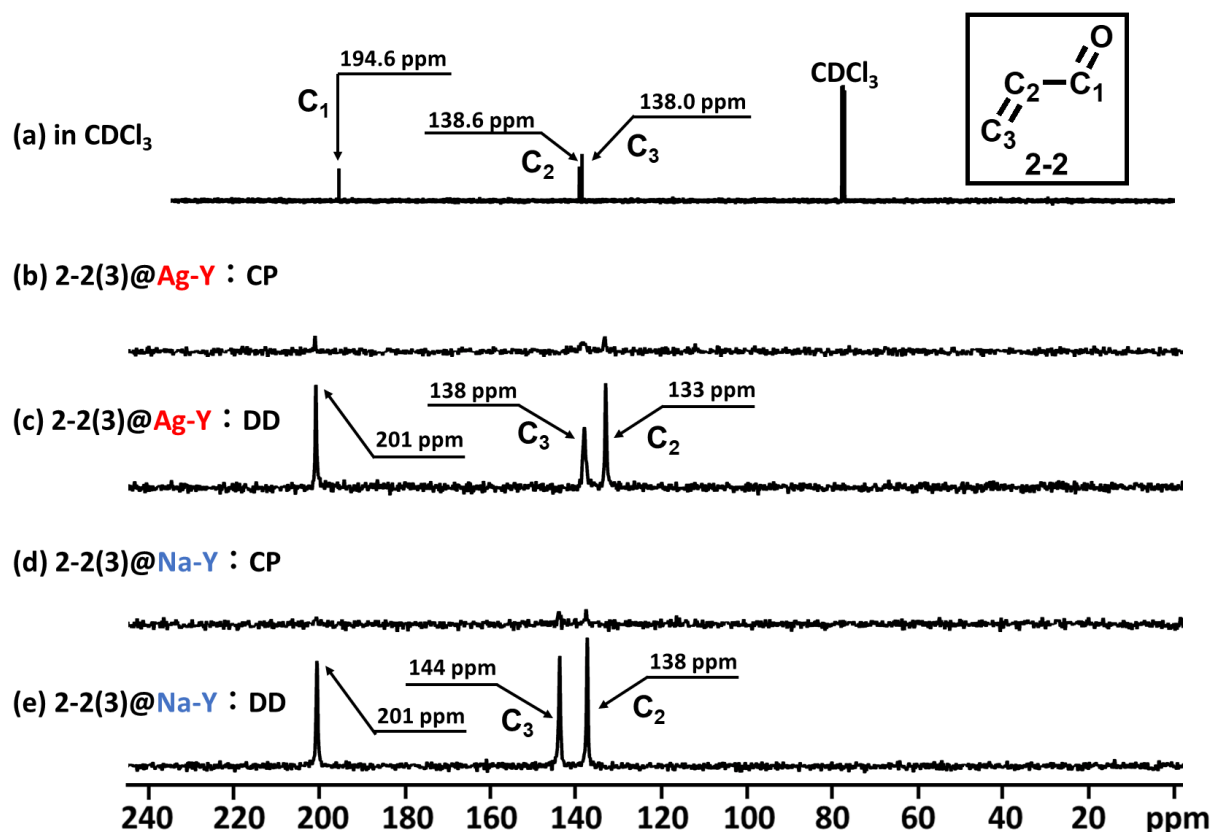


Scheme 2-2. アリルアルコール **2-7** からアクロレイン **2-2** の合成

Figure 2-7 より、 $\text{CDCl}_3$  溶液中(a)では 2-2 のカルボニル炭素  $\text{C}_1$  と共役二重結合炭素  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  はそれぞれ 194.6, 138.6, 138.0 ppm に見られる。(b)~(e)の固体 NMR スペクトルでは、ホルムアルデヒド **2-1** の場合と同様に 2-2 の分子サイズが小さいために運動性が高く、DD スペクトルの感度が高い。Ag-Y と Na-Y に吸着させた(c), (d) のスペクトルで 2-2 のカルボニル炭素はともに 201 ppm と溶液中(a)の 194.6 ppm よりも低磁場にシフトしている。カルボニル炭素の低磁場シフトの傾向から 2-1 の場合と同様に、金属イオンへカルボニル酸素配位(CO 配位)をとる形態と考えられる。しかし、2-2 は、2-1-1 でも解説したようにカルボニル基の他に共役した炭素-炭素二重結合をもつため、金属イオンへの配位形態は複数考えられる。そこで量子化学計算を用いて安定な配位形態を探索することにした。








M-Y/5T クラスタを用い安定構造の  $\Delta G$  と  $E_{\text{ads}}$  を計算した結果を Table 2-4 に示す(2-2@Na-Y/5T で計算した値は、2-1-3 での結果)。Table 2-4 より、アクロレイン **2-2** は、Ag-Y/5T, Na-Y/5T のいずれに吸着した場合も、炭素-炭素二重結合配位(CC 配位 :  $\eta^2$ -C=C

配位)よりも,  $CO$  配位( $\eta^1-C=O$  配位)が最も安定な構造であることが分かった(**Na-Y/5T** における  $CC$  配位は, 極小値の安定構造が存在しなかった). **Ag-Y/5T** での計算においては *s-cis* 型の **2-2** が  $\eta^4-C=C-C=O$  配位をするような構造の安定構造は存在しなかった. この結果より, **2-2** も **2-1** と同様に,  $CO$  配位することでカルボニル炭素が低磁場にシフトすると結論づけられる.



**Figure 2-7.** アクロレイン **2-2** の  $^{13}C$  NMR スペクトル(測定条件: 回転数 10 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数), (a)  $CDCl_3$  溶液中, (b) **2-2(3)@Ag-Y**: CP/MAS, (c) **2-2(3)@Ag-Y**: DD/MAS, (d) **2-2(3)@Na-Y**: CP/MAS, (e) **2-2(3)@Na-Y**: DD/MAS.

**Table 2-4.** M-Y/5T クラスタに吸着したアクロレイン **2-2** の  $\Delta G$  および  $E_{ads}$ <sup>(a)</sup>

Coordination mode	 + M-Y/5T	 <i>s-trans</i>	 <i>s-cis</i>	 <i>s-trans</i>	 <i>s-cis</i>	 <i>s-trans</i>	 <i>s-cis</i>
$\Delta G /$ (kcal/mol)	-	0	+3.37	+4.38	+5.08	0	+2.25
$E_{ads} /$ (kcal/mol)	0	-17.89	-14.52	-13.51	-12.81	-18.66	-16.41

(a) B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)(Ag:SDD), correct BSSE

## 2-2-6 カルボニル化合物の電荷分布に対する配位形態の考察

2-2-4, 2-2-5より, ハードな  $\text{Na}^+$ をもつ  $\text{Na-Y}$  またはソフトな  $\text{Ag}^+$ をもつ  $\text{Ag-Y}$  の細孔内において, ホルムアルデヒド **2-1** は,  $\eta^1\text{-C=O}$  配位をし,  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドであるアクロレイン **2-2** でも同様に金属イオンに対して  $\eta^1\text{-C=O}$  配位をする. その結果, いずれの化学種も  $\text{CO}$  配位の影響によってカルボニル炭素の化学シフトは, 低磁場にシフトすることが判明した. **2-2** は, カルボニル基と炭素-炭素二重結合が共役した構造をもつため, アルケンと相互作用の強い  $\text{Ag-Y}$  細孔内では  $\text{CC}$  配位が優先すると思われたが, カルボニル基の電気陰性度の高い酸素によるクーロン相互作用が最も強く働くことで,  $\text{CO}$  配位を保持したと思われる.

そこで, 孤立カルボニル基をもつ  $\text{HCHO}$  **2-1**, カルボニル基と共役した炭素-炭素二重結合をもつアクロレイン **2-2** およびカルボニル基と炭素-炭素二重結合が累積した構造をもつケテン **2-8** ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ )の部分電荷を求めることにした. 計算には, 摂動論を用いた2次のMøller-Plesset法(MP2)を用い, **2-1**, **2-2**, **2-8** に対してMP2/6-311+G(2d,p)レベルで構造最適化に続く振動数計算を行った. APT(Atomic Polar Tensor)法によって真空中での部分電荷を計算した結果を Figure 2-8 に示す.

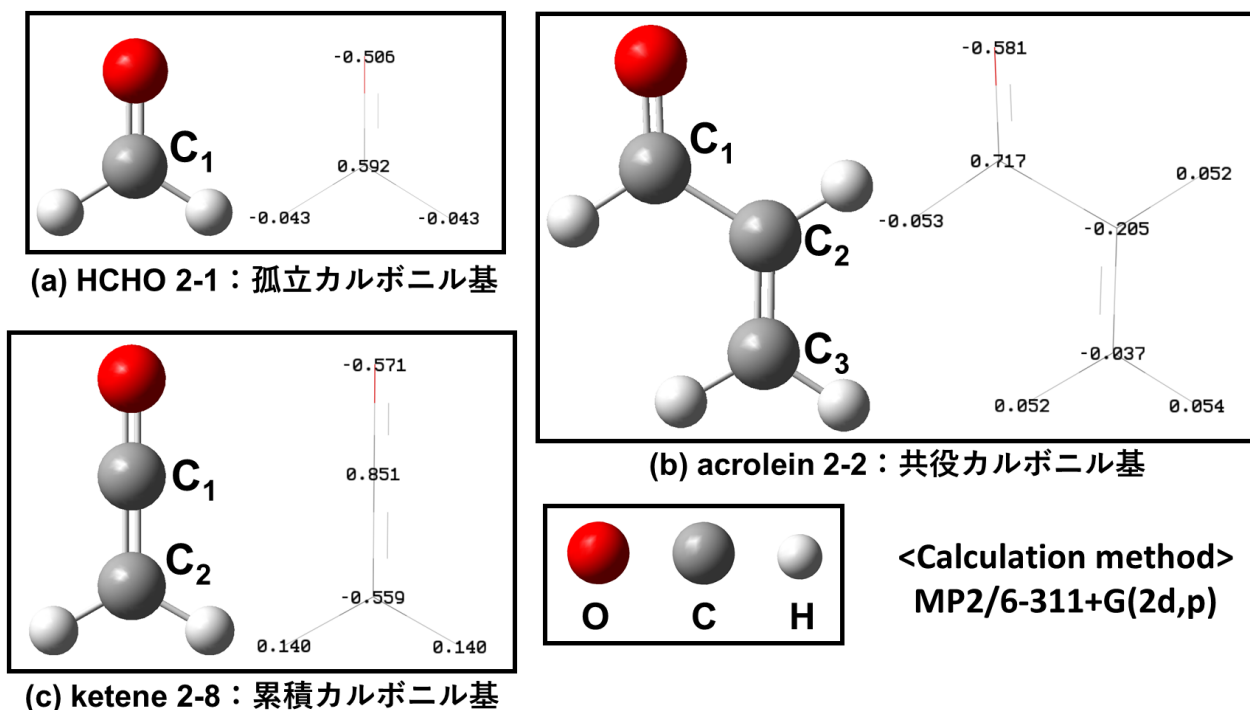


Figure 2-8.  $\text{HCHO}$  **2-1**, アクロレイン **2-2**, ケテン **2-8** の真空中での電荷分布

APT は, Mulliken 電荷に比べて精度が高いことが知られ, 電子相関の寄与を相対的に取れ入れた電荷である<sup>56</sup>. Figure 2-8 (a)ホルムアルデヒドを見ると, カルボニル酸素に負電荷(-0.506)が大きく偏っていることが分かる. カルボニル基と共役した炭素-炭素二重結合をもつアクロレイン **2-2** (b)では, 二重結合炭素 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>の負電荷(C<sub>2</sub>: -0.205, C<sub>3</sub>: -0.037)よりもカルボニル酸素の負電荷(-0.581)が大きく, 分子の中で電子が **2-1** と同様にカルボニル酸素に局在していることから, Ag-Y 細孔内では CO 配位が優先したと考えられる. 一方, カルボニル基と炭素-炭素二重結合が累積した構造をもつケテン(H<sub>2</sub>C=C=O)**2-8** (c)について電荷分布を計算してみると, 驚くべきことに, カルボニル酸素の負電荷(-0.571)と累積する炭素-炭素二重結合炭素 C<sub>2</sub>の負電荷(-0.559)が同程度であることが分かった. このことからケテン(H<sub>2</sub>C=C=O)**2-8** の累積二重結合炭素は, アクロレイン **2-2** の共役二重結合炭素よりも Ag-Y との相互作用が強くなる可能性が示唆された.

---

<sup>56</sup> F. D. Proft, J. M. L. Martin, P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 250, 393-401.

## 2-3節 第2章まとめ

第2章では、まず Na-Y 細孔内で多量化や分解を起こさずに安定保持されるカルボニル化合物の吸着形態に焦点を当てた。複数の配位点をもつカルボニル化合物の Na-Y に対する吸着形態を調べるため、量子化学計算を用いて Na-Y 細孔表面の金属イオンに対する安定構造を解析した。Na-Y 細孔内において、アクロレイン、プロピナール、ジアゾ酢酸エチルは、いずれもカルボニル酸素で Na<sup>+</sup>に配位する形態をとることが分かった。

次に HSAB 則の観点から、ハードな Na と対照的な性質をもつと考えられるソフトな Ag に着目し、Ag-Y 細孔内でのカルボニル化合物の吸着形態を解析することにした。ホルムアルデヒドを吸着させた Ag-Y の固体 <sup>13</sup>C NMR を測定すると、Na-Y に吸着させた場合と同様に CO 配位をとり、ホルムアルデヒドのカルボニル炭素が CDCl<sub>3</sub> 溶液中よりも低磁場にシフトした。Ag-Y に対するカルボニル基と共役した炭素-炭素二重結合をもつアクロレインの吸着形態も、CO 配位をとることを固体 <sup>13</sup>C NMR 測定と量子化学計算によって明らかにした。Ag-Y は、アルケンの炭素-炭素二重結合と強く相互作用することが知られているが、アクロレインに対しては CO 配位が優先した。この結果を部分電荷計算により考察すると、アクロレインでは、炭素-炭素二重結合よりもカルボニル酸素に負電荷が集中しており、このため CO 配位が優先したと考えられた。一方、カルボニル基と炭素-炭素二重結合が累積したケテンに対して、部分電荷を計算したところ、カルボニル酸素と同程度の負電荷が末端二重結合炭素に集まっていることが分かり、Ag-Y と末端二重結合炭素が強く相互作用することが示唆された。

近年では、高温下でのゼオライトを触媒とする炭化水素の合成反応において、ケテン化合物が重要な中間体として機能することが示されている(詳しくは第3章の3-1-6で解説)<sup>57</sup>。このような知見からゼオライトに対するケテン化合物の吸着形態の解析は、ケテン化学においても重要であり、反応機構の解明にも役立つと考えられる。さらにゼオライト細孔表面の対カチオンの種類の違いによって、選択的にケテン分子の配位形態を変換することができれば、ケテンの反応における位置選択性を制御できると期待できる。第3章では Y 型ゼオライトの有機分子を保持する特異な機能とケテン分子の関わりに着目し、Na-Y および Ag-Y 細孔内におけるケテン化合物の吸着状態を解析することにした。

<sup>57</sup> A. D. Chowdhury, J. Gascon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, 57, 14982-14985.



## 2-4節 実験項

### <第2章で使用した装置と測定条件>

#### 核磁気共鳴スペクトル測定装置(溶液)

日本電子株式会社, ECX-400, ECZ-400, 共鳴周波数  $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz  
測定溶媒: クロロホルム- $d^1$  ( $^1\text{H}$  NMR の基準物質: テトラメチルシラン 0.00 ppm,  $^{13}\text{C}$  NMR の基準物質: クロロホルム- $d^1$  77.16 ppm)

#### 核磁気共鳴スペクトル測定装置(固体)

ブルカー・バイオスピン(株), AVANCEIII/400  
共鳴周波数  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz, プローブ 4 mm WVT, 観測核  $90^\circ$   
測定筒: ジルコニアローターと Kel-f キャップ  
DD 測定はテフロンプローブの炭素ピークを消すために depth 測定を使用.  
外部標準法における基準物質: グリシンのカルボニル炭素 176.45 ppm

Table 2-5.  $^{13}\text{C}$  CP/MAS と DD/MAS NMR の測定条件

Parameters	$^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR	$^{13}\text{C}$ DD/MAS NMR
Spinning rate / kHz	10	10
Integration number / times	8192	8192
Accumulation time / h	11.5	22.8
Dwell time / $\mu\text{s}$	16.8	16.8
Relaxation delay / s	5	10
$^1\text{H}$ channel for contact time / $\mu\text{s}$	2000	—
$^{13}\text{C}$ $90^\circ$ pulse / $\mu\text{s}$	3.4	3.4
$^{13}\text{C}$ pulse length in decoupling sequence / $\mu\text{s}$	6	4

#### 窒素吸着測定装置

マイクロトラック・ベル株式会社, BERSORP 28SA  
窒素吸着等温線と全細孔容積を測定し, DH 法にて細孔容積を, BET 法によって比表面積を算出した.

### <量子化学計算の手法>

詳細な M-Y/5T クラスタモデルの構築と計算手順は, 2-1-2 と 2-2-3 参照.



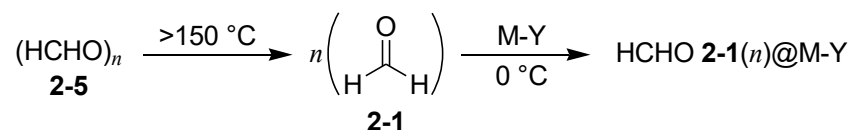
50 mL ナスフラスコにアリルアルコール **2-7** (6.45 g, 111 mmol), MnO<sub>2</sub> (22.3 g, 314 mmol)の粉末を入れて室温下で 14 時間攪拌した. ビグリュウ管を用いて蒸留し, アクロレイン **2-2** (0.697 g, 12.4 mmol, 収率 11%)を得た.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.90 (d, 1H, *J*<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, CHO), 6.54-6.27 (m, 3H, H<sub>2</sub>C=CH-).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 194.6 (CHO), 138.6 (H<sub>2</sub>C=CH-), 138.0 (H<sub>2</sub>C=CH-).

### <固体 NMR 試料の調製>

#### 2-2-4 ホルムアルデヒド **2-1** (2~3)@M-Y の固体 NMR 測定



Scheme 2-1. HCHO **2-1**(*n*)@M-Y の調製

30 mL ナスフラスコで活性化した(400 °C, 4 h, 0.2 torr 以下) Na-Y または Ag-Y (0.5 g) に対し, パラホルムアルデヒド(HCHO)<sub>*n*</sub> **2-5** (15 ~ 30 mg, 0.50 ~ 1.0 mmol)から発生させたホルムアルデヒド(HCHO) **2-1** を N<sub>2</sub> 気流下で, 激しく攪拌させた M-Y にスーパーケージあたり 2~3 分子吸着させた. 窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR 測定試料を調製後, <sup>13</sup>C CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した.

#### 2-2-5 アクロレイン **2-2**(3)@M-Y の固体 NMR 測定

10 mL ナスフラスコを用いて活性化(400 °C, 2 h, 0.2 torr 以下)した M-Y (M = Na : 0.95 g, Ag : 1.35 g)に, アクロレイン **2-2** をスーパーケージひとつあたり 3 分子になる量(0.1 g, 1.8 mmol)を室温で添加して, 激しく 30 分攪拌し, 窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR 測定試料を調製後, <sup>13</sup>C CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した.

### <第 2 章で使用した試薬類>

Na-Y (HSZ-320NAA, Si/Al = 2.75)	東ソー (株)
アリルアルコール	和光純薬工業 (株)
硝酸銀	Sigma-Aldrich Co., Ltd.
二酸化マンガン	和光純薬工業 (株)
パラホルムアルデヒド	東京化成工業 (株)

<座標データ>

Ag-Y/5T

1	Al	-0.74381	0.093195	-0.20422
2	O	0.313781	1.125876	-0.93991
3	O	0.192828	-1.13115	0.438339
4	O	-1.83043	-0.45935	-1.31359
5	O	-1.53294	0.806396	1.082248
6	Ag	2.251865	-0.28362	-0.03448
7	Si	0.148041	-2.64879	1.122433
8	H	-0.86804	-3.53157	0.499841
9	H	1.496394	-3.26162	0.871289
10	H	-0.05959	-2.60203	2.590409
11	Si	1.39113	2.373842	-0.70513
12	H	2.749173	1.71621	-0.52116
13	H	1.514164	3.242626	-1.89886
14	H	1.143626	3.188424	0.506393
15	Si	-2.51622	2.109919	1.409705
16	H	-3.69988	1.702599	2.218239
17	H	-1.78539	3.150747	2.193536
18	H	-3.01978	2.778346	0.172484
19	Si	-3.27597	-1.28601	-1.2974
20	H	-4.44091	-0.36643	-1.16269
21	H	-3.44949	-2.04732	-2.5676
22	H	-3.35208	-2.27127	-0.1776

Na-Y/5T

1	Al	0.020102	-0.05802	-0.1524
2	O	-1.47833	-0.18335	-0.83444
3	O	0.053194	1.435127	0.59501
4	O	1.169104	-0.20233	-1.3253
5	O	0.26519	-1.19092	1.048787
6	Na	-1.71561	2.154835	-0.51321
7	Si	1.043614	2.562432	1.317142
8	H	2.359177	2.688623	0.644308
9	H	0.339428	3.883062	1.187727
10	H	1.242751	2.297441	2.762955
11	Si	-3.0818	-0.53466	-0.55395
12	H	-3.74756	0.79709	-0.24769
13	H	-3.76046	-1.06518	-1.75932
14	H	-3.3304	-1.41415	0.611074
15	Si	0.262563	-2.84247	1.262291
16	H	1.482557	-3.29397	1.989248
17	H	-0.91668	-3.27806	2.06943
18	H	0.20009	-3.59132	-0.02861
19	Si	2.817872	-0.42547	-1.39598
20	H	3.184825	-1.86971	-1.37742
21	H	3.364646	0.160546	-2.65326
22	H	3.527233	0.230895	-0.25736

CO 配位, 2-3@Na-Y/5T

1	Al	-0.79307	-0.02519	0.012613
2	O	-0.27885	1.417412	-0.60454
3	O	-0.5092	0.059377	1.656181
4	O	0.034272	-1.25491	-0.70839
5	O	-2.43815	-0.24094	-0.17017
6	Na	1.041627	1.696743	1.398896

CC 配位, 2-3@Na-Y/5T

1	Al	-0.67232	0.025385	0.112507
2	O	0.341888	1.319685	0.262299
3	O	-0.29307	-0.99511	1.378826
4	O	-0.44339	-0.68196	-1.35851
5	O	-2.27396	0.450236	0.314127
6	Na	1.695001	-0.02308	1.706382

7	Si	-0.44764	-0.82863	3.063594	7	Si	-0.51768	-2.52661	1.99313
8	Si	-0.67012	3.018369	-0.84293	8	Si	0.610227	2.760595	1.052811
9	Si	-3.58987	-0.29905	-1.37156	9	Si	-3.4141	1.470361	-0.34356
10	Si	-0.08532	-2.91318	-0.80414	10	Si	-1.21961	-1.81467	-2.30068
11	H	0.133489	-2.17893	2.867865	11	H	-0.53482	-3.57226	0.941657
12	H	0.45891	-0.07542	3.995006	12	H	0.661355	-2.79806	2.883516
13	H	-1.77328	-0.943	3.719285	13	H	-1.7427	-2.62947	2.823237
14	H	-0.10859	3.762699	0.357353	14	H	1.483974	2.417912	2.248288
15	H	0.00281	3.590481	-2.03238	15	H	1.392541	3.714608	0.232645
16	H	-2.12264	3.30377	-0.88106	16	H	-0.60758	3.4122	1.586656
17	H	-4.47518	-1.48723	-1.21264	17	H	-4.69044	0.749956	-0.61335
18	H	-4.46623	0.910258	-1.33474	18	H	-3.73181	2.593547	0.58879
19	H	-2.99416	-0.35662	-2.74006	19	H	-2.96311	2.090364	-1.62543
20	H	-0.96709	-3.34326	-1.92595	20	H	-2.25694	-1.19554	-3.17334
21	H	1.259235	-3.51515	-1.03379	21	H	-0.24099	-2.50616	-3.18784
22	H	-0.63073	-3.51469	0.449319	22	H	-1.89362	-2.86612	-1.48172
23	C	5.279404	-0.66749	-1.6095	23	C	3.786046	-1.16314	0.172794
24	C	4.261104	-0.31779	-1.05301	24	C	3.244866	-0.43978	-0.63944
25	C	3.013801	0.046236	-0.43979	25	C	2.637653	0.392747	-1.69403
26	O	2.944282	0.880361	0.465196	26	O	3.277078	1.281358	-2.22086
27	H	6.184304	-0.96706	-2.09129	27	H	4.317569	-1.81519	0.832879
28	H	2.107765	-0.46389	-0.81078	28	H	1.598293	0.140124	-1.95554

$\eta^1$ -CO 配位, **2-4**@Na-Y/5T

1	Al	1.711714	-0.07403	-0.03303
2	O	0.937138	-1.30234	-0.81894
3	O	1.671101	-0.47729	1.586952
4	O	0.941996	1.348751	-0.34857
5	O	3.324193	0.027735	-0.45238
6	Na	-0.08898	-1.89998	1.310214
7	Si	1.932286	0.096062	3.128478
8	Si	1.088573	-2.84547	-1.42628
9	Si	4.279342	0.234847	-1.8006

$\eta^2$ -COO 配位, **2-4**@Na-Y/5T

1	Al	1.652811	0.036329	0.093052
2	O	1.174912	-1.28375	-0.77594
3	O	0.956235	-0.13842	1.600952
4	O	1.156715	1.406774	-0.6766
5	O	3.303569	0.068501	0.338605
6	Na	-0.63046	-1.58648	0.832537
7	Si	0.626469	0.64218	3.034533
8	Si	1.457659	-2.89674	-1.07553
9	Si	4.721413	0.080269	-0.53472

10	Si	1.248237	2.972537	-0.14146	10	Si	1.45567	3.041538	-0.56927
11	H	1.49823	1.503473	3.300721	11	H	0.24647	2.062413	2.843699
12	H	1.091418	-0.75268	4.039275	12	H	-0.55395	-0.06683	3.635515
13	H	3.345609	-0.04908	3.554546	13	H	1.748177	0.547929	4.000823
14	H	0.627846	-3.77291	-0.31379	14	H	0.54228	-3.65839	-0.13072
15	H	0.178663	-3.09167	-2.56919	15	H	1.05537	-3.29376	-2.44504
16	H	2.472531	-3.24471	-1.76949	16	H	2.838315	-3.34946	-0.78896
17	H	5.317488	1.278881	-1.57058	17	H	5.647943	1.139239	-0.04402
18	H	4.996268	-1.02837	-2.15031	18	H	5.439537	-1.22394	-0.41091
19	H	3.495341	0.632348	-3.00815	19	H	4.499227	0.311622	-1.99347
20	H	1.996244	3.548986	-1.29418	20	H	2.629273	3.447602	-1.39292
21	H	-0.0315	3.726913	-0.01437	21	H	0.277129	3.814675	-1.0553
22	H	2.046325	3.245202	1.0909	22	H	1.721962	3.477203	0.834029
23	N	-3.40646	2.864817	-0.91875	23	N	-5.69103	1.631914	-0.47286
24	N	-2.87917	1.90857	-0.60452	24	N	-5.22141	0.677724	-0.07469
25	C	-2.21471	0.83621	-0.24417	25	C	-4.73005	-0.43447	0.420177
26	C	-2.82082	-0.30766	0.409761	26	C	-3.33339	-0.8246	0.378724
27	O	-2.11321	-1.12114	1.009579	27	O	-2.92423	-1.71297	1.127862
28	O	-4.14768	-0.53187	0.413502	28	O	-2.42382	-0.25621	-0.43689
29	C	-5.06807	0.028308	-0.55991	29	C	-2.72779	0.574112	-1.60774
30	C	-6.2552	-0.91259	-0.65038	30	C	-1.55995	0.462993	-2.56613
31	H	-1.12823	0.916603	-0.33385	31	H	-5.41043	-1.01479	1.029362
32	H	-4.56043	0.118725	-1.52562	32	H	-2.8618	1.602592	-1.26091
33	H	-5.38438	1.019847	-0.22194	33	H	-3.65467	0.205668	-2.0574
34	H	-6.98704	-0.50973	-1.35814	34	H	-1.74574	1.121426	-3.42163
35	H	-6.73863	-1.01922	0.324581	35	H	-1.45415	-0.56063	-2.93657
36	H	-5.94346	-1.90212	-0.9955	36	H	-0.62642	0.76781	-2.08467

NN 配位, 2-4@Na-Y/5T

1	Al	1.541181	0.017904	0.008111	19	H	2.626535	-3.27552	0.720124
2	O	0.689578	0.0161	1.422696	20	H	1.356782	-2.70031	-2.70753
3	O	1.860088	1.622823	-0.32544	21	H	-0.36782	-1.22368	-3.49908
4	O	0.645233	-0.70558	-1.17095	22	H	1.917573	-0.48471	-3.45573

5	O	3.023319	-0.73445	0.161111	23	N	-1.97715	2.016435	0.333489
6	Na	0.279057	2.378295	1.069036	24	N	-2.95615	1.591384	-0.0821
7	Si	2.403399	2.677315	-1.49424	25	C	-4.06498	1.110335	-0.53783
8	Si	0.796815	0.110459	3.081794	26	C	-4.64018	-0.20779	-0.14164
9	Si	3.664905	-2.20956	0.59163	27	O	-5.84194	-0.35226	-0.21905
10	Si	0.897421	-1.2828	-2.71254	28	O	-3.84992	-1.18802	0.31751
11	H	1.937371	2.318219	-2.85544	29	C	-2.42545	-1.30542	0.002903
12	H	1.818231	4.018301	-1.15347	30	C	-2.08876	-2.78299	-0.01902
13	H	3.880182	2.815576	-1.48956	31	H	-4.69174	1.796214	-1.09414
14	H	0.629053	1.582202	3.422249	32	H	-1.8483	-0.78976	0.773897
15	H	-0.31546	-0.59672	3.758208	33	H	-2.22376	-0.84117	-0.96563
16	H	2.099338	-0.31246	3.644913	34	H	-1.01907	-2.89465	-0.21577
17	H	4.668732	-2.67311	-0.40744	35	H	-2.65124	-3.30152	-0.8006
18	H	4.362414	-2.12786	1.910266	36	H	-2.32085	-3.24746	0.9436

CO 配位, HCHO 2-1@Ag-Y/5T

1	Al	0.894585	0.07101	-0.03364
2	O	-0.00531	1.329047	0.545208
3	O	0.019282	-0.56096	-1.30819
4	O	1.138177	-1.02708	1.170871
5	O	2.353072	0.576357	-0.6686
6	Ag	-2.0195	0.126627	-0.3903
7	Si	-0.103	-1.85167	-2.35354
8	H	0.198433	-3.15013	-1.70359
9	H	-1.53564	-1.89151	-2.80373
10	H	0.744188	-1.68561	-3.55976
11	Si	-0.4194	2.926856	0.325469
12	H	-1.67871	2.912336	-0.52607
13	H	-0.79082	3.591417	1.596446
14	H	0.582118	3.733459	-0.4086
15	Si	3.726264	1.39875	-0.20933
16	H	4.956724	0.664209	-0.6182
17	H	3.785177	2.746604	-0.85087

CO 配位, HCHO 2-1@Na-Y/5T

1	Al	-0.38813	0.044615	0.053204
2	O	0.287961	1.448242	-0.49353
3	O	0.511817	-0.40089	1.387678
4	O	-0.3438	-1.08701	-1.14438
5	O	-1.95248	0.264097	0.592675
6	Na	2.279735	0.857947	0.736814
7	Si	0.815003	-1.63788	2.460607
8	H	0.807432	-2.97379	1.816701
9	H	2.198715	-1.39962	2.994708
10	H	-0.12017	-1.63042	3.611971
11	Si	0.375194	3.09718	-0.27762
12	H	1.559894	3.329326	0.646069
13	H	0.689384	3.813264	-1.53596
14	H	-0.80519	3.700532	0.382119
15	Si	-3.42696	0.8053	0.039305
16	H	-4.51695	-0.1492	0.387947
17	H	-3.78132	2.120543	0.65281

18	H	3.799514	1.62131	1.265867	18	H	-3.45138	1.001172	-1.44128
19	Si	2.103755	-2.35901	1.429225	19	Si	-1.01952	-2.5809	-1.43578
20	H	3.424702	-1.98424	2.008462	20	H	-2.34995	-2.46979	-2.09794
21	H	1.445123	-3.29688	2.383017	21	H	-0.13694	-3.38054	-2.33286
22	H	2.366666	-3.12007	0.171404	22	H	-1.20828	-3.37097	-0.18254
23	C	-1.89789	-0.80773	2.579399	23	C	2.796709	-0.6149	-2.00935
24	H	-2.23225	-1.09888	3.589288	24	H	1.706374	-0.78476	-2.02624
25	H	-0.81671	-0.75993	2.369179	25	H	3.399753	-0.95701	-2.86908
26	O	-2.74035	-0.55728	1.724027	26	O	3.344613	-0.06803	-1.06222

$\eta^3$ -酸素配位, (HCHO)<sub>3</sub>@Ag-Y/5T

1	Al	1.473562	0.166521	-1.126169
2	O	0.683656	-0.89056	-1.126169
3	O	1.272997	-0.43058	1.4132660
4	O	0.831258	1.673276	-0.316679
5	O	3.118048	0.193067	-0.418234
6	Ag	-0.78458	-1.36556	0.8641020
7	Si	1.445888	-0.07518	3.0310510
8	H	1.096412	1.329727	3.3527640
9	H	0.477332	-0.96195	3.7606140
10	H	2.806453	-0.3821	3.5358640
11	Si	0.778645	-2.35334	-1.916317
12	H	0.16624	-3.37302	-0.969785
13	H	-0.04949	-2.38396	-3.144414
14	H	2.155481	-2.81417	-2.207157
15	Si	4.192335	0.490575	-1.655406
16	H	5.276978	1.413731	-1.217194
17	H	4.847441	-0.77157	-2.113294
18	H	3.538622	1.095077	-2.854709
19	Si	1.229555	3.229804	0.1212480
20	H	2.107072	3.884594	-0.889726
21	H	-0.0018	4.060327	0.2521390
22	H	1.940967	3.284216	1.4332660

$\eta^3$ -酸素配位, (HCHO)<sub>3</sub>@Na-Y/5T

1	Al	-1.24419	0.048886	0.065057
2	O	-0.51235	1.49403	-0.25489
3	O	-0.49563	-0.54328	1.435812
4	O	-1.06855	-0.95248	-1.23227
5	O	-2.85815	0.228652	0.450874
6	Na	1.377975	0.700053	1.016154
7	Si	-0.31174	-1.88841	2.399938
8	H	-0.24842	-3.14996	1.622792
9	H	1.00508	-1.72282	3.103812
10	H	-1.36735	-1.99032	3.437032
11	Si	-0.4497	3.110398	0.140733
12	H	0.626542	3.231813	1.207426
13	H	0.000453	3.950045	-0.99381
14	H	-1.69533	3.655197	0.727456
15	Si	-4.26322	0.841058	-0.20027
16	H	-5.38467	-0.13216	-0.07435
17	H	-4.68292	2.089258	0.505221
18	H	-4.12525	1.190204	-1.646000
19	Si	-1.70796	-2.40021	-1.75035
20	H	-2.95783	-2.20579	-2.53832
21	H	-0.73224	-3.11207	-2.62461
22	H	-2.03279	-3.31421	-0.61477



23	C	-4.05775	1.672525	-1.256336	23	C	4.003878	1.031271	-0.72221
24	C	-2.72016	1.12604	0.5504310	24	C	3.801458	-1.09864	0.177939
25	C	-2.86498	-0.31055	-1.318007	25	C	2.308818	-0.38688	-1.47249
26	H	-3.23848	2.226562	-1.743751	26	H	4.691417	0.658716	-1.49717
27	H	-5.02958	2.093972	-1.505756	27	H	4.221906	2.067877	-0.46882
28	H	-1.8399	1.628808	0.1216860	28	H	4.487096	-1.5065	-0.58054
29	H	-2.69415	1.120768	1.6393490	29	H	3.862663	-1.66133	1.108413
30	H	-1.98827	0.168556	-1.778816	30	H	2.95689	-0.78299	-2.26783
31	H	-2.9426	-1.3611	-1.594740	31	H	1.253245	-0.41285	-1.74611
32	O	-2.7036	-0.26189	0.121485	32	O	4.143811	0.253997	0.461853
33	O	-4.05295	0.323861	-1.691329	33	O	2.665326	0.964871	-1.18168
34	O	-3.91222	1.735822	0.1506100	34	O	2.464281	-1.16361	-0.28512

CO 配位, **2-2**(s-trans)@Ag-Y/5T

1	Al	1.157201	0.012698	0.052927
2	O	0.264526	0.520531	1.345796
3	O	0.642814	0.934001	-1.24149
4	O	0.910866	-1.59991	-0.18263
5	O	2.784212	0.334217	0.242252
6	Ag	-1.50845	1.006545	-0.44017
7	Si	0.702614	1.087437	-2.89862
8	Si	0.107049	1.687641	2.523176
9	Si	4.035847	-0.00044	1.288459
10	Si	1.607632	-2.82226	-1.07346
11	H	0.655799	-0.21832	-3.60007
12	H	-0.52505	1.858278	-3.29267
13	H	1.884913	1.859279	-3.35332
14	H	-0.83345	2.732026	1.944475
15	H	-0.55525	1.169847	3.743108
16	H	1.362543	2.390493	2.872818
17	H	5.247039	-0.4586	0.550973
18	H	4.427027	1.214697	2.064437
19	H	3.686927	-1.0545	2.287589

CO 配位, **2-2**(s-cis)@Ag-Y/5T

1	Al	-1.22801	0.068188	-0.03091
2	O	-0.26109	1.377969	-0.30627
3	O	-0.58349	-0.69632	1.306633
4	O	-1.2356	-0.89697	-1.36699
5	O	-2.78462	0.506885	0.382456
6	Ag	1.54979	-0.0471	0.874928
7	Si	-0.62695	-2.08974	2.217513
8	Si	0.081063	2.943002	0.14845
9	Si	-4.06783	1.375993	-0.22678
10	Si	-2.11768	-2.19233	-1.93016
11	H	-0.78642	-3.3121	1.393114
12	H	0.703347	-2.1797	2.909502
13	H	-1.67764	-2.04948	3.263818
14	H	1.169125	2.836447	1.204354
15	H	0.661152	3.736521	-0.96007
16	H	-1.04867	3.669891	0.77123
17	H	-5.33898	0.605236	-0.12248
18	H	-4.26224	2.649143	0.530199
19	H	-3.88149	1.752431	-1.66017

20	H	2.726284	-3.47771	-0.33869	20	H	-3.32073	-1.75603	-2.69382
21	H	0.597832	-3.87411	-1.38484	21	H	-1.28454	-3.02627	-2.84312
22	H	2.152993	-2.33392	-2.37516	22	H	-2.58721	-3.08068	-0.82531
23	C	-2.74991	-3.22858	1.334891	23	C	2.050822	-0.0473	-2.53066
24	C	-2.47455	-2.01641	0.820007	24	C	3.371238	-0.22781	-2.33622
25	C	-3.56442	-1.08133	0.582272	25	C	4.078252	-0.01202	-1.07332
26	O	-3.45514	0.057495	0.107647	26	O	3.596564	0.091703	0.061607
27	H	-1.96403	-3.95281	1.523676	27	H	1.613237	-0.21719	-3.5098
28	H	-3.76704	-3.52715	1.580681	28	H	1.36022	0.294019	-1.7635
29	H	-1.4532	-1.7211	0.578409	29	H	4.011823	-0.51159	-3.16833
30	H	-4.57889	-1.42509	0.848857	30	H	5.176462	0.056357	-1.15001

CC 配位, **2-2**(s-trans)@Ag-Y/5T

1	Al	1.383349	0.146418	0.044924
2	O	0.273353	1.322761	0.377213
3	O	0.626151	-0.90491	-1.00873
4	O	1.840305	-0.58678	1.448545
5	O	2.715884	0.744226	-0.76327
6	Ag	-1.40517	-0.32755	-0.06771
7	Si	0.732276	-2.4005	-1.73323
8	Si	-0.43225	2.728684	-0.16934
9	Si	3.918413	1.880301	-0.57208
10	Si	3.038848	-1.63136	1.944222
11	H	1.276417	-3.44173	-0.82828
12	H	-0.67336	-2.79586	-2.08613
13	H	1.519848	-2.36629	-2.98972
14	H	-1.67685	2.296857	-0.9274
15	H	-0.90524	3.588744	0.940255
16	H	0.394497	3.511155	-1.1164
17	H	5.258713	1.302511	-0.8727
18	H	3.719232	3.034733	-1.4991
19	H	3.966457	2.442814	0.810835
20	H	4.274233	-0.9059	2.35434

CC 配位, **2-2**(s-cis)@Ag-Y/5T

1	Al	1.390631	0.12154	0.03341
2	O	0.360569	1.318916	0.514611
3	O	0.52552	-0.81126	-1.0484
4	O	1.886246	-0.73595	1.35084
5	O	2.705311	0.717201	-0.80504
6	Ag	-1.41903	-0.23676	0.045491
7	Si	0.517122	-2.25099	-1.88508
8	Si	-0.30266	2.792993	0.114063
9	Si	3.971734	1.779318	-0.60163
10	Si	3.056346	-1.86881	1.698466
11	H	1.057099	-3.38155	-1.09169
12	H	-0.92367	-2.55376	-2.18362
13	H	1.235725	-2.15785	-3.17935
14	H	-1.60677	2.477201	-0.5999
15	H	-0.67087	3.587331	1.309082
16	H	0.509269	3.606253	-0.81978
17	H	5.263102	1.165211	-1.02098
18	H	3.780223	3.008515	-1.42876
19	H	4.123166	2.232742	0.813527
20	H	4.346959	-1.23378	2.087974

21	H	2.576425	-2.42871	3.116229	21	H	2.619265	-2.73059	2.834025
22	H	3.423382	-2.60017	0.874602	22	H	3.333094	-2.77045	0.540451
23	C	-3.29917	-1.61083	-0.08128	23	C	-3.34183	-1.48757	0.214352
24	C	-3.59331	-0.52226	0.705098	24	C	-3.5131	-0.38617	1.017261
25	C	-4.34338	0.650053	0.164623	25	C	-4.29074	0.813857	0.551148
26	O	-4.80251	1.517419	0.877131	26	O	-4.80357	0.889959	-0.54663
27	H	-2.95904	-2.54813	0.350353	27	H	-2.96406	-2.42496	0.612784
28	H	-3.58634	-1.63457	-1.13141	28	H	-3.75585	-1.49411	-0.79142
29	H	-3.48008	-0.55513	1.787687	29	H	-3.25987	-0.42332	2.076303
30	H	-4.48116	0.667703	-0.93658	30	H	-4.38467	1.633956	1.287867

CO 配位, **2-2**(s-trans)@Na-Y/5T

1	Al	-0.80192	0.013892	0.047846
2	O	-0.24495	1.34182	-0.75999
3	O	-0.34103	0.226363	1.638808
4	O	-0.15331	-1.34565	-0.62113
5	O	-2.46897	-0.07283	0.048519
6	Na	1.265562	1.730285	1.091899
7	Si	-0.20098	-0.52825	3.116734
8	Si	-0.53335	2.941578	-1.12115
9	Si	-3.7417	-0.14163	-1.02322
10	Si	-0.41093	-2.98867	-0.53541
11	H	0.249476	-1.93666	3.00402
12	H	0.854367	0.226235	3.874145
13	H	-1.45517	-0.46414	3.906153
14	H	0.207625	3.742703	-0.06318
15	H	0.053182	3.338874	-2.42241
16	H	-1.95514	3.348545	-1.04698
17	H	-4.69509	-1.22751	-0.65892
18	H	-4.51256	1.138007	-1.02489
19	H	-3.29953	-0.37883	-2.43008
20	H	-1.43655	-3.44267	-1.51667
21	H	0.851084	-3.72516	-0.83199

CO 配位, **2-2**(s-cis)@Na-Y/5T

1	Al	-0.83234	0.042929	0.057304
2	O	-0.11654	1.401114	-0.55026
3	O	-0.30859	-0.07537	1.638611
4	O	-0.39408	-1.26011	-0.85192
5	O	-2.49485	0.17883	0.121249
6	Na	1.490073	1.246539	1.245836
7	Si	-0.23894	-1.07715	2.966997
8	Si	-0.18958	3.062639	-0.63434
9	Si	-3.79012	0.458484	-0.88735
10	Si	-0.87427	-2.84568	-1.02103
11	H	0.009649	-2.49425	2.607432
12	H	0.928374	-0.60574	3.786677
13	H	-1.453	-0.97981	3.813724
14	H	0.680129	3.571171	0.503689
15	H	0.415001	3.589663	-1.88007
16	H	-1.53925	3.636179	-0.42953
17	H	-4.8755	-0.53691	-0.65953
18	H	-4.37647	1.811217	-0.64645
19	H	-3.41874	0.402306	-2.33302
20	H	-1.97596	-2.99016	-2.01414
21	H	0.266346	-3.68309	-1.49092

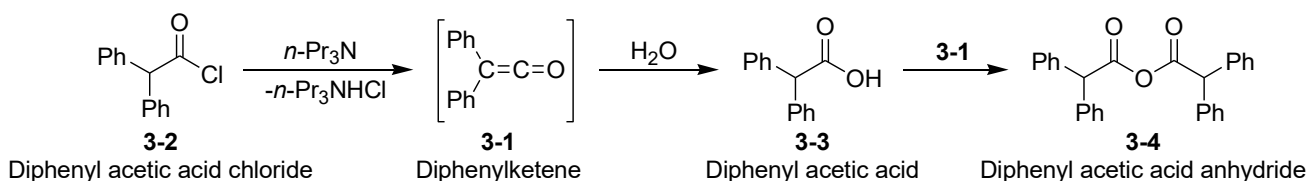
22	H	-0.86658	-3.4203	0.819721	22	H	-1.3527	-3.43263	0.266181
23	C	3.84404	-1.56942	-1.89261	23	C	2.796457	-1.06316	-1.90725
24	C	3.13906	-0.7486	-1.09492	24	C	4.029056	-0.72835	-1.4828
25	C	3.837145	0.300799	-0.35933	25	C	4.285841	0.082112	-0.28939
26	O	3.299074	1.106316	0.401985	26	O	3.431125	0.576523	0.445892
27	H	3.364524	-2.36529	-2.45316	27	H	2.670976	-1.67043	-2.79886
28	H	4.921864	-1.46758	-2.00469	28	H	1.882236	-0.76765	-1.39766
29	H	2.059439	-0.84513	-0.9758	29	H	4.913552	-1.06067	-2.0213
30	H	4.932209	0.357881	-0.51007	30	H	5.350983	0.253216	-0.04725

### 第3章 固体 <sup>13</sup>C NMR 法と量子化学計算法による，炭素-炭素二重結合に累積したカルボニル基をもつケテン化合物が示す，ゼオライト Na-Y と Ag-Y 細孔への吸着形態の解析と，その反応性の解明

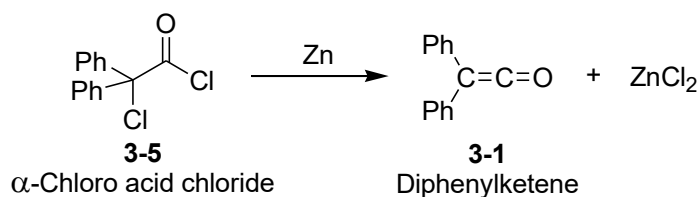
#### 3-1 節 ケテン化合物の諸性質と配位化学

##### 3-1-1 ケテン化合物の起源と構造

ケテンは  $R_2C=C=O$  の示性式で表され，カルボニル基の隣に炭素-炭素二重結合が直結した累積二重結合化合物の総称である．最初に発見されたケテン化合物は，ジフェニルケテン **3-1** で，発見の起源は，1901 年まで遡る．1901 年に Wedekind は Scheme 3-1 の反応を試みた<sup>59</sup>．すなわち，酸塩化物 **3-2** に塩基の第 3 級アミンを作用させ，続く水による加水分解によりカルボン酸 **3-3** を経由して酸無水物 **3-4** を合成した．Wedekind はこの反応の中間体として **3-1** を予測したが，単離までには至らなかった．その後，単量体として初めて **3-1** を単離同定した(Scheme 3-2)<sup>60</sup>．1905 年に Staudinger は，具体的には  $\alpha$  位が塩素化された酸塩化物 **3-5** に金属亜鉛を作用させることで還元し，ジフェニルケテン **3-1** を得た．この発見を契機にケテンの化学は始まった．



Scheme 3-1. Wedekind によるジフェニルケテン **3-1** の合成と酸無水物への誘導



Scheme 3-2. Staudinger によるジフェニルケテン **3-1** の合成

ケテン化合物( $R_2C=C=O$ )は R が 2 つの水素で置き換わった最も単純な構造のケテン ( $H_2C=C=O$ )と，R の 1 つが水素で置き換わったアルドケテン( $RHC=C=O$ )，二置換体であるケトケテン( $R_2C=C=O$ )に分類される．ケテン化合物の累積二重結合の両端の原子(炭素およ

<sup>59</sup> E. Wedekind, *Chem. Ber.*, **1901**, 34, 2070-2077.

<sup>60</sup> H. Staudinger, *Chem. Ber.*, **1905**, 38, 1735-1739.

び酸素)は  $sp^2$  混成軌道をもち、中心の炭素原子は  $sp$  混成軌道を持つため直線構造をとる (Figure 3-1). ケテンの酸素原子は、電気陰性度が炭素原子よりも高く、結合電子が酸素原子上に偏っているため、中心炭素に電子が不足している共鳴構造式を 2 つ書くことができる (Scheme 3-3). そのため累積二重結合中心炭素の電子密度が低く、炭素上に正電荷を帯びている共鳴構造式が 1 つしか書けないカルボニル化合物(ケトンやアルデヒドなど)よりも反応性が高いと予期され、実際に、ケテンの反応性はアルデヒドやケトンよりも高いことが知られている(部分電荷の計算からも裏付けられる: 2-2-6 参照). ケテンは置換基が増えるほど安定で、ケテンの反応性は、一般に、ケテン( $H_2C=C=O$ ) > アルドケテン( $RHC=C=O$ ) > ケトケテン( $R_2C=C=O$ )の順に低下する(アルドケテンの中でも  $R = TMS$  のような安定なケテンもある)<sup>61</sup>.

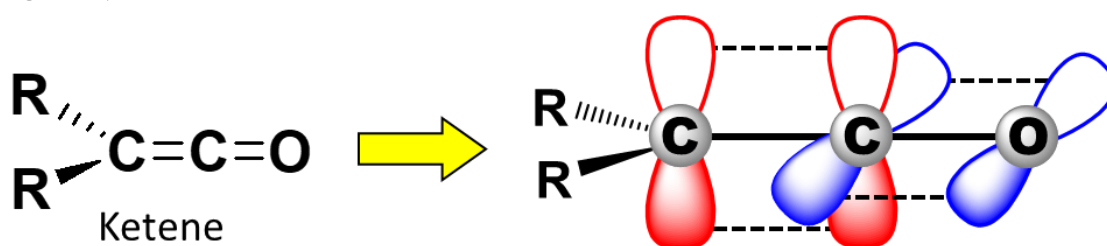
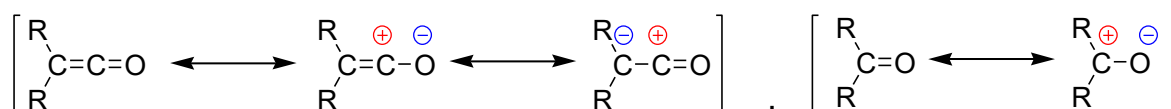


Figure 3-1. ケテンの累積二重結合における結合様式



Scheme 3-3. ケテンとケトンの共鳴構造式

### 3-1-2 ケテン化合物の合成法

最も単純な構造の無置換ケテン( $H_2C=C=O$ )**3-6** はジケテン<sup>62</sup> **3-7** や無水酢酸<sup>63</sup> **3-8**, アセトン<sup>64</sup> **3-9** などを熱分解することで工業的に製造されている (Scheme 3-4).

置換ケテン **3-10** の合成には Scheme 3-5 の反応経路が一般的である. カルボン酸 **3-11** やエステル **3-12**, 酸無水物 **3-13** の熱分解により生成可能であるが、基質によっては副生する水や酸によるケテンの分解が起きやすく、酸の脱炭酸によって二酸化炭素を発生する場合もある<sup>65</sup>. プロパン酸無水物<sup>66</sup>を 500 °C で熱分解させると、転化率 90% でメチルケテンを発生

<sup>61</sup> (a) A. E. Taggi, A. M. Hafez, H. Wack, B. Young, D. Ferraris, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6626-6635. (b) El. A. Lund, I. A. Kennedy, A. G. Fallis, *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 2401-2402.

<sup>62</sup> S. Andreades, H. D. Carlson, *Org. Synth.*, **1965**, *45*, 50-53.

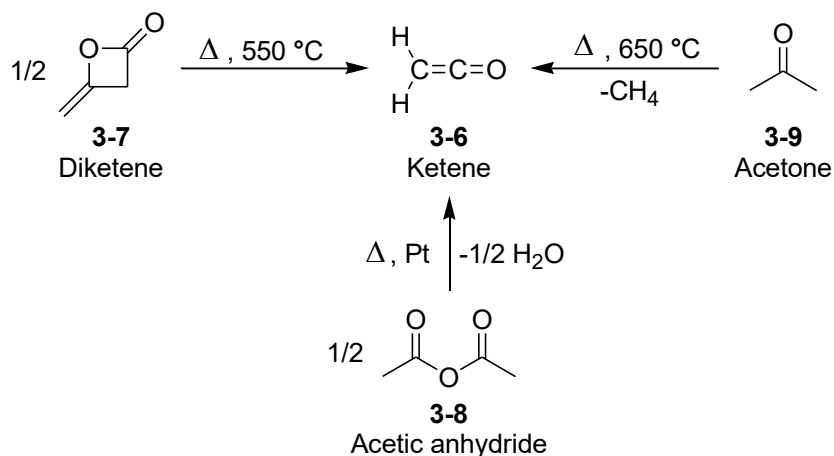
<sup>63</sup> N. T. M. Wilshire, *J. Chem. Soc.*, **1907**, *91*, 1938-1941.

<sup>64</sup> (a) C. D. Hurd, P. B. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, *45*, 515-512. (b) C. D. Hurd, *Org. Synth.*, **1925**, *4*, 39-43.

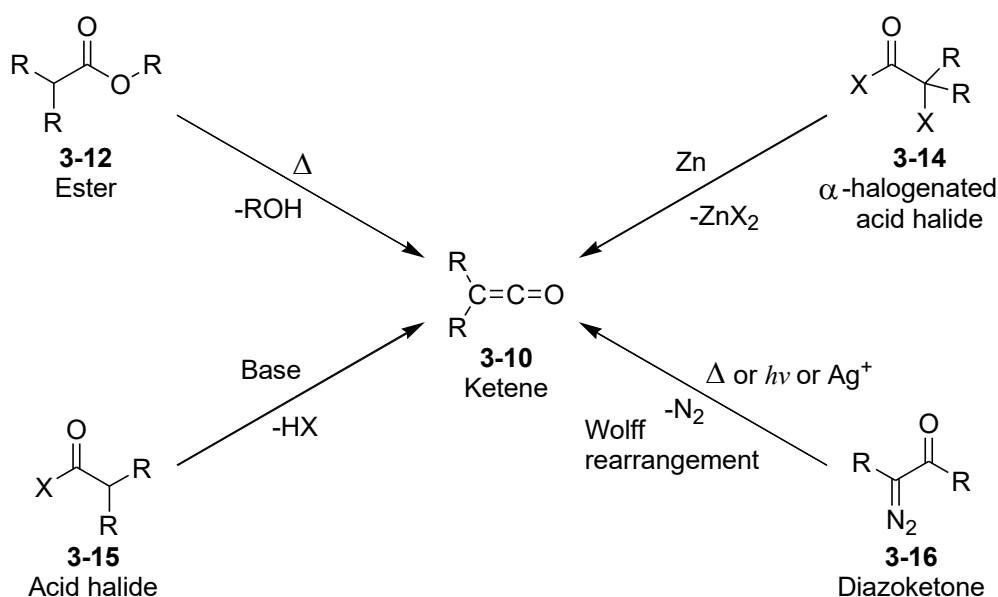
<sup>65</sup> W. E. Hanford, J. C. Sauer, *Org. Reaction.*, **1946**, *3*, 108-140.

<sup>66</sup> A. D. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2563.

できるなど、熱分解による手法は沸点の低いケテンの発生において有効である。α-ハロ酸ハロゲン化物 **3-14** に対して金属亜鉛による還元<sup>67</sup>や、酸ハロゲン化物 **3-15** に対して塩基を作用<sup>68</sup>させることでもケテンを合成できる。他にもジアゾケトン **3-16** からは、加熱や光照射、または銀や銅含有の遷移金属触媒によって、Wolff 転移を引き起こしてケテンを生成することもできる<sup>69</sup>。他の変わった方法として **3-14** に対して Mn の塩を作用させる方法もある<sup>70</sup>。不安定なケテン化合物を利用するときは、これらの方法によって、通常反応系中で発生させてから保存することなく用いるのが一般的である。



**Scheme 3-4.** 熱分解による無置換ケテン **3-6** の発生



**Scheme 3-5.** 置換ケテン **3-10** の合成方法

<sup>67</sup> C. W. Smith, D. G. Norton, *Org. Synth.*, **1953**, 33, 29-31.

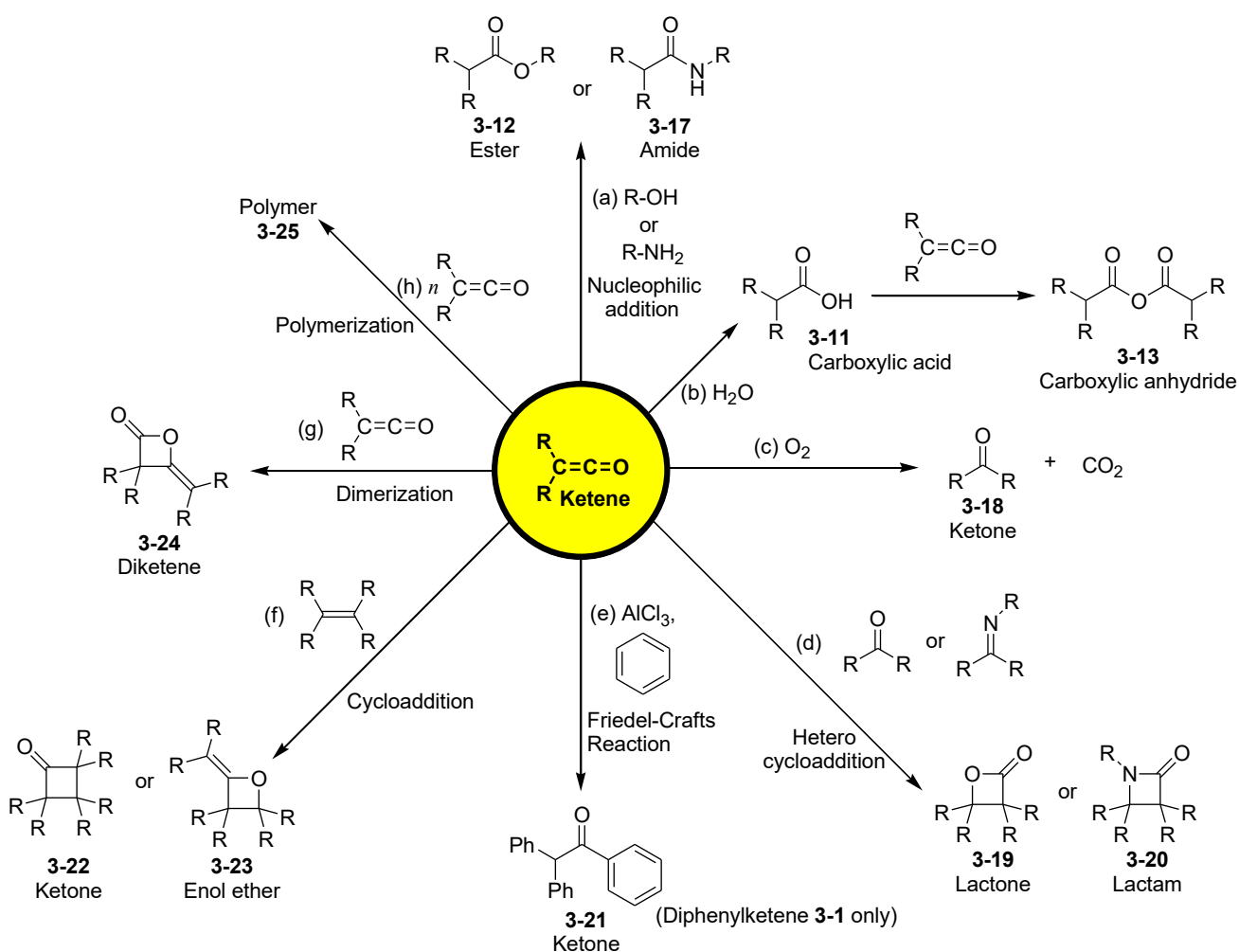
<sup>68</sup> L. L. Miller, J. R. Johnson, *J. Org. Chem.*, **1936**, 1, 135-140.

<sup>69</sup> H. Meier, K. P. Zeller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1975**, 14, 32-43.

<sup>70</sup> A. P. Masters, T. S. Sorensen, T. Ziegler, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 3559-3560.

### 3-1-3 ケテン化合物の官能基変換

ケテン化合物は、その反応性の高さから様々な求核剤の攻撃を受けやすい(Scheme 3-6)<sup>71</sup>。アルコールやアミンの求核付加を受けるとエステル **3-12** とアミド **3-17** になり(a)、水との反応では、まず生成したカルボン酸 **3-11** は、もう一分子のケテンを攻撃して酸無水物 **3-13** になる(b)。酸素とは過酸化物が生成し、続く爆発的な分解反応によってケトン **3-18** と二酸化炭素に変化する(c)。ケトンやイミンとはヘテロ環化付加反応を起こし、ラクトン **3-19** やラクタム **3-20** に変換可能である(d)。ジフェニルケテン **3-1** は、塩化アルミニウム存在下、ベンゼンとのFriedel-Crafts反応によりケトン **3-21** を生成する興味深い報告例もある(e)(ただし、収率は極少量の5%)<sup>72</sup>。



Scheme 3-6. ケテン化合物の官能基変換における反応例

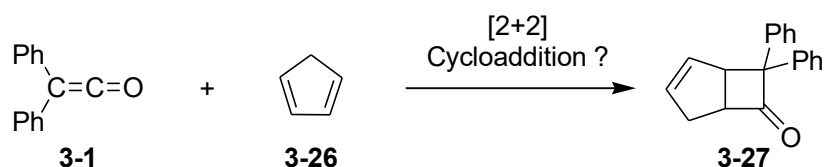
<sup>71</sup> (a) T. Machiguchi, S. Yamabe, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1997**, *55*, 56-64. (b) A. D. Allen, T. T. Tidwell, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 1081-1096. (c) Y. Yamashita, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1965**, *23*, 23-32.

<sup>72</sup> K. R. Fountain, P. Heinze, D. Maddex, G. Gerhart, P. John, *Can. J. Chem.*, **1980**, *58*, 1198-1205.

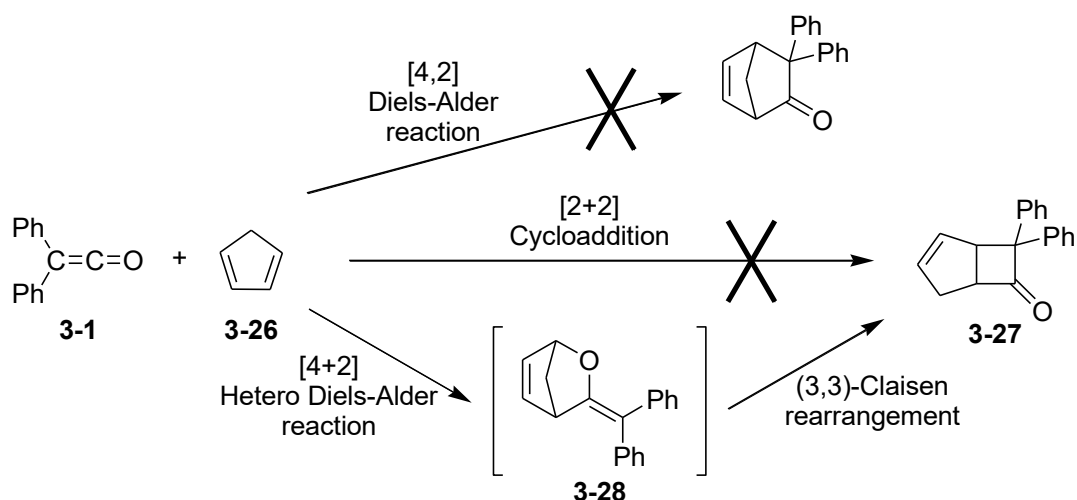


またケテン化合物は、アルケンへと環化付加し、基質に応じて環状のケトン **3-22** やエノールエーテル **3-23** を与え(f), ケテン化合物どうしの環化反応によってジケテン化合物<sup>73</sup> **3-24** を生じることが知られている(g). もちろん重合反応<sup>74</sup>も引き起こす(h). ジエン化合物との間では特徴的な環化反応を起こす.

ジエン化合物とケテン化合物の反応の起源は、ジフェニルケテン **3-1** とシクロペンタジエン **3-26** による Scheme 3-7 の反応である<sup>75</sup>. 当初この反応の生成物 **3-27** は[2+2]環化付加反応によって生成していると考えられていたが、町口らが <sup>1</sup>H NMR によって-90 °Cから反応を追跡したところ、-30 °Cの低温下において中間体 **3-28** が観測された<sup>76</sup>. このことから Scheme 3-7 の反応はヘテロ Diels-Alder 反応による[4+2] 環化付加に続く、(3,3)-シグマトロピー転位(Claisen 転移)の反応経路で進むという非常に興味深い結果が示された(Scheme 3-8).



Scheme 3-7. ジフェニルケテン **3-1** とシクロペンタジエン **3-26** の環化反応



Scheme 3-8. 環化体 **3-27** の生成における特異的な反応経路

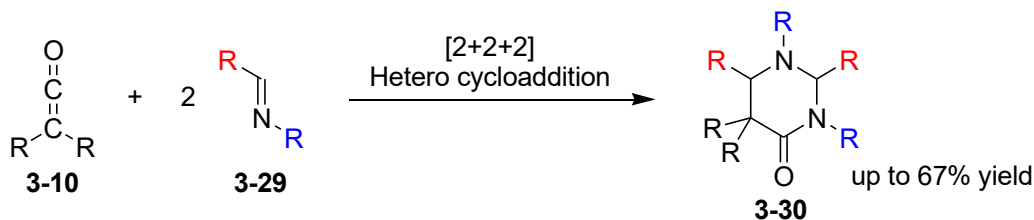
<sup>73</sup> R. Huisgen, P. Otto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5342-5343.

<sup>74</sup> G. Natta, *Makromol. Chem.*, **1961**, *44*, 537-549.

<sup>75</sup> (a) H. Staudinger, E. Suter, *Chem. Ber.*, **1920**, *53*, 1092-1105. (b) E. H. Farmer, M. O. Farooq, *J. Chem. Soc.*, **1938**, *0*, 1925-1930.

<sup>76</sup> (a) S. Yamabe, T. Dai, T. Minato, T. Machiguchi, T. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6518-6519. (b) T. Machiguchi, T. Hasegawa, S. Yamabe, T. Minato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4771-4786.

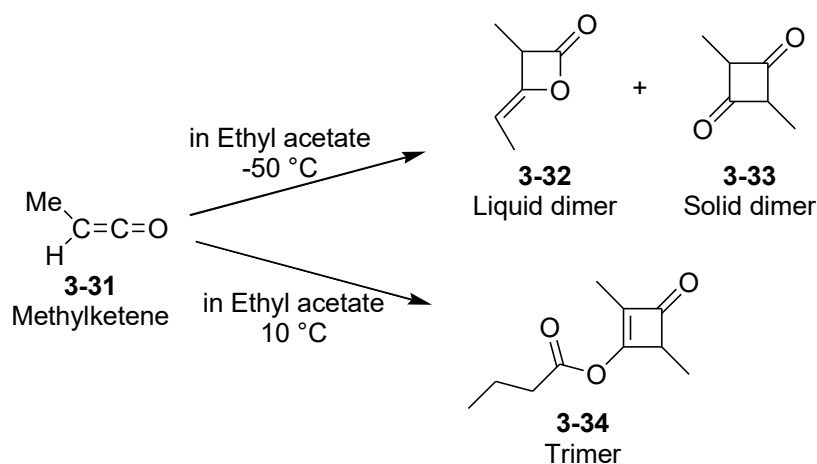
近年ではケテンの高い反応性を利用して、不斉銅触媒を用いたエナンチオ選択的なβ-ラクタム形成<sup>77</sup>、天然物の全合成における鍵段階<sup>78</sup>、ルイス酸を用いた低温下でのアルケンとの環化反応<sup>79</sup>、2分子の窒素上置換イミン**3-29**との[2+2+2]ヘテロ環化付加反応<sup>80</sup>(Scheme 3-9)などに利用され、ケテン部位の官能基変換における用途の多様性が窺える。



Scheme 3-9. ケテンとイミンの[2+2+2]ヘテロ付加環化反応

### 3-1-4 ケテン化合物の安定性

ケテン化合物の注目すべき特徴は、自己反応を自発的に起こしやすいことである。ジフェニルケテン**3-1**などの一部の安定なケテンを除き、二量化<sup>73</sup>や重合化<sup>74</sup>による多量化反応を容易に起こす(Scheme 3-6 (g), (h))。多量化の様式はケテンの種類によって異なる。例えばメチルケテン**3-31**は、-50℃の酢酸エチル溶液で1時間保持すると、液体の二量体**3-32**と固体の二量体**3-33**にそれぞれ13%、87%の割合で変化し、10℃では三量体**3-34**が55%生成する(Scheme 3-10)<sup>81</sup>。



Scheme 3-10. メチルケテンの多量化様式

<sup>77</sup> D. A. Evans, J. M. Janey, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2125-2128.

<sup>78</sup> L. M. Chapman, J. C. Beck, L. Wu, S. E. Reisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 9803-9806.

<sup>79</sup> C. M. Rasik, M. K. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 1673-1676.

<sup>80</sup> Z. Yang, W. He, B. Cheng, J. Xu, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 4506-4515.

<sup>81</sup> E. Enk, H. Spes, *Angew. Chem.*, **1961**, 73, 334-338.

### 3-1-5 ケテン化合物の金属錯体

ケテン化合物は、様々な遷移金属と錯体を形成する<sup>82</sup>。第4周期：Ti,<sup>83</sup> V,<sup>84</sup> Cr,<sup>85</sup> Mn,<sup>86</sup> Fe,<sup>87</sup> Co,<sup>88</sup> Ni,<sup>89</sup>；第5周期：Zr,<sup>90</sup> Nb,<sup>91</sup> Mo,<sup>92</sup> Rh,<sup>93</sup>；第6周期：W,<sup>94</sup> Re,<sup>95</sup> Os,<sup>96</sup> Ir,<sup>97</sup>

---

<sup>82</sup> G. L. Geoffroy, S. L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 28, 1-83.

<sup>83</sup> (a) D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5499-5500. (b) J. D. Meinhart, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3318-3323.

<sup>84</sup> (a) S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1173-1178. (b) J. M. Galante, J. W. Bruno, P. N. Hazin, *Organometallics*, **1988**, 7, 1066-1073.

<sup>85</sup> (a) G. C. Fortman, T. Kégl, Q.-S. Li, X. Zhang, H. F. Schaefer III, Y. Xie, R. B. King, J. Telser, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14388-14400. (b) S. C. Nguyen, J. P. Lomont, M. C. Zoerb, P. V. Pham, J. F. Cahoon, C. B. Harris, *Organometallics*, **2014**, 33, 6149-6153.

<sup>86</sup> (a) A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 652-654. (b) Y. Ortin, N. Lugan, S. Pillet, M. Souhassou, C. Lecomte, K. Costuas, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9607-9609.

<sup>87</sup> (a) T. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 252-253. (b) B. J. Klimes, E. Weiss, **1982**, 21, 203. (c) T. W. Bodnar, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5926-5928. (d) I. Bkouche-Waksman, J. S. Ricci Jr., T. F. Koetzle, J. Weichmann, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1492-1499. (e) R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, G. Huttner, L. Zsolnai, L. Dahlenburg, U. Behrens, T. Sielisch, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 372, 397-410.

<sup>88</sup> (a) K.-J. Jens, E. Weiss, *Chem. Ber.*, **1984**, 117, 2469-2478. (b) C. F. Jewell Jr., L. S. Liebeskind, M. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6715-6716.

<sup>89</sup> (a) H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 152, 255-264. (b) A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 850-851. (c) R. Sugai, A. Miyashita, H. Nohira, *Chem. Lett.*, **1988**, 1403-1406. (d) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, O. Steigelmann, J. Riede, *Organometallics*, **1992**, 11, 1167-1176. (e) A. Miyashita, R. Sugai, J. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 428, 239-247. (f) J. J. Curley, K. D. Kitiachvili, R. Waterman, G. L. Hillhouse, *Organometallics*, **2009**, 28, 2568-2571. (g) N. D. Staudaher, A. M. Arif, J. Louie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 14083-14091.

<sup>90</sup> (a) G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 462-464. (b) E. J. Moore, D. A. Straus, J. Armantrout, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2068-2070. (c) S. C. H. Ho, D. A. Straus, J. Armantrout, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2210-2211.

<sup>91</sup> (a) S. E. Halfon, M. C. Fermin, J. W. Bruno, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5490-5491. (b) M. E. Kerr, J. W. Bruno, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3183-3184.

<sup>92</sup> (a) C. A. Rusik, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4652-4653. (b) J. Okuda, G. E. Herberich, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 320, C35-C38.

<sup>93</sup> (a) D. B. Grotjahn, G. A. Bikzhanova, *Organometallics*, **1999**, 18, 5614-5619. (b) H. Werner, E. Bleuel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 145-146.

<sup>94</sup> (a) F. R. Kreissl, M. Wolfgruber, W. Sieber, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 252, C39-C42. (b) F. R. Kreissl, M. Wolfgruber, W. J. Sieber, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 270, c4-c6. (c) J. L. Templeton, R. S. Herrick, C. A. Rusik, C. E. Mckenna, J. W. McDonald, W. E. Newton, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1383-1388.

<sup>95</sup> (a) C. P. Casey, J. M. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2919-2920. (b) C. P. Casey, J. M. O'Connor, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3172-3177.

<sup>96</sup> M. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.*, **1986**, 25, 121-198.

<sup>97</sup> (a) D. B. Grotjahn, H. C. Lo, *Organometallics*, **1995**, 14, 5463-5465. (b) D. B. Grotjahn, H. C. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2097-2098. (c) H. C. Lo, D. B. Grotjahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2958-2959. (d) D. B. Grotjahn, G. A. Bikzhanova, L. S. B. Collins, T. Concolino, K.-C. Lam, A. L.

Pt,<sup>98</sup>の金属イオンにケテン化合物が配位した錯体が合成されている。ケテン錯体の配位形態には、Figure 3-2 に示すように、 $\pi$  電子による  $\eta^2\text{-C=O}$  配位と  $\eta^2\text{-C=C}$  配位があり、ケテン化合物の構造、金属イオンと配位子の種類により変わる。ケテン錯体の構造は、IR や  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル、X 線構造解析などにより同定される。ケテン錯体が  $\eta^2\text{-C=O}$  配位の場合は、エノラート、 $\eta^2\text{-C=C}$  配位の場合は、ケトンに構造が近づくため、IR スペクトルでは、どちらの構造でもケテン自身の  $2100\text{ cm}^{-1}$  付近の累積二重結合に由来する伸縮振動ピークが低波数側にシフトする傾向にある。 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは、 $\eta^2\text{-C=O}$  配位と  $\eta^2\text{-C=C}$  配位ともに二重結合が単結合に近づき  $^{13}\text{C}$  化学シフトが高磁場にシフトすると考えられるが、今日までに観測されているケテン錯体のシフト傾向は一貫していない<sup>82-98</sup>。

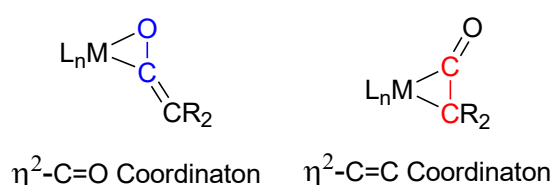


Figure 3-2. 金属(M)とケテン化合物の  $\eta^2\text{-C=O}$  配位と  $\eta^2\text{-C=C}$  配位構造

### 3-1-6 ゼオライトを用いた触媒反応におけるケテン中間体

近年、ケテン化合物は、H 型ゼオライトを用いた様々な工業的触媒反応の中で、重要な中間体として機能することが示されている<sup>57</sup>。

合成ガス(水素と一酸化炭素)からオレフィンへの変換反応では、まず亜鉛とクロムの金属酸化物( $\text{ZnCrO}_x$ )と、H-Mor または MSAPO(メソ孔をもち、Al または P の一部が Si に同型置換されたアルミノリン酸塩)を混合し、合成ガスを  $375\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25\text{ bar}$  の条件で反応させた<sup>99</sup>。すると金属酸化物が触媒することで中間体としてケテン **3-6** ( $\text{H}_2\text{C=C=O}$ )が生成した後、ゼオライトの酸点が **3-6** を触媒することで、一酸化炭素と  $\text{C}_2\text{-C}_4$  のオレフィンを生成する(Figure 3-3)。MSAPO に比べて H-Mor を使用した場合は、エチレンを高選択的に得られ<sup>99c</sup>、さらに、この反応における中間体 **3-6** の存在は、反応系中の気相を質量分析することで確認された<sup>99a</sup>。

Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5222-5223. (e) D. B. Grotjahn, L. S. B. Collins, M. Wolpert, G. A. Bikzhanova, H. C. Lo, D. Combs, J. L. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8260-8270. (f) D. B. Grotjahn, J. M. Hoerter, J. L. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8866-8867.

<sup>98</sup> (a) K. Schorpp, W. Beck, *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.*, **1973**, *28*, 738-740. (b) A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohira, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1463-1464.

<sup>99</sup> (a) F. Jiao, J. Li, X. Pan, J. Xiao, H. Li, H. Ma, M. Wei, Y. Pan, Z. Zhou, M. Li, S. Miao, J. Li, Y. Zhu, D. Xiao, T. He, J. Yang, F. Qi, Q. Fu, X. Bao, *Science* **2016**, *351*, 1065-1068. (b) K. P. de Jong, *Science* **2016**, *351*, 1030-1031. (c) F. Jiao, X. Pan, K. Gong, Y. Chen, G. Li, X. Bao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 4692-4696.

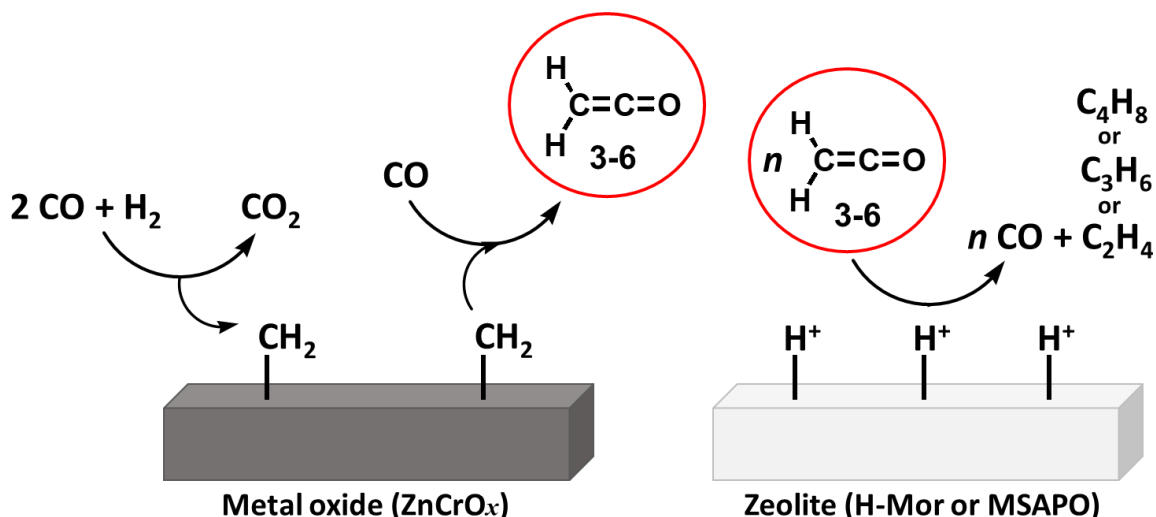
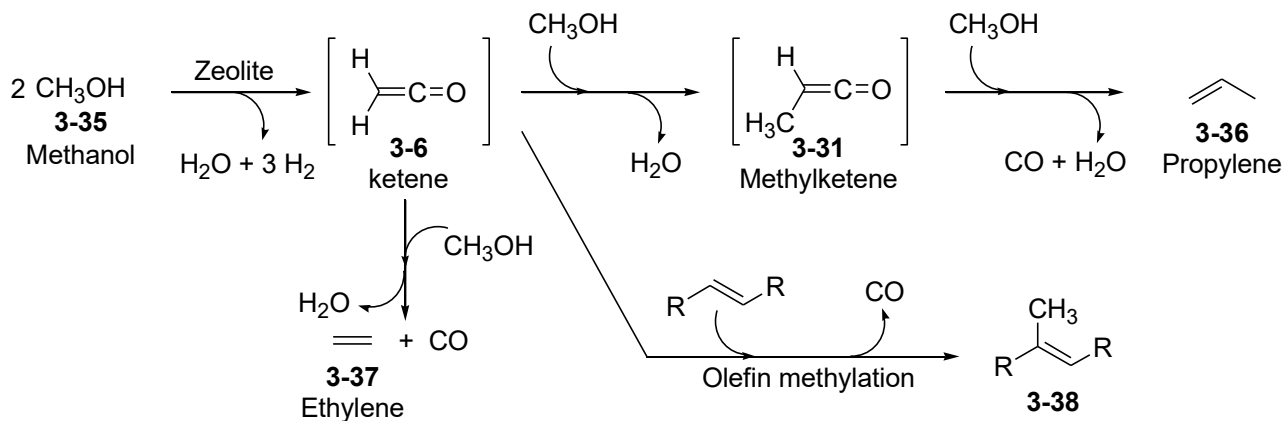


Figure 3-3. 2成分触媒系における合成ガスからオレフィンへの変換反応

また、メタノール **3-35** を用いたオレフィンの生成反応やオレフィンのメチル化反応 (Scheme 3-11)<sup>100,101</sup>, ジメチルエーテル **3-39** からメチルエステル **3-40** への変換反応 (Scheme 3-12)<sup>102</sup>, *o*-メトキシフェノール **3-41** の脱水によるベンゼン **3-43** の生成 (Scheme 3-13)<sup>103</sup> に関して、ゼオライト触媒の表面でケテン化合物が中間体 (**3-6**, **3-31**, **3-42**) として生成し、これらの反応に寄与することを量子化学計算や光電子-光イオンコインシデンス分光法 (PEPICO : photoelectron photoion coincidence, 光電離で生成する光イオンの種類とその生成量を測定する方法) によって示されている。



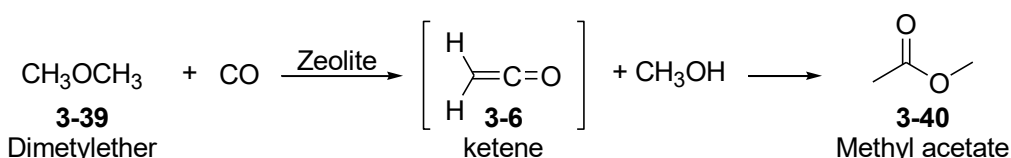
Scheme 3-11. メタノール **3-35** からオレフィン (**3-36**, **3-37**, **3-38**) 生成

<sup>100</sup> P. N. Plessow, F. Studt, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 7987-7994.

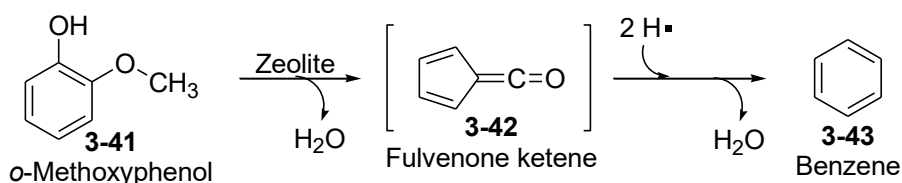
<sup>101</sup> C.-M. Wang, Y.-D. Wang, Z.-K. Xie, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 6644-6649.

<sup>102</sup> D. B. Rasmussen, J. M. Christensen, B. Temel, F. Studt, P. G. Moses, J. Rossmeisl, A. Riisager, A. D. Jensen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 7261-7264.

<sup>103</sup> P. Hemberger, V. B. F. Custodis, A. Bodi, T. Gerber, J. A. van Bokhoven, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 15946-15955.

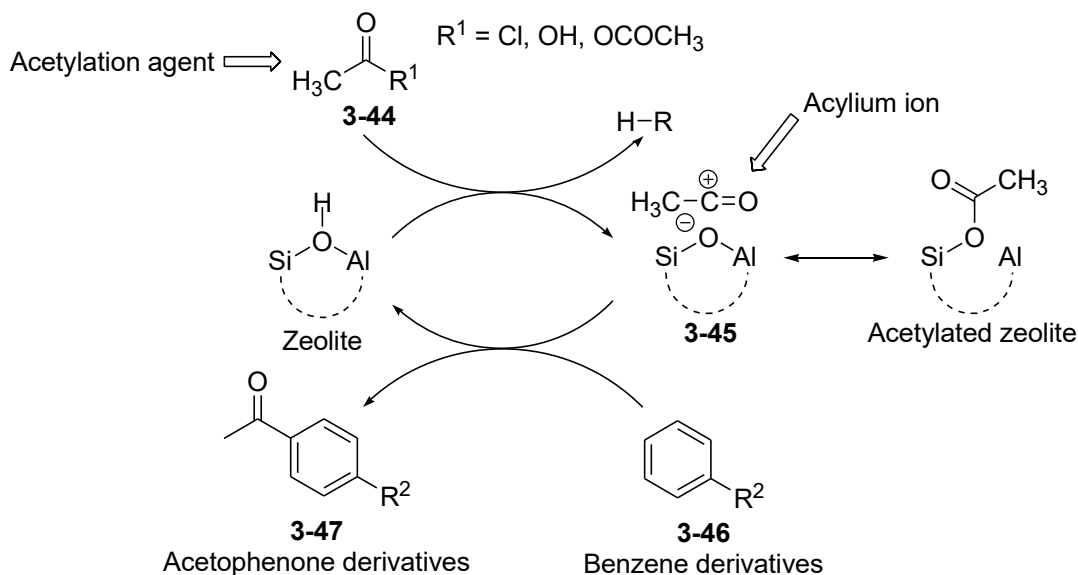


Scheme 3-12. ジメチルエーテル **3-39** から酢酸メチル **3-40** への変換反応



Scheme 3-13. o-メトキシフェノール **3-41** からベンゼン **3-43** への脱水反応

芳香族化合物のフリーデルクラフツアシル化反応においてもケテン **3-6** は中間体としての役割を担う(Scheme 3-14)<sup>104</sup>. アセチル化剤 **3-44** とゼオライトが反応すると **3-6** が生じた後、プロトン化によりアシリウムイオン **3-45** が生成する. 続く芳香環 **3-46** の求核攻撃によって、アセトフェノン誘導体 **3-47** が得られる. この反応は、中間体である **3-6** の存在が質量分析法によって示されているが、芳香環が攻撃する活性種がアシリウムイオン **3-45** かケテン **3-6** のどちらであるかは、分かっていない.



Scheme 3-14. ゼオライト触媒による芳香族化合物 **3-46** のアセチル化反応のメカニズム

<sup>104</sup> (a) A. Corma, M. JoséCliment, H. García, J. Primo, *Appl. Catal.*, **1989**, *49*, 109-123. (b) M. L. Bonati, R.W. Joyner, M. Stockenhuber, *Catal. Today* **2003**, *81*, 653-658. (c) M. L. M. Bonati, R. W. Joyner, G. S. Paine, M. Stockenhuber, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, *154*, 2724-2730. (d) G. Sartori, R. Maggi, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 1077-1104. (e) M. L. M. Bonati, R. W. Joyner, M. Stockenhuber, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *104*, 217-224. (f) A. Gumidyala, B. Wang, S. Crossley, *Sci. Adv.*, **2016**, *2*, e1601072-e1601079. (g) D. E. Resasco, B. Wang, S. Crossley, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 2543-2559.

以上述べたようにケテン化合物は、ゼオライトを用いた工業的な触媒反応において重要な中間体である。水や酸素との反応だけでなく自己反応するケテン化合物は、非常に活性な化合物であり、ジフェニルケテンやトリメチルシリルケテンなどの比較的安定なケテン化合物を除いて、単量体として捕捉が難しく、多様な反応性をもつケテン化合物の化学的性質を理解することは、官能基の選択的な変換において重要と考えられる。

## 3-2節 Y型ゼオライト細孔内におけるケテンの吸着形態の先行研究

### 3-2-1 ゼオライト細孔内でとり得るケテン分子の配位形態

第1章、第2章で説明したように、ゼオライトに有機分子を取り込み、かつ安定に保持するためには、細孔内の骨格表面に位置する金属イオンに吸着する必要がある。ケテンは分子内にカルボニル基と炭素-炭素二重結合が累積した構造をもつ有機分子であり、Na-Yに吸着したHCHO **3-47**の量子化学計算結果(1-4-5, 2-2-4)<sup>40</sup>とケテン錯体の配位形態(3-1-5)<sup>82-98</sup>を考慮すると、細孔内の金属イオンに対する相互作用は、 $\eta^2\text{-C=O}$ 配位、 $\eta^1\text{-C=O}$ 配位、 $\eta^2\text{-C=C}$ 配位の形態が考えられる(Figure 3-4)。

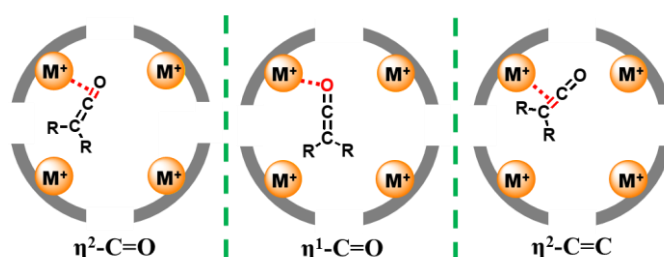


Figure 3-4. Y型ゼオライト細孔内でのケテン化合物と金属イオン(M<sup>+</sup>)のとり得る配位形態

Date は単純なケテン **3-6** ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ )が Y 型ゼオライトの細孔内で  $\text{Na}^+$ と  $\text{Ag}^+$ に吸着した際に、どのような配位形態が安定な構造をとり得るかを量子化学計算により予測した<sup>105</sup>。ケテンの二量体であるジケテン **3-7** とケテン **3-6** の M-Y/10T クラスター(M = Na, Ag)に対する最安定な配位形態をそれぞれ探索した結果を Table 3-1 に示す。


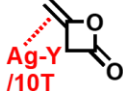
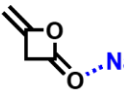
B3LYP/6-31G(d,p)で計算すると、気相中での **3-7** と **3-6** の  $\Delta G$  は、+25.0 kcal/mol と **3-7** が大きく安定になり、**3-6** が不安定な化学種であることが伺える。金属交換 Y 型ゼオライト M-Y に吸着した **3-7** と **3-6** の最安定構造において、Na-Y/10T では、ともに CO 配位であり、Ag-Y/10T では、ともに CC 配位であった(それぞれの化学種における他の配位形態については未記載)。 **3-7** と **3-6** が Na-Y/10T, Ag-Y/10T に吸着すると、それぞれ気相中よりもエネルギー差が  $\Delta G = +12.5, 3.7$  kcal/mol と縮まった。Ag-Y/10T に対する吸着形態に関して、摂動法と分散関数を取り入れた計算法である MP2/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)で計算すると、**3-7** と **3-6** のエネルギー差が  $\Delta G = +0.5$  kcal/mol と殆ど差がない結果となり、**3-6** が Ag-Y/10T に強く配位して安定化していると予測された。Date の検討では、**3-6** の M-Y(M = Na, Ag)に対する配位形態の詳細な記述がなかったので、M-Y/5T クラスターを

<sup>105</sup> 伊達 知晃, 修士論文「ゼオライト細孔内での重合体から不安定単量体の生成とその安定捕捉現象に関する計算化学的考察と実験検証」, 東京大学大学院理学系研究科 化学専攻 (2016).



用いて調べることとした。

**Table 3-1.** ジケテン **3-7** とケテン **3-6** の化学平衡における  $\Delta G$  の計算結果(kcal/mol)<sup>98</sup>

Coordination mode	 2 H <sub>2</sub> C=C=O	 2 H <sub>2</sub> C=C=O Ag-Y/10T	 2 H <sub>2</sub> C=C=O...Na-Y/10T
$\Delta G$ / (kcal/mol)	0 <sup>(a)</sup> +25.0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup> (0) <sup>(b)</sup> +3.7 <sup>(a)</sup> (+0.5) <sup>(b)</sup>	0 <sup>(a)</sup> +12.5 <sup>(a)</sup>

(a) B3LYP/6-31G(d,p) (Ag : Lan12dz), (b) MP2/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) (Ag : Lan12dz)

ケテン **3-6** の M-Y/5T クラスタ (計算法は 2-1-2, 2-2-3 を参照) に対する各配位形態の  $\Delta G$ ,  $E_{\text{ads}}$  を B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) で求めた結果を Table 3-2 に示す。 **3-6**@Na-Y/5T では, Na, Ag とともに CO 配位と CC 配位が存在した。 **3-6**@Na-Y/5T では, CO 配位より CC 配位が  $\Delta G = +2.77$  kcal/mol 不安定になったが, **3-6**@Ag-Y/5T では, CC 配位が CO 配位より  $\Delta G = -10.85$  kcal/mol 安定になった。 この結果より, ケテン **3-6** は, Y 型ゼオライト細孔内での金属イオンに対する配位形態が Na と Ag で異なると予想された。 第 2 章(2-2-5 参照)で解説したように, 共役カルボニル基をもつアクロレインの Ag-Y/5T に対する配位形態は, CC 配位よりも CO 配位が安定な構造であり, 一方で **3-6**@Ag-Y/5T においては, CO 配位よりも CC 配位が安定であったことは, 炭素-炭素二重結合に対する電荷の偏りの違いによる影響と考えられる(2-2-8 参照)。

**Table 3-2.** M-Y/5T クラスタに対するケテン **3-6** の吸着形態の計算結果<sup>(a)</sup>

Coordination mode	H <sub>2</sub> C=C=O + M-Y/5T	H <sub>2</sub> C=C=O...Ag-Y/5T	H <sub>2</sub> C=C=O...Ag-Y/5T	H <sub>2</sub> C=C=O...Na-Y/5T	H <sub>2</sub> C=C=O...Na-Y/5T
$\Delta G$ / (kcal/mol)	-	0	-10.85	0	+2.77
$E_{\text{ads}}$ / (kcal/mol)	0	-6.81	-17.99	-9.83	-7.56

(a) B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) (Ag:SDD), correct BSSE

### 3-2-2 Ag-Y ゼオライトをケテンの捕捉実験とその考察

Table 3-1 の量子化学計算の結果を踏まえて, Date は修士論文で, ジケテン **3-7** の熱分解を用いた実験的な Ag-Y 細孔内におけるケテン **3-6** の <sup>13</sup>C MAS NMR による観測を試みたが, Ag-Y 細孔内で **3-6** 分子を内包するスペクトルは, 残念ながら観測できなかった<sup>105</sup>。 その理由として Date は, 導入した **3-6** (スーパーページあたり 1.6 分子程度) が水やゼオライトの格子欠陥等に存在するシラノール部位(Si-OH)と反応し, 酢酸や酢酸無水物, シラノー

ルエステルに変化したことを挙げ、細孔内に導入量する **3-6** の量を増やすことで Ag-Y に吸着させた **3-6** の単量体の観測が可能であろうと述べていた。

私はこの Date の検討に対し、Ag-Y 細孔内における **3-6** 分子の  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 感度、 $\text{Ag}^+$  に配位した際の化学シフトの変化という 2 つの観点から以下のように考えた。

### ① Ag-Y 細孔内でのケテンの $^{13}\text{C}$ MAS NMR 感度

使用した Y 型ゼオライト ( $\text{Si}/\text{Al} = 2.75$ ) は、スーパーケージあたり有機分子が吸着できる金属イオンサイトは 4 つあり、ケテン **3-6** の感度が最も高くなる導入量は 3~4 分子程度であると考えられる。それ以上の量の **3-6** を導入した場合は、第 1 章で説明した Na-Y へのホルムアルデヒド **3-35** ( $\text{HCHO}$ ) の導入量を変えた実験<sup>42</sup>と同様に、金属イオン未吸着の遊離 **3-6** 分子が多量化を起こす可能性がある。Date は、スーパーケージあたり **3-6** を最大 1.6 分子導入した際の  $^{13}\text{C}$  MAS NMR を測定している。仮に **3-6** の導入量を 3~4 分子程度に増やしても依然、天然存在比で  $^{13}\text{C}$  を含む **3-6** の検出感度 (S/N 比) は十分でないと考えられる。さらに **3-6** の末端水素と結合した  $\text{sp}^2$  炭素は観測できても、カルボニル基の 4 級炭素は水素と結合がないために感度はさらに低く、その検出は非常に困難であろう。このことから、Ag-Y 細孔内において、天然存在比で  $^{13}\text{C}$  を含む **3-6** 分子の観測は非常に難しいと考えられる。

### ② $\text{Ag}^+$ に配位した際の化学シフトの変化における考察

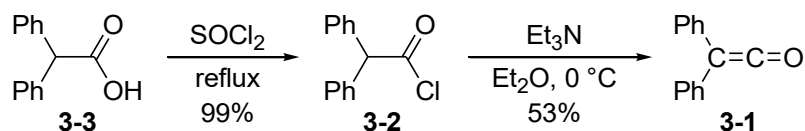
細孔表面の  $\text{Ag}^+$  に吸着した **3-6** 分子中の  $^{13}\text{C}$  の化学シフト値は  $\text{HCHO}$  **3-35**@Na-Y を測定した場合 (2-2-4 参照) と同様の変化があると考えられる。ケテン化合物の配位形態は、カルボニル酸素配位と炭素-炭素二重結合配位の 2 種類が考えられ、化学シフト値の変化と配位形態を関連づけた先行研究はなく、配位形態を予測することは非常に困難であると考えた。

そこで、不安定な単純ケテン **3-6** ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) を Ag-Y 細孔内で捕捉する検討から、比較的安定で取り扱い易く、 $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  中の累積二重結合炭素原子を  $^{13}\text{C}$  に標識化しやすいジフェニルケテン **3-1** ( $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) をプローブとして用いて細孔内におけるケテン分子の吸着挙動を解析することにした。

### 3-3節 ジフェニルケテンの Ag-Y への吸着

#### 3-3-1 ジフェニルケテンの合成

ケテン化合物の Ag-Y 細孔内での挙動を固体  $^{13}\text{C}$  NMR で調べるために、比較的安定なジフェニルケテン **3-1** を選んだ<sup>106</sup>. その理由としては、**3-1** は単離可能な、液体で取り扱いやすい化合物であり、さらに炭素-炭素二重結合の両端に炭素-13 を導入した  $\text{Ph}_2^{13}\text{C}=\text{C}=\text{O}$  の合成法が知られている<sup>107</sup>. そこで、まず予備実験として、Scheme 3-15 に従いジフェニル酢酸 **3-3** からジフェニル酢酸塩化物 **3-2** を合成し、無標識のジフェニルケテン **3-1** を合成した<sup>108</sup>. Scheme 3-15 の **3-2**→**3-1** の反応では、トリエチルアミン塩酸塩( $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ )が副生する. **3-1** は  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  が共存すると、極端に加水分解されやすくなるため、反応系内と反応処理の操作をできるだけ無水条件下で行うように注意した.



Scheme 3-15. ジフェニル酢酸 **3-3** からジフェニルケテン **3-1** の合成

#### 3-3-2 ジフェニルケテン@Ag-Y の固体 NMR 測定

合成したジフェニルケテン **3-1** を活性化した Ag-Y にスーパーページあたり 1 分子吸着させた試料(**3-1**(1)@Ag-Y と表記・()内の数字は吸着させた分子数を表す)の  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルを測定した(Y 型ゼオライトスーパーページあたり 1 分子吸着させる吸着分子の重量を求める式は、3-10 の実験項を参照). Figure 3-5 に、(a)合成したジフェニルケテン **3-1** の溶液  $^{13}\text{C}$  NMR, (b)室温で吸着させた試料, (c)  $-78^\circ\text{C}$  で吸着させた試料, (d)  $-196^\circ\text{C}$  で吸着させた試料のスペクトルを示す. なお CP/MAS 測定ではなく DD/MAS 測定では、ベンゼン環炭素が若干見られるだけで、その他のピークは見られなかった.

Figure 3-5 より、**3-1** の溶液  $^{13}\text{C}$  NMR (a)では 201.1 ppm にカルボニル炭素、47.0 ppm にカルボニル炭素に隣接する二重結合炭素が見られる. (b)~(d)の結果では、110~150 ppm のベンゼン環炭素の他に、57 ppm と 47 ppm にピークが見られ、さらに 195 ppm, 175 ppm 付近にもブロードなピークがわずかに見られた. ゼオライトへの吸着の際の熱による **3-1** の分解を懸念して、吸着温度を下げた(c), (d)のスペクトルでも、スペクトルの形状やピークの

<sup>106</sup> H. Staudinger, H. Schneider, H. Scotz, P. M. Strong, *Helvetica*, **1923**, 6, 291-303.

<sup>107</sup> J. C. Anderson, S. Broughton, *Synthesis*, **2001**, 16, 2379-2380.

<sup>108</sup> (a) L. M. Baigrie, H. R. Seiklay, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5391-5396. (b) E. C. Taylor, A. McKillop, G. H. Hawks, *Org. Synth.*, **1972**, 52, 36-38.

大きさに、差は無かった。3-1は無置換ケテン3-6よりも大きな分子であるので、Ag-Yの細孔内に取り込まれない可能性も考えられたが、溶液中の炭素ピークよりもブロードなピークとして現れていることから、3-1は細孔内に吸着されていると判断した。

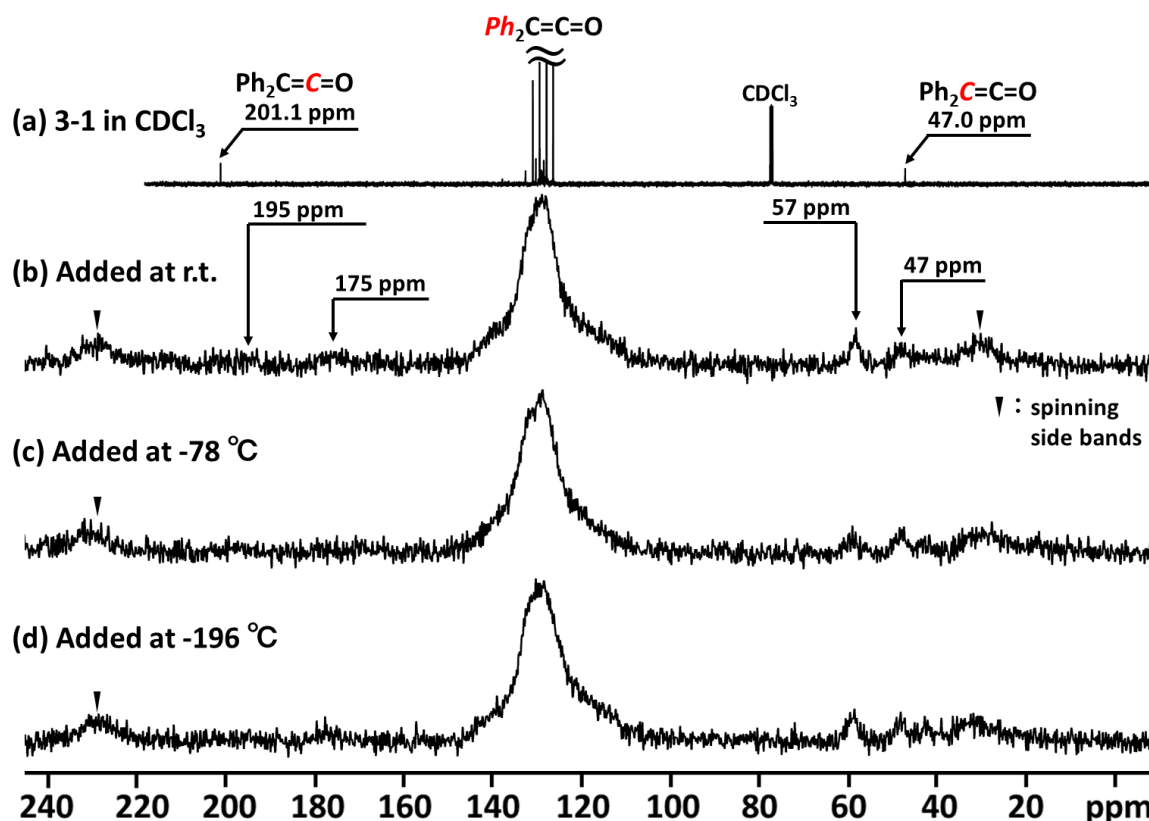
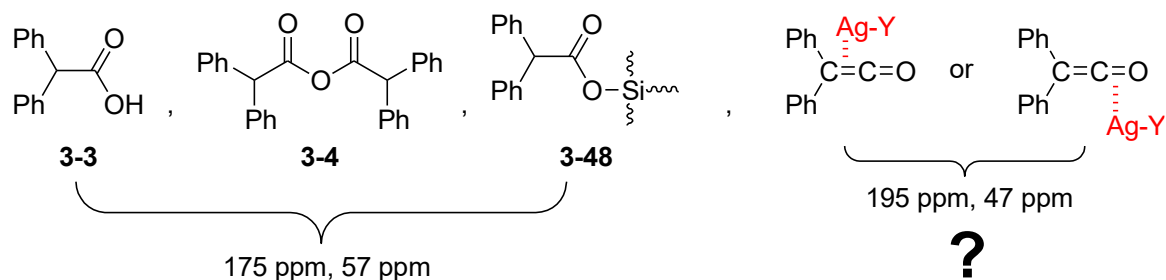


Figure 3-5. ジフェニルケテン 3-1(1)@Ag-Y  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトル(測定条件：積算回数 8192, 回転数 10 kHz), (a)溶液  $^{13}\text{C}$  NMR(溶媒： $\text{CDCl}_3$ ), (b)室温添加試料, (c)  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  添加試料, (d)  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  添加試料.

Figure 3-5 の 175 ppm 付近と 57 ppm のピークは、3-1 から副生したカルボキシル基やエステル結合由来の分子構造に相当し、3-1 が水と反応したジフェニル酢酸 3-3 や、3-3 がもう一分子の 3-1 へ付加したジフェニル酢酸無水物 3-4、または細孔表面のシラノールと反応したシラノールエステル 3-48 と推定される(Figure 3-6)。195 ppm と 47 ppm は、3-1 の溶液 NMR の化学シフト(201.1, 47.0 ppm)に近く、3-1 由来のピークと推定した。溶液中で 201 ppm に現れるピークが、195 ppm にシフトした現象は、Ag-Y 細孔内で  $\text{Ag}^+$  に配位したことによる高磁場シフトと考えられ、ジフェニルケテン 3-1 が  $\eta^2\text{-C=O}$  配位または  $\eta^2\text{-C=C}$  配位の形態をとることが伺えた。



**Figure 3-6.** Figure 3-5 のスペクトルから予想される化学種

しかし、Figure 3-6 で予測した **3-1** の Ag-Y への配位形態は、2-2-1 で説明した Ag<sup>+</sup>とアルケンの相互作用の強さ、3-2-1 の量子化学計算の結果を踏まえ、Figure 3-4 の低感度スペクトルから可能な化学種を推定したに過ぎない。**3-1** の配位形態としては他にも、ベンゼン環部位での配位や、 $\eta^1$ -C=O 配位などが考えられる。

そこで、ジフェニルケテン **3-1** の Ag-Y に対する配位形態を決定するために、**3-1** と類似の構造をもつベンゾフェノン(Ph<sub>2</sub>C=O)**3-49** や、1,1-ジフェニルエチレン(Ph<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)**3-50** の吸着状態を解析し、さらに **3-1** から派生するジフェニル酢酸 **3-3** や酸無水物 **3-4**、ベンゼン環のみで吸着するジフェニルメタン **3-51** をも合わせて解析することにした。

### 3-4節 カルボン酸, 酸無水物, 芳香環化合物の Na-Y/Ag-Y 吸着スペクトルの解析

3-3-2の Figure 3-5 のスペクトルでは, ジフェニルケテン **3-1** が加水分解したジフェニル酢酸 **3-3** や, ジフェニル酢酸無水物 **3-4** と予測されるピークが確認された. そこでまず, Na-Y および Ag-Y に対する **3-3** や **3-4** の吸着状態も調べ, さらに, Ag-Y とベンゼン環との相互作用の知見を得るために, ジフェニルメタン **3-51** との相互作用も調べることにした.

#### 3-4-1 ジフェニル酢酸@M-Y の固体 NMR 測定

ジフェニル酢酸 **3-3** を Ag-Y と Na-Y にスーパーページあたり 1 分子吸着させた試料(**3-3(1)@M-Y**)の  $^{13}\text{C}$  MAS NMR スペクトルを測定した. Figure 3-7 に **3-3** の(a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) 結晶: CP/MAS, (c) 結晶: DD/MAS, (d) **3-3(1)@Ag-Y**: CP/MAS, (e) **3-3(1)@Ag-Y**: DD/MAS, (f) **3-3(1)@Na-Y**: CP/MAS, (g) **3-3(1)@Na-Y**: DD/MAS の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す.

Figure 3-7 の結果から(b)~(g)にかけて CP/MAS 測定の感度が DD/MAS 測定より高いことが特徴的であり, どの状態でも **3-3** の分子運動が抑制されていることが分かる. 結晶状態(b)の CP/MAS 測定を見ると, ベンゼン環の2つのイプソ位炭素が結晶状態では, 電子的に非等価になり, 138.5 ppm と 136.0 ppm に別々に現れる.

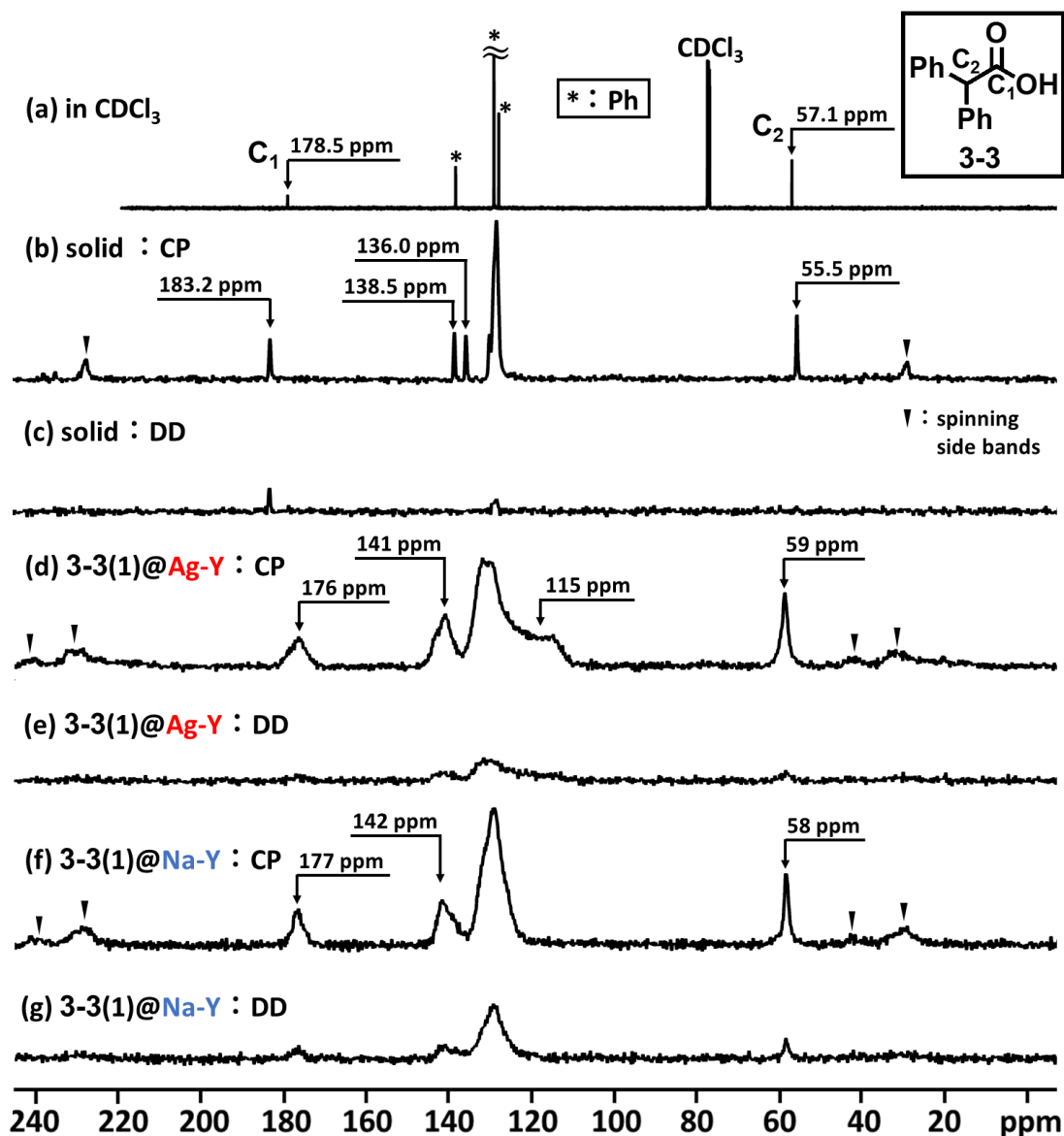
溶液 NMR (a)では, カルボニル炭素  $\text{C}_1$  は 178.5 ppm に現れるが, 結晶状態(b)では, 183.2 ppm へと低磁場にシフトする. これは, **3-3** が二量体構造<sup>109</sup>を形成して結晶化していることに起因する(Figure 3-8).  $\text{CDCl}_3$  溶液中でも **3-3** は二量体化しているが,  $\text{CDCl}_3$  の関与によって二量体の結びつきは結晶中より弱くなる. そのため固体状態ではカルボニル基が強くプロトン化されることで, カルボニル炭素の電子密度が下がり, 溶液中よりも低磁場にシフトしている. 実際に, 酢酸を各種の重溶媒中で  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを測定すると<sup>110</sup>, 重溶媒の極性が上がるにつれて, 二量体化が阻害され, カルボニル炭素の化学シフトは, 高磁場にシフトすると報告されている.

Figure 3-7 の **3-3(1)@Ag-Y**: CP/MAS (d)と **3-3(1)@Na-Y**: CP/MAS (f)の結果では, カルボキシル基の金属イオンへの配位によって, (a)の炭素  $\text{C}_1$  は, それぞれ 176 ppm と 177 ppm にシフトしていると考えられる. また(d)と(f)では, ベンゼン環炭素のピークの形状が大き

<sup>109</sup> S. Hayashi, J. Umemura, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63, 1732-1740.

<sup>110</sup> G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, 29, 2176-2179.

く異なっており、(d)では 128 ppm 付近のベンゼン環のピークの裾が 115 ppm 付近まで高磁場側へ広がっている。これは、Figure 3-9 の構造による **Ag-Y** とベンゼン環の相互作用の影響と考えられる。**Ag-Y/5T** への配位形態を B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) のレベルで計算すると、**Ag<sup>+</sup>** がカルボニル基とベンゼン環の間に位置する配位構造が見いだされ、カルボキシル基のカルボニル酸素のみで配位する形態より、 $\Delta G = -2.9$  kcal/mol 安定であることが分かった。ベンゼン環との相互作用は、**Na<sup>+</sup>** よりも **Ag<sup>+</sup>** の方が強いいため、スペクトルの形状に差が出たと考えられる。



**Figure 3-7.** ジフェニル酢酸 **3-3** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(測定条件：回転数 10 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数), (a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) 結晶: CP/MAS, (c) 結晶: DD/MAS, (d) **3-3(1)@Ag-Y**: CP/MAS, (e) **3-3(1)@Ag-Y**: DD/MAS, (f) **3-3(1)@Na-Y**: CP/MAS, (g) **3-3(1)@Na-Y**: DD/MAS.



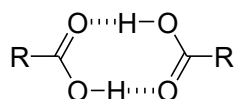


Figure 3-8. カルボン酸の水素結合による二量体構造

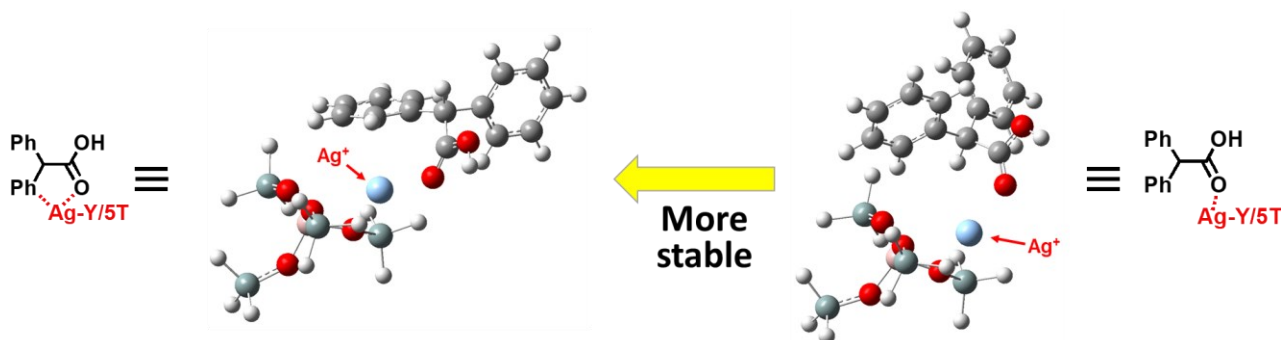
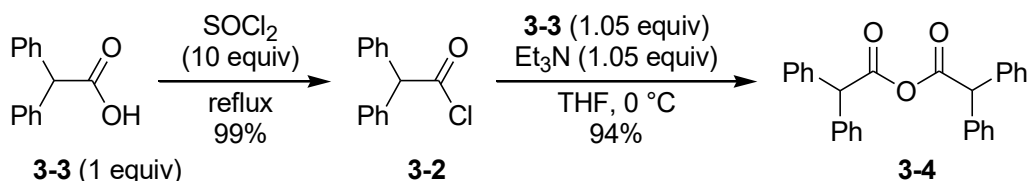


Figure 3-9. ジフェニル酢酸 **3-3** の Ag-Y/5T への配位形態

### 3-4-2 ジフェニル酢酸無水物@M-Yの固体 NMR 測定



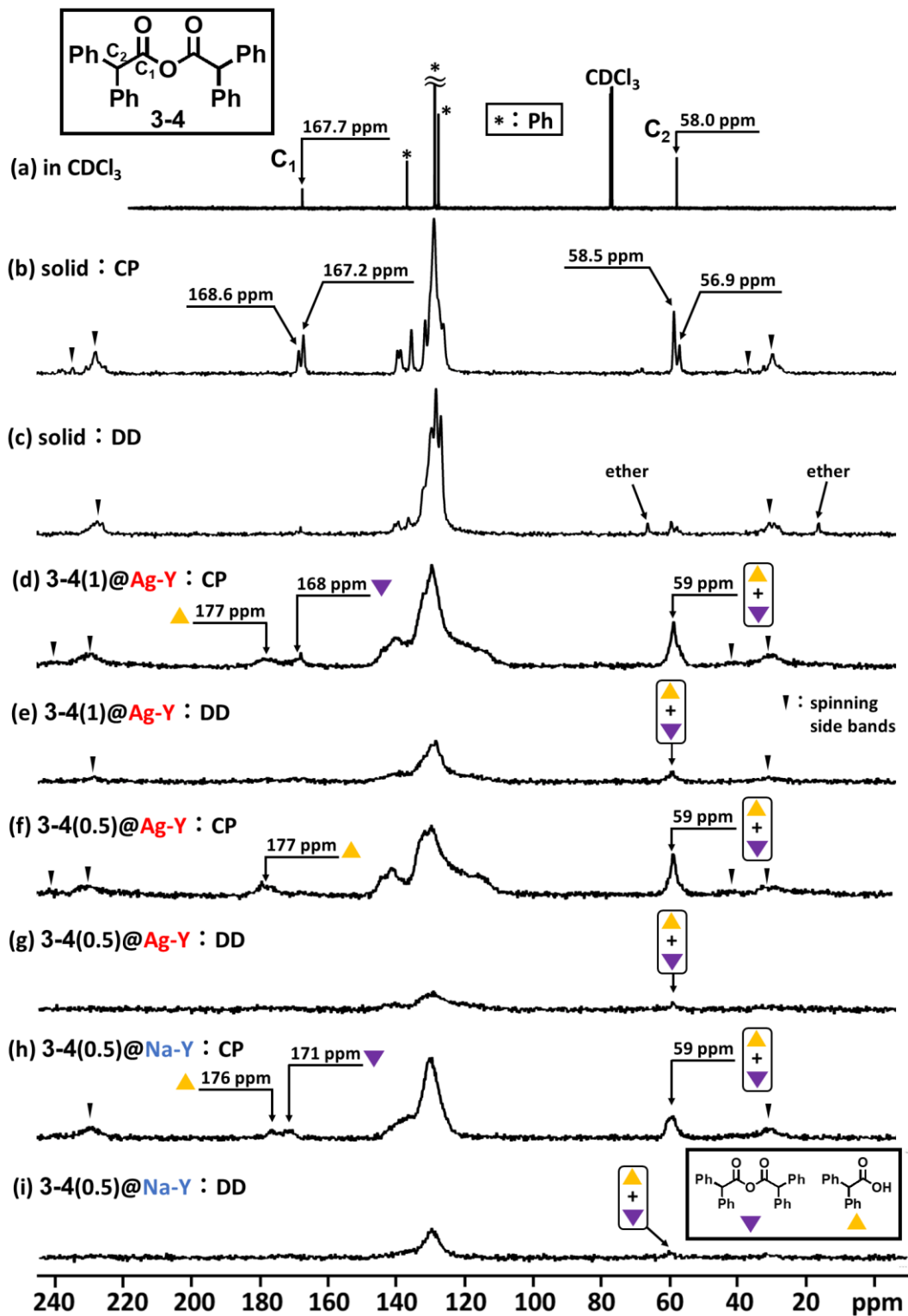
Scheme 3-16. ジフェニル酢酸無水物 **3-4** の合成

Scheme 3-16 で合成したジフェニル酢酸無水物 **3-4** をスーパーページあたり規定量用いて、M-Y に吸着させた試料の固体 NMR を測定した. Figure 3-10 に(a)CDCl<sub>3</sub> 溶液中, (b) 結晶: CP/MAS, (c) 結晶: DD/MAS, (d) **3-4**(1)@Ag-Y: CP/MAS, (e) **3-4**(1)@Ag-Y: DD/MAS, (f) **3-4**(0.5)@Ag-Y: CP/MAS, (g) **3-4**(0.5)@Ag-Y: DD/MAS, (h) **3-4**(0.5)@Na-Y: CP/MAS, (i) **3-4**(0.5)@Na-Y: DD/MAS の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを示す.

Figure 3-10 の(b) ~ (i)の結果から, どの試料も DD/MAS 測定より CP/MAS 測定の感度が高いことより, 分子運動が抑制されていることが分かる. まず結晶状態(b)では溶液中(a)よりも複数のピークが見られる. 構造的に等価な炭素でも結晶構造の配向によって非等価になることが知られており<sup>111</sup>, 結晶状態(b)では, 溶液中(a)でのカルボニル炭素 C<sub>1</sub> と, カルボニル基の α 位のメチン炭素 C<sub>2</sub> がそれぞれ非等価になることで, 2 種類観測されたと考えられる.

<sup>111</sup> R. Kitamaru, F. Horii, K. Murayama, *Macromolecules*, **1986**, *19*, 636-643.





**Figure 3-10.** ジフェニル酢酸無水物 **3-4**@M-Y の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(測定条件 : 回転数 10 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数), (a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) 結晶 : CP MAS, (c) 結晶 : DD/MAS, (d) **3-4**(1)@Ag-Y : CP/MAS, (e) **3-4**(1)@Ag-Y : DD/MAS, (f) **3-4**(0.5)@Ag-Y : CP/MAS, (g) **3-4**(0.5)@Ag-Y : DD/MAS, (h) **3-4**(0.5)@Na-Y : CP/MAS, (i) **3-4**(0.5)@Na-Y : DD/MAS.

**Ag-Y**に吸着したスペクトル(d)では、168 ppm と 176 ppm に炭素 C<sub>1</sub>, 58 ppm に炭素 C<sub>2</sub>由来のピークが見られる。(d), (f)の177 ppmのピークは、Figure 2-10の結果と一致することから、**3-4**が加水分解で生成した**3-3**のカルボニル炭素のピーク▲である。一方168 ppmのブロードなピークは、細孔内に存在する**3-4**のピーク▼であると思われる。さらにFigure 3-11に示した167 ppmのピークの拡大図には、ブロードなピーク上に鋭いピークも見られる。これは、溶液中(a)の炭素 C<sub>1</sub>とほぼ一致することから、細孔外に存在する未吸着の**3-4**であると帰属される。(h)の**Na-Y**に吸着したスペクトルでは、176 ppm に**3-3**のピーク(▲), 171 ppm に**3-4**のピーク(▼), 58 ppm に両者のカルボニル基のα位のメチン炭素のピーク(▲+▼)が見られる。

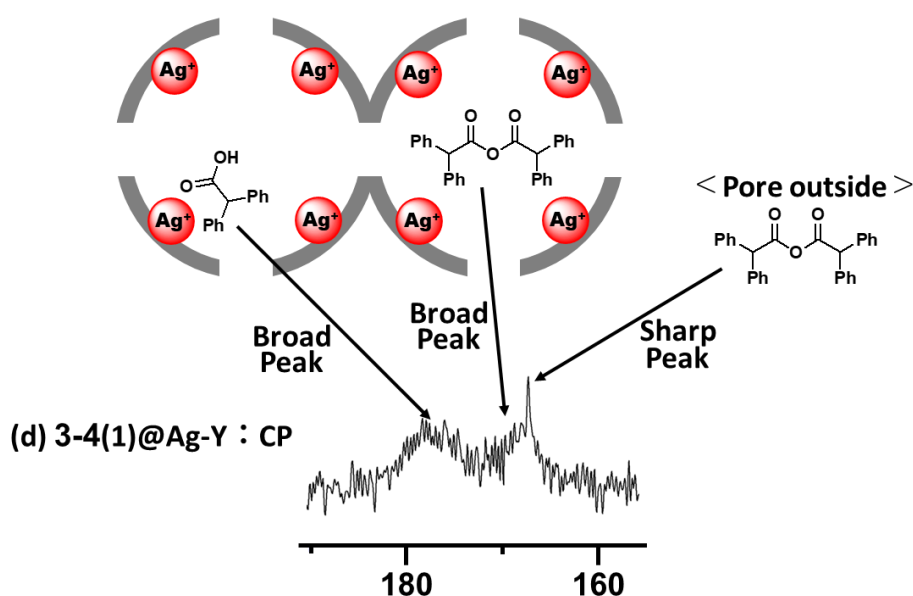


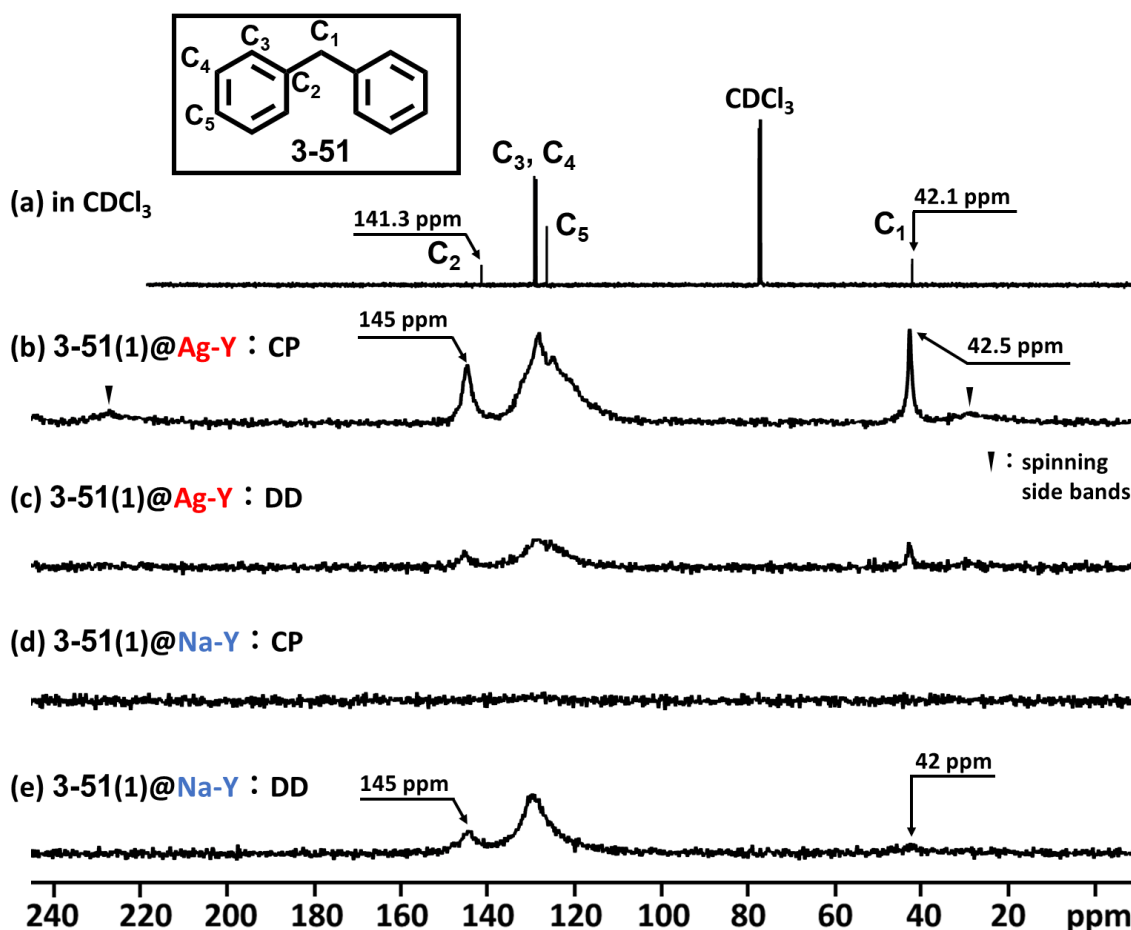
Figure 3-11. Figure 3-10 (d)のスペクトル拡大図と対応する化学種の帰属

### 3-4-3 ジフェニルメタン@M-Yの固体NMR測定

**Ag-Y** および **Na-Y** とベンゼン環の相互作用を調べるために、ジフェニルメタン **3-51** を **M-Y** のスーパーケージあたり 1 分子吸着させた試料の固体 NMR を測定した。Figure 3-12 に(a)CDCl<sub>3</sub> 溶液中, (b) **3-51(1)@Ag-Y** : CP/MAS, (c) **3-51(1)@Ag-Y** : DD/MAS, (d) **3-51(1)@Na-Y** : CP/MAS, (e) **3-51(1)@Na-Y** : DD/MAS の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを示す。

Figure 3-12 より、溶液中(a)と **M-Y** 吸着(b), (e)の結果を比べると、ベンゼン環のイプソ位炭素 C<sub>2</sub>は、3~4 ppm ほど低磁場シフトしている。(b), (e)を比較すると、イプソ位炭素 C<sub>2</sub>の化学シフト値は、ともに 145 ppm に現れ、違いは見られなかった。しかし、**Ag-Y** 吸着(b)の CP/MAS 測定が高感度なことから分子運動が抑制されており、ベンゼン環が **Ag+**へ

強く配位をしていると考えられる。ベンゼン環配位(*Ph* 配位)では、メチレン炭素  $C_1$  の化学シフトの変化は見られず、ベンゼン環に隣接した  $sp^3$  炭素の化学シフト値は、殆ど変化しないことが分かった。反対に **Na-Y** では、(d)の CP/MAS 測定よりも、(e)の DD/MAS 測定が高感度であることから、**Na-Y** とベンゼン環の相互作用は、**Ag-Y** に比べて弱いと結論できる。実際に、芳香環化合物であるベンゼンやチオフェンは、**Na-Y** より **Ag-Y** に強く吸着する<sup>112</sup>。これは、ベンゼン環とのカチオン- $\pi$  相互作用<sup>113</sup>が強い結果である。



**Figure 3-12.** ジフェニルメタン **3-51**@M-Y の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(測定条件：回転数 10 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数), (a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) **3-51(1)@Ag-Y** : CP/MAS, (c) **3-51(1)@Ag-Y** : DD/MAS, (d) **3-51(1)@Na-Y** : CP/MAS, (e) **3-51(1)@Na-Y** : DD/MAS.

<sup>112</sup> A. J. H.-Maldonado, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, 123-129.

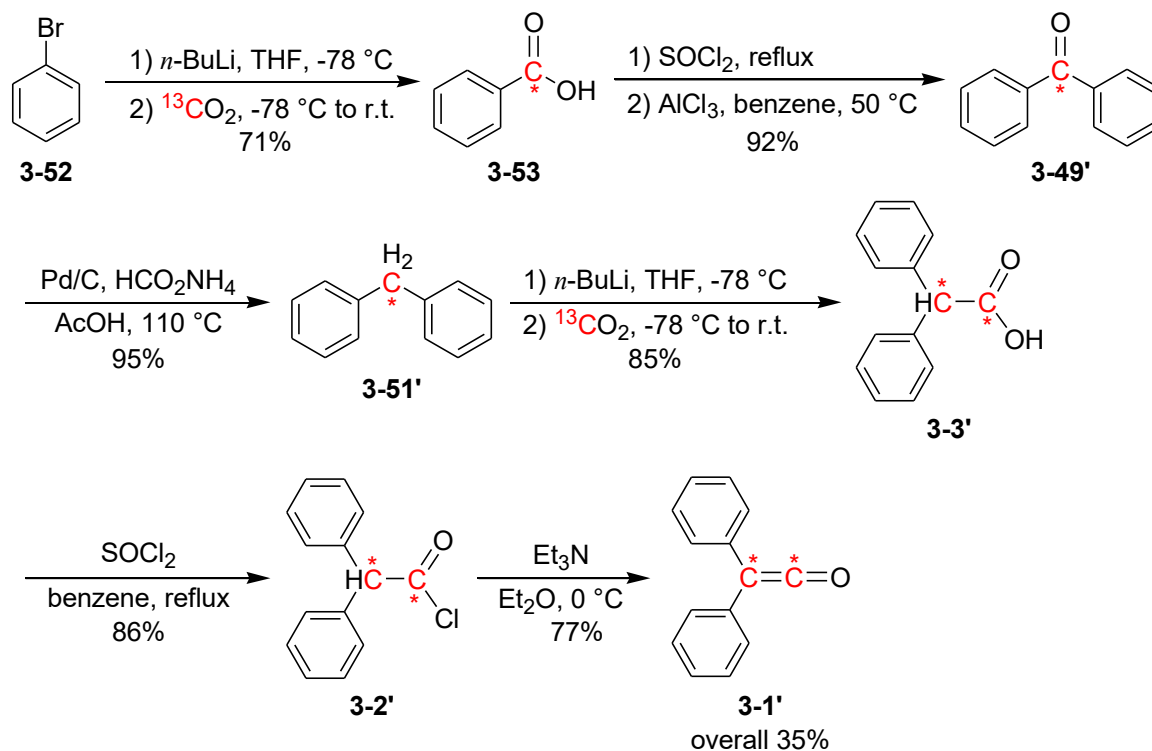
<sup>113</sup> J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1303-1324.

### 3-5節 ジフェニルケテン類似構造化合物と Na-Y/Ag-Y の相互作用の解析

3-3-2でジフェニルケテン **3-1**@Ag-Y の固体 NMR スペクトルを測定した際、4級炭素由来のピークの感度が悪く、ピークの有無が確認できなかった。そこで感度を上げるために、炭素-13 で標識化したジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$  **3-1'** ( $\text{Ph}_2^{13}\text{C}=\text{O}$ ) を合成し、再度固体 NMR を測定することにした。一方で、ジフェニルケテンと類似の構造を持つベンゾフェノン **3-49** と 1,1-ジフェニルエチレン **3-50** を M-Y に吸着させて解析した場合もジフェニルケテン **3-1** の場合と同様に感度が低く、4級炭素のピークの有無が確認できない可能性が考えられるため炭素-13 で標識化した基質(**3-49'**と **3-50'**)を合成することにした。

#### 3-5-1 ジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$ とベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$ の合成

ブロモベンゼン **3-52** と炭酸バリウム- $^{13}\text{C}$  を出発物質として炭素-13 で標識したジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$  **3-1'** とベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'** を Scheme 3-17 の経路により合成した(6 ステップ, 総収率 35%)。炭素-炭素二重結合の両端に炭素-13 を導入した  $\text{Ph}_2^{13}\text{C}=\text{O}$  の合成法は、参考文献 107 の論文によって達成されているが、Scheme 3-17 では、より収率と生成物の純度を上げるために、一部反応経路を変えた。さらに個々の段階で反応条件や実験法を、非標識化基質を用いて最適化した後、炭素-13 標識化基質を用いて行った。



Scheme 3-17. ジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$  **3-1'** とベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'** の合成スキーム

安息香酸- $^{13}\text{C}$  **3-53** の合成におけるブロモベンゼン **3-52** の *n*-BuLi 用いたリチオ化は、溶媒と温度の選択が非常に重要である。 **3-52** のリチオ化を  $\text{Et}_2\text{O}$  溶液中、 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 時間の反応条件下ではリチオ化は 50%程度しか進行せず、一方、THF 溶液中、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 時間の反応条件下では定量的にリチオ化が進行した。有機リチウム試薬は、溶媒と温度の選択により会合度と反応性が変化し、*n*-BuLi はヘキサン $<$  $\text{Et}_2\text{O}$  $<$ THF 溶媒の順で会合度が六量体から二量体に移行しやすく、低会合状態になるにつれて反応性は高くなる<sup>114</sup>。

また、合成したベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'**をクーゲルロール蒸留のみで精製することで、ジフェニルメタン- $^{13}\text{C}$  **3-51'**の合成に用いると、多量に同定不明な副生成物が生成し、**3-51'**の収率が 20%程度になり、反応が完結しなかった(水素源の  $\text{HCO}_2\text{NH}_4$  と触媒 Pd/C を反応途中で追加しても原料の **3-49'**が消費されないので、触媒被毒が起きたと思われる)。そのため **3-51'**の合成では、クーゲルロール蒸留とシリカゲルカラムクロマトグラフィーを施して精製した高純度な **3-49'**を用いる必要があった。

ジフェニル酢酸塩化物- $^{13}\text{C}_2$  **3-2'**の合成では、**3-51'**から合成したジフェニル酢酸- $^{13}\text{C}_2$  **3-3'**をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製せずに用い、さらに **3-3'**に対して過剰量(10 当量)の塩化チオニルを、溶媒を兼ねて用いたところ、**3-2'**のカルボニル基の  $\alpha$  位のメチン水素がクロロ基に置き換わった副生物 **3-54** が主生成物として得られた。この構造は  $^{13}\text{C}$  NMR と GC-MS によって同定した(Figure 3-13)。ジフェニル酢酸 **3-3** と塩化チオニルから **3-54** を合成したという報告は過去になく、**3-54** の生成機構は不明であるが、**3-2'**を合成するには **3-3'**の純度を高めて、温和な条件下での塩素化が必要である。幸いにも得られた **3-54** は、1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$  **3-50'**を合成するために利用できた(3-5-2 で後述)。

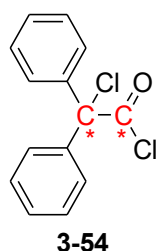


Figure 3-13.  $\alpha$ -クロロジフェニル酢酸塩化物- $^{13}\text{C}_2$  **3-54**

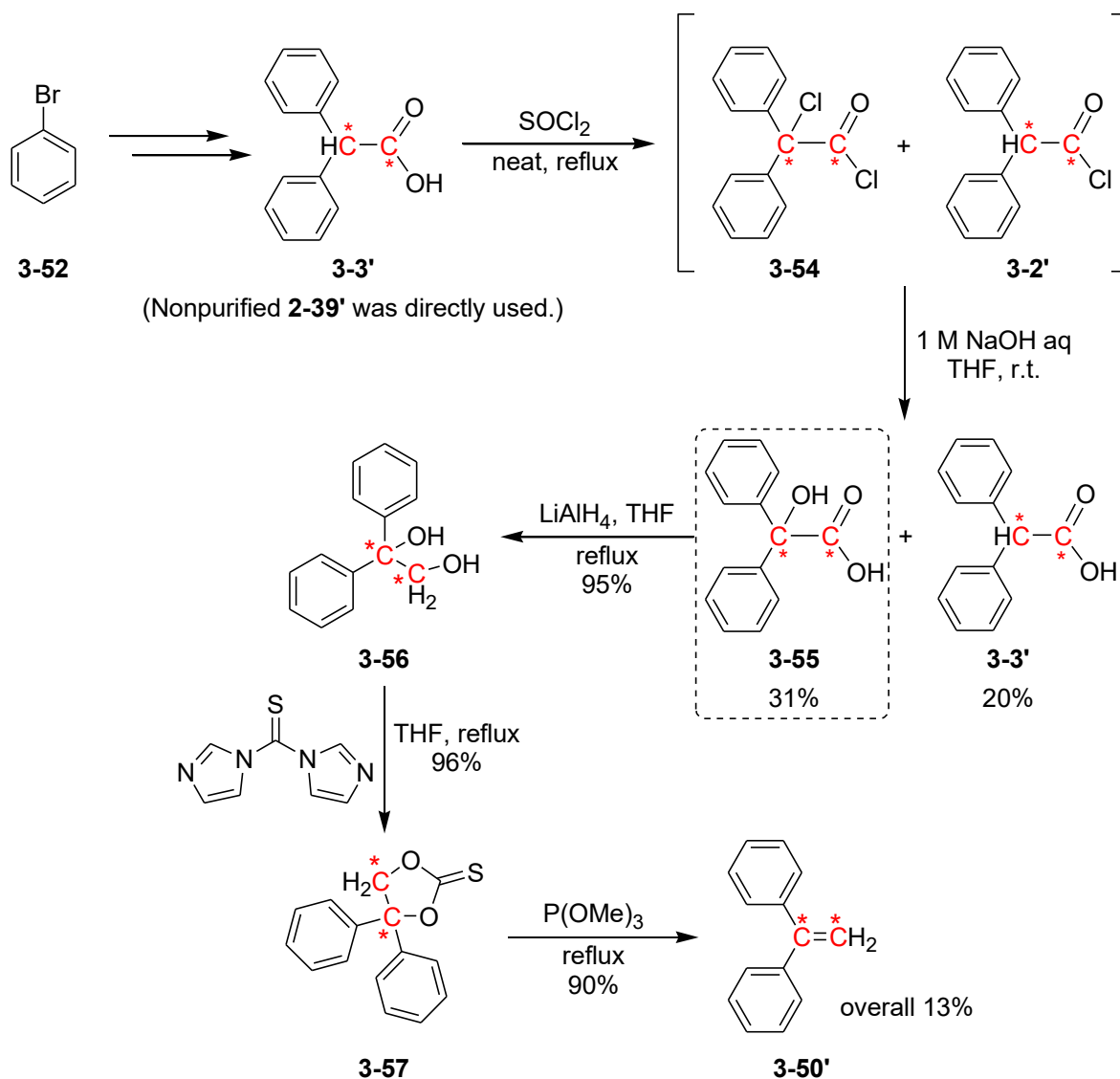
ジフェニルケテンの合成の際には、数%のベンゾフェノンが副生成物として混ざることが知られている<sup>107,108</sup>。合成した試料の  $^1\text{H}$  NMR の積分値からジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$  **3-1'**：

<sup>114</sup> (a) E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1501-1523. (b) 野依 良治 編 「大学院講義 有機化学I. 分子構造と反応・有機金属化学」, 東京化学同人, pp 310-320 (1999).

ベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'** : ジフェニル酢酸無水物- $^{13}\text{C}_2$  **3-4'** = 1 : 0.03 : 0.008 の混合割合であり、高純度の  $^{13}\text{C}$  標識化 **3-1'** が得られたといえる。

### 3-5-2 1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$ の合成

炭素-13 で標識した 1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$  **3-50'** の合成ルートを Scheme 3-18 に示す。Scheme 3-17 のルートにより、ジフェニル酢酸塩化物- $^{13}\text{C}_2$  **3-2'** を合成した際に副生した  $\alpha$ -クロロジフェニル酢酸塩化物- $^{13}\text{C}_2$  **3-54** を 1 M NaOH 水溶液で処理すると、 $\alpha$ -ヒドロキシジフェニル酢酸- $^{13}\text{C}_2$  **3-55** が、31%の収率で得られた。**3-55** に対して  $\text{LiAlH}_4$  で還元することで 1,1-ジフェニルエチレングリコール- $^{13}\text{C}_2$  **3-56** を合成した。**3-56** を 1,1'-チオカルボニルジイミダゾールによってチオ炭酸エステル **3-57** とした後、オレフィン化<sup>115</sup>することで、1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$  **3-50'** を総収率 13%で合成した。

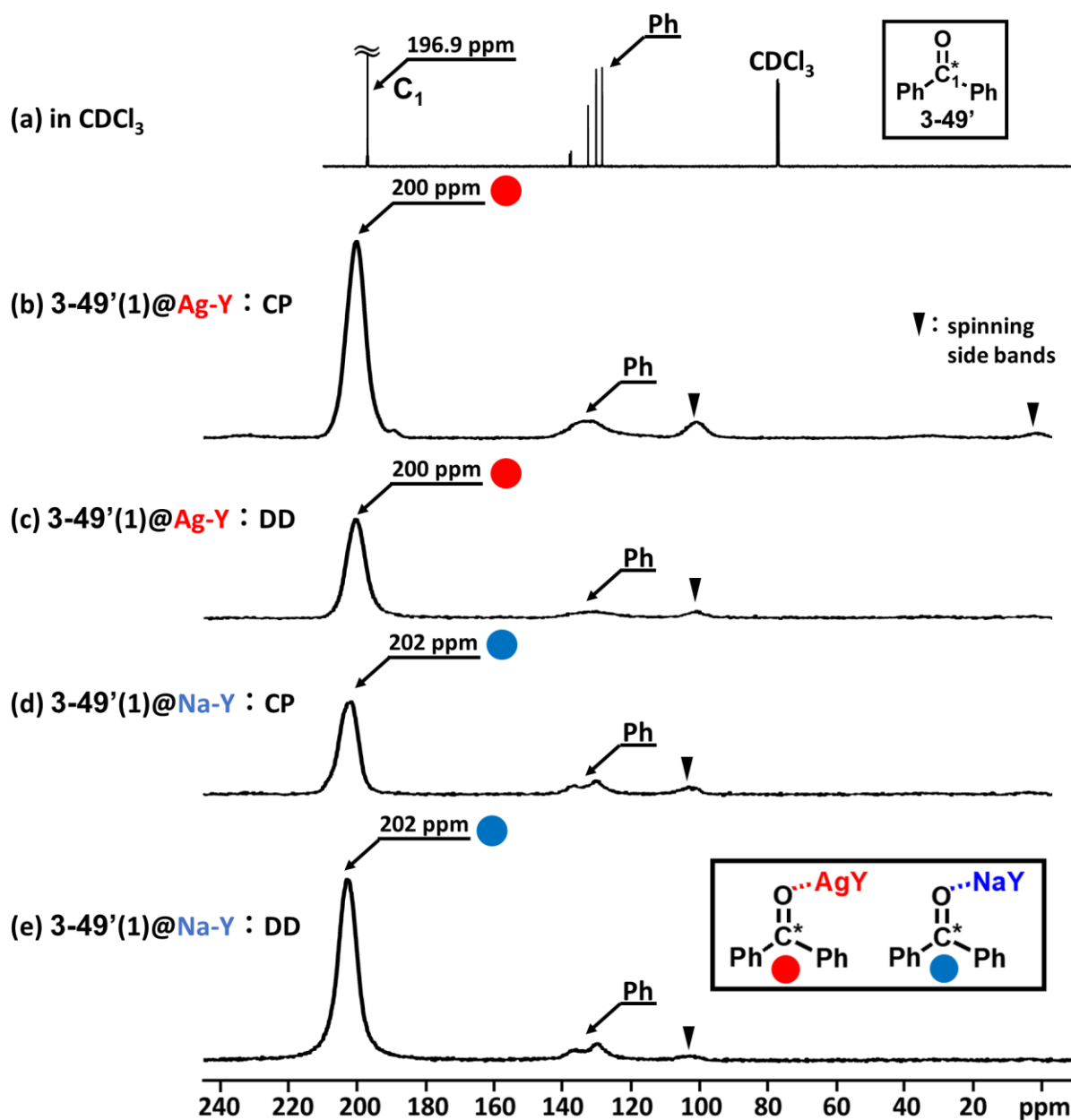


Scheme 3-18. 1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$  **3-50'** の合成スキーム

<sup>115</sup> P. K. Tiwari, B. Sivaraman, I. S. Aidhen, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3594-3605.

### 3-5-3 ベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$ @M-Y の固体 NMR 測定

合成したベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'**を用いて, **Ag-Y** および **Na-Y** にスーパーケーjあたり 1 分子吸着させた試料の固体 NMR を測定した. Figure 3-14 に, (a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) **3-49'(1)@Ag-Y** : CP/MAS, (c) **3-49'(1)@Ag-Y** : DD/MAS, (d) **3-49'(1)@Na-Y** : CP/MAS, (e) **3-49'(1)@Na-Y** : DD/MAS の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す.



**Figure 3-14.** ベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'**@M-Y の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(測定条件: 回転数 10 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーケーjあたりの吸着分子数), (a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) **3-49'(1)@Ag-Y** : CP/MAS, (c) **3-49'(1)@Ag-Y** : DD/MAS, (d) **3-49'(1)@Na-Y** : CP/MAS, (e) **3-49'(1)@Na-Y** : DD/MAS.



Figure 3-14 より，溶液中(a)における **3-49'** のカルボニル炭素  $C_1$  は，196.9 ppm に見られる． **3-49'**@**Ag-Y** の(b), (c)と **3-49'**@**Na-Y** の(d), (e)を見ると， **Ag-Y** では 200 ppm， **Na-Y** では 202 ppm に現れ，溶液中よりも 3~5 ppm ほど低磁場にシフトしている． **3-49'** は金属  $M^+$  イオンに対して  $CO$  配位または  $Ph$  配位の形態をとると考えられる．

$M-Y/5T$  クラスタに対する **3-49** のそれぞれの配位形態について安定構造の  $\Delta G$ ,  $E_{ads}$ ,  $\delta$  を計算した結果を Table 3-3 に， Table 3-3 の配位形態の構造を Figure 3-15 に示す．

Table 3-3.  $M-Y/5T$  クラスタに対するベンゾフェノン **3-37** の吸着形態の計算結果<sup>(a)</sup>

Coordination mode					
	$Ph-C_1-Ph$	$Ph-C_1-Ph$	$Ph-C_1-Ph$	$Ph-C_1-Ph$	$Ph-C_1-Ph$
$\Delta G /$ (kcal/mol)	-	0	+6.02	0	+10.96
$E_{ads} /$ (kcal/mol)	-	-20.29	-13.98	-18.98	-7.58
$\delta /$ (ppm) <sup>(b)</sup>	$C_1 : 203.6$	$C_1 : 212.9$	$C_1 : 203.9$	$C_1 : 212.1$	$C_1 : 202.5$

(a) B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) (Ag:SDD), correct BSSE. (b) Compared to the  $\delta$  value in black for the uncoordinated mode, the  $\delta$  in red shows a higher magnetic field shift and the  $\delta$ s in blue show lower magnetic field shifts for the coordinated modes.

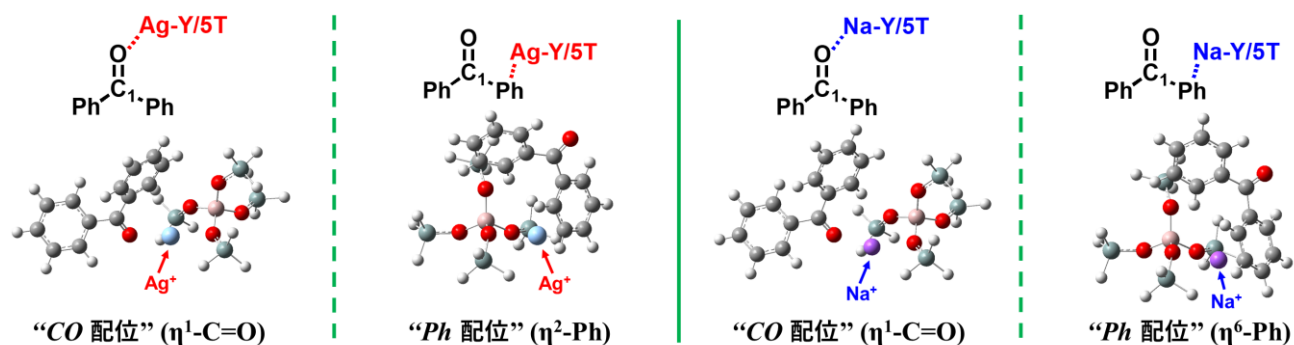


Figure 3-15. Table 3-3 における構造最適化後の安定構造

$M-Y/5T$  に対する **3-49** の  $CO$  配位では， $\eta^2-C=O$  配位の安定構造は存在せず， $\eta^1-C=O$  配位のみが極小値として存在した．  $Ph$  配位において， **Ag-Y/5T** では  $\eta^2-Ph$  で配位， **Na-Y/5T** では  $\eta^6-Ph$  で配位する構造が安定構造であった( $\eta^2-Ph$  配位の中でも複数の配位形態が考えられるが，どの形態でも差は<1 kcal/mol 程度しかなかった)． **3-49**@**Ag-Y/5T** の  $\Delta G$  を比較すると，  $CO$  配位の方が  $Ph$  配位よりも+6.02 kcal/mol 安定であり， **3-49**@**Na-Y/5T** に関しても  $CO$  配位が  $Ph$  配位よりも+10.96 kcal/mol 安定となった． **3-49**@ $M-Y/5T$  の  $Ph$  配位で



は、真空中における **3-49** の化学シフト値  $\delta = 203.6$  ppm とほとんど値は変わらないが、CO 配位ではそれぞれ 212.9 ppm (**Ag-Y/5T**), 212.1 ppm (**Na-Y/5T**) と低磁場にシフトしている。Figure 3-14 と Table 3-3 の結果から、M-Y に対するベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'** の配位形態は CO 配位(●と●)のみと結論され、ホルムアルデヒド(2-2-4 参照)やアクロレイン(2-2-5 参照)の M-Y に対する配位形態の結果からも裏付けられる。

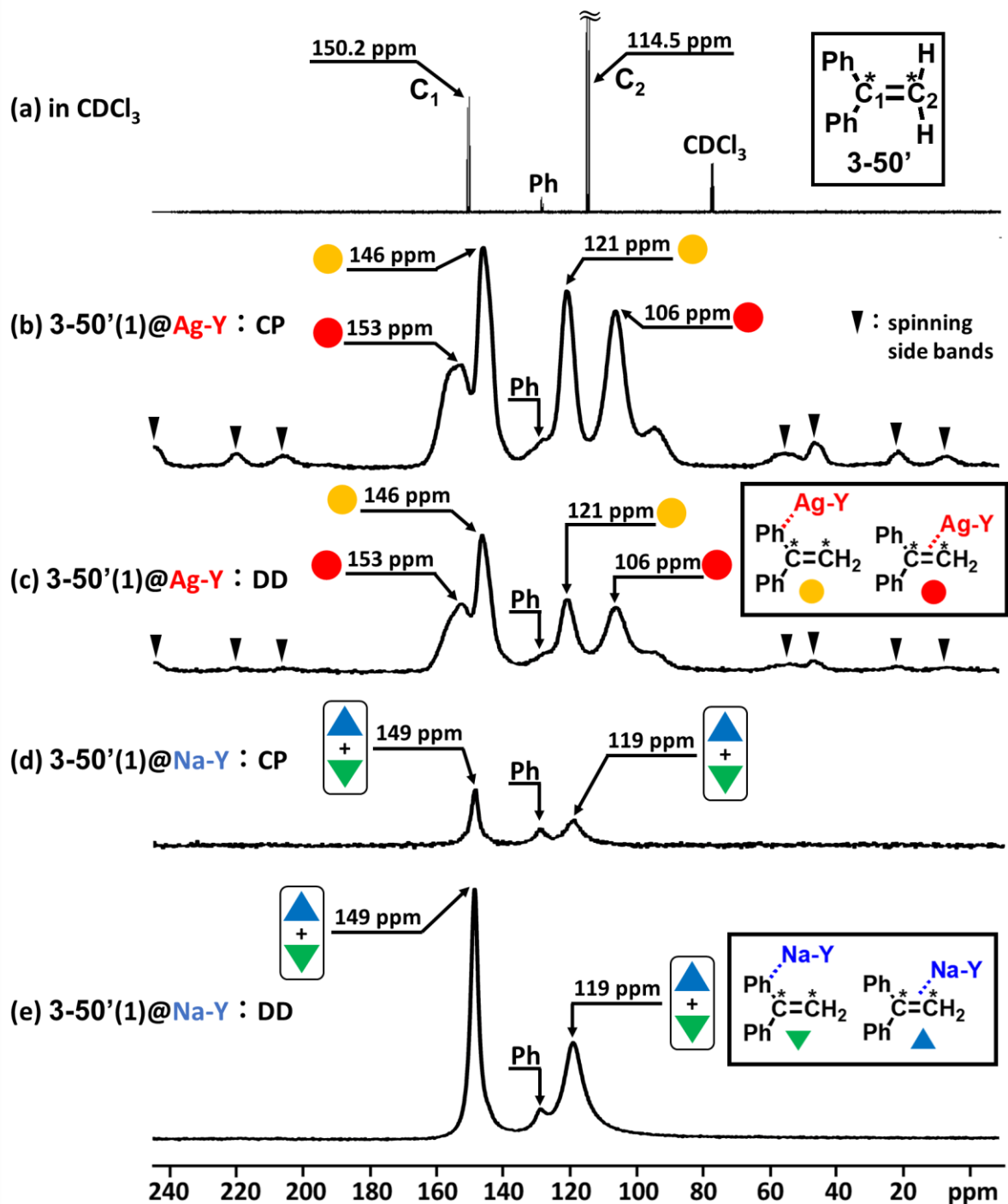
Figure 3-14 において、**3-49'**@**Ag-Y** の DD/MAS 測定(c)に比べて、CP/MAS 測定(b)の感度がわずかに高く、**3-49'**@**Na-Y** では、逆に CP/MAS 測定(d)よりも、DD/MAS 測定(e)の感度の方が高い。これは細孔内における **3-49'** の運動性の違いによるもので、**Na-Y** 細孔内では運動性が高く、**Ag-Y** 細孔内では運動性が低いと考えられる(理由については 3-7-1 で後述)。これは、**Ag-Y/5T** と **Na-Y/5T** に対する **3-49** の吸着エネルギーの差(-20.29 kcal/mol と -18.98 kcal/mol)からも裏付けられる。

#### 3-5-4 1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$ @M-Y の固体 NMR 測定

合成した 1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$  **3-50'** を用いて、**Ag-Y** および **Na-Y** にスーパーケージあたり 1 分子吸着させた試料の固体 NMR を測定した。Figure 3-16 に、(a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中、(b) **3-50'**(1)@**Ag-Y**: CP/MAS, (c) **3-50'**(1)@**Ag-Y**: DD/MAS, (d) **3-50'**(1)@**Na-Y**: CP/MAS, (e) **3-50'**(1)@**Na-Y**: DD/MAS の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す。

Figure 3-16 より、溶液中(a)では、炭素-炭素二重結合炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  の化学シフトはそれぞれ 114.5, 150.2 ppm に現れる。**3-50'**@**Ag-Y** の(b), (c)では、炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  由来の主要なピーク 106, 121, 146, 153 ppm の 4 つが観測された。メタノールで抽出後の溶液では **3-50'** のみが検出されたことから、2 種類の化学種があると考えられた。また、**3-50'**@**Na-Y** の(d), (e)の炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  は 119, 149 ppm にピークを与えた。**3-50'** の  $\text{M}^+$  への配位形態は CC 配位または *Ph* 配位が考えられる。

M-Y/5T クラスタに対する **3-50** のそれぞれの配位形態について安定構造の  $\Delta G$ ,  $E_{\text{ads}}$ ,  $\delta$  を計算した結果を Table 3-4 に示す。また、Table 3-4 の配位形態の構造を Figure 3-17 に示す。*Ph* 配位において、**Ag-Y/5T** では  $\eta^2$ -*Ph* で配位、**Na-Y/5T** では  $\eta^6$ -*Ph* で配位する構造が安定構造であった( $\eta^2$ -*Ph* 配位の中でも複数の配位形態が考えられるが、どの形態でも差は < 1 kcal/mol 程度しかなかった)。まず **3-50**@**Ag-Y/5T** の  $\Delta G$  を比較すると、*Ph* 配位よりも CC 配位の方が +3.79 kcal/mol 安定になり、一方 **3-50**@**Na-Y/5T** の場合では、CC 配位と *Ph* 配位の差が -0.85 kcal/mol となり、*Ph* 配位の方が安定であった。

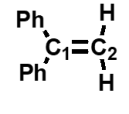
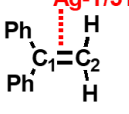
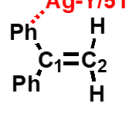
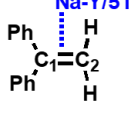
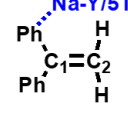


**Figure 3-16.** 1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$   $3-50'@M-Y$  の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(測定条件: 回転数 10 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数), (a) $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b)  $3-50'(1)@Ag-Y : \text{CP}/\text{MAS}$ , (c)  $3-50'(1)@Ag-Y : \text{DD}/\text{MAS}$ , (d)  $3-50'(1)@Na-Y : \text{CP}/\text{MAS}$ , (e)  $3-50'(1)@Na-Y : \text{DD}/\text{MAS}$ .

次に各構造の炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  における化学シフト  $\delta$  を, 真空中の値( $\text{C}_1$ : 164.1,  $\text{C}_2$ : 118.7 ppm)と比較した.  $3-50@Ag-Y/5T$  の  $\text{CC}$  配位における炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  は, それぞれ低磁場と高磁場に

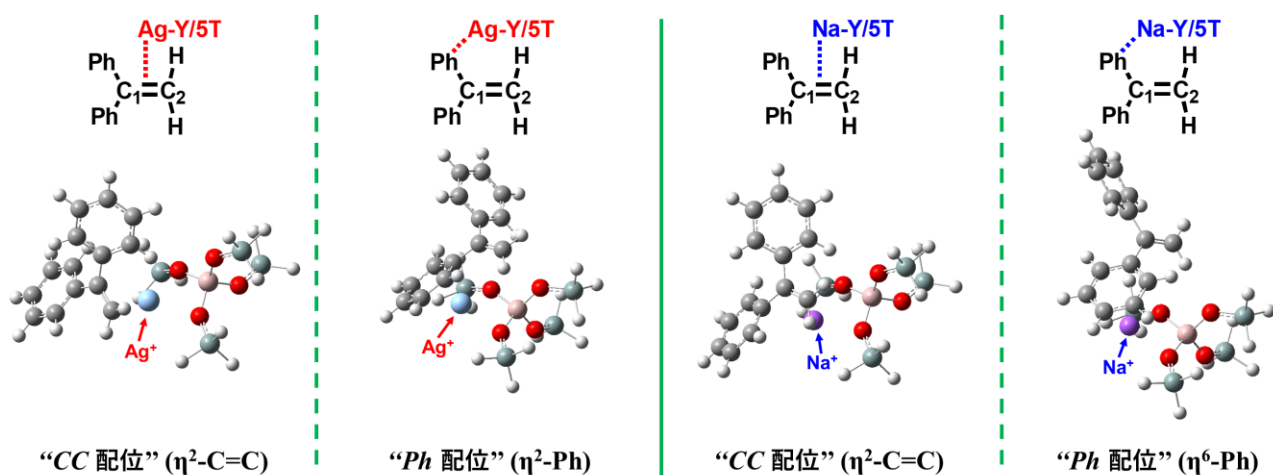
シフト( $C_1$ : 175.0 ppm,  $C_2$ : 83.2 ppm), *Ph* 配位における炭素  $C_1$ ,  $C_2$  は, それぞれ高磁場と低磁場にシフト( $C_1$ : 158.7 ppm,  $C_2$ : 127.9 ppm)した. 従って, (b), (c)の 106, 153 ppm のピークは *CC* 配位(●), 121, 146 ppm のピークは, *Ph* 配位(●)であると帰属できる. **3-50@Na-Y/5T** においては, *CC* 配位と *Ph* 配位の  $\Delta G$  の差が殆どなく, *CC* 配位( $C_1$ : 162.8 ppm,  $C_2$ : 123.1 ppm)と *Ph* 配位( $C_1$ : 157.2 ppm,  $C_2$ : 136.2 ppm)では, ともに同傾向の化学シフト値の増減を得たことから, Figure 3-15 (d), (e)の 149 ppm と 119 ppm は, *CC* 配位と *Ph* 配位が平均化したピーク(▼+▲)と思われる(平均化の理由は 3-7-2 で後述). Table 3-4 の  $E_{ads}$  値の差は大きく, **3-50@Ag-Y/5T** > **3-50@Na-Y/5T** であることから, **3-50'**の *Ag-Y* への吸着力は, *Na-Y* より強く, **3-50'**@*Ag-Y* においては, Figure 3-16 の DD/MAS 測定(c)よりも, CP/MAS 測定(b)が高感度になっている.

**Table 3-4.** M-Y/5T クラスタに対する 1,1-ジフェニルエチレン **3-50** の吸着形態計算結果<sup>(a)</sup>

Coordination mode	Ag-Y/5T		Na-Y/5T		
					
$\Delta G /$ (kcal/mol)	-	0	+3.79	0	-0.85
$E_{ads} /$ (kcal/mol)	-	-17.92	-14.13	-9.12	-10.27
$\delta /$ (ppm) <sup>(a)</sup>	$C_1$ : 164.1 $C_2$ : 118.7	$C_1$ : 175.0 $C_2$ : 83.2	$C_1$ : 158.7 $C_2$ : 127.9	$C_1$ : 162.8 $C_2$ : 123.1	$C_1$ : 157.2 $C_2$ : 136.2

(a) B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) (Ag:SDD), correct BSSE.

(b) Compared to the  $\delta$  values in black for the uncoordinated mode, the  $\delta$ s in red show higher magnetic field shifts and the  $\delta$ s in blue show lower magnetic field shifts for the coordinated modes.



**Figure 3-17.** Table 3-4 における構造最適化後の安定構造

## 3-6節 ジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$ の吸着形態の解析

### 3-6-1 ジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$ @M-Yの固体NMR測定

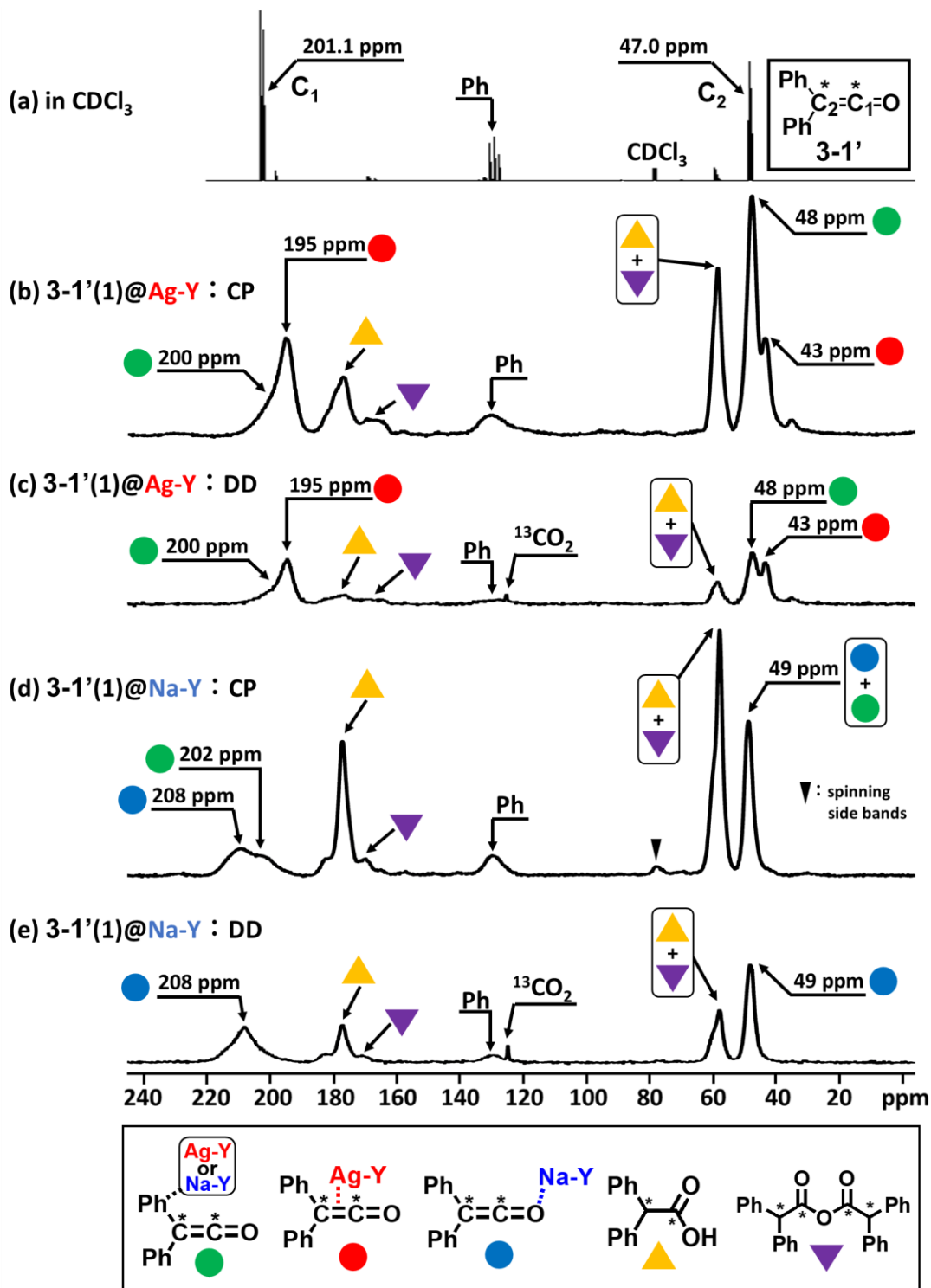
合成したジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$  **3-1'**を用いて, **Ag-Y** および **Na-Y** に室温下でスーパーケーブあたり 1 分子吸着させた試料の固体 NMR を測定した. Figure 3-18 に, (a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) **3-1'(1)@Ag-Y**: CP/MAS, (c) **3-1'(1)@Ag-Y**: DD/MAS, (d) **3-1'(1)@Na-Y**: CP/MAS, (e) **3-1'(1)@Na-Y**: DD/MAS の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す.

Figure 3-18 より, まず **3-1'**@M-Y の (b) ~ (e) における 176 及び 58 ppm のピークは, **3-1'** が加水分解したジフェニル酢酸- $^{13}\text{C}_2$  **3-3'**(▲) によるものであり, 167~170, 58 ppm は, **3-1'** と **3-3'** から生成したジフェニル酢酸無水物- $^{13}\text{C}_4$  **3-4'**(▼) およびゼオライトのシラノール部位と反応したシラノールエステル **3-48'** である. この帰属は, 3-4-1 と 3-4-2 で説明したように, 別途調製した **3-3**@M-Y または **3-4**@M-Y の  $^{13}\text{C}$  MAS NMR により確認した. また, **3-1'**@M-Y の DD 測定でわずかに見られる 125 ppm 付近の鋭いピークは,  $^{13}\text{CO}_2$  によるものあり, **3-1'** が酸素によって分解してベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'** と  $^{13}\text{CO}_2$  を生じた結果と思われる<sup>116</sup>. 溶液中(a)では, **3-1'**の炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  の化学シフトは, それぞれ 201.1 ppm, 47.0 ppm に現れる. **3-1'**@**Ag-Y** の (b), (c) において, **3-1'** の  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  炭素は 43, 48, 195 ppm 及びブロードな 200 ppm である. **3-1'**@**Na-Y** の (d) においては **3-1'** の  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  炭素は 49, 202, 208 ppm に現れた. **3-1'** の  $\text{M}^+$  への配位形態は, CO 配位, CC 配位および Ph 配位が考えられる.

それぞれの配位形態について安定構造の  $\Delta G$ ,  $E_{\text{ads}}$ ,  $\delta$  を計算した結果を Table 3-5 に示す. また, Table 3-5 の配位形態の構造を Figure 3-19 に示す. **3-1**@M-Y/5T に対する CO 配位では,  $\eta^2\text{-C=O}$  配位から構造最適化をすると,  $\eta^1\text{-C=O}$  配位の安定構造が得られ,  $\eta^2\text{-C=O}$  配位は, 極小値が存在しなかった (Figure 3-20). Ph 配位ではベンゾフェノン **3-49**@M-Y/5T と 1,1-ジフェニルエチレン **3-50**@M-Y/5T の場合と同様に, **Ag-Y/5T** では,  $\eta^2\text{-Ph}$  で配位, **Na-Y/5T** では,  $\eta^6\text{-Ph}$  で配位する構造が安定構造であった ( $\eta^2\text{-Ph}$  配位の中でも複数の配位形態が考えられるが, どの形態でも差は < 1 kcal/mol 程度しかなかった). まず, **3-1**@**Ag-Y/5T** において各配位形態の  $\Delta G$  を比較すると, CO 配位 < CC 配位 < Ph 配位の順で安定になる ( $G_{\text{CC}} - G_{\text{CO}} = -2.94$  kcal/mol,  $G_{\text{Ph}} - G_{\text{CO}} = -6.56$  kcal/mol). 次に, 各構造の炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  における  $\delta$  の計算値を, 真空中の値 ( $\text{C}_1$ : 212.9,  $\text{C}_2$ : 53.9 ppm) と比較した. **3-1**@**Ag-Y/5T** において CO 配位の炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  は, とともに低磁場にシフト ( $\text{C}_1$ : 238.7 ppm,  $\text{C}_2$ : 58.6 ppm), CC 配位の炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  は, とともに高磁場にシフト ( $\text{C}_1$ : 191.8 ppm,  $\text{C}_2$ : 38.8 ppm), Ph 配位の炭素  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  はともに高磁場にシフト ( $\text{C}_1$ : 203.2 ppm,  $\text{C}_2$ : 52.3 ppm) しており, Ph 配位と比べて CC

<sup>116</sup> P. D. Bartlett, R. E. McCluney, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 4165-4168.

配位は、より大きく高磁場シフトする傾向が見られた。従って Table 3-5 の結果から Figure 3-18 (b), (c)の 43, 195 ppm は  $CC$  配位(●), 48, 200 ppm は  $Ph$  配位(●)と归属できる。



**Figure 3-18.** ジフェニルケテン- $^{13}C_2$   $3-1'@M-Y$  の  $^{13}C$  NMR スペクトル(測定条件：回転数 10 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数), (a) $CDCl_3$  溶液中, (b)  $3-1'(1)@Ag-Y$  : CP/MAS, (c)  $3-1'(1)@Ag-Y$  : DD/MAS, (d)  $3-1'(1)@Na-Y$  : CP/MAS, (e)  $3-1'(1)@Na-Y$  : DD/MAS.

Table 3-5. M-Y/5T クラスターに対するジフェニルケテン **3-1** の吸着形態の計算結果<sup>(a)</sup>

Coordination mode	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \cdots \text{Ag-Y/5T}$	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \cdots \text{Ag-Y/5T}$	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \cdots \text{Ag-Y/5T}$	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \cdots \text{Na-Y/5T}$	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \cdots \text{Na-Y/5T}$
$\Delta G /$ (kcal/mol)	-	0	-2.94	-6.56	0	+0.22
$E_{\text{ads}} /$ (kcal/mol)	-	-8.41	-10.81	-16.00	-9.87	-11.10
$\delta /$ (ppm) <sup>(a)</sup>	$\text{C}_1 : 212.9$ $\text{C}_2 : 53.9$	$\text{C}_1 : 238.7$ $\text{C}_2 : 58.6$	$\text{C}_1 : 191.8$ $\text{C}_2 : 38.8$	$\text{C}_1 : 203.2$ $\text{C}_2 : 52.3$	$\text{C}_1 : 235.5$ $\text{C}_2 : 57.0$	$\text{C}_1 : 203.2$ $\text{C}_2 : 51.7$

(a) B3LYP/6-311+G(2d,p)/B3LYP/6-31+G(d,p) (Ag:SDD), correct BSSE.

(b) Compared to the  $\delta$  values in black for the uncoordinated mode, the  $\delta$ s in red show higher magnetic field shifts and the  $\delta$ s in blue show lower magnetic field shifts for the coordinated modes.

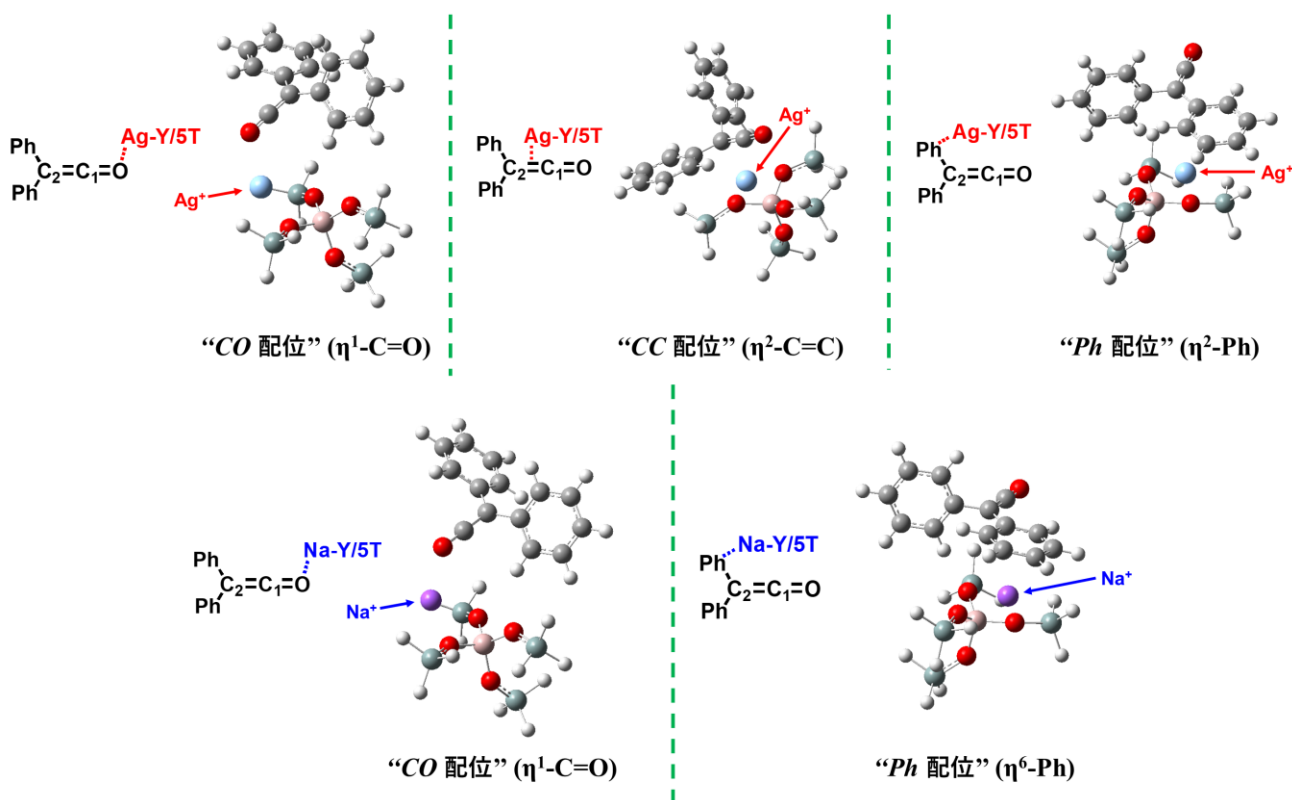


Figure 3-19. Table 3-5 における構造最適化後の安定構造

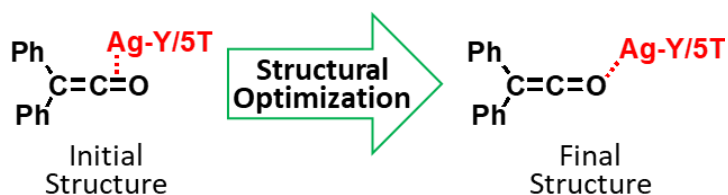


Figure 3-20. CO 配位における構造最適化の模式図



次に、**3-1@Na-Y/5T**における  $\Delta G$  を比較すると、安定性は *Ph* 配位 < *CO* 配位になった ( $G_{CO} - G_{Ph} = +0.22$  kcal/mol). **3-1@Na-Y/5T**における *CC* 配位の極小値は存在せず、計算上安定構造は存在しなかった. **3-1@Na-Y/5T** の  $\delta$  の計算値を、真空中の値 ( $C_1$ : 212.9,  $C_2$ : 53.9 ppm) と比較すると、*CO* 配位における炭素  $C_1, C_2$  は、ともに低磁場にシフト ( $C_1$ : 235.5 ppm,  $C_2$ : 57.0 ppm), *Ph* 配位における炭素  $C_1, C_2$  は、それぞれ高磁場と低磁場にシフト ( $C_1$ : 203.2 ppm,  $C_2$ : 51.7 ppm) した. Table 3-5 の結果から Figure 3-18 (d)における低磁場にシフトした 49,208 ppm は、*CO* 配位(●), 49,202 ppm は、*Ph* 配位(●)と帰属できる. また、49 ppm は *CO* 配位と *Ph* 配位が重なったものと考えられる. Figure 3-18 (d)の 202 ppm は、**3-1'**と  $O_2$  から副生するベンゾフェノン- $^{13}C$  **3-49'**のカルボニル炭素(Figure 3-14 (d), (e)参照)とも考えられる. しかし、**3-49'@Na-Y**では、CP/MAS 測定よりも DD/MAS 測定が、高感度にピークが現れることから、Figure 3-18 (d)の CP/MAS 測定における 202 ppm のピークは、**3-49'**ではないといえる. **3-1'@Na-Y**の(e)で 202 ppm にピークが現れないのは、 $Na^+$ に対しての *Ph* 配位の力が強いので分子運動が抑制され、DD/MAS 測定の感度が低下したからであると考えられる.

続いて、ケテン **3-6** ( $H_2C=C=O$ )@M-Y/5T とジフェニルケテン **3-1** ( $Ph_2C=C=O$ )@M-Y/5T における *CO* 配位と *CC* 配位の  $\Delta G$  を、Table 3-2(3-2-1 参照)と Table 3-5 から比較した. **Na-Y/5T** に関して、**3-1** では、*CC* 配位が安定な構造としてなかったが、**3-6** では、*CC* 配位が存在した. また **Ag-Y/5T** において、**3-6** では、 $\Delta G = G_{CC \text{ 配位}} - G_{CO \text{ 配位}} = -10.85$  kcal/mol, **3-1** では、 $\Delta G = G_{CC \text{ 配位}} - G_{CO \text{ 配位}} = -2.94$  kcal/mol と **3-6** よりも **3-1** の *CO* 配位と *CC* 配位のエネルギー差が小さくなった. これは、嵩高い Ph 基による立体障害のために、*CC* 配位が不安定になったと考えられる.

## 3-7 Ag-Y/Na-Y 細孔内における吸着分子の運動性の差異

### 3-7-1 ベンゾフェノン@M-Y における運動性

3-5-3 の Figure 3-14 のベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'**@M-Y において, *Ph* 配位と *CO* 配位では Table 3-3 より  $E_{\text{ads}}$  の差( $E_{\text{ads CO@Ag-Y/5T}} - E_{\text{ads Ph@Ag-Y/5T}} = -6.31 \text{ kcal/mol}$ ,  $E_{\text{ads CO@Na-Y/5T}} - E_{\text{ads Ph@Na-Y/5T}} = -11.4 \text{ kcal/mol}$ )が大きいので *CO* 配位のみで強く吸着し, **3-49'**@M-Y の Figure 3-14 (b)~(e)において, それぞれの CP/MAS 測定と DD/MAS 測定の感度を比較すると, 3-5-3 でも解説した通り **3-49'**@Ag-Y の(b), (c)では CP/MAS 測定, **3-49'**@Na-Y の(d), (e)では DD/MAS 測定の感度が高い. これは *CO* 配位の際, ソフトな  $\text{Ag}^+$ では共有結合性の寄与が強く, クーロン力の支配的な  $\text{Na}^+$ よりも金属イオンに対して, 配位軸周りの回転運動に障壁が現れることで, CP の感度が高くなったと考えられる.

### 3-7-2 1,1-ジフェニルエチレン@M-Y とジフェニルケテン@M-Y における運動性

次に, Figure 3-16 および Figure 3-18 の 1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$  **3-50'**@Ag-Y とジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$  **3-1'**@Ag-Y, それぞれの CP/MAS 測定と DD/MAS 測定の感度を比べると, ベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **3-49'**と同様に, Ag-Y では, DD/MAS より CP/MAS の感度が高い.  $\text{Ag}^+$ は d 電子をもつため,  $\text{Ag}^+$ の 4d 軌道と **3-50'**および **3-1'**の  $\pi^*$ 軌道との相互作用<sup>49</sup>によって, d 電子がない  $\text{Na}^+$ よりも強く吸着したためと考えられる(2-2-1 の Figure 2-5 参照).

Figure 3-16 および Figure 3-18 における(b), (c)のスペクトルでは, Na-Y よりも Ag-Y の吸着力が強くなることで, 分子運動が抑制され, *CC* 配位と *Ph* 配位の 2 種類の化学種のピークが現れている. Na-Y における **3-50'**と **3-1'**の計算結果である Table 3-4 と Table 3-5 の  $\Delta G$  と  $E_{\text{ads}}$  の差は殆どない. しかし, Figure 3-16 および Figure 3-18 における(b), (c)のスペクトルを比べると, **3-1'**@Na-Y では, CP/MAS の感度が DD/MAS より高く, **3-50'**@Na-Y では, DD/MAS の感度が CP/MAS より高い. この違いは, **3-1'**と **3-50'**におけるそれぞれの配位形態の化学交換速度の差異によるものと推察した.

Figure 3-21 に Na-Y/5T における **3-1** と **3-50** の配位形態間の移動における遷移状態 (Transition State : TS)の  $\Delta G$  を計算した結果を模式図で示す. 遷移状態の計算では, 遷移状態の構造での振動数計算からひとつの虚の振動数があることを確認し, さらに IRC (Intrinsic Reaction Coordinate)計算後の構造最適化によって, 原系と生成系の構造と一致することを確認した. **3-1** の *CO* 配位から TS までの  $\Delta G$  は +7.02 kcal/mol であり, **3-50** の *Ph* 配位から TS までの  $\Delta G$  は, +2.08 kcal/mol であった. **3-50** の *Ph* 配位と *CC* 配位を交換する



際の配位点間の距離に比べ、**3-1** では *Ph* 配位と *CO* 配位の距離が長く、 $\text{Na}^+$  に対しての配位点間を移動する障壁は大きくなる。その結果、化学交換の速度が **3-50** に比べ、**3-1** の方が遅く、**3-50** よりも **3-1** は  $\text{Na}^+$  に吸着した状態を維持できる。従って、*Ph* 配位と *CO* 配位の交換が抑制され、CP/MAS 測定の高感度となり、Figure 3-18 の(d)では 2 種類の化学種のピークが現れたと考えられる。Figure 3-16 の(d)では、**3-50'**の化学交換の障壁が小さいために、DD/MAS 測定の高感度となり、NMR タイムスケールよりも分子運動が速くなることで、*CC* 配位と *Ph* 配位が平均化され、1 組のピークのみを生じたと考えられる。

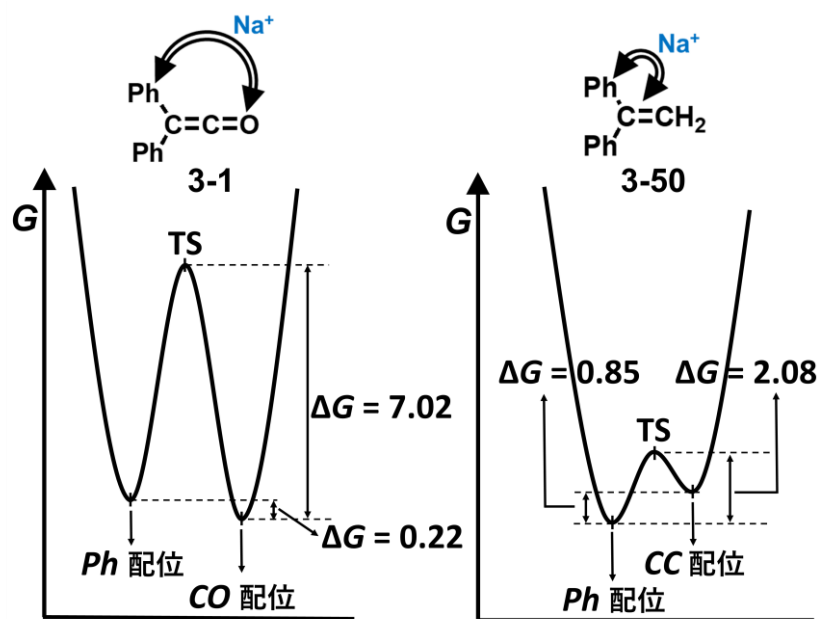
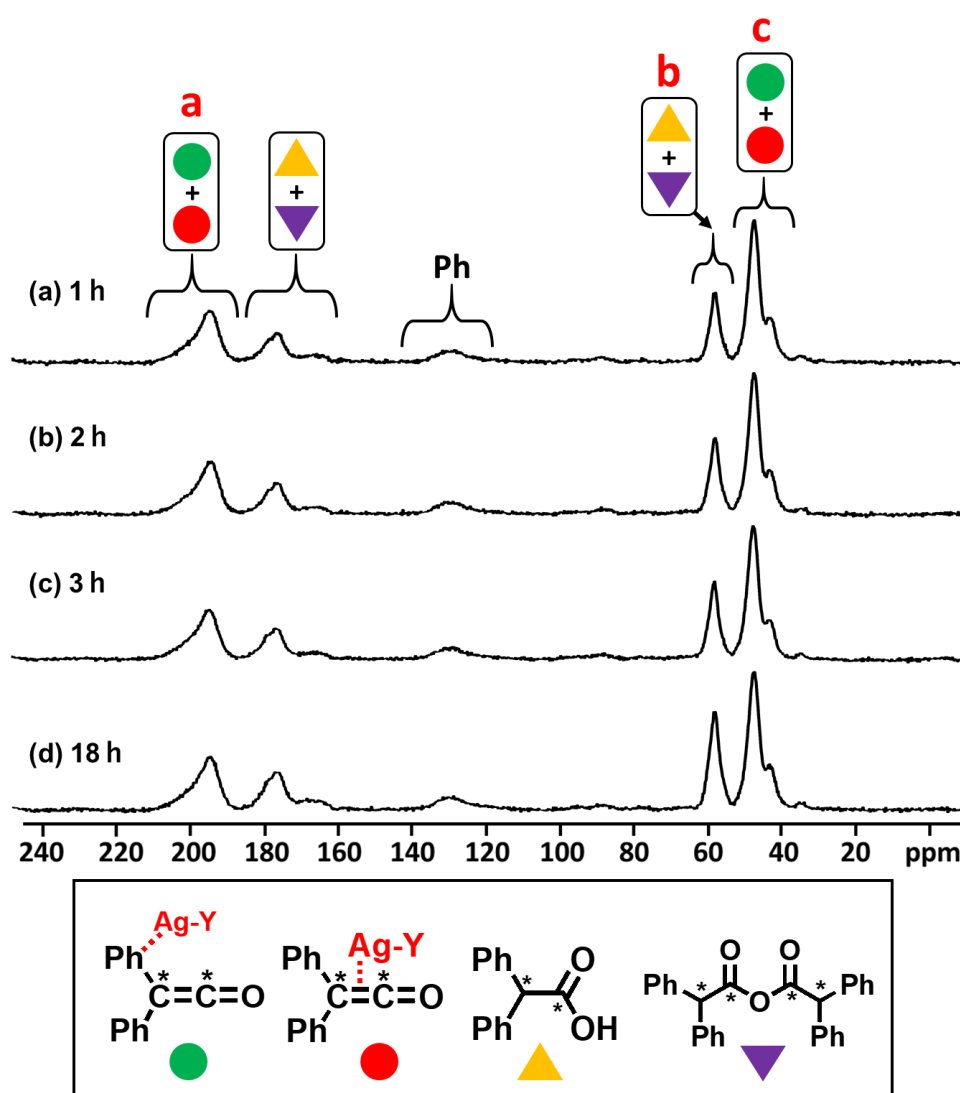


Figure 3-21. Na-Y/5T における **3-1** と **3-50** の配位形態間のエネルギーダイアグラム( $\Delta G$  (kcal/mol))

### 3-8節 多孔質担体の細孔内におけるジフェニルケテンの加水分解速度の比較

#### 3-8-1 ジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$ @M-Yの固体NMR測定による経時変化

ジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$  **3-1'**@M-Y の試料を調製してから、1, 2, 3, 18 時間後に  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR により経時変化を追跡すると、**3-1'** のピーク **a** と **c** (●+●) が減少し、加水分解されることが観測された(Figure 3-22). Figure 3-22 の 57 ppm のピーク **b**(▲+▼)を基準にとり、210 ~ 190 ppm, 50 ~ 40 ppm 付近のピーク **c**(●+●)の積分値を、経時変化ごとに算出すると、**b**(▲+▼)に対する **a**(- : 橙の線)と **c**(- : 青の線)の積分値が減り、徐々に加水分解の速度が遅くなる傾向が読み取れた(Figure 3-23). これは、ゼオライトのケージの効果により、細孔内に残存する水と **3-1'**の接触が妨げられている結果であると思われる。



**Figure 3-22.** ジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$  **3-1'**(1)@Ag-Y の  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトル(測定条件: 回転数 10 kHz, 積算回数 600 回, 「@」の前の括弧内はスーパーケージあたりの吸着分子数), (a) 1 時間経過後, (b) 2 時間経過後, (c) 3 時間経過後, (d) 18 時間経過後.

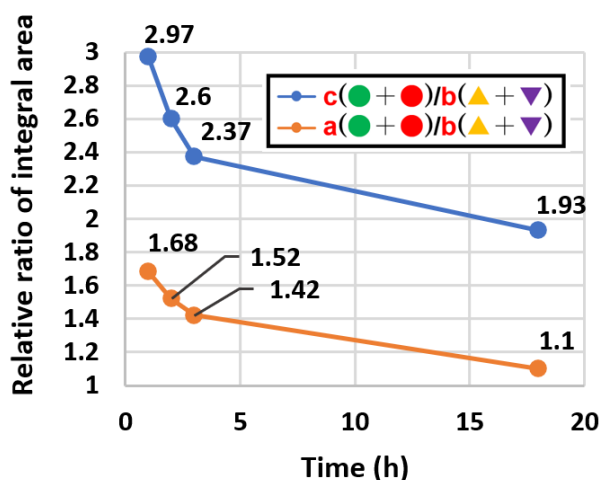
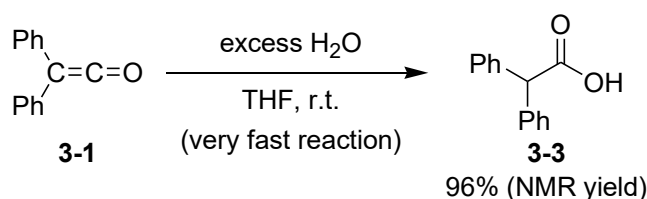


Figure 3-23. a と c (●+●)に対する b(▲+▼)の積分値と時間の相関

ジフェニルケテン **3-1** は、水との反応性が極めて高く、即座に加水分解によってジフェニル酢酸 **3-3** を生成することが実験的にも計算化学的にも知られている<sup>117</sup>. 実際に Scheme 3-19 に示すように、水と THF の混合溶媒に赤褐色液体の **3-1** を室温で滴下すると、瞬く間に無色透明の溶液に変わり、**3-1** が加水分解される. このことから、Ag-Y 細孔内は、**3-1** を加水分解から保護していると思われた.



Scheme 3-19. ジフェニルケテン **3-1** の加水分解

### 3-8-2 ジフェニルケテン@M-Y の IR/ATR 測定による加水分解速度の比較

ゼオライト細孔内でのジフェニルケテン **3-1** の分子挙動の更なる知見を得るために、湿度と温度を一定に保った空気中での加水分解反応の速さを FT-IR/ATR 測定により調べた. FT-IR/ATR 測定での **3-1** の累積二重結合の伸縮振動は  $2189 \text{ cm}^{-1}$  に現れ、 $1700\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れるゼオライトに吸着した水の変角振動の強いピークと被らないことから、細孔内でのケテン分子の減少を確認できる. また、担体の比較のため細孔直径が 10 nm の多孔質シリカである CARiACT Q-10 (富士シリシア製)を使用した. Figure 3-24 に **3-1@Ag-Y**, **3-1@Na-Y**, **3-1@Q-10** を測定した FT-IR/ATR 測定の結果を示す. また、Table 3-6 には、使用した担体の物性と単位表面当たりの **3-1** の吸着量を示す.

<sup>117</sup> M. K. Louie, J. S. Francisco, M. Verdicchio, S. J. Klippenstein, A. Sinha, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 4347-4357.

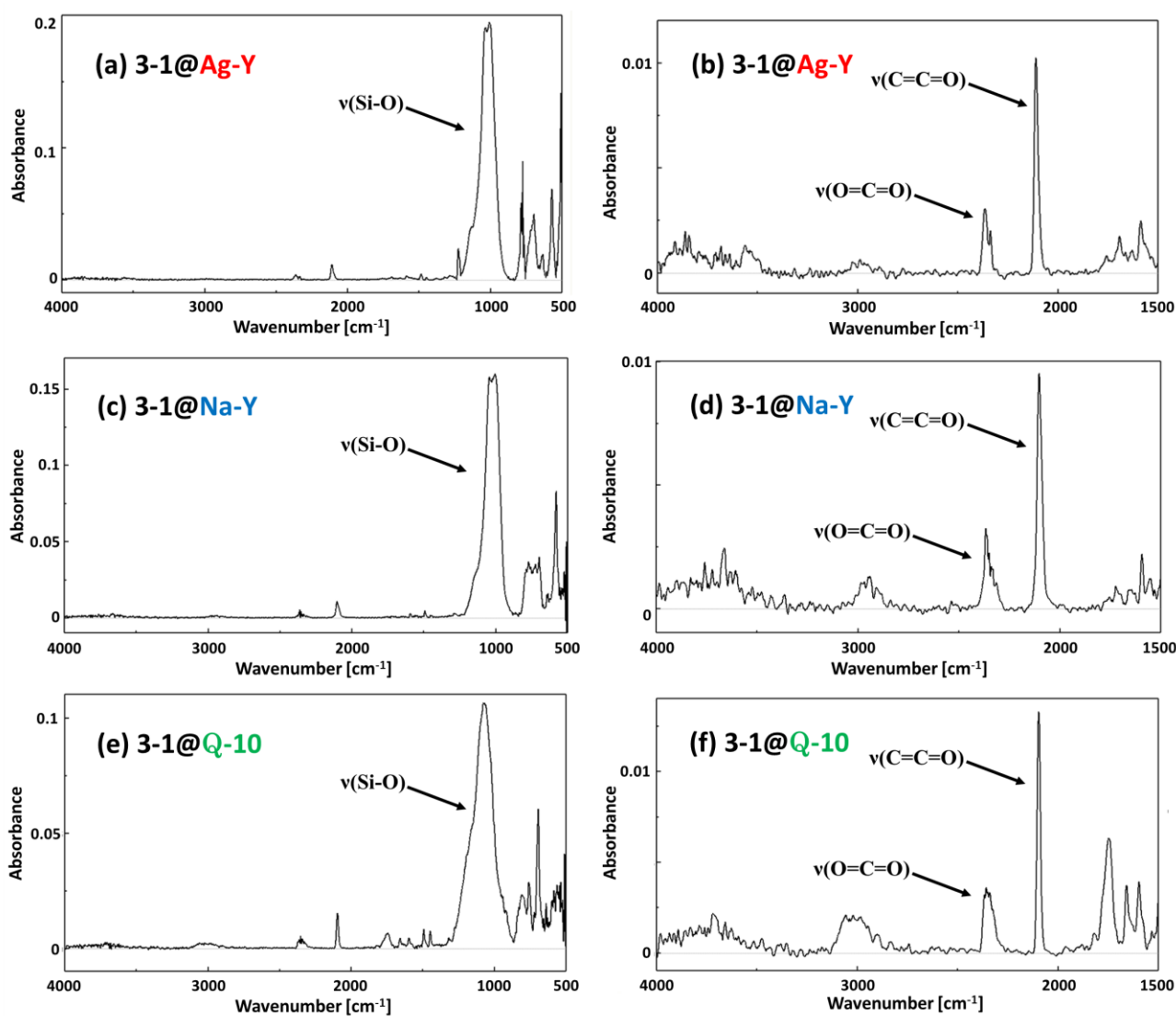


Figure 3-24. FT-IR/ATR スペクトル, (a) **3-1@Ag-Y** : 500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , (b) **3-1@Ag-Y** : 1500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , (c) **3-1@Na-Y** : 500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , (d) **3-1@Na-Y** : 1500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , (e) **3-1@Q-10** : 500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , (f) **3-1@Q-10** : 1500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Table 3-6. 担体の物性とジフェニルケテン **3-1** の吸着量

Carrier	Surface area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pore volume / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Molecular numbers of adsorbed <b>3-1</b> per square nanometer of the surface area of the carrier
<b>Ag-Y</b>	650	0.33	0.85 (2) <sup>(a)</sup>
<b>Na-Y</b>	742	0.34	1.01 (2) <sup>(a)</sup>
<b>Q-10</b>	290	1.12	7.59

(a) Molecular numbers of adsorbed **3-1** per superpage.

Figure 3-24 の  $1000\text{ cm}^{-1}$  付近の最も強いピークは、ケイ酸由来の非対称伸縮振動(O-Si-O)のピークである。3-1@Ag-Y, 3-1@Na-Y, 3-1@Q-10 における伸縮振動(C=C=O)のピークトップは、それぞれ  $2110\text{ cm}^{-1}$ ,  $2103\text{ cm}^{-1}$ ,  $2096\text{ cm}^{-1}$  に現れている。M-Y に対しては、3-1 をスーパーページあたり 2 分子吸着させ、Q-10 には、Na-Y の重量比から 2 倍以上の 3-1 を吸着させた。Figure 3-25 に湿度 34%,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  の空気下での 3-1@Ag-Y, 3-1@Na-Y, 3-1@Q-10 の経時変化を測定した FTIR/ATR の  $2000\sim 2200\text{ cm}^{-1}$  の範囲の結果を示す。

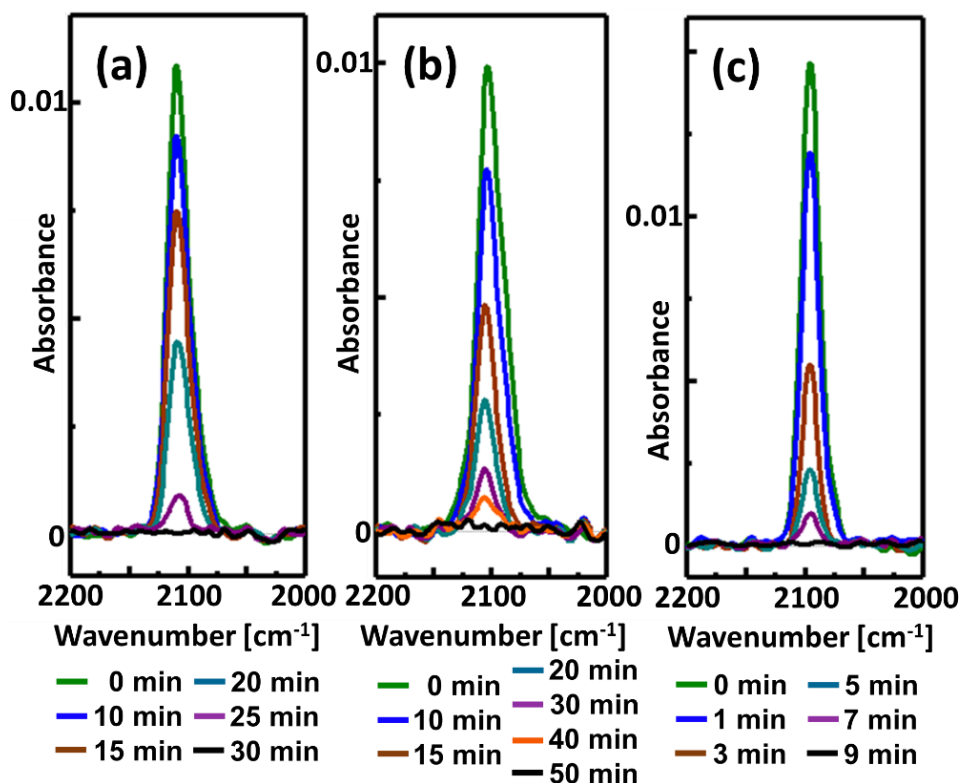


Figure 3-25. (a) 3-1@Ag-Y, (b) 3-1@Na-Y, (c) 3-1@Q-10 の経時変化を測定した FT-IR/ATR スペクトル(測定条件：空气中, 湿度 34%,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

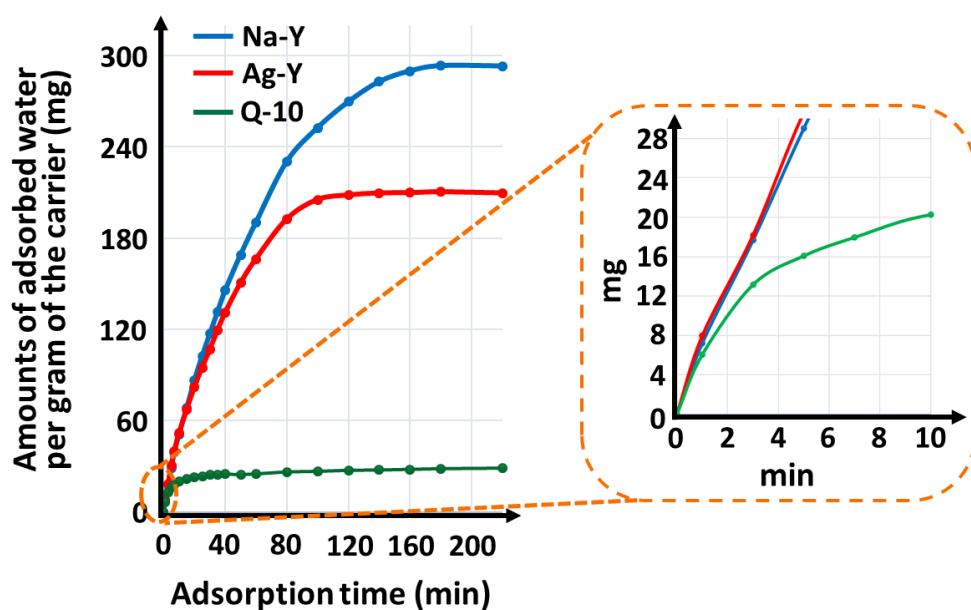
Figure 3-25 を見ると、3-1@Ag-Y の(a)では 30 分、3-1@Na-Y の(b)では 50 分で完全に 3-1 のピークは消滅した。それに対して、3-1@Q-10 の(c)では非常に加水分解の速度が速く、9 分で加水分解が完結した。

MgCl<sub>2</sub> の飽和水溶液を加えたデシケーターを用い、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 湿度 33%の空間を作り、活性化後に十分な時間放置することによって各担体の飽和吸水量を担体の重量変化から求めると、Ag-Y : Na-Y : Q-10 = 213 /mg : 298 /mg : 37 /mg となった(Table 3-7). 飽和吸水量からスーパーページあたりの吸着分子数を求めると、Ag-Y : 25 分子, Na-Y : 26 分子であり、Ag-Y と Na-Y は、スーパーページあたりでは同程度の水の保持能力があることが分かった。

Figure 3-26 に示すように吸水速度は  $\text{Na-Y} > \text{Ag-Y} \gg \text{Q-10}$  となり, Figure 3-25 の加水分解の速度の序列とは逆になった. この結果は, 担体の吸水速度は速いにも関わらず, ジフェニルケテン **3-1** が加水分解への速度論的な安定化を受けているといえる. また, Figure 3-25 において **3-1**@ $\text{Na-Y}$  (b) よりも **3-1**@ $\text{Ag-Y}$  (a) の加水分解速度が速いのは,  $\text{Na-Y}$  細孔内のハードな  $\text{Na}^+$  と水の親和性が強く, ソフトな  $\text{Ag}^+$  をもつ  $\text{Ag-Y}$  よりも強く金属イオンに水が吸着することで, 細孔内部への水の拡散速度が遅くなるためだと思われる.

**Table 3-7.** 各担体の飽和吸水量

Carrier	Adsorption weight of $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{mg}^{-1}$	Molecular numbers of adsorbed $\text{H}_2\text{O}$ per supercage.
$\text{Ag-Y}$	213	25
$\text{Na-Y}$	298	26
$\text{Q-10}$	37	—



**Figure 3-26.**  $\text{Ag-Y}$ ,  $\text{Na-Y}$ ,  $\text{Q-10}$  の吸水量実験における重量変化(測定条件: 空气中, 湿度 33%, 25 °C).

### 3-9節 第3章まとめ

第3章では、カルボニル基と炭素-炭素二重結合が累積したケテン化合物に着目した。ケテン化合物は、アルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物の中でも反応性に富み、様々な求核剤と円滑に反応を起こすため、合成化学において重要な有機化合物である。H型ゼオライトを用いた様々な触媒反応の中で、ケテン化合物は重要な中間体として機能し、工業的にオレフィンなどの炭化水素などを生成するための鍵となる。また、ケテン化合物は、遷移金属と種々の錯体を形成する。錯体での配位形態は  $\eta^2\text{-C=O}$  配位、 $\eta^2\text{-C=C}$  配位の2種類が存在し、ケテン化合物の構造、金属のイオン、配位子の種類によって異なる。これらの知見からゼオライトに対するケテン化合物の吸着状態や反応性を調べることは、選択的な官能基変換や触媒反応における反応機構の解析、さらにはケテン化合物へのゼオライト細孔内での安定保持に繋がると考えられる。第2章と同様に HSAB 則の観点から、ハードな Na とソフトな Ag を用いて、Y型ゼオライトに対するケテン化合物の吸着形態を  $^{13}\text{C}$  MAS NMR と量子化学計算を用いて解析した。

解析には、ケテン化合物の中で比較的安定で、累積炭素-炭素二重結合の両端に炭素-13を導入できるジフェニルケテンを選んだ。ジフェニルケテンは、カルボニル基と炭素-炭素二重結合の累積結合に加え、ベンゼン環が共役する構造をもつ。そのため、M-Y (M = Na, Ag) の金属イオンに対して、CO 配位、CC 配位およびベンゼン環配位(Ph 配位)の3種類の配位形態が考えられた。そこで、ジフェニルケテンと類似の構造をもつ化合物(ベンゾフェノンと1,1-ジフェニルエチレン)も同様に解析した。Na-Y と Ag-Y に吸着したベンゾフェノンは、最も安定な  $\eta^1\text{-CO}$  配位の形態をとることが分かった。1,1-ジフェニルエチレンの場合では、Ag-Y では  $\eta^2\text{-CC}$  配位と  $\eta^6\text{-Ph}$  配位の2種類の化学種が共存し、固体 NMR スペクトルでは2組のピークを与えた。Na-Y では  $\eta^2\text{-CC}$  配位と  $\eta^6\text{-Ph}$  配位の2種類の化学種が共存するが、分子運動が高いため固体 NMR スペクトルでは平均化したピークを1組与えた。

Ag-Y と Na-Y に吸着したジフェニルケテンでは、それぞれ2種類の化学種が固体 NMR スペクトル上で2組のピークを与えて共存し、各配位形態の  $\Delta G$  と化学シフト値  $\delta$  を比較すると、Ag-Y 細孔内で CC 配位と Ph 配位の形態、Na-Y 細孔内では、CO 配位と Ph 配位の形態をとることが分かった。従ってゼオライトの金属イオンの種類が異なると、配位形態も異なることが示された。

さらに、Ag-Y と Na-Y 細孔内の金属イオンに吸着したジフェニルケテンは、空気中の水蒸気による加水分解速度が多孔質のシリカ担体(CARiACT Q-10)に吸着した場合よりも遙

かに遅くなった。担体の吸水量及び吸水速度は、 $\text{Na-Y} \geq \text{Ag-Y} \gg \text{CARiACT Q-10}$  であるが、 $\text{Ag-Y}$  と  $\text{Na-Y}$  においては、細孔外から侵入した水が細孔表面のカチオンに吸着することで水分子の求核能が抑制され、ジフェニルケテンの加水分解速度が低下したものと解釈される。

次章の第4章では、第2章と第3章で解析したゼオライト細孔内におけるカルボニル化合物の吸着状態の知見を活かし、カルボニル( $\text{C=O}$ )基と同じ炭素-ヘテロ二重結合をもつ窒素上無置換イミノ( $\text{C=NH}$ )基を解析対象とし、さらに窒素上無置換イミン( $\text{R}_2\text{C=NH}$ )の固体酸による合成反応について述べる。



### 3-10節 実験項

#### <第3章で使用した装置と測定条件>

##### 核磁気共鳴スペクトル測定装置(溶液)

ブルカー・バイオスピン(株), AVANCEIII/500, 共鳴周波数  $^1\text{H}$ : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz  
日本電子株式会社, ECX-400, ECZ-400, 共鳴周波数  $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz  
測定溶媒: クロロホルム- $d^1$  ( $^1\text{H}$  NMR の基準物質: テトラメチルシラン 0.00 ppm,  $^{13}\text{C}$  NMR の基準物質: クロロホルム- $d^1$  77.16 ppm)

##### 核磁気共鳴スペクトル測定装置(固体)

ブルカー・バイオスピン(株), AVANCEIII/400  
共鳴周波数  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz, プローブ 4 mm WVT, 観測核  $90^\circ$   
測定筒: ジルコニアローターと Kel-f キャップ.  
DD 測定はテフロンプローブの炭素ピークを消すために depth 測定を使用.  
外部標準法における基準物質: グリシンのカルボニル炭素 176.45 ppm

**Table 3-8.**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS と DD/MAS NMR の測定条件

Parameters	$^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR	$^{13}\text{C}$ DD/MAS NMR
Spinning rate / kHz	10	10
Integration number / times	8192 (600)*	8192
Accumulation time / h	11.5	22.8
Dwell time / $\mu\text{s}$	16.8	16.8
Relaxation delay / s	5	10
$^1\text{H}$ channel for contact time / $\mu\text{s}$	2000	—
$^{13}\text{C}$ $90^\circ$ pulse / $\mu\text{s}$	3.4	3.4
$^{13}\text{C}$ pulse length in decoupling sequence / $\mu\text{s}$	6	4

\* Section 3-8-2

##### 赤外分光スペクトルの測定装置

日本分光株式会社, FT/IR-4100 ATR (“ATR PRO ONE” 付属)

##### 高分解能質量分析法の測定装置

日本電子株式会社, JSM-T100LP, DART-TOFMS により測定した.

## ガスクロマトグラフ質量分析

島津製作所株式会社, GCMS-QP2010 Plus (四重極型質量分析計)

イオン化には EI(電子衝撃イオン化)法を用い, カラムはアジレント・テクノロジー株式会社の HP-1(30 m×0.32 mm×0.25 μm)を使用した.

## <量子化学計算の手法>

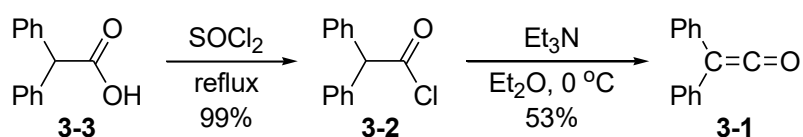
詳細な M-Y/5T クラスタモデルの構築と計算手順は, 2-1-2 と 2-2-3 参照. 遷移状態の計算法については, 3-7-2 参照.

## <吸着分子数の算出法>

2-4 節の実験項参照. FAU 型ゼオライトの式量は, Na-Y: 12652.36 (Na<sub>51</sub>Al<sub>51</sub>Si<sub>141</sub>O<sub>384</sub>), Ag-Y: 16981.16 (Ag<sub>51</sub>Al<sub>51</sub>Si<sub>141</sub>O<sub>384</sub>)として計算した.

## <基質合成の実験操作>

### 3-3-1 ジフェニルケテン **3-1** の合成<sup>108</sup>



Scheme 3-15. ジフェニル酢酸 **3-3** からジフェニルケテン **3-1** の合成

### ジフェニル酢酸塩化物 **3-2** の合成

30mL ナスフラスコにジフェニル酢酸 **3-3** (7.50 g, 35.3 mmol)と塩化チオニル(10.0 mL, 140 mmol)を入れ, 16 時間還流した. 過剰の塩化チオニルを留去した後, 反応溶液をクーゲルロールで精製し, 黄色固体 **3-2**(8.08 g, 35.0 mmol, 収率 99%)を得た.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.29 ~ 7.39 (m, 10H), 5.45 (s, 1H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 173.6 (CHCOOH), 136.4 (*ipso-Ph*), 129.2 (*m-Ph*), 128.9 (*o-Ph*), 128.3 (*p-Ph*), 68.9 (CHCOOH) ppm.

### ジフェニルケテン **3-1** の合成

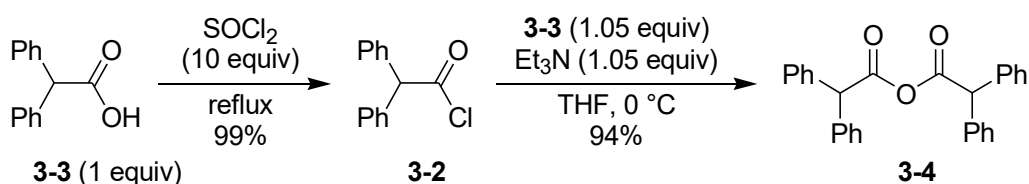
100 mL ナスフラスコにジフェニル酢酸塩化物 **3-2** (7.89 g, 34.3 mmol)を加え, CaH<sub>2</sub>を用いて蒸留したエーテルを 30 mL 加えた. そのフラスコに水素化カルシウムを用いて蒸留

したトリエチルアミン(4.78 mL, 34.3 mmol)を加えた滴下ロートを繋げた。反応系内を活性化させた MS3A で乾燥させた窒素で満たした後、ジフェニル酢酸塩化物を入れたフラスコを 0 °C で攪拌し、滴下ロートのトリエチルアミンを 10 分かけて滴下した。滴下直後に反応溶液は黄褐色を帯びた。滴下終了から 0 °C で 5 分攪拌し、フラスコに栓をしてシリカゲルが入った容器の中に入れ、冷蔵庫で 16 時間貯蔵した。室温まで戻した後、活性化させた MS3A で乾燥させた窒素で満たしたグローブバッグ中で、ガラスフィルターを用いてろ過した。水素化カルシウムを用いて蒸留したエーテルを用い、沈殿を色が白くなるまで洗浄した後、溶媒を留去した。マイクロ蒸留キットで精製後(111 °C, 0.46 torr), 赤褐色液体 **3-1** (3.56 g, 18.3 mmol, 収率 53%)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.38 \sim 7.34$  (m, 4H), 7.23 ~ 7.20 (m, 6H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 201.1$  (C=O), 130.9 (*ipso-Ph*), 129.4 (*m-Ph*), 127.4 (*o-Ph*), 126.3 (*p-Ph*), 47.0 ( $\text{CPh}_2$ ) ppm.

### 3-4-2 ジフェニル酢酸無水物 **3-4** の合成



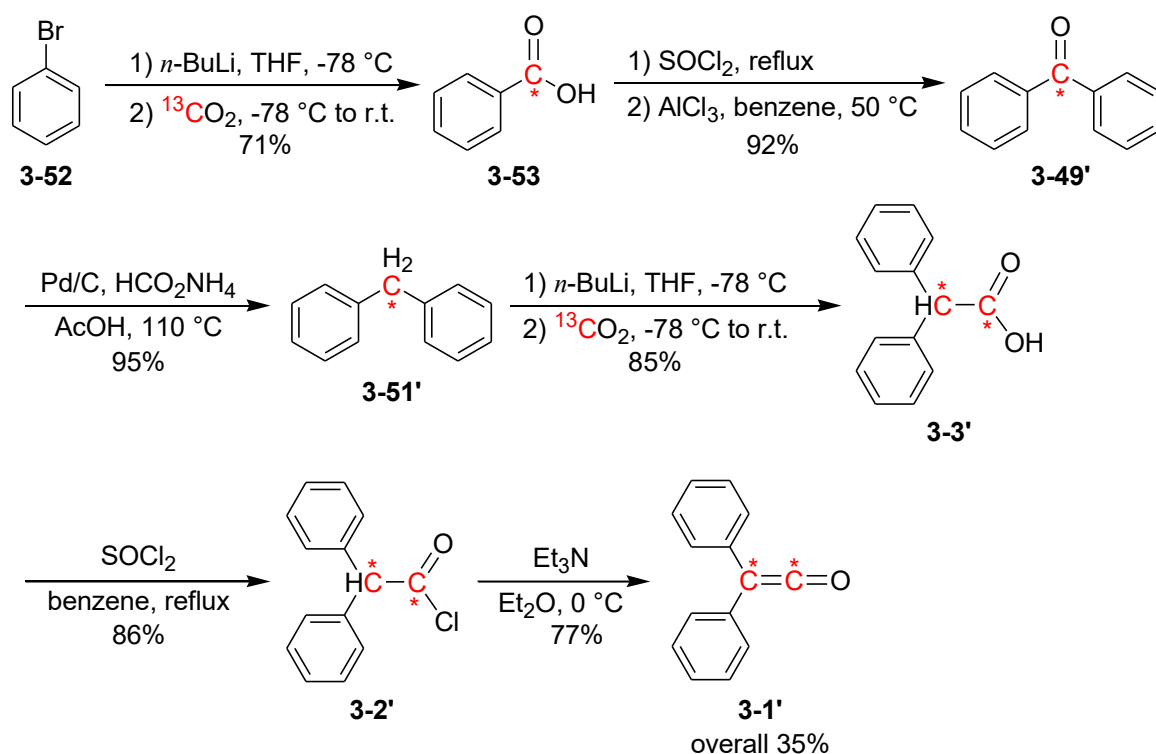
Scheme 3-16. ジフェニル酢酸無水物 **3-4** の合成

100 mL ナスフラスコにトリエチルアミン(1.1 g, 10.5 mmol), ジフェニル酢酸 **3-3** (2.2 g, 10.5 mmol), 無水 THF (40 mL)を入れ, Scheme 3-11 の実験操作と同様に合成したジフェニル酢酸塩化物 **3-4** (2.3 g, 10 mmol)と THF (5 mL)を入れた滴下ロートと繋いだ。100 mL フラスコを 0 °C に冷却し, 5 分かけて滴下した。1 時間攪拌した後に, ガラスフィルターを用いて吸引ろ過し, 50 mL のエーテルで固体を洗浄した。分液ロートに溶液を移した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 3 mL と蒸留水 30 mL 加えて有機層を洗浄し, さらに 30 mL の蒸留水で 3 回ほど洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ, 溶媒を留去し, 白色固体 **3-4** (3.8 g, 9.4 mmol, 収率 94%)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.29 \sim 7.25$  (m, 12H), 7.18 ~ 7.15 (m, 8H), 5.02 (s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 167.7$  (C=O), 137.0 (*ipso-Ph*), 128.9 (*m-Ph*), 128.8 (*o-Ph*), 127.8 (*p-Ph*), 58.0 ( $\text{CPh}_2$ ) ppm.

3-5-1 ジフェニルケテン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-1'**とベンゾフェノン-<sup>13</sup>C **3-49'**の合成<sup>107</sup>



Scheme 3-17. ジフェニルケテン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-1'**とベンゾフェノン-<sup>13</sup>C **3-49'**の合成スキーム

安息香酸-<sup>13</sup>C **3-53** の合成<sup>118</sup>

200 mL ナスフラスコにブロモベンゼン **3-52** (12.0 g, 76.4 mmol, 1.2 equiv)と蒸留した THF を 50 mL 入れた。セプタムを付けた三方コックを接続し、水酸化カリウムトラップで乾燥させた窒素を充填させた。1.6 M *n*-BuLi ヘキサン溶液(44 mL, 70.4 mmol, 1.1 equiv)を-78 °Cで加えた。-78 °C, 3時間攪拌し、系内に空風船を接続し、コールドバスに液体窒素を加えてフラスコ内の溶液を凍らせた。別の 100 mL ナスフラスコに炭酸バリウム-<sup>13</sup>C (12.6 g, 63.7 mmol)を加え、濃硫酸(50 mL, 938 mmol)が入った 100 mL 滴下ロートに繋げた。この滴下ロートと先ほどの凍らせた THF 溶液のフラスコを接続して真空排気した。滴下ロートから炭酸バリウム-<sup>13</sup>C の入ったフラスコにゆっくり硫酸を滴下し、気体の発生を確認した。すべての硫酸を滴下した後、30分放置し、-78 °Cに昇温し、2時間攪拌した。室温下で 1 M 水酸化ナトリウム水溶液 100 mL を加え、エーテル 30 mL を用いて 3回洗浄した。水層に 3 M 塩酸を 90 mL 加え酸性にした後、塩化メチレンで 30 mL 用いて 6回で抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去し、白色固体 **3-53** (5.58 g, 45.3 mmol, 収率 71%)を得た。

<sup>118</sup> A. Nagaki, Y. Tkahashi, J. Yoshida, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 7931-7934.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.16\text{-}8.06$  (m, 2H, *o*-PhH), 7.62 (t, 1H,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *p*-PhH), 3.99 (t, 2H,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *m*-PhH).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.3$  (d,  $J_{\text{CC}} = 12.6$  Hz,  $^{13}\text{C}=\text{O}$ ), 134.0 (s, *p*-Ph), 130.4 (d,  $J_{\text{CC}} = 2.5$  Hz, *o*-Ph), 129.4 (d,  $J_{\text{CC}} = 72.7$  Hz, *ipso*-Ph), 128.6 (d,  $J_{\text{CC}} = 4.6$  Hz, *m*-Ph).

IR (ATR, neat): 1639 ( $^{13}\text{C}=\text{O}$ , s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $^{12}\text{C}_6^{13}\text{CH}_7\text{O}_2$ , 124.04741; found 124.04688.

#### ベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$ 3-49'の合成<sup>119</sup>

30 mL ナスフラスコに安息香酸- $^{13}\text{C}$  3-53 (5.58 g, 45.3 mmol)を入れ、塩化チオニル(7.0 mL, 98 mmol)を加え、80 °Cで16時間還流した。減圧下で過剰の塩化チオニルを留去した後、反応溶液をクーゲルロール(11 torr, 115 °C)で精製し、無色液体を得た。50 mL ナスフラスコにグローブバック中で砕いた塩化アルミニウム(9.84 g, 73.9 mmol)、蒸留したベンゼン(25 mL, 280 mmol)、先ほど精製した無色液体を順に入れ、50 °Cで20時間攪拌した。濃塩酸 20 mL と蒸留水 50 mL を入れた 200 mL ビーカーを氷水で冷却し、反応溶液をゆっくりと加えた。エーテルを 50 mL 加え、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 30 mL で洗浄した後、さらに蒸留水 30 mL で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、クーゲルロール(0.42 torr, 120 ~ 130 °C)で精製した後、得られた淡黄色液体をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒; ヘキサン→ヘキサン: 酢酸エチル=19:1)で精製し、白色固体 3-49' (7.67 g, 41.9 mmol, 収率 92%)を得た。

$^1\text{H}$  NMR of (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.84\text{-}7.77$  (m, 4H, *o*-PhH), 7.57 (t, 2H,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *m*-PhH), 7.49 (t, 4H,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *p*-PhH).

$^{13}\text{C}$  NMR of (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 196.8$  (s,  $^{13}\text{C}=\text{O}$ ), 137.7 (d,  $J_{\text{CC}} = 54.6$  Hz, *ipso*-Ph), 132.5 (s, *p*-Ph), 130.1 (d,  $J_{\text{CC}} = 2.8$  Hz, *o*-Ph), 128.4 (d,  $J_{\text{CC}} = 4.0$  Hz, *m*-Ph).

IR (ATR, neat): 1621 ( $^{13}\text{C}=\text{O}$ , s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{CH}_{11}\text{O}$ , 184.08380; found 184.08480.

#### ジフェニルメタン- $^{13}\text{C}$ 3-51'の合成<sup>120</sup>

200 mL ナスフラスコに蒸留した酢酸を 50 mL、パラジウム炭素(10 %Pd, 水 3 %含有)を 0.958 g (2 mol %), ベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  3-49' (7.40 g, 40.4 mmol, 1 equiv), ギ酸アンモニウム(15.3 g, 243 mmol, 6 equiv)を順に加え、窒素雰囲気下、110 °C, 3時間半攪拌した。室温まで冷却し、エーテルを 100 mL 加え、セライトを用いて吸引ろ過した。セライトをエ

<sup>119</sup> T. Tao, G. E. Maciel, *Langmuir*, **1999**, *15*, 1236-1246.

<sup>120</sup> S. Ram. L. D. Spicer, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 3741-3744.

ーテル 60 mL で洗浄した後の溶液を蒸留水 50 mL を用いて 2 回洗浄し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 mL でさらに 2 回洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン)で精製し、無色液体 **3-51'** (6.67 g, 39.6 mmol, 収率 95%)を得た。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31\text{-}7.26$  (t, 4H,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *m*-PhH), 7.22-7.16 (m, 6H, *o,p*-PhH), 3.98 (d, 2H,  $J_{\text{CH}} = 127$  Hz,  $^{13}\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.3$  (d,  $J_{\text{CC}} = 43.5$  Hz, *ipso-Ph*), 129.1 (d,  $J_{\text{CC}} = 2.5$  Hz *m-Ph*), 128.6 (d,  $J_{\text{CC}} = 3.6$  Hz, *o-Ph*), 126.2 (s, *p-Ph*), 42.1 (s,  $^{13}\text{CH}_2$ ).

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}-\text{H}]^+$  calcd for  $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{11}$ , 168.08888; found 168.08982.

### ジフェニル酢酸- $^{13}\text{C}_2$ **3-3'**の合成<sup>107</sup>

200 mL ナスフラスコにジフェニルメタン- $^{13}\text{C}$  **3-51'** (6.67 g, 39.6 mmol, 1 equiv)と蒸留した THF を 40 mL 入れた。1.6 M *n*-BuLi ヘキサン溶液(28 mL, 44.3 mmol, 1.13 equiv)を脱水窒素下、0 °C で加え、室温で 30 分間攪拌し、フラスコに空風船を付け、液体窒素用いて凍らせた。別の 100 mL ナスフラスコに炭酸バリウム- $^{13}\text{C}$  (8.98 g, 45.5 mmol, 1.14 equiv)を加え、濃硫酸(50 mL, 938 mmol)が入った 100 mL 滴下ロートに繋げた。この滴下ロートと先ほどの凍らせた THF 溶液のフラスコを接続して真空排気した。滴下ロートから炭酸バリウム- $^{13}\text{C}$  の入ったフラスコに一滴ずつ硫酸を滴下し、気体の発生を確認した。すべての硫酸を滴下した後、30 分放置してから室温下で 1 時間攪拌した。1 M 水酸化ナトリウム水溶液 100 mL を加え、エーテル 30 mL を用いて 3 回洗浄した。水層に 3 M 塩酸を 60 mL 加え酸性にした後、エーテル 40 mL を用いて 5 回抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル=4：1)で精製し、白色固体 **3-3'** (7.17 g, 33.5 mmol, 収率 85%)を得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.36\text{-}7.24$  (m, 10H, PhH), 5.05 (dd, 1H,  $J_{\text{HC}} = 130$  Hz,  $J_{\text{HC}} = 8.5$  Hz,  $^{13}\text{CH}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.0$  (d,  $J_{\text{CC}} = 55.5$  Hz,  $^{13}\text{COOH}$ ), 138.1 (dd,  $J_{\text{CC}} = 43.0$  Hz,  $J_{\text{CC}} = 2.0$  Hz, *ipso-Ph*), 128.9-128.8 (m, *o,m-Ph*), 127.7 (s, *p-Ph*), 57.0 (d,  $J_{\text{CC}} = 55.5$  Hz,  $^{13}\text{CH}$ ).

IR (ATR, neat): 1656 ( $^{13}\text{C}=\text{O}$ , s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{13}\text{O}_2$ , 215.09772; found 215.09764.

### ジフェニル酢酸塩化物-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-2'**の合成 <sup>101</sup>

30 mL ナスフラスコにジフェニル酢酸-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-3'** (7.15 g, 33.4 mmol), ベンゼン 5 mL, 塩化チオニル(5.0 mL, 70 mmol)を順に入れ, 12 時間還流した. 減圧下で溶媒を留去した後, クーゲルロール(0.67 torr, 150 °C)で精製し, 黄色固体を得た. さらに黄色固体をヘキサンで再結晶して, 白色結晶 **3-2'** (6.71 g, 28.8 mmol, 収率 86%)を得た.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40-7.27 (m, 10H, PhH), 5.44 (dd, 1H, *J*<sub>HC</sub> = 134 Hz, *J*<sub>HC</sub> = 9.6 Hz, <sup>13</sup>CH).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 173.6 (d, *J*<sub>CC</sub> = 52.4 Hz, <sup>13</sup>COCl), 136.4 (dd, *J*<sub>CC</sub> = 42.7 Hz, *J*<sub>CC</sub> = 1.8 Hz, *ipso-Ph*), 129.2 (d, *J*<sub>CC</sub> = 1.8 Hz *m-Ph*), 128.8 (t, *J*<sub>CC</sub> = 2.7 Hz, *o-Ph*), 128.3 (s, *p-Ph*), 68.8 (d, *J*<sub>CC</sub> = 52.4 Hz, <sup>13</sup>CH).

### ジフェニルケテン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-1'**の合成 <sup>101,102</sup>

実験で使用した窒素は, 活性化した MS3A を用いて全て脱水させた. 100 mL ナスフラスコにジフェニル酢酸塩化物-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-2'** (6.69 g, 28.8 mmol)と水素化カルシウムを用いて蒸留したエーテルを 30 mL 入れた. セプタムを付けた三方コックと 100 mL を接続し, 系内を窒素で満たした, 0 °C に冷却した後, セプタムから水素化カルシウムを用いて蒸留したトリエチルアミン(4.20 mL, 30.2 mmol, 1.05 equiv)をゆっくり加えた. 30 分攪拌した後, 室温まで戻した. グローブバッグ中でガラスフィルターを使って 200 mL ナスフラスコにろ過し, エーテルで固体を洗い込んだ後, グリースを塗った三方コックを付け密閉した. 活性化した MS3A が充填されたガラス管を通じて溶媒を留去した後, グローブバッグ中でマイクロ蒸留キットに溶液を移し替え, 減圧蒸留を行った. オイルバス内の温度を 109 °C(0.60 torr)まで昇温したところ初留が流出し始めた. 温度を上げずに流出液を回収し, 赤褐色液体 **3-1'** (4.33 g, 22.1 mmol, 収率 76.7 %)を得た.

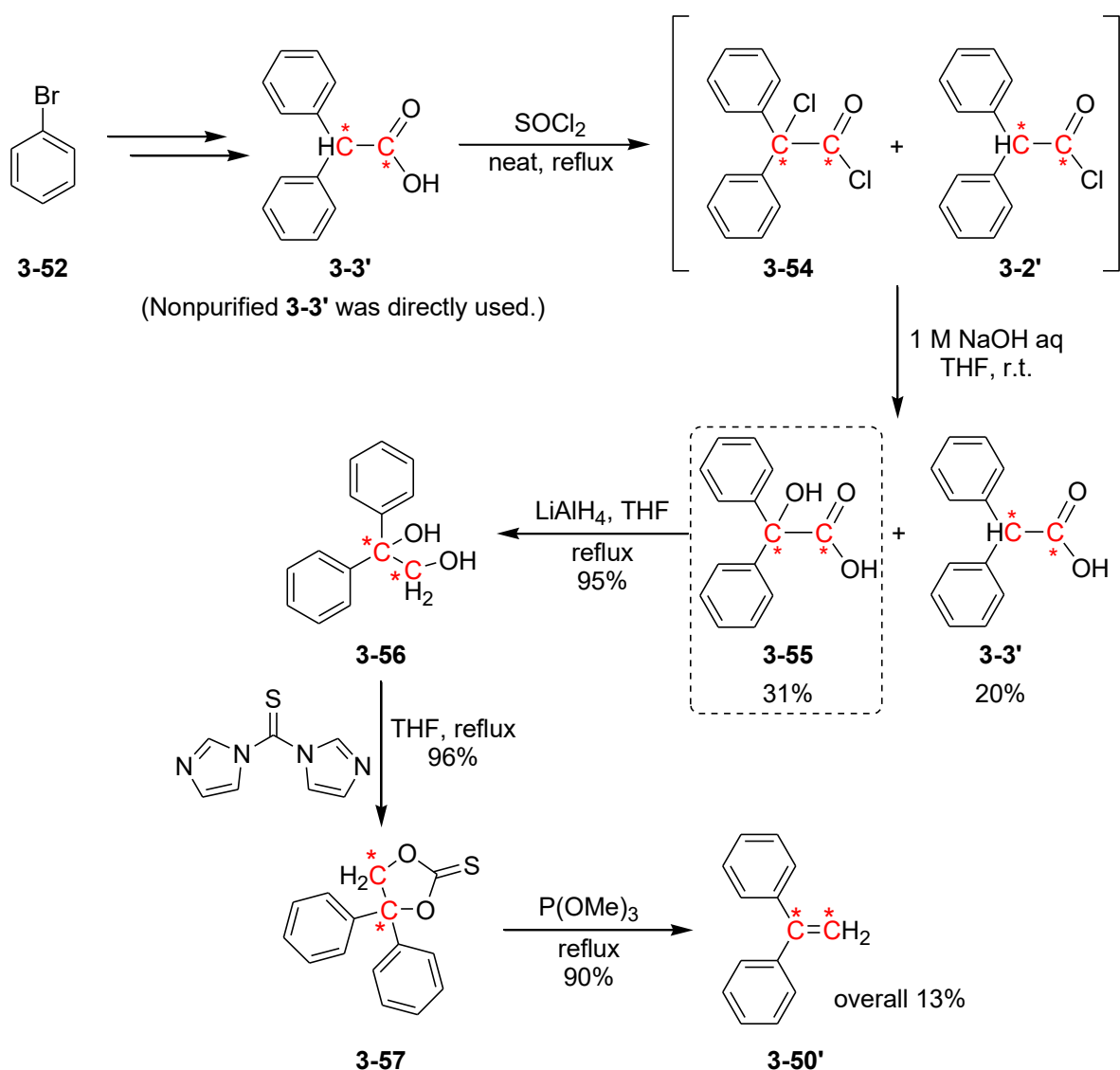
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40-7.27 (m, 10H, PhH), 5.44 (dd, 1H, *J*<sub>HC</sub> = 134 Hz, *J*<sub>HC</sub> = 9.6 Hz, <sup>13</sup>CH).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 201.2 (d, *J*<sub>CC</sub> = 107.5 Hz, <sup>13</sup>C=O), 130.9 (dd, *J*<sub>CC</sub> = 30.5 Hz, *J*<sub>CC</sub> = 3.7 Hz, *ipso-Ph*), 129.3 (d, *J*<sub>CC</sub> = 4.6 Hz, *m-Ph*), 127.8 (t, *J*<sub>CC</sub> = 2.7 Hz, *o-Ph*), 126.3 (s, *p-Ph*), 47.0 (d, *J*<sub>CC</sub> = 107.5 Hz, <sup>13</sup>CPh<sub>2</sub>).

IR (ATR, neat): 2027 (<sup>13</sup>C=O, s) cm<sup>-1</sup>.

DART-TOFMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> calcd for <sup>12</sup>C<sub>12</sub><sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O, 196.07933; found 196.08026.

### 3-5-2 1,1-ジフェニルエチレン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-50'**の合成



**Scheme 3-18.** 1,1-ジフェニルエチレン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-38'**の合成スキーム

### $\alpha$ -ヒドロキシジフェニル酢酸-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-55**の合成

Scheme 3-13により合成したジフェニル酢酸-<sup>13</sup>C **3-3'** (5.04 g, 23.8 mmol : シリカゲルカラムクロマトグラフィーで未精製)と塩化チオニル(7.0 mL, 98 mmol)を 30 mL ナスフラスコに入れ 19 時間還流した. 減圧下で過剰の塩化チオニルを留去した後, 残渣をクーゲルロールで精製したところの **3-54** (<sup>13</sup>C NMR :  $\delta = 172.7$  (d,  $J_{CC} = 58.0$  Hz, <sup>13</sup>C=O), 83.0 (d,  $J_{CC} = 58.0$  Hz)のピークを確認)が生成していることが <sup>13</sup>C NMR と GC-MS によって確認した. THF (40 mL)と 1 M 水酸化ナトリウム水溶液(65 mL)の混合液に, **3-54** と **3-2'**の混合物を加え, 室温で 3 時間攪拌した. 反応液をエーテル 30 mL で 3 回洗浄した後, 水層に 3 M 塩酸を(30 mL)加えて酸性にした後, エーテル(40 mL)を用いて 5 回抽出した. 有機層を硫酸ナトリウムで



乾燥させ、溶媒を留去した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル=4：1 → 1：1)で精製し、**3-3'**(1.00 g, 4.67 mmol, 回収率 20%)と白色固体 **3-55** (1.71 g, 7.48 mmol, 収率 31%)を得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.57\text{--}7.26$  (m, 10H, PhH), 3.88 (br, 1H, OH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 179.1$  (d,  $J_{\text{CC}} = 57.3$  Hz,  $^{13}\text{C}=\text{O}$ ), 141.2 (d,  $J_{\text{CC}} = 48.4$  Hz, *ipso-Ph*), 128.6 (s, *m-Ph*), 128.4 (d,  $J_{\text{CC}} = 3.7$  Hz, *o-Ph*), 127.5 (t,  $J_{\text{CC}} = 1.6$  Hz, *p-Ph*), 81.2 (d,  $J_{\text{CC}} = 57.3$  Hz,  $^{13}\text{CPh}_2$ ).

IR (ATR, neat): 3395 (O–H, br), 1672 ( $^{13}\text{C}=\text{O}$ , s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M} - \text{OH}]^+$  calcd for  $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{11}\text{O}_2$ , 213.08207; found 213.08154.

#### 1,1-ジフェニルエチレングリコール- $^{13}\text{C}_2$ **3-56** の合成

無水 THF (20 mL)に  $\text{LiAlH}_4$  (0.848 g, 22.3 mmol)を添加した懸濁液に、0 °Cで  $\alpha$ -ヒドロキシジフェニル酢酸- $^{13}\text{C}_2$  **3-55** (1.08 g, 4.71 mmol)の無水 THF (5 mL)溶液をゆっくり加え、2時間還流した。室温下で水を加えて反応を停止した後、溶液が透明になるまで飽和酒石酸カリウムナトリウム水溶液を加えた。水層を塩化メチレンで3回抽出した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた固体をショートシリカゲルクロマトグラフィーで(展開溶媒：エーテル)で精製し、無色液体 **3-56** (0.965 g, 4.46 mmol, 収率 95%)を得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.46\text{--}7.19$  (m, 10H, PhH), 4.10 (dd, 2H,  $J_{\text{HC}} = 145$  Hz,  $J_{\text{HC}} = 6.2$  Hz,  $^{13}\text{CH}_2$ ), 4.10 (t, 1H,  $J_{\text{HC}} = 2.0$  Hz, OH), 2.08 (br, 1H, OH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144.0$  (dd,  $J_{\text{CC}} = 48.0$  Hz,  $J_{\text{CC}} = 1.0$  Hz, *ipso-Ph*), 128.5 (d,  $J_{\text{CC}} = 3.4$  Hz, *m-Ph*), 127.6 (s, *o-Ph*), 126.5 (t,  $J_{\text{CC}} = 1.9$  Hz, *p-Ph*), 78.7 (d,  $J_{\text{CC}} = 39.8$  Hz,  $^{13}\text{CPh}_2$ ), 69.5 (d,  $J_{\text{CC}} = 39.8$  Hz,  $^{13}\text{CH}_2$ ).

IR (ATR, neat): 3369 (O–H, br), 3300 (O–H, br)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M} - \text{OH}]^+$  calcd for  $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{13}\text{O}$ , 199.10280; found 199.10304.

#### 4,4-ジフェニル-1,3-ジオキサラン-2-チオン- $^{13}\text{C}_2$ **3-57** の合成<sup>109</sup>

1,1-ジフェニルエチレングリコール- $^{13}\text{C}_2$  **3-56**(0.545 g, 2.52 mmol)と 1,1'-チオカルボニルイミダゾール(0.603 g, 3.39 mmol)の THF (20 mL) を窒素下で6時間還流した。室温まで戻した後、濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル=9：1)で精製し、無色液体 **3-57** (0.623 g, 2.41 mmol, 収率 96%)を得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.47\text{-}7.32$  (m, 10H, PhH), 5.12 (dd, 2H,  $J_{\text{HC}} = 156$  Hz,  $J_{\text{HC}} = 1.1$  Hz,  $^{13}\text{CH}_2\text{O}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 190.7$  (s, C=S), 139.2 (d,  $J_{\text{CC}} = 49.3$  Hz, *ipso-Ph*), 129.4 (s, *m-Ph*), 129.2 (d,  $J_{\text{CC}} = 3.8$  Hz, *o-Ph*), 125.9 (t,  $J_{\text{CC}} = 2.3$  Hz, *p-Ph*), 93.2 (d,  $J_{\text{CC}} = 35.0$  Hz,  $^{13}\text{CPh}_2$ ), 79.5 (d,  $J_{\text{CC}} = 35.0$  Hz,  $^{13}\text{CH}_2$ ).

IR (ATR, neat): 1307 (C=S, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $^{12}\text{C}_{13}^{13}\text{C}_2\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}$ , 259.06979; found 259.06984.

### 1,1-ジフェニルエチレン- $^{13}\text{C}_2$ **3-50'**の合成<sup>109</sup>

4,4-ジフェニル-1,3-ジオキサラン-2-チオン- $^{13}\text{C}_2$  **3-57** と亜リン酸トリメチル(15 mL)の混合溶液を 20 時間還流した。次に, 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を室温で加え 30 分攪拌した。塩化メチレンを加え 30 分攪拌し, 水層を塩化メチレンで 3 回抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ, 溶媒を留去した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン)で精製し, 無色液体 **3-50'** (0.399 g, 2.19 mmol, 収率 90%)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.37\text{-}7.27$  (m, 10H, PhH), 5.46 (dd, 2H,  $J_{\text{HC}} = 158$  Hz,  $J_{\text{HC}} = 1.5$  Hz,  $^{13}\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR of (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150.2$  (d,  $J_{\text{CC}} = 72.2$  Hz,  $^{13}\text{CPh}_2$ ), 141.6 (dd,  $J_{\text{CC}} = 53.8$  Hz,  $J_{\text{CC}} = 0.9$  Hz, *ipso-Ph*), 129.4 (q,  $J_{\text{CC}} = 1.7$  Hz, *m-Ph*), 129.3 (d,  $J_{\text{CC}} = 3.8$  Hz, *p-Ph*), 127.9 (s, *o-Ph*), 114.4 (d,  $J_{\text{CC}} = 72.2$  Hz,  $^{13}\text{CH}_2$ ).

IR (ATR, neat): 1623 (m), 1596 (m), 1574 (m), 1493 (m), 1445 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{13}$ , 183.10789; found 183.10841.

### <固体 NMR 試料の調製>

#### 3-3-2 ジフェニルケテン **3-1**(1)@Ag-Y の固体 NMR 測定

30 mL ナスフラスコで活性化した(400 °C, 4 h, 0.1 torr 以下) Ag-Y (0.5 g) に対し, 室温, -78 °C, -196 °C のそれぞれの温度で固体を攪拌し, スーパーケージひとつあたり 1 分子のジフェニルケテン **3-1** (47 mg, 0.24 mmol) を滴下した。30 分間攪拌し(-78 °C, -196 °C で行なった際は, 室温まで昇温後に 30 分攪拌した), 窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製後,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した。

#### 3-4-1 ジフェニル酢酸 **3-3**(1)@M-Y の固体 NMR 測定

30 mL ナスフラスコで活性化した(400 °C, 4 h, 0.2 torr 以下) Ag-Y または Na-Y (0.3 g) に対し、室温下でスーパーケージあたり 1 分子のジフェニル酢酸 **3-3** を添加した。フラスコを密栓して 145 °C で 30 分間攪拌し、窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製後、<sup>13</sup>C CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した。

#### 3-4-2 ジフェニル酢酸無水物 **3-4**(0.5~1)@M-Y の固体 NMR 測定

30 mL ナスフラスコで活性化した(400 °C, 4 h, 0.2 torr 以下) Ag-Y または Na-Y (0.5 g) に対し、室温下でスーパーケージあたり規定量(0.5 または 1 分子)のジフェニル酢酸無水物 **3-4** を添加した。フラスコを密栓して 98 °C で 30 分間攪拌し、窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製後、<sup>13</sup>C CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した。

#### 3-4-3 ジフェニルメタン **3-50**(1)@M-Y の固体 NMR 測定

30 mL ナスフラスコで活性化した(400 °C, 4 h, 0.2 torr 以下) Ag-Y または Na-Y (0.3 g) に対し、室温下でスーパーケージあたり 1 分子のジフェニルメタン **3-50** を添加した。フラスコを密栓して室温下で 2 時間攪拌し、窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製後、<sup>13</sup>C CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した。

#### 3-5-3 ベンゾフェノン-<sup>13</sup>C **3-49'**(1)@M-Y の固体 NMR 測定

30 mL ナスフラスコで活性化した(400 °C, 4 h, 0.2 torr 以下) Ag-Y または Na-Y (0.3 g) に対し、室温下でスーパーケージあたり 1 分子のベンゾフェノン-<sup>13</sup>C **3-49'** を添加した。フラスコを密栓して 50 °C で 30 分間攪拌し、窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製後、<sup>13</sup>C CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した。

#### 3-5-4 1,1-ジフェニルエチレン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-50'**(1)@M-Y の固体 NMR 測定

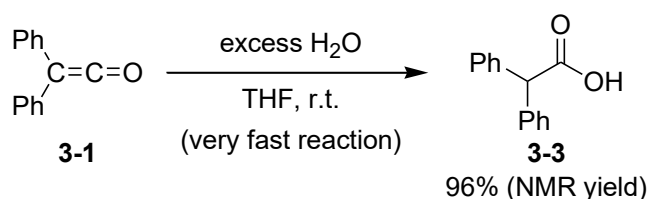
30 mL ナスフラスコで活性化した(400 °C, 4 h, 0.2 torr 以下) Ag-Y または Na-Y (0.5 g) に対し、室温下でスーパーケージあたり 1 分子の 1,1-ジフェニルエチレン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-50'** を添加した。フラスコを密栓して室温下で 30 分間攪拌し、窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製後、<sup>13</sup>C CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した。

#### 3-6-1 および 3-8-1 ジフェニルケテン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **3-1'**(1)@M-Y の固体 NMR 測定

30 mL ナスフラスコで活性化した(400 °C, 4 h, 0.1 torr 以下) Ag-Y または Na-Y (0.5 g) に対し、活性化した MS3A で乾燥させた窒素を満たしたグローブバッグ中、室温下でスーパ

一ケージあたり 1 分子のジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$  **3-1'**を添加した。フラスコを密栓して室温下で 30 分攪拌し、活性化した MS3A で乾燥させた窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製直後、 $^{13}\text{C}$  CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した。3-8-1 では、3-6-1 の試料とは別途試料を調製し、試料調製直後に経時変化を  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルで測定した。

### <ジフェニルケテンの加水分解速度の調査>



Scheme 3-19. ジフェニルケテン **3-1** の加水分解

30 mL ナスフラスコに THF (5 mL) と水 (5 mL) の混合溶媒に、室温下で赤褐色液体のジフェニルケテン **3-1** (0.19 g, 1.0 mmol) を 500  $\mu\text{L}$  シリンジを用い、一滴ずつ滴下した。混合溶媒に滴下した瞬間、瞬く間に赤褐色液体の色が無色透明に変わった。**3-1** を全量滴下した後、濃縮した。メシチレンを用いた内部標準法によって  $^1\text{H}$  NMR スペクトル測定(積算回数: 16 回, 待ち時間: 18.2 秒)をした後、NMR 収率(94%)を算出した。

### <IR/ATR 測定と吸水実験操作>

30 mL ナスフラスコでそれぞれ活性化した(400  $^\circ\text{C}$ , 4 h, 0.1 torr 以下) Ag-Y (0.37 g), Na-Y (0.2 g), CARiACT Q-10 (0.2 g) に対し、ジフェニルケテン **3-1** を規定量(Ag-Y: 0.35 mmol, Na-Y: 0.25 mmol, Q-10: 0.74 mmol) 加えて 30 分激しく攪拌した後、混合物を ATR 装置に置き、空气中、相対湿度 34%, 25  $^\circ\text{C}$  の環境で IR/ATR 測定を行った。

活性化した Ag-Y, Na-Y, CARiACT Q-10 を均一になるように、80mm $\phi$ -ペトリ皿に広げ、 $\text{MgCl}_2$  の飽和水溶液を入れたデシケーター(相対湿度 33%, 25  $^\circ\text{C}$ ) に入れ、一定時間ごとに重さを記録した。

### <第 3 章で使用した試薬類>

1.6 M *n*-BuLi/ヘキサン溶液  
Ag-Y (Si/Al = 2.75)

和光純薬工業 (株)  
2-2-2 で調製

---

CARiACT Q-10	富士シリシア化学 (株)
Na-Y (HSZ-320NAA, Si/Al = 2.75)	東ソー (株)
ギ酸アンモニウム	和光純薬工業 (株)
ジエチルエーテル	和光純薬工業 (株)
ジフェニルメタン	関東化学 (株)
ジフェニル酢酸	東京化成工業 (株)
シリカゲル(Wakogel® C-200)	和光純薬工業 (株)
1,1'-チオカルボニルジイミダゾール	和光純薬工業 (株)
テトラヒドロフラン	和光純薬工業 (株)
トリエチルアミン	和光純薬工業 (株)
パラジウム炭素	和光純薬工業 (株)
ブロモベンゼン	和光純薬工業 (株)
ヘキサン	関東化学 (株)
ベンゼン	関東化学 (株)
ベンゾフェノン	関東化学 (株)
メタノール	和光純薬工業 (株)
モレキュラーシーブス 3A	和光純薬工業 (株)
ワコーシル C-200	和光純薬工業 (株)
亜リン酸トリメチル	和光純薬工業 (株)
塩化アルミニウム	和光純薬工業 (株)
塩化チオニル	和光純薬工業 (株)
塩化マグネシウム	和光純薬工業 (株)
塩化メチレン	関東化学 (株)
塩酸	関東化学 (株)
酢酸	和光純薬工業 (株)
酢酸エチル	関東化学 (株)
水酸化カリウム	関東化学 (株)
水酸化ナトリウム	関東化学 (株)
水素化アルミニウムリチウム	和光純薬工業 (株)
水素化カルシウム	関東化学 (株)
炭酸バリウム- <sup>13</sup> C	和光純薬工業 (株)
炭酸水素ナトリウム	和光純薬工業 (株)
硫酸	関東化学 (株)
硫酸ナトリウム	和光純薬工業 (株)

---

<座標データ>

CO 配位, 3-6@Ag-Y/5T

1	Al	0.960878	-0.08731	-0.01227
2	O	-0.01856	-0.96283	-1.01245
3	O	0.014497	0.323957	1.300677
4	O	1.527975	1.232853	-0.81977
5	O	2.227344	-0.99497	0.586433
6	Si	-0.06871	1.286472	2.657213
7	Si	-0.68475	-2.46109	-1.30368
8	Si	3.519436	-1.894	0.042663
9	Si	2.701375	2.391817	-0.58941
10	H	0.504868	2.636853	2.441329
11	H	-1.52996	1.457553	2.960663
12	H	0.566343	0.65466	3.839437
13	H	-2.03677	-2.45246	-0.60885
14	H	-0.96373	-2.68252	-2.74164
15	H	0.076987	-3.59936	-0.7412
16	H	4.772027	-1.52692	0.761765
17	H	3.292976	-3.35287	0.270699
18	H	3.76825	-1.72119	-1.41985
19	H	4.023528	1.958273	-1.12317
20	H	2.325894	3.65305	-1.29046
21	H	2.889954	2.727514	0.853545
22	Ag	-2.02508	-0.52218	0.51563
23	C	-1.1346	2.210366	-2.65192
24	H	-0.07183	2.132388	-2.42455
25	H	-1.49622	2.551625	-3.61365
26	C	-1.95968	1.823958	-1.71745
27	O	-2.67778	1.464727	-0.84465

CC 配位, 3-6@Ag-Y/5T

1	Al	-1.28582	0.008047	-0.06097
2	O	-0.55202	1.39984	-0.56159
3	O	-0.19436	-0.73628	0.960442
4	O	-1.65534	-0.91836	-1.3731
5	O	-2.6536	0.30576	0.848322
6	Si	0.153982	-2.15248	1.764558
7	Si	-0.19152	2.975122	-0.15917
8	Si	-4.12161	1.082401	0.724855
9	Si	-2.57936	-2.26642	-1.69254
10	H	-0.17667	-3.36129	0.971747
11	H	1.63892	-2.15112	1.991596
12	H	-0.50493	-2.22684	3.091383
13	H	1.182879	2.930216	0.488743
14	H	-0.0548	3.842964	-1.35196
15	H	-1.10873	3.589425	0.827571
16	H	-5.23503	0.207	1.188317
17	H	-4.15043	2.314482	1.569089
18	H	-4.43228	1.511051	-0.67174
19	H	-3.99122	-1.91035	-2.01005
20	H	-2.02789	-3.00427	-2.86499
21	H	-2.60623	-3.21967	-0.54321
22	Ag	1.627065	0.193839	-0.02794
23	C	3.625268	0.703585	-0.88584
24	H	3.476553	0.583591	-1.95989
25	H	3.801865	1.720937	-0.53484
26	C	4.435957	-0.22809	-0.3282
27	O	5.105735	-1.03033	0.159722

CO 配位, 3-6@Na-Y/5T

1	Al	-0.50418	0.049179	0.090212
2	O	0.219243	1.420229	-0.47818
3	O	0.130686	-0.1981	1.614812
4	O	-0.1884	-1.20172	-0.93546
5	O	-2.15032	0.239156	0.291091
6	Si	0.258162	-1.29238	2.863749
7	Si	0.207809	3.085211	-0.44481
8	Si	-3.50465	0.63472	-0.59364
9	Si	-0.74399	-2.75348	-1.17315
10	H	0.421228	-2.68869	2.391696
11	H	1.501538	-0.92137	3.620696
12	H	-0.88442	-1.21146	3.806127
13	H	1.179934	3.481521	0.654609
14	H	0.738982	3.676325	-1.69502
15	H	-1.09831	3.690411	-0.09827
16	H	-4.60967	-0.33504	-0.35003
17	H	-4.01584	1.98719	-0.21801
18	H	-3.24462	0.666734	-2.06404
19	H	-1.92157	-2.7888	-2.08585
20	H	0.323422	-3.59597	-1.7847
21	H	-1.14881	-3.41181	0.104778
22	Na	1.891423	1.144696	1.247326
23	C	2.83099	-0.88251	-2.47334
24	H	1.814324	-1.21621	-2.65704
25	H	3.605019	-0.94258	-3.22777
26	C	3.083769	-0.3866	-1.29336
27	O	3.308329	0.059988	-0.21981

CC 配位, 3-6@Na-Y/5T

1	Al	-0.59525	0.083435	0.064322
2	O	0.448351	1.35846	-0.04393
3	O	-0.22977	-0.68011	1.503069
4	O	-0.3924	-0.90185	-1.24136
5	O	-2.18564	0.576696	0.182499
6	Si	-0.48604	-2.05454	2.405543
7	Si	0.753947	2.918389	0.450999
8	Si	-3.30697	1.475474	-0.65913
9	Si	-1.19992	-2.1784	-1.94252
10	H	-0.53263	-3.28605	1.579327
11	H	0.692894	-2.17568	3.33
12	H	-1.7069	-1.96642	3.242766
13	H	1.628667	2.795602	1.687442
14	H	1.552481	3.675918	-0.5425
15	H	-0.4442	3.690712	0.849669
16	H	-4.6009	0.746153	-0.78031
17	H	-3.59315	2.765927	0.036868
18	H	-2.85077	1.822962	-2.03821
19	H	-2.22892	-1.71718	-2.91702
20	H	-0.24305	-3.05223	-2.67998
21	H	-1.89197	-3.03396	-0.93291
22	Na	1.86413	0.178515	1.459484
23	C	2.848012	-1.19597	-0.63483
24	H	3.265592	-2.11454	-0.2338
25	H	1.809028	-1.17701	-0.9824
26	C	3.688658	-0.3139	-1.15761
27	O	4.422258	0.494764	-1.56571

CO 配位, 3-3@Ag-Y/5T

1	Al	2.55712	-0.28228	0.396808
2	O	2.153571	1.109445	-0.39468
3	O	2.297675	-1.51634	-0.6979
4	O	1.626891	-0.43224	1.749091
5	O	4.177684	-0.33764	0.79295
6	Si	2.17974	-3.16887	-0.86756
7	Si	2.66925	2.262284	-1.48024
8	Si	5.308731	0.52812	1.655879
9	Si	1.612415	-1.37704	3.120319
10	H	1.490634	-3.81735	0.274251
11	H	1.345874	-3.40572	-2.09441
12	H	3.498603	-3.81086	-1.08795
13	H	2.18124	1.793385	-2.84142
14	H	2.032007	3.579149	-1.24707
15	H	4.139356	2.40727	-1.58055
16	H	6.097713	-0.36145	2.554214
17	H	6.279299	1.203691	0.74309
18	H	4.696363	1.597629	2.499611
19	H	2.445382	-0.79093	4.208254
20	H	0.221684	-1.50932	3.64141
21	H	2.120811	-2.75734	2.862142
22	Ag	0.633525	-0.33187	-1.78846
23	C	-2.1848	1.505426	0.352798
24	C	-1.05727	1.76953	1.14372
25	C	-3.07149	2.551071	0.047422
26	C	-0.83072	3.059179	1.633959
27	C	-2.83979	3.837525	0.539016
28	C	-1.71929	4.094296	1.335664
29	H	-0.34543	0.981173	1.377726
30	H	-3.94582	2.362368	-0.56839
31	H	0.048481	3.247871	2.242515
32	H	-3.5339	4.637682	0.298055
33	H	-1.53878	5.095787	1.715502

COPh 配位, 3-3@Ag-Y/5T

1	Al	3.000436	0.061744	0.173196
2	O	2.47814	-1.2433	-0.6939
3	O	1.861139	0.293883	1.370491
4	O	3.139707	1.363302	-0.82803
5	O	4.447625	-0.23473	0.950884
6	Si	1.330842	1.350412	2.544122
7	Si	2.403535	-2.90597	-0.74898
8	Si	6.013622	-0.68143	0.60267
9	Si	3.811073	2.885873	-0.76163
10	H	1.41414	2.769569	2.12132
11	H	-0.11883	1.029883	2.772604
12	H	2.04172	1.168286	3.832967
13	H	1.078728	-3.28013	-0.10426
14	H	2.344383	-3.42059	-2.13688
15	H	3.462672	-3.60071	0.017749
16	H	6.9928	0.210887	1.285506
17	H	6.291062	-2.07426	1.065337
18	H	6.311832	-0.64697	-0.86045
19	H	5.242198	2.881074	-1.17728
20	H	3.081541	3.811964	-1.6745
21	H	3.745604	3.474254	0.609469
22	Ag	0.113495	-0.72208	0.220251
23	C	-4.54755	0.018102	-0.06848
24	C	-5.80485	0.256797	-0.63658
25	C	-4.34274	0.319813	1.28629
26	C	-6.84021	0.797006	0.1315
27	C	-5.3783	0.854656	2.055628
28	C	-6.62953	1.095921	1.479874
29	H	-5.97646	0.021931	-1.68392
30	H	-3.37253	0.144168	1.743485
31	H	-7.80915	0.979804	-0.32376
32	H	-5.20605	1.083291	3.103261
33	H	-7.43389	1.512739	2.078715



34	C	-2.40943	0.079796	-0.16434	34	C	-3.42236	-0.56817	-0.92594
35	C	-2.45848	0.126198	-1.68435	35	C	-2.92504	-1.83648	-0.23262
36	O	-1.48485	-0.02782	-2.42951	36	O	-3.79083	-2.84934	-0.36322
37	O	-3.65695	0.383835	-2.204	37	O	-1.89068	-1.96983	0.409286
38	H	-3.56819	0.435271	-3.17251	38	H	-3.44723	-3.61021	0.137642
39	C	-3.58501	-0.70147	0.435846	39	C	-2.29181	0.400081	-1.28044
40	C	-3.72238	-2.05679	0.095244	40	C	-1.16449	-0.0789	-1.9867
41	C	-4.49376	-0.13793	1.336627	41	C	-2.36609	1.768856	-0.99774
42	C	-4.75559	-2.82761	0.627696	42	C	-0.13252	0.791076	-2.36913
43	H	-3.01061	-2.51955	-0.58595	43	H	-1.12058	-1.12037	-2.30092
44	C	-5.52875	-0.91094	1.874763	44	C	-1.34227	2.6376	-1.39591
45	H	-4.39433	0.900652	1.631066	45	H	-3.2245	2.165083	-0.46734
46	C	-5.6665	-2.25377	1.52075	46	C	-0.21998	2.154418	-2.06808
47	H	-4.84417	-3.87473	0.353012	47	H	0.735939	0.402803	-2.89083
48	H	-6.22349	-0.45843	2.576535	48	H	-1.42202	3.695424	-1.16316
49	H	-6.46959	-2.85167	1.941544	49	H	0.588208	2.821542	-2.34814
50	H	-1.496	-0.48123	0.064435	50	H	-3.8809	-0.91343	-1.86081

CO 配位, 3-49'@Ag-Y/5T

1	Al	2.72879	-0.20428	-0.18927
2	O	1.669482	-0.99863	-1.17584
3	O	2.209848	-0.50787	1.368658
4	O	2.71848	1.402527	-0.55613
5	O	4.276853	-0.81884	-0.29794
6	Si	2.390554	-0.06291	2.963317
7	Si	1.25931	-2.47161	-1.83574
8	Si	5.467552	-1.07965	-1.43264
9	Si	3.643989	2.740317	-0.19996
10	H	2.576658	1.398105	3.136104
11	H	1.110192	-0.44163	3.651678
12	H	3.495176	-0.79214	3.632823
13	H	0.242147	-3.08009	-0.8839
14	H	0.569136	-2.33129	-3.13902

Ph 配位, 3-49'@Ag-Y/5T

1	Al	-2.0627	0.541981	-0.13685
2	O	-1.34007	0.424559	1.343009
3	O	-2.30066	-1.02937	-0.64967
4	O	-1.08899	1.397527	-1.15504
5	O	-3.57517	1.242321	-0.04843
6	Si	-2.70523	-1.9765	-1.9584
7	Si	-1.59075	0.166019	2.968959
8	Si	-4.29838	2.653343	0.46077
9	Si	-1.22168	2.116795	-2.65096
10	H	-2.13215	-1.47542	-3.23108
11	H	-2.11089	-3.33068	-1.69541
12	H	-4.17164	-2.14755	-2.10147
13	H	-1.40795	-1.32795	3.181284
14	H	-0.56523	0.828267	3.808298

15	H	2.376483	-3.43759	-1.94109	15	H	-2.95059	0.502201	3.448919
16	H	6.787195	-0.57961	-0.95373	16	H	-5.22374	3.189666	-0.57671
17	H	5.627178	-2.53711	-1.71884	17	H	-5.10687	2.427295	1.696471
18	H	5.176605	-0.41471	-2.73799	18	H	-3.30921	3.724711	0.784332
19	H	4.772343	2.907225	-1.15909	19	H	-1.72367	3.516614	-2.55239
20	H	2.812152	3.97597	-0.26598	20	H	0.109394	2.163577	-3.32113
21	H	4.229587	2.674535	1.172305	21	H	-2.14674	1.372552	-3.55695
22	Ag	0.033129	-0.92314	0.880075	22	Ag	-0.49205	-1.81784	0.518995
23	C	-2.89316	-0.06658	0.082974	23	C	3.847803	-0.03392	-0.60235
24	C	-4.32797	-0.38435	-0.11867	24	C	2.942241	-1.19046	-0.24454
25	C	-5.12724	0.338759	-1.02374	25	C	2.360495	-1.31055	1.020155
26	C	-4.88528	-1.47492	0.576873	26	C	2.778334	-2.22721	-1.18534
27	C	-6.46003	-0.02226	-1.22423	27	C	1.615253	-2.46517	1.356523
28	C	-6.22027	-1.81954	0.386756	28	C	2.005582	-3.34403	-0.88811
29	C	-7.00938	-1.09435	-0.51506	29	C	1.421265	-3.47883	0.387263
30	C	-2.36114	1.290466	-0.20578	30	C	3.532204	1.339685	-0.11801
31	C	-3.07162	2.438375	0.19422	31	C	4.598356	2.241121	0.059314
32	C	-1.09588	1.436953	-0.80602	32	C	2.212765	1.775944	0.09707
33	C	-2.51043	3.703647	0.01969	33	C	4.350088	3.546678	0.474993
34	C	-0.54616	2.704759	-0.99225	34	C	1.967939	3.092901	0.492179
35	C	-1.25067	3.838138	-0.57393	35	C	3.033389	3.97447	0.691305
36	H	-4.70067	1.160905	-1.5879	36	H	2.506861	-0.53493	1.76464
37	H	-4.25906	-2.03435	1.263428	37	H	3.268869	-2.13355	-2.14879
38	H	-7.06725	0.530141	-1.93482	38	H	1.307817	-2.62745	2.387076
39	H	-6.64764	-2.65306	0.935851	39	H	1.870094	-4.12763	-1.6269
40	H	-8.04929	-1.36869	-0.66732	40	H	0.907853	-4.39764	0.656828
41	H	-4.03953	2.337664	0.674821	41	H	5.610194	1.898504	-0.1323
42	H	-0.54518	0.570597	-1.16307	42	H	1.363908	1.124335	-0.08103
43	H	-3.05282	4.583066	0.353869	43	H	5.177655	4.23406	0.624362
44	H	0.436772	2.792201	-1.44247	44	H	0.94318	3.421991	0.632032
45	H	-0.81585	4.824444	-0.70631	45	H	2.840284	4.996004	1.006712
46	O	-2.14592	-0.96998	0.516608	46	O	4.844187	-0.26795	-1.27842

CO 配位, 3-49'@Na-Y/5T

1	Al	2.659073	-0.36388	-0.02564
2	O	1.534107	-1.07033	-1.00595
3	O	2.297274	-0.87806	1.521485
4	O	2.570655	1.274526	-0.1829
5	O	4.206373	-0.89953	-0.34976
6	Na	0.186177	-1.50748	0.995204
7	Si	2.614509	-0.62743	3.137057
8	Si	1.104125	-2.46509	-1.80806
9	Si	5.292077	-0.97134	-1.61041
10	Si	3.488659	2.592701	0.255662
11	H	2.776087	0.807116	3.476411
12	H	1.415242	-1.13788	3.883744
13	H	3.79655	-1.39045	3.606725
14	H	0.197743	-3.22585	-0.85398
15	H	0.291144	-2.19133	-3.01586
16	H	2.232442	-3.36643	-2.13504
17	H	6.636646	-0.48365	-1.19232
18	H	5.463859	-2.37489	-2.09242
19	H	4.861883	-0.16168	-2.78949
20	H	4.517058	2.920893	-0.77194
21	H	2.620981	3.793823	0.421784
22	H	4.201974	2.380237	1.550468
23	C	-2.74433	-0.08185	0.263646
24	C	-4.15315	-0.53705	0.096526
25	C	-4.98973	-0.01777	-0.90726
26	C	-4.63279	-1.56577	0.927313
27	C	-6.2819	-0.51858	-1.07257
28	C	-5.93062	-2.04643	0.775179
29	C	-6.75679	-1.52488	-0.22737
30	C	-2.34401	1.3073	-0.08134
31	C	-3.22104	2.391936	0.112269
32	C	-1.03365	1.553312	-0.53337
33	C	-2.79017	3.694804	-0.13615

Ph 配位, 3-49'@Na-Y/5T

1	Al	2.058547	0.109112	0.07272
2	O	1.358514	-0.29565	-1.36649
3	O	1.975612	-1.2647	1.018362
4	O	1.247099	1.381307	0.737093
5	O	3.67929	0.471222	-0.09113
6	Si	2.160931	-1.85388	2.565057
7	Si	1.589338	-1.05024	-2.83304
8	Si	4.673136	1.522985	-0.91531
9	Si	1.48443	2.463293	1.980339
10	H	1.66849	-0.91421	3.601456
11	H	1.321097	-3.09656	2.643656
12	H	3.562886	-2.23706	2.860754
13	H	1.125101	-2.48418	-2.63587
14	H	0.730039	-0.48361	-3.89849
15	H	2.998623	-1.11595	-3.28283
16	H	5.662334	2.15888	-0.00024
17	H	5.448911	0.810615	-1.97478
18	H	3.91765	2.616085	-1.59747
19	H	2.25029	3.662054	1.535712
20	H	0.173561	2.938702	2.508204
21	H	2.227917	1.856556	3.124676
22	Na	0.279913	-2.11073	-0.20785
23	C	-3.29103	-0.01328	0.772735
24	C	-2.69965	-1.28128	0.192711
25	C	-2.54328	-1.4775	-1.18976
26	C	-2.44318	-2.35135	1.069407
27	C	-2.15477	-2.72775	-1.68838
28	C	-2.03405	-3.59293	0.575019
29	C	-1.90023	-3.78799	-0.80921
30	C	-3.09924	1.299374	0.093259
31	C	-4.13169	2.249361	0.199338
32	C	-1.91262	1.639019	-0.57816
33	C	-3.99207	3.50523	-0.38478

34	C	-0.6143	2.854806	-0.79703	34	C	-1.76716	2.909681	-1.13811
35	C	-1.49047	3.926762	-0.59724	35	C	-2.80781	3.837385	-1.05434
36	H	-4.62114	0.753148	-1.57523	36	H	-2.75225	-0.66497	-1.87736
37	H	-3.97819	-1.97091	1.691618	37	H	-2.5941	-2.19795	2.133023
38	H	-6.91566	-0.12482	-1.86126	38	H	-2.06317	-2.8759	-2.75994
39	H	-6.29898	-2.82872	1.431859	39	H	-1.84471	-4.41276	1.261784
40	H	-7.76617	-1.90608	-0.35139	40	H	-1.61334	-4.76095	-1.19793
41	H	-4.2233	2.219832	0.490175	41	H	-5.03311	1.984103	0.742057
42	H	-0.34369	0.733329	-0.70338	42	H	-1.07294	0.954464	-0.62234
43	H	-3.46566	4.527482	0.035257	43	H	-4.79861	4.228725	-0.31204
44	H	0.400199	3.021887	-1.14132	44	H	-0.83329	3.172649	-1.62444
45	H	-1.15775	4.941916	-0.79292	45	H	-2.69356	4.822006	-1.49858
46	O	-1.90225	-0.88254	0.704564	46	O	-3.97015	-0.11208	1.789041

CC 配位, 3-50'@Ag-Y/5T

1	Al	2.496748	-0.27143	-0.19368
2	O	1.265111	-0.83242	-1.13921
3	O	2.128179	-0.75391	1.362023
4	O	2.595767	1.367432	-0.33932
5	O	3.959051	-0.98138	-0.57249
6	Si	2.525423	-0.55701	2.967195
7	Si	0.648524	-2.15981	-1.93379
8	Si	4.986907	-1.16794	-1.86928
9	Si	3.675865	2.565195	0.075207
10	H	2.864918	0.845705	3.30864
11	H	1.299673	-0.93055	3.751245
12	H	3.624678	-1.45729	3.39288
13	H	-0.30883	-2.81815	-0.95377
14	H	-0.16589	-1.78181	-3.11212
15	H	1.652147	-3.1839	-2.30329
16	H	6.392415	-0.84463	-1.49418
17	H	4.977154	-2.57751	-2.36427
18	H	4.616124	-0.30268	-3.02896

Ph 配位, 3-50'@Ag-Y/5T

1	Al	2.204357	0.070739	0.020814
2	O	1.357867	0.523347	-1.32252
3	O	1.756548	-1.50881	0.326331
4	O	1.835051	1.08374	1.267501
5	O	3.851676	0.049499	-0.24691
6	Si	1.821549	-2.73843	1.447625
7	Si	1.294263	0.452767	-2.98515
8	Si	5.078342	1.069438	-0.72475
9	Si	2.433416	1.41756	2.785218
10	H	1.672889	-2.25505	2.841713
11	H	0.654692	-3.63702	1.152291
12	H	3.057444	-3.54965	1.327009
13	H	0.433786	-0.75653	-3.31326
14	H	0.599057	1.622258	-3.57144
15	H	2.600936	0.239506	-3.64822
16	H	6.248192	0.972626	0.193056
17	H	5.563839	0.721491	-2.09404
18	H	4.654075	2.500842	-0.76999

19	H	4.701299	2.780303	-0.98466	19	H	3.501605	2.456061	2.745777
20	H	2.960685	3.857948	0.276789	20	H	1.345292	1.926322	3.668552
21	H	4.401402	2.258909	1.344049	21	H	3.009351	0.208046	3.445314
22	Ag	-0.16869	-0.51192	0.795365	22	Ag	-0.29624	-1.31036	-0.68675
23	C	-2.52566	0.437724	0.770422	23	C	-2.57423	0.580061	1.385074
24	C	-3.41539	-0.63967	0.242457	24	C	-2.83181	-0.69056	0.649667
25	C	-3.44798	-0.92982	-1.13414	25	C	-2.58255	-0.77109	-0.7512
26	C	-4.23953	-1.38138	1.107485	26	C	-3.2999	-1.84887	1.293917
27	C	-4.25995	-1.95101	-1.62587	27	C	-2.73361	-1.99536	-1.44192
28	C	-5.06002	-2.39614	0.61206	28	C	-3.46535	-3.05207	0.601252
29	C	-5.06848	-2.68785	-0.7546	29	C	-3.16531	-3.14213	-0.7593
30	C	-2.4638	1.731468	0.023171	30	C	-2.63395	1.866235	0.624581
31	C	-3.64172	2.247389	-0.55013	31	C	-3.82368	2.281097	0.000814
32	C	-1.28328	2.491433	-0.07301	32	C	-1.49436	2.68268	0.532613
33	C	-3.64226	3.495042	-1.175	33	C	-3.88022	3.49837	-0.68027
34	C	-1.28302	3.731548	-0.7109	34	C	-1.55291	3.897999	-0.15659
35	C	-2.46359	4.240829	-1.25915	35	C	-2.74341	4.310589	-0.75994
36	H	-2.82307	-0.36247	-1.81708	36	H	-2.40019	0.144585	-1.30865
37	H	-4.25987	-1.14591	2.167208	37	H	-3.55455	-1.80365	2.347641
38	H	-4.2601	-2.17186	-2.68904	38	H	-2.5835	-2.02239	-2.5177
39	H	-5.69805	-2.95191	1.29281	39	H	-3.83457	-3.92491	1.131732
40	H	-5.70551	-3.47872	-1.13941	40	H	-3.29226	-4.0787	-1.29275
41	H	-4.56367	1.678514	-0.48894	41	H	-4.71147	1.656785	0.066165
42	H	-0.34305	2.106111	0.313376	42	H	-0.5577	2.351322	0.973512
43	H	-4.56449	3.88081	-1.59951	43	H	-4.81022	3.814215	-1.14475
44	H	-0.35431	4.287887	-0.79069	44	H	-0.66187	4.514993	-0.22729
45	H	-2.4616	5.205325	-1.75827	45	H	-2.78597	5.25575	-1.29371
46	C	-1.91093	0.305113	2.003014	46	C	-2.21528	0.574708	2.682464
47	H	-2.098	-0.56802	2.62315	47	H	-2.08081	-0.3439	3.245231
48	H	-1.47852	1.170938	2.496108	48	H	-2.01705	1.503295	3.206975

CC 配位, 3-50'@Na-Y/5T

1	Al	-2.20198	-0.28932	0.135429
2	O	-1.17298	0.019244	1.389173
3	O	-1.66766	-1.71674	-0.54719
4	O	-2.16421	0.97077	-0.92632
5	O	-3.76353	-0.57114	0.653215
6	Na	0.421657	-1.41496	0.307987
7	Si	-1.81683	-2.72222	-1.86646
8	Si	-0.80189	-0.34126	2.972282
9	Si	-4.97505	0.179176	1.514832
10	Si	-3.05731	1.492643	-2.23121
11	H	-1.9707	-1.98035	-3.14142
12	H	-0.53497	-3.50108	-1.94686
13	H	-2.92643	-3.6946	-1.71435
14	H	0.215875	-1.46831	2.910269
15	H	-0.1274	0.783498	3.661552
16	H	-1.93981	-0.83722	3.779451
17	H	-6.27755	0.099209	0.79514
18	H	-5.16808	-0.46958	2.846803
19	H	-4.68891	1.621642	1.777009
20	H	-4.19546	2.360011	-1.81515
21	H	-2.20176	2.288395	-3.1575
22	H	-3.62481	0.357761	-3.01905
23	C	4.423263	-2.777	-0.51887
24	C	4.576144	-2.77249	0.87144
25	C	3.993066	-1.75068	1.624921
26	C	3.260233	-0.74131	0.99358
27	C	3.078818	-0.74427	-0.40528
28	C	3.684567	-1.77552	-1.15043
29	C	2.222183	0.292287	-1.0649
30	C	2.251371	1.689262	-0.54051
31	C	1.415585	-0.04442	-2.09524
32	C	3.475724	2.298652	-0.2107
33	C	3.516406	3.624184	0.222026

Ph 配位, 3-50'@Na-Y/5T

1	Al	-2.09653	0.078547	-0.02029
2	O	-1.26335	0.148487	1.40323
3	O	-1.98234	-1.50659	-0.53359
4	O	-1.43456	1.138872	-1.09449
5	O	-3.72343	0.391048	0.182688
6	Na	-0.09662	-1.82116	0.70531
7	Si	-2.23733	-2.53123	-1.82143
8	Si	-1.3272	-0.15404	3.039753
9	Si	-4.72891	1.587292	0.758129
10	Si	-1.84381	1.795711	-2.56888
11	H	-1.89489	-1.91352	-3.12553
12	H	-1.31512	-3.69918	-1.61689
13	H	-3.62468	-3.05414	-1.86264
14	H	-0.77292	-1.55741	3.221153
15	H	-0.43577	0.742403	3.81231
16	H	-2.69007	-0.15505	3.618461
17	H	-5.8284	1.877165	-0.20524
18	H	-5.36828	1.178933	2.04525
19	H	-4.00857	2.868626	1.023803
20	H	-2.66226	3.032157	-2.41889
21	H	-0.61519	2.160352	-3.33082
22	H	-2.62296	0.843944	-3.416
23	C	1.941317	-3.54087	-0.29961
24	C	2.03207	-3.60191	1.098139
25	C	2.463881	-2.47129	1.806324
26	C	2.81764	-1.3022	1.124162
27	C	2.7683	-1.23775	-0.28415
28	C	2.296127	-2.3705	-0.97938
29	C	3.265469	-0.03047	-1.00559
30	C	3.097564	1.309555	-0.36573
31	C	3.913676	-0.15516	-2.17903
32	C	4.217464	2.127873	-0.14021
33	C	4.072257	3.39275	0.434986

34	C	2.332126	4.356879	0.34903	34	C	2.803925	3.858382	0.790984
35	C	1.109993	3.755298	0.038783	35	C	1.683312	3.052998	0.56718
36	C	1.064135	2.431362	-0.40338	36	C	1.826499	1.786454	-0.00187
37	H	4.890155	-3.55562	-1.11486	37	H	1.589469	-4.40128	-0.86103
38	H	5.153546	-3.55116	1.360387	38	H	1.77206	-4.51471	1.625969
39	H	4.113171	-1.73066	2.704	39	H	2.53618	-2.50287	2.889517
40	H	2.835432	0.064253	1.58635	40	H	3.159503	-0.4363	1.681658
41	H	3.595043	-1.77343	-2.23228	41	H	2.203301	-2.33072	-2.06
42	H	0.801042	0.69522	-2.59608	42	H	4.270739	0.719293	-2.71282
43	H	1.360129	-1.06217	-2.47342	43	H	4.114112	-1.1226	-2.62905
44	H	4.400621	1.737884	-0.31091	44	H	5.205275	1.762461	-0.40654
45	H	4.47152	4.084112	0.458781	45	H	4.949385	4.010208	0.606744
46	H	2.362347	5.386629	0.693084	46	H	2.688918	4.842213	1.236668
47	H	0.183581	4.310862	0.149539	47	H	0.689641	3.40831	0.82222
48	H	0.10131	1.973097	-0.61505	48	H	0.932035	1.203377	-0.1989

CO 配位, 3-1'@Ag-Y/5T

1	Al	-2.54918	0.015438	0.496676
2	O	-1.10603	-0.53023	1.084747
3	O	-2.82079	-0.84775	-0.90679
4	O	-2.45287	1.639104	0.230416
5	O	-3.82177	-0.33497	1.518404
6	Si	-3.76435	-0.93748	-2.27616
7	Si	-0.351	-1.73997	1.944911
8	Si	-4.3106	-0.05811	3.086147
9	Si	-3.50766	2.885704	-0.09603
10	H	-4.08978	0.395047	-2.8397
11	H	-2.949	-1.6758	-3.29923
12	H	-5.01287	-1.70686	-2.05392
13	H	0.120314	-2.74846	0.909714
14	H	0.868509	-1.26122	2.636409
15	H	-1.22795	-2.47276	2.886334
16	H	-5.7239	0.412011	3.134907

CC 配位, 3-1'@Ag-Y/5T

1	Al	2.477866	-0.25968	-0.15853
2	O	1.345159	-0.92066	-1.1614
3	O	2.000587	-0.66242	1.390287
4	O	2.535911	1.370182	-0.39729
5	O	3.987925	-0.93657	-0.37645
6	Si	2.260459	-0.35621	3.006414
7	Si	0.837408	-2.31461	-1.91809
8	Si	5.122531	-1.16168	-1.57435
9	Si	3.540207	2.629337	0.025811
10	H	2.526296	1.075807	3.28586
11	H	0.987997	-0.7275	3.713319
12	H	3.34998	-1.18863	3.572207
13	H	-0.17438	-2.9485	-0.97747
14	H	0.109113	-2.03733	-3.17799
15	H	1.899805	-3.32117	-2.14336
16	H	6.482126	-0.76522	-1.11069

17	H	-4.23451	-1.3076	3.901364	17	H	5.197805	-2.59751	-1.98022
18	H	-3.46891	0.960841	3.781875	18	H	4.819094	-0.3809	-2.81101
19	H	-4.04892	3.497003	1.150698	19	H	4.640437	2.81885	-0.96145
20	H	-2.81396	3.962356	-0.85941	20	H	2.770146	3.90457	0.089997
21	H	-4.67242	2.441118	-0.91824	21	H	4.170384	2.425688	1.364312
22	Ag	-0.71594	-1.66558	-1.20392	22	Ag	-0.21844	-0.46496	0.737235
23	O	1.497083	-1.30477	-1.89389	23	O	-2.3077	0.95897	3.027219
24	C	2.225201	-0.60969	-1.25673	24	C	-2.30436	0.675824	1.899215
25	C	3.000545	0.188804	-0.55236	25	C	-2.36716	0.41657	0.566838
26	C	4.184244	-0.34769	0.173702	26	C	-3.13104	-0.7901	0.080609
27	C	4.595528	0.257132	1.373432	27	C	-3.19795	-1.04194	-1.29871
28	C	4.896303	-1.46012	-0.30808	28	C	-3.78221	-1.66474	0.967228
29	C	5.692208	-0.24622	2.074818	29	C	-3.90429	-2.14629	-1.77793
30	C	5.983726	-1.96756	0.404432	30	C	-4.47844	-2.77233	0.482146
31	C	6.387554	-1.36162	1.597832	31	C	-4.54429	-3.01754	-0.89262
32	C	2.595696	1.635394	-0.54005	32	C	-2.33371	1.704729	-0.25285
33	C	3.536256	2.623997	-0.87696	33	C	-3.56297	2.310515	-0.56887
34	C	1.283764	2.01001	-0.20959	34	C	-1.14036	2.303694	-0.67912
35	C	3.164815	3.968575	-0.87671	35	C	-3.59456	3.489264	-1.31267
36	C	0.912997	3.357561	-0.23162	36	C	-1.17796	3.49009	-1.41944
37	C	1.851659	4.33791	-0.56013	37	C	-2.40043	4.083054	-1.73792
38	H	4.053335	1.116214	1.75512	38	H	-2.69977	-0.37438	-1.99444
39	H	4.611683	-1.91723	-1.2526	39	H	-3.75372	-1.48534	2.039716
40	H	5.999244	0.232261	3.000345	40	H	-3.94629	-2.32696	-2.8479
41	H	6.523958	-2.82715	0.018371	41	H	-4.97628	-3.4382	1.180788
42	H	7.239473	-1.75082	2.147312	42	H	-5.08925	-3.87777	-1.2689
43	H	4.55119	2.336647	-1.13535	43	H	-4.49061	1.850774	-0.23998
44	H	0.551239	1.264576	0.088132	44	H	-0.17322	1.858401	-0.45753
45	H	3.898394	4.727934	-1.13232	45	H	-4.54954	3.94605	-1.5551
46	H	-0.10838	3.625861	0.017728	46	H	-0.24525	3.939014	-1.74584
47	H	1.564528	5.385362	-0.5696	47	H	-2.42579	5.002705	-2.31497



Ph 配位, 3-1'@Ag-Y/5T

1	Al	2.265407	0.05757	0.181161
2	O	1.595847	0.490552	-1.26459
3	O	1.799547	-1.52521	0.43912
4	O	1.725694	1.074533	1.360684
5	O	3.93371	0.054751	0.130042
6	Si	1.731953	-2.74619	1.569663
7	Si	1.749866	0.407744	-2.92073
8	Si	5.200532	1.086353	-0.19284
9	Si	2.117649	1.426084	2.940411
10	H	1.397763	-2.25511	2.928475
11	H	0.623655	-3.66105	1.132705
12	H	2.982118	-3.54298	1.617564
13	H	0.953088	-0.81424	-3.34774
14	H	1.123698	1.564564	-3.60223
15	H	3.134022	0.205999	-3.40648
16	H	6.242057	1.010223	0.870046
17	H	5.863931	0.734993	-1.48441
18	H	4.769639	2.512097	-0.30489
19	H	3.170171	2.477322	3.031494
20	H	0.918252	1.927524	3.670525
21	H	2.616494	0.228306	3.679955
22	Ag	-0.14769	-1.28861	-0.77936
23	O	-3.99753	0.914778	3.153041
24	C	-3.56079	0.747976	2.082515
25	C	-3.06719	0.587995	0.856349
26	C	-2.92901	-0.74662	0.259072
27	C	-2.46191	-0.87607	-1.08088
28	C	-3.26811	-1.92828	0.950259
29	C	-2.34928	-2.15526	-1.68095
30	C	-3.15663	-3.18117	0.347387
31	C	-2.69003	-3.31178	-0.96398
32	C	-2.66153	1.861464	0.156862
33	C	-3.61813	2.616412	-0.54135

CO 配位, 3-1'@Na-Y/5T

1	Al	-2.66617	-0.34103	0.166864
2	O	-1.30796	-1.00459	0.830609
3	O	-2.98349	-1.23832	-1.20539
4	O	-2.39078	1.249097	-0.16867
5	O	-3.99999	-0.5071	1.15654
6	Na	-0.92644	-2.11288	-1.2923
7	Si	-3.88787	-1.2957	-2.60265
8	Si	-0.71216	-2.2432	1.771091
9	Si	-4.50579	-0.1053	2.69143
10	Si	-3.29724	2.581246	-0.58863
11	H	-4.05293	0.034622	-3.23683
12	H	-3.12346	-2.16348	-3.56128
13	H	-5.21696	-1.91929	-2.39133
14	H	-0.31775	-3.34421	0.800123
15	H	0.528859	-1.86094	2.484117
16	H	-1.69059	-2.83426	2.712224
17	H	-5.86228	0.511054	2.66794
18	H	-4.58767	-1.31501	3.564179
19	H	-3.58336	0.853069	3.370769
20	H	-3.80962	3.30531	0.609068
21	H	-2.47021	3.541722	-1.37391
22	H	-4.47613	2.220876	-1.43174
23	O	1.15083	-1.28987	-1.86974
24	C	1.933492	-0.6277	-1.27106
25	C	2.799582	0.1001	-0.59494
26	C	4.053504	-0.56128	-0.12219
27	C	4.539403	-0.28841	1.168009
28	C	4.753573	-1.4671	-0.93583
29	C	5.699209	-0.91108	1.629066
30	C	5.905986	-2.09972	-0.46412
31	C	6.384059	-1.8226	0.818626
32	C	2.469286	1.535057	-0.33001
33	C	3.483461	2.503763	-0.42253

34	C	-1.32486	2.290968	0.186454	34	C	1.161899	1.934601	-0.00773
35	C	-3.24156	3.783602	-1.21052	35	C	3.192892	3.847973	-0.18994
36	C	-0.9527	3.455422	-0.49093	36	C	0.876072	3.28484	0.205564
37	C	-1.90742	4.202601	-1.18685	37	C	1.887654	4.243779	0.120623
38	H	-2.34064	0.017297	-1.68727	38	H	4.005758	0.40999	1.804616
39	H	-3.63126	-1.86813	1.972985	39	H	4.407565	-1.66071	-1.94777
40	H	-2.07596	-2.22379	-2.73068	40	H	6.064687	-0.68853	2.627317
41	H	-3.43348	-4.06602	0.91279	41	H	6.436842	-2.79651	-1.10618
42	H	-2.60705	-4.2882	-1.42934	42	H	7.285307	-2.30678	1.182375
43	H	-4.65314	2.285972	-0.55778	43	H	4.495285	2.20212	-0.67509
44	H	-0.56864	1.730499	0.730328	44	H	0.362954	1.20549	0.095778
45	H	-3.98786	4.363746	-1.7456	45	H	3.985952	4.587036	-0.25901
46	H	0.085324	3.772228	-0.46663	46	H	-0.14036	3.57631	0.44833
47	H	-1.61414	5.110069	-1.70696	47	H	1.662765	5.291461	0.296846

Ph 配位, 3-1'@Na-Y/5T

1	Al	-2.08684	-0.14647	-0.01562	25	C	2.664342	0.064859	0.877467
2	O	-1.3071	-0.1088	-1.47033	26	C	2.400187	1.322006	0.162505
3	O	-2.06193	1.424058	0.551516	27	C	2.478185	1.363666	-1.24748
4	O	-1.31216	-1.1943	0.993768	28	C	2.058135	2.518416	0.837676
5	O	-3.69516	-0.56539	-0.17053	29	C	2.244213	2.552635	-1.94603
6	Na	-0.31403	1.988211	-0.78236	30	C	1.826578	3.702455	0.135555
7	Si	-2.33633	2.383225	1.885018	31	C	1.915177	3.731966	-1.26473
8	Si	-1.45549	0.244349	-3.09111	32	C	2.890839	-1.25445	0.183193
9	Si	-4.63776	-1.80862	-0.75278	33	C	4.195224	-1.69039	-0.09733
10	Si	-1.61751	-1.92862	2.456707	34	C	1.794689	-2.04486	-0.19785
11	H	-1.90173	1.746309	3.151763	35	C	4.404245	-2.89987	-0.76432
12	H	-1.50527	3.619264	1.690358	36	C	2.01131	-3.25204	-0.86776
13	H	-3.75377	2.805716	1.996252	37	C	3.311223	-3.68076	-1.15146
14	H	-1.00644	1.688858	-3.24043	38	H	2.731481	0.460525	-1.79176
15	H	-0.53542	-0.56002	-3.92843	39	H	1.975513	2.524588	1.921413
16	H	-2.83688	0.169955	-3.61898	40	H	2.323126	2.554934	-3.02931
17	H	-5.67619	-2.2077	0.238639	41	H	1.574075	4.604679	0.684827

18	H	-5.35346	-1.40197	-1.99945	42	H	1.746318	4.655894	-1.80871
19	H	-3.84203	-3.02629	-1.09185	43	H	5.041145	-1.07984	0.206097
20	H	-2.35402	-3.2137	2.290811	44	H	0.782774	-1.7227	0.035646
21	H	-0.3378	-2.2323	3.159018	45	H	5.416347	-3.23195	-0.97637
22	H	-2.42654	-1.06361	3.366439	46	H	1.159778	-3.85992	-1.15867
23	O	2.76548	-0.02931	3.372097	47	H	3.472842	-4.62293	-1.66732
24	C	2.711557	0.024893	2.206732					

## 第4章 ゼオライト細孔内で観測される，アルデヒドまたはケトンとアンモニアから生成する不安定イミン化合物の安定化作用と，実用的合成反応への応用

### 4-1節 ゼオライトを用いた *N*-無置換アルジミンの捕捉

#### 4-1-1 *N*-無置換アルジミンの捕捉と反応利用における先行研究

イミン化合物は，C-端求電子試薬としてだけでなく，N-端求核試薬としても有用な有機中間体であることから，さまざまな有機反応に使用されるが，通常その安定性から窒素上が置換(保護)されたイミンが用いられる<sup>121</sup>。イミンの中でアルデヒド由来のイミンはアルジミン，ケトン由来のイミンはケチミンと呼ばれ，窒素上が無置換のイミン(*N*-H イミン)は，*N*-無置換イミンに比べて遥かに不安定である。窒素上が無置換のアルジミン(*N*-H アルジミン)は反応性が高く，常温常圧では重合等の反応が進み，単量体では単離されない。*N*-H アルジミンは-100～-70℃の低温でしか単量体として存在できなく<sup>122</sup>，室温下の溶液中での観測には，アジド化合物とルテニウムの二核錯体に光を照射して生成させる必要がある<sup>123</sup>。*N*-H アルジミンの生成後に有機合成反応に用いた例は殆どない。

プロトン型ゼオライト細孔中で *N*-H イミンを観測した例として，ゼオライトとして H-ZSM-5，H-Mordenite，H-Beta，H-Y を用い，*N*-H イミンの前駆体としてアセトアルデヒド，ベンズアルデヒド，アセトンの3種類の使用が知られている<sup>124</sup>。しかし，H-ZSM-5 中でのアセトン由来の *N*-H ケチミン生成を除き，アルデヒド由来の *N*-H アルジミンをゼオライト内で形成させた例では，僅かな量の *N*-H アルジミンを生じただけである。一方，Kobayashi は，スーパーページあたり 1.8 分子のアルデヒドを吸着させた Na-Y，Na-X にアンモニアを導入すると，R = *t*-Bu，Ph，4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> の置換基をもつ *N*-H アルジミン **4-1**

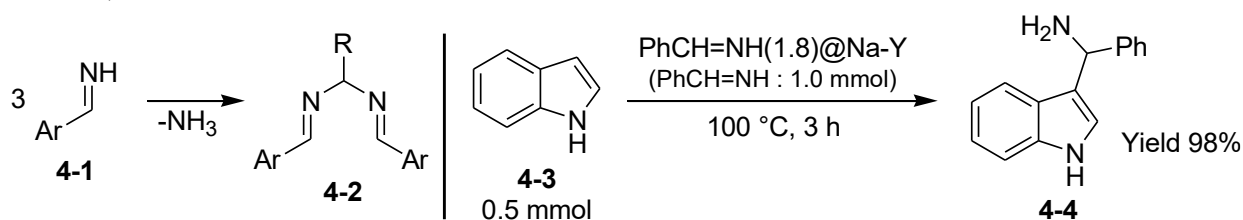
<sup>121</sup> (a) R. W. Layer, *Chem. Rev.*, **1963**, *63*, 489-510. (b) S. Kobayashi, H. Ishitani, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1069-1094. (c) S. Kobayashi, Y. Mori, J. S. Fossey, M. M. Salter, *chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2626-2704. (d) L. H. Choudhury, T. Parvin, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 8213-8220. (e) M. Yus, J. C. González-Gómez, F. Foubelo, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 5595-5598.

<sup>122</sup> (a) B. Bogdanović, M. Velidić, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1967**, *6*, 803. (b) D. R. Boyd, R. Hamilton, N. T. Thompson, M. E. Stubbs, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 3201-3204. (c) J.-C. Guillemin, E. Denis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, *21*, 690. (d) D. R. Boyd, P. B. Coulter, R. Hamilton, N. T. Thompson, N. D. Sharma, M. E. Stubbs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 2123-2127.

<sup>123</sup> J. H. Lee, S. Gupta, W. Jeong, Y. H. Rhee, J. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10851-10855.

<sup>124</sup> (a) Z. Dolejšek, J. Nováková, V. Bosáček, L. Kubelková, *Zeolite*, **1991**, *11*, 244-247. (b) A. I. Biaglow, J. Šepa, R. J. Gorte, D. White, *J. Catal.*, **1995**, *151*, 373-384. (c) T. Xu, J. Zhang, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3171-3178. (d) J. Kotrla, D. Nachtigallová, V. Bosáček, J. Nováková, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 2613-2620.

(RCH=NH)が細孔内に生成し、安定に存在することを固体  $^{13}\text{C}$  および  $^{15}\text{N}$  NMR で観測した<sup>35b</sup>. **4-1** は Na-Y, Na-X 細孔内で 100 °C の高温下でも単量体として存在し、室温下 3 ヶ月以上も安定に保持され. しかし、ゼオライト内の **4-1** を、メタノールで溶出すると、3 分子が縮合した生成物 **4-2** へと変化するために **4-1** 自身を単離することはできず、ゼオライト細孔内で N-H アルジミンが形成している確証は得られなかった. 実際には、アルデヒドとアンモニアを反応させた場合、**4-1** の形成後に続く縮合反応によって重合体 **4-2** が生成し、**4-1** を単量体として単離することはできないと報告されてもいる<sup>125</sup>. そこで Kobayashi は、**4-1@Na-Y** をインドール **4-3** と Friedel-Crafts 反応させて安定な誘導体として単離することを試みたところ、高収率でインドール付加体 **4-4** を得た(Scheme 4-1). **4-4** の生成は Na-Y 細孔内でアルジミン中間体の生成を示唆する結果である. **4-1** を直接 Friedel-Crafts 反応に適用した例は今までになく、100%の原子効率を示す反応といえる. Scheme 4-1 のような Friedel-Crafts 反応では、反応生成物 **4-4** にもう 1 分子のインドールがアンモニアの脱離を伴って付加したビスインドリルメタン誘導体を生じる過剰反応<sup>126</sup>も知られているが、細孔が示す分子形状選択性によってこの過剰反応は抑制されており、Na-Y のナノ細孔を反応場とする優位性を示した反応といえる.



Scheme 4-1. 過剰反応生成物 **4-2** と N-無置換アルジミン **4-1** の Friedel-Crafts 反応

#### 4-1-2 ゼオライト内での N-無置換アルジミンの生成

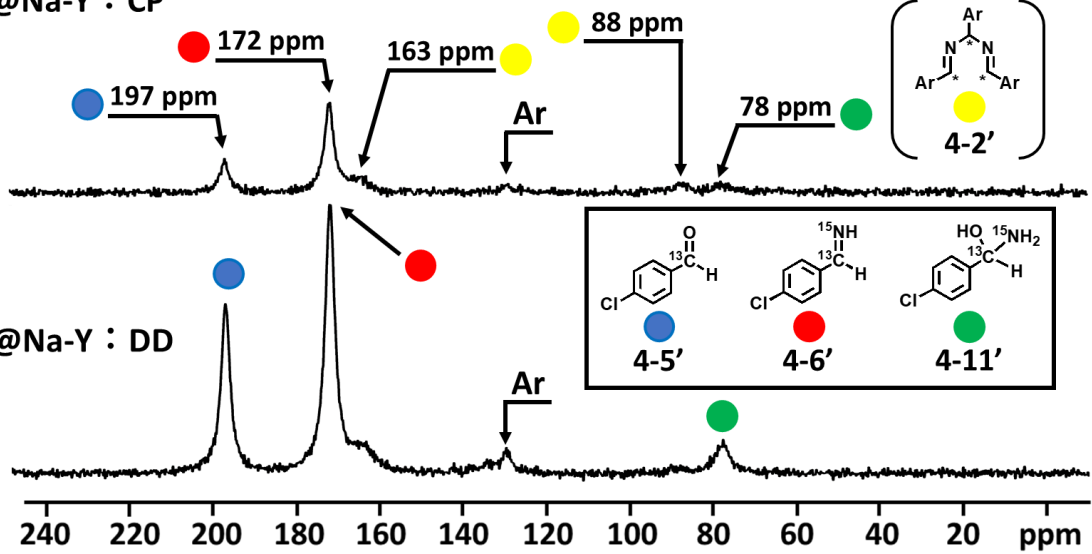
4-1-1 の Kobayashi が測定した  $^{13}\text{C}$  MAS NMR スペクトルではイミンやヘミアミナルと推定される複数のピークが見られた. 当時使用していた固体 NMR 装置では、MAS の回転数が 4500 Hz と遅く、スペクトルの分解能が低いために、ひとつのピークに複数のピークが重なっている可能性もあった. そこで、私はスペクトルをより単純化するために、4-クロロベンズアルデヒド- $^{13}\text{C}$  **4-5'** を Na-Y のスーパーページあたり 1 分子吸着させた後 (Kobayashi は 1.8 分子吸着させている), スーパーページあたり 5 分子のアンモニア- $^{15}\text{N}$  を吹き込むことで、4-クロロベンズアルジミン- $^{13}\text{C},^{15}\text{N}$  **4-6'** (1)@Na-Y を調製した. その試料の  $^{13}\text{C}$  および  $^{15}\text{N}$  CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトル(回転数 12000 Hz の測定)した結果を、それぞれ Figure 4-1 と Figure 4-2 に示す.  $^{13}\text{C}$ -標識化 **4-5'** は Scheme 4-2 によ

<sup>125</sup> I. Pecnikaj, F. Foschi, R. Bucci, M. L. Gelmi, C. Castellano, F. Meneghetti, M. Penso, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 6707–6713.

<sup>126</sup> S. Shirakawa, S. Kobayashi, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4943-4945.

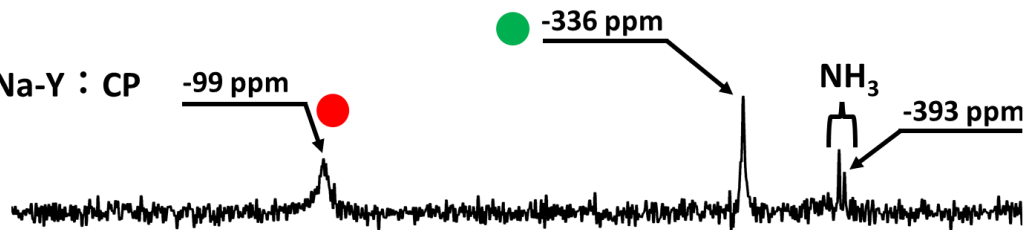
て、4-クロロブロモベンゼン **4-7** 合成した基質を用いた。

(a) **4-6'(1)@Na-Y : CP**

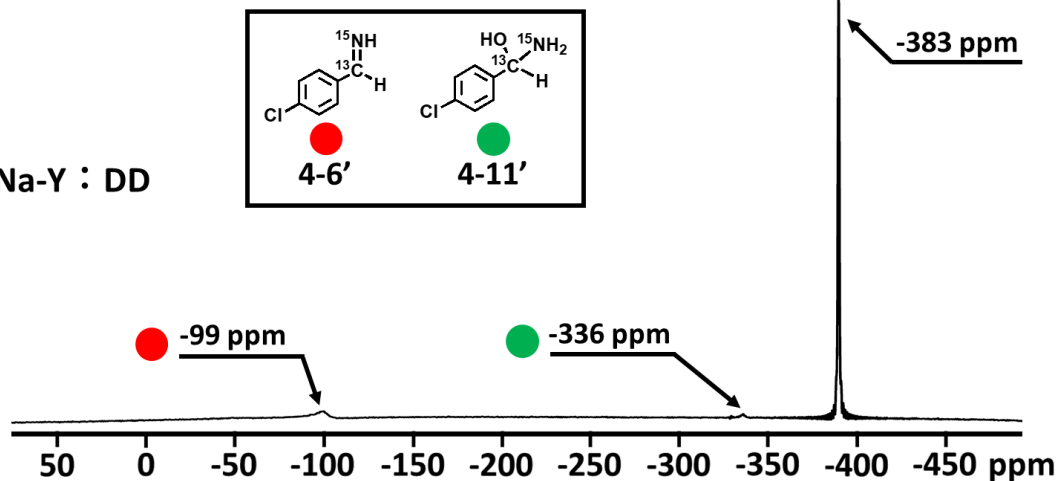


**Figure 4-1.** 4-クロロベンズアルジミン- $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$  **4-6'(1)@Na-Y** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(測定条件：回転数 12 kHz，積算回数 8192 回，「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数)，(a) CP/MAS，(b) DD/MAS。

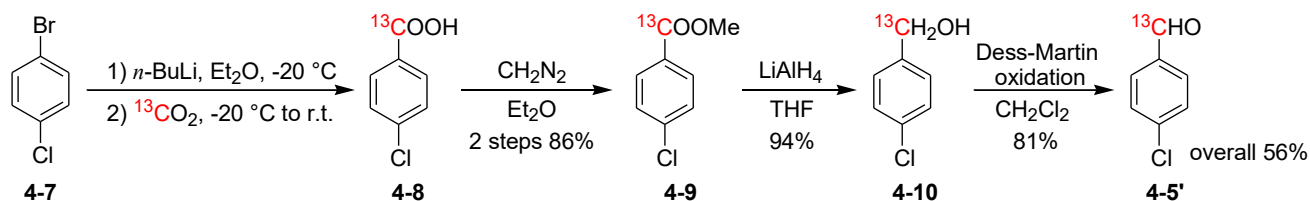
(a) **4-6'(1)@Na-Y : CP**



(b) **4-6'(1)@Na-Y : DD**

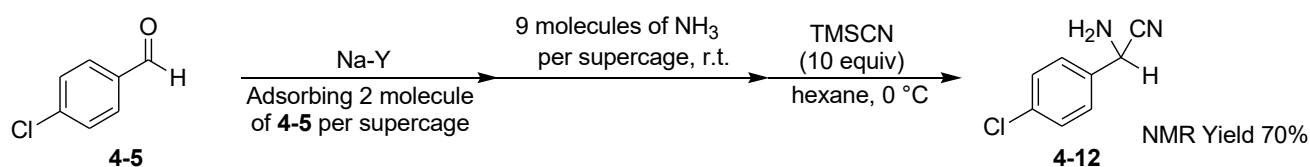


**Figure 4-2.** 4-クロロベンズアルジミン- $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$  **4-6'(1)@M-Y** の  $^{15}\text{N}$  NMR スペクトル(測定条件：回転数 12 kHz，積算回数 8192 回，「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数)，(a) CP/MAS，(b) DD/MAS。



Scheme 4-2. 4-クロロベンズアルデヒド- $^{13}\text{C}$  **4-5'**の合成

Figure 4-1 の  $^{13}\text{C}$  MAS NMR では、197 ppm にアルデヒド **4-5'** のピーク (●) の他に、172 ppm に **4-6'** (●) と考えられるピークが見られ、78 ppm にはヘミアミナール **4-11'** (●) と考えられるピークが見られる。163 ppm と 88 ppm には、縮合体 **4-2'** が現れている。一方、Figure 4-2 の  $^{15}\text{N}$  MAS NMR では、-99 ppm に **4-6'** (●) と考えられるピークが見られ、-336 ppm にはヘミアミナール **4-11'** (●) と考えられるピークが見られる。4-1-1 のようにゼオライト細孔内で **4-6'** が形成していることは、**4-6'** の誘導化による Scheme 4-1 のような証明以外には困難であると考えられる。実際に、スーパーケージあたり **4-5** を 2 分子、アンモニアを 9 分子吸着させた **4-6(2)@Na-Y** に TMSCN を反応させると、アミノニトリル **4-12** が収率 70% で得られたことから、アルジミン **4-6** が細孔内で生じていることを強く支持する (Scheme 4-3)。



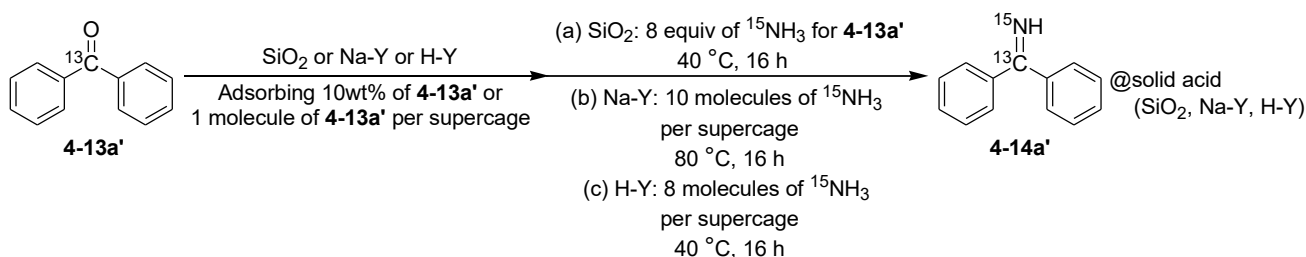
Scheme 4-3. **4-6@Na-Y** と TMSCN によるアミノニトリル **4-12** の合成

しかし、Figure 4-1 や Figure 4-2 のピークの帰属は、4-1-1 で説明したように、先の Kobayashi の結果<sup>35</sup> や H-Y 中でベンズアルデヒドとアンモニアを反応させた先行研究などから妥当と考えられる<sup>124c</sup>、アルジミン **4-6** を直接単離できていないことから断定はできない。そこで、単離不可能な *N-H* アルジミンではなく、単離可能な *N-H* ケチミンを用いて、ゼオライト細孔内で生じたイミン化合物が示す吸着形態を調べることにした。

## 4-2節 N-無置換ケチミンのゼオライト細孔内における吸着形態の解析

### 4-2-1 N-H ケチミン@固体酸の固体 NMR 測定

3-5-1 で合成したベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **4-13a'** を  $\text{SiO}_2$  neutral, Na-Y および H-Y に吸着させ、 $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  から発生させた  $^{15}\text{NH}_3$  を吹き付け、ジフェニルメタンイミン- $^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$  **4-14a'**@固体酸( $\text{SiO}_2$ , Na-Y, H-Y)を調製した(Scheme 4-4). Na-Y, H-Y に対してはスーパーページ 1 分子,  $\text{SiO}_2$  に対しては 10 wt% の **4-13a'** を吸着させた. 80 °C または 40 °C で  $^{15}\text{NH}_3$  と 16 時間反応させて得られた試料の **4-14a'**@Na-Y と **4-14a'**@H-Y, **4-14a'**@ $\text{SiO}_2$  の固体 NMR を測定した(反応温度と時間は, 反応が完結する条件を選んだ). Figure 4-3 に, (a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中の **4-14a**, (b) **4-14a'**@ $\text{SiO}_2$ : CP/MAS, (c) **4-14a'**@ $\text{SiO}_2$ : DD/MAS, (d) **4-14a'**(1)@Na-Y: CP/MAS, (e) **4-14a'**(1)@Na-Y: DD/MAS, (f) **4-14a'**(1)@H-Y: CP/MAS, (g) **4-14a'**(1)@H-Y: DD/MAS の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル, Figure 4-4 に, (a) **4-14a'**@ $\text{SiO}_2$ : CP/MAS, (b) **4-14a'**@ $\text{SiO}_2$ : DD/MAS, (c) **4-14a'**(1)@Na-Y: CP/MAS, (d) **4-14a'**(1)@Na-Y: DD/MAS, (e) **4-14a'**(1)@H-Y: CP/MAS, (f) **4-14a'**(1)@H-Y: DD/MAS の  $^{15}\text{N}$  NMR スペクトルを示す.

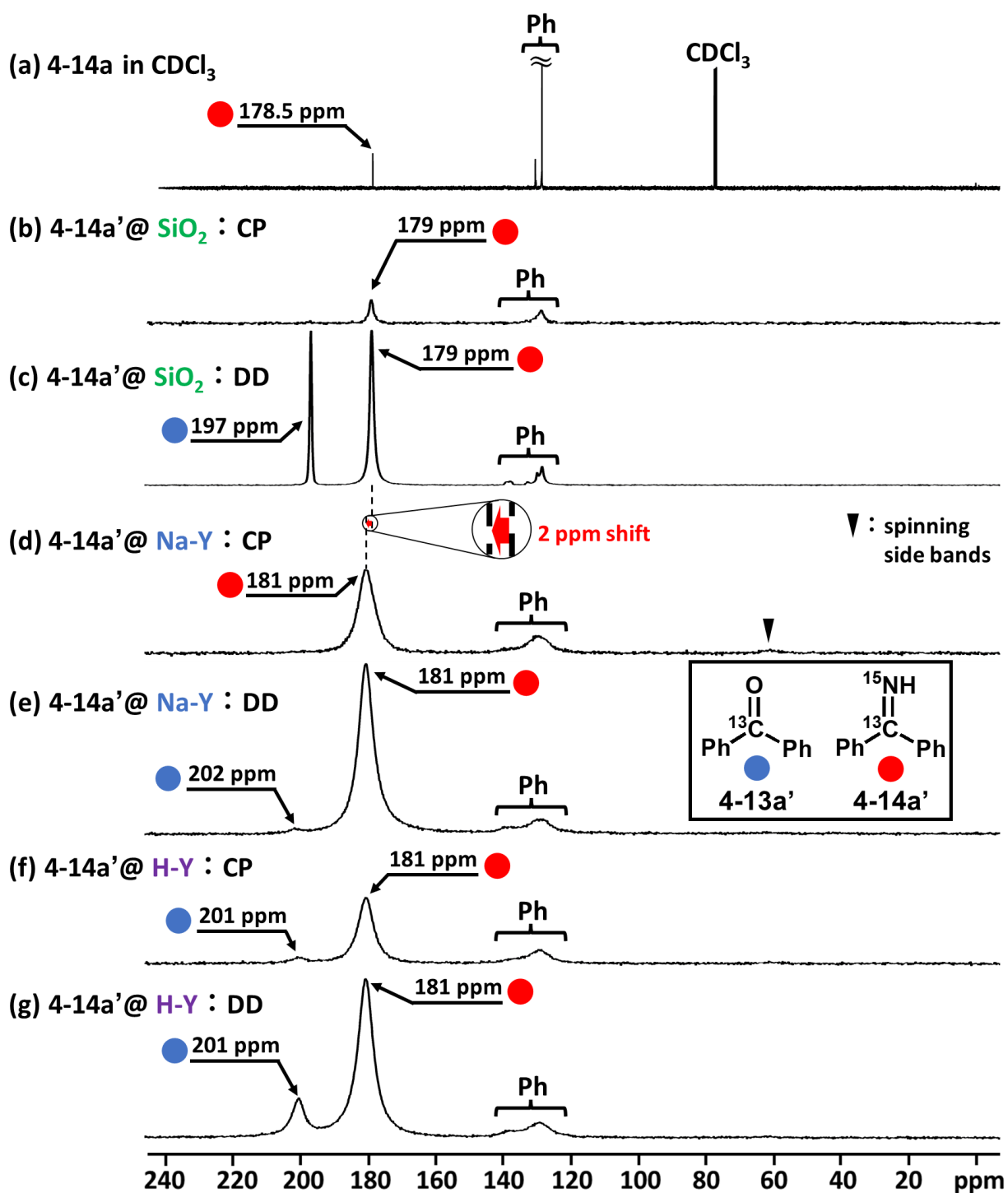


Scheme 4-4. ジフェニルメタンイミン- $^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$  **4-14a'**@固体酸( $\text{SiO}_2$ , Na-Y, H-Y)の調製法

Figure 4-3 より, 溶液中(a)における  $^{13}\text{C}$  非標識化 **4-14a** のイミノ炭素は, 178.5 ppm にピークを与える. **4-14a'**@ $\text{SiO}_2$  (b), (c)のイミノ炭素は 179 ppm に現れ, 溶液中(a)とほとんど同じ位置に現れる. **4-14a'**(1)@Na-Y (d), (e)と, **4-14a'**(1)@H-Y の(f), (g)をみると, Na-Y と H-Y とともに 181 ppm にみられ, 溶液中と  $\text{SiO}_2$  に吸着した場合よりも 2~3 ppm ほど低磁場シフトしている. これは, 3-5-3 のケトン **4-13a'** の系と同様に細孔内のカチオンに **4-14a'** が配位していることに由来すると考えられる. **4-14a'**(1)@Na-Y, **4-14a'**(1)@H-Y とともに CP/MAS 測定(d), (f)より DD/MAS 測定(e), (g)の感度が同程度に高いことが認められ, Na-Y と H-Y 細孔内における **4-14a'** 分子の運動性の差はスペクトルからは判断できない. しかし **4-14a'**(1)@M-Y に比べて **4-14a'**@ $\text{SiO}_2$  では, DD/MAS 測定(c)の感度が極めて高く(CP/MAS 測定(b)の感度は極めて低い), 分子の運動性が M-Y 中よりも高いことが示唆される.  $\text{SiO}_2$  に比べて M-Y 中の分子は, 細孔内のカチオンに吸着することで分子運動が抑制さ

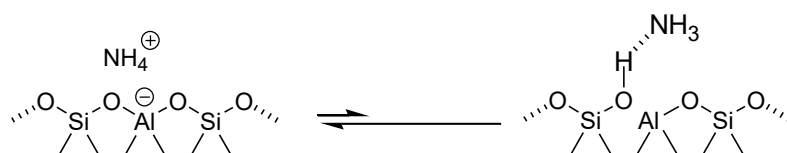


れると考えられる。



**Figure 4-3.** ジフェニルメタンイミン- $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$  **4-14a'**@固体酸の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(測定条件: 回転数 12 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーケーシングあたりの吸着分子数), (a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中の **4-14a**, (b) **4-14a'**@ $\text{SiO}_2$ : CP/MAS, (c) **4-14a'**@ $\text{SiO}_2$ : DD/MAS, (d) **4-14a'**(1)@Na-Y: CP/MAS, (e) **4-14a'**(1)@Na-Y: DD/MAS, (f) **4-13a'**(1)@H-Y: CP/MAS, (g) **4-14a'**(1)@H-Y: DD/MAS.

**4-14a'**@**H-Y** の(d), (e)に見られる 201 ppm のピークはケトン **4-12a'**のピークであり, Scheme 4-4 によって調製した試料には, **4-13a'**に比べて 20%程度の **4-12a'**が残存することが分かる. Scheme 4-4 によってアンモニアを飽和吸着させると, **Na-Y**と **H-Y**では, それぞれスーパーページあたり 10分子と 8分子のアンモニアが吸着し, 2分子程度の差が出る. これは **Na-Y** よりも **H-Y** がアンモニアを細孔内に保持する力が弱いと思われる. 実際に活性化した **Na-Y**と **H-Y**を真空排気した後にアンモニアを吸着させると, **Na-Y**と **H-Y**は, それぞれ 17分子と 11分子のアンモニアを吸着する. この試料を重量変化がなくなるまで真空排気(3.5 torr, 24時間の条件)すると, **Na-Y**は 3.8分子, **H-Y**は 3.3分子のアンモニアが残り, **H-Y**の吸着力が僅かに弱いことが示された. **H-Y**は, 添加した有機塩基をプロトン化することが知られ<sup>24</sup>, アンモニアを導入すると Scheme 4-5 のように大部分はアンモニウムイオンになる. しかし, シラノールとアンモニアに解離した平衡もあり, 減圧下でアンモニアとして一部細孔外に脱離すると思われる.



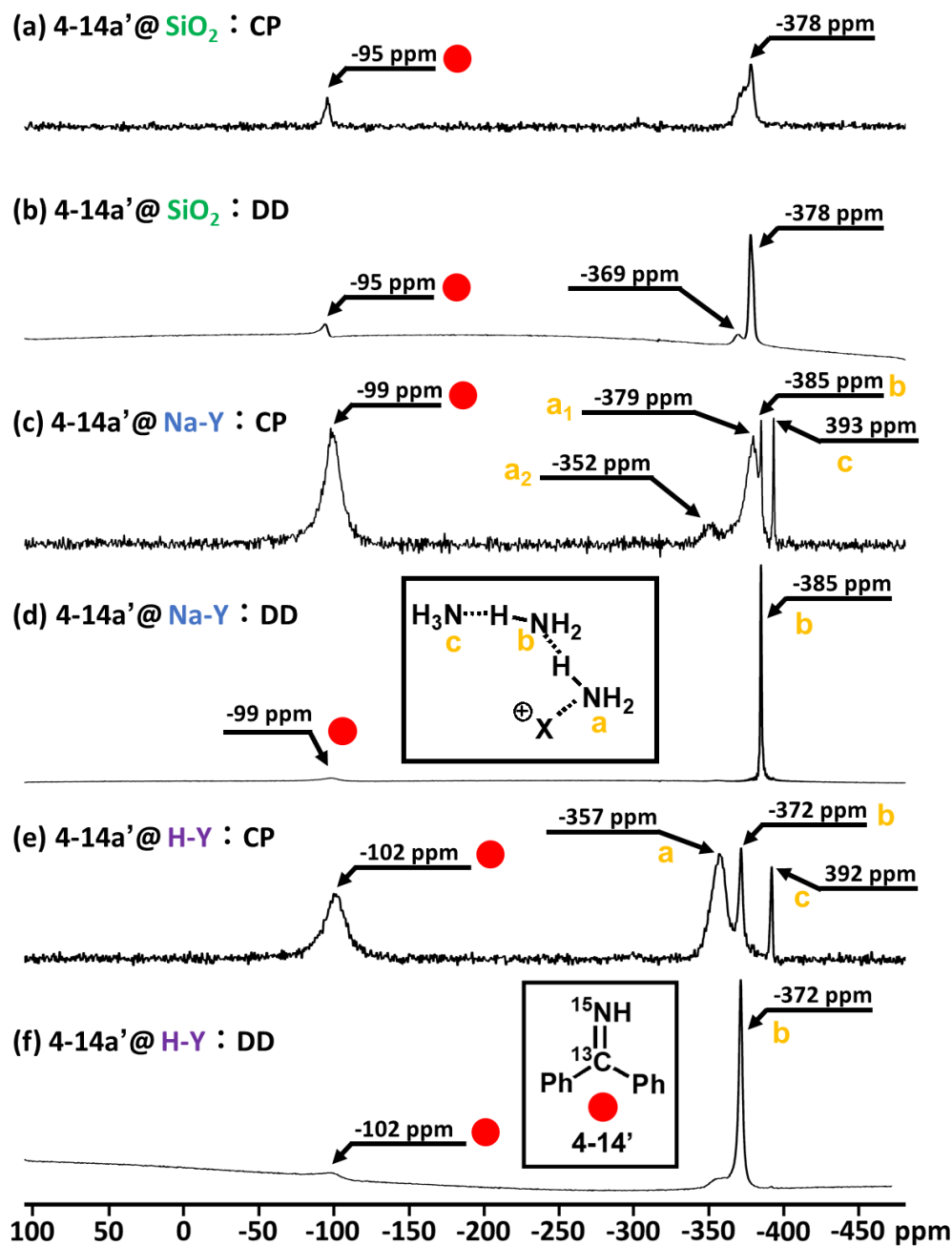
**Scheme 4-5.**  $\text{NH}_4$ 型ゼオライトのカチオンサイトの平衡

一方, **Na-Y**では,  $\text{Na}^+$ は常にカチオンとして存在し, 吸着したアンモニア分子は保持される.  $\text{Si}/\text{Al} = 2.75$ の **Na-Y**には, 有機分子を吸着できる II サイトがスーパーページ 1 個に 4 つ存在するので, 3.8 分子数は妥当な値といえる.

また, **H-Y**に  $^{15}\text{NH}_3$ をスーパーページあたり 8 分子吸着させてから, ベンゾフェノン- $^{13}\text{C}$  **4-13a'**を添加して, 40 °C, 16 時間反応させた試料でも Figure 4-3, Figure 4-4 と同等のスペクトルが得られた. このことから, アンモニアがスーパーページに密に導入されていても, **4-13a'**は細孔内に入り, 反応を起こせるといえる.

Figure 4-4 では, 350~400 ppm 付近にアンモニア由来の複数の  $\text{sp}^3$ 窒素のピークが見られる. 低磁場でかつブロードである(b) -352, -379 ppm, (d) -357 ppm のピークは, ゼオライト細孔表面のカチオンに配位したアンモニア **a** であり, 高磁場領域のシャープな(b) -385 と-393 ppm, (d) -372 と-392 ppm のピークは, それぞれカチオンに配位したアンモニアに水素結合する第 2 配位圏 **b** と第 3 配位圏 **c** のアンモニアであることが知られている<sup>127</sup>.

<sup>127</sup> (a) D. Michel, A. Germanus, H. Pfeifer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1982**, 78, 237-254. (b) W. L. Earl, P. O. Fritz, A. A. V. Gibson, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 2091-2095.



**Figure 4-4.** ジフェニルメタンイミン-<sup>13</sup>C,<sup>15</sup>N **4-14a'**@固体酸の <sup>15</sup>N NMR スペクトル(測定条件：回転数 12 kHz，積算回数 8192 回，「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数)，(a) **4-14a'**@SiO<sub>2</sub> : CP/MAS，(b) **4-14a'**@SiO<sub>2</sub> : DD/MAS，(c) **4-14a'**(1)@Na-Y : CP/MAS，(d) **4-14a'**(1)@Na-Y : DD/MAS，(e) **4-14a'**(1)@H-Y : CP/MAS，(f) **4-14a'**(1)@H-Y : DD/MAS.

**4-14a'**@SiO<sub>2</sub> の(a), (b), -95 ppm, **4-14a'**(1)@Na-Y の(c), (d)では，-99 ppm, **4-14a'**(1)@H-Y の(e), (f)では，-102 ppm にイミノ窒素のピークが現れている．イミンのイミノ窒素は，

酸によってプロトン化されてイミニウムイオンになると-200 ppm 付近に現れる<sup>128</sup>. さらに **4-14a'**@SiO<sub>2</sub> (a), (b)のイミノ炭素のピークは-95 ppm であり, **4-14a'**(1)@H-Y (e), (f)のピーク-102 ppm と近い化学シフトの値であることから, **4-14a'**(1)@H-Y ではイミニウムイオンの形ではなく, イミンの形をとっているといえる. このことから, H-Y のプロトンはアンモニアを吹き込むと NH<sub>4</sub><sup>+</sup>になり NH<sub>4</sub>-Y となっており, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>に **4-14a'**が配位した吸着形態をとると考えられる. また, 媒体の酸性度が弱くなるほどイミンの窒素は低磁場にシフトするので<sup>129</sup>, 過剰のアンモニアを吹き込んだ固体酸では, (a), (b)の-95 ppm と(c), (d)の-99 ppm および(e), (f)の-102 ppm のピークの比較から SiO<sub>2</sub>, Na-Y, NH<sub>4</sub>-Y の順に酸性度が高いと考察できる. 以上の結果から, H-Y にアンモニアが吸着することで NH<sub>4</sub>-Y となり, その NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンに N-H ケチミン **4-14a'**が吸着している形態で存在していると結論づけられる.

Figure 4-1 の 4-クロロベンズアルジミン-<sup>13</sup>C,<sup>15</sup>N **4-6'**(1)@Na-Y の <sup>13</sup>C NMR スペクトルでは, イミノ炭素のピークが 172 ppm に現れ, Figure 4-3 の **4-14a'**@Na-Y のイミノ炭素は 181 ppm に現れている. **4-14a'**は, 2つベンゼン環の置換基が結合しているので, 1つのベンゼン環を置換基としてもつ **4-6'**に比べて, 低磁場にシフトしている. Figure 4-2 の **4-6'**(1)@Na-Y の <sup>15</sup>N NMR スペクトルでは, -99 ppm にイミノ窒素のピークが見られ, Figure 4-4 の **4-14a'**(1)@Na-Y のイミノ窒素と同じ-99 ppm に現れていることから, イミノ窒素原子周りの構造が類似しているといえる. 従って, **4-6'**のイミノ窒素は, **4-14a'**と同じ窒素上無置換の構造(C=NH)を有していると結論づけられる.

Scheme 4-4 の操作で調製した **4-14a**@Na-Y をメタノールで抽出すると, 高収率で N-H ケチミン **4-14a** を得ることができた. N-H ケチミンは, N-H アルジミンよりは安定であるが, それでもかなり不安定であることから極めて合成法が限られている. 実際に, ケトンとアンモニアから脱水を伴って合成する方法は 2 例ほどしか報告はなく, 基質適用範囲も狭い. 以降では, ゼオライトを用いた N-H ケチミンの新規合成法について述べる.

<sup>128</sup> (a) T. Xu, J. Zhang, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3171-3178. (b) A. I. Biaglow, J. Sepa, R. J. Gorte, D. White, *J. Catal.*, **1995**, *151*, 373-384.

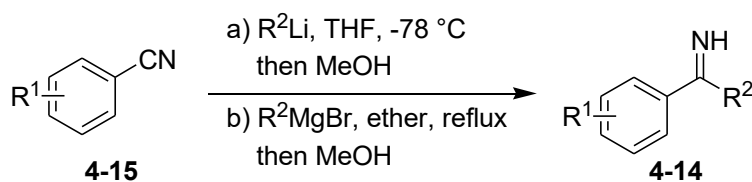
<sup>129</sup> M. Allenlb, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 130-135.

## 4-3節 N-無置換ケチミンの利用および合成の先行研究

### 4-3-1 N-H ケチミンの合成法

N-H ケチミンは、窒素上が置換されているケチミンに比べて合成例は、極めて少ない<sup>130</sup>。しかし、近年では、N-H ケチミンのイミノ基の窒素上をカップリング反応によってアルキル化<sup>131</sup>またはアリール化<sup>132</sup>したり、アジド<sup>133</sup>やアルキン<sup>134</sup>を用いて環化反応を起こすなど、N-H ケチミンの窒素上を官能基化する研究が盛んに行われている。そのため、効率的に N-H ケチミンを合成することができれば、有機合成化学の観点から有意義となる。

N-H ケチミン **4-14** を合成する最も使用されている合成法として、ニトリル化合物 **4-15** への有機金属試薬(R-MgBr または R-Li)の付加反応が挙げられる(Scheme 4-6)<sup>135</sup>。他には、強塩基や Ru 触媒を用いたアジド **4-16** からの脱窒素反応(Scheme 4-7)<sup>136</sup>、または Cu 担持アルミナ触媒によるアミン **4-17** の脱水素反応(Scheme 4-8)<sup>137</sup>がある。これらの触媒反応では基質の適用範囲が極めて限定的で、Scheme 4-7 と Scheme 4-8 に挙げた基質以外の例はない。



Scheme 4-6. 有機金属試薬とニトリル化合物 **4-15** から N-H ケチミン **4-14** の合成

<sup>130</sup> K. Morisaki, H. Morimoto, T. Ohshima, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 6924-6951.

<sup>131</sup> (a) K. Xu, Y.-H. Wang, V. Khakyzadeh, B. Breit, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 3313-3316. (b) D. M. Peacock, C. B. Roos, J. F. Hartwig, *ACS Cent. Sci.*, **2016**, *2*, 647-652. (c) J. Yang, P. Ruan, W. Yang, X. Feng, X. Liu, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 10305-10309.

<sup>132</sup> (a) G. Mann, J. F. Michael, S. Driver, C. Fernández-Rivas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 827-828. (b) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7729-7737.

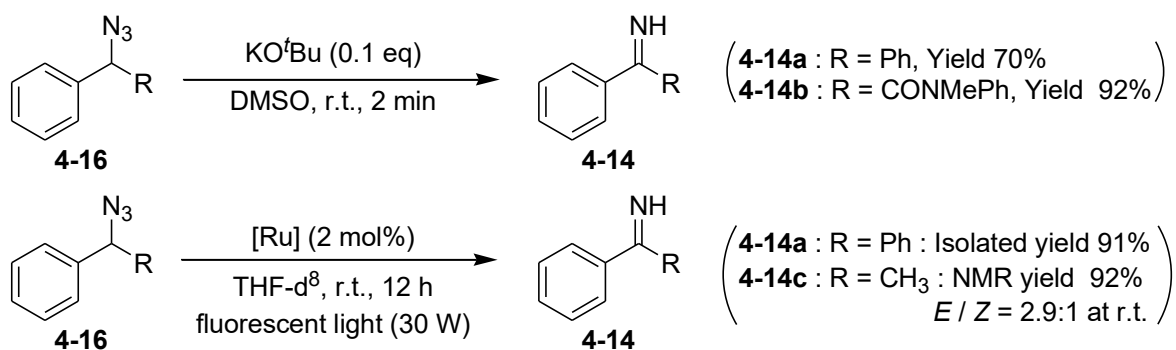
<sup>133</sup> J. H. Kim, S. Gresies, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 5577-5581.

<sup>134</sup> R. He, Z.-T. Huang, Q.-Y. Zheng, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 4950-4953.

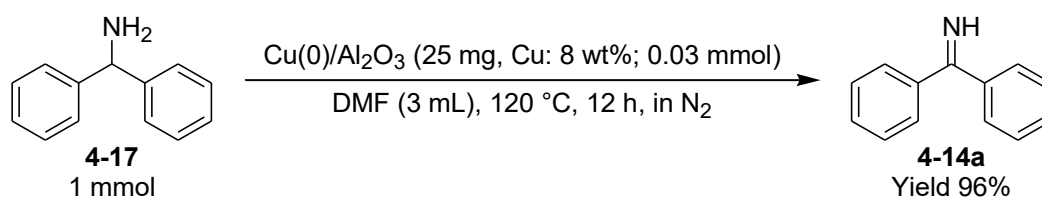
<sup>135</sup> (a) G. E. P. Smith, Jr., F. W. Bergstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 2095-2098. (b) P. L. Pickard, T. L. Tolbert, *Org. Synth.*, **1964**, *44*, 51-53. (c) M. Koos, H. S. Mosher, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 1541-1546. (d) G. Hou, R. Tao, Y. Sun, X. Zhang, F. Gosselin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2124-2125. (e) M. J. Rodríguez-Álvarez, J. García-Álvarez, M. Uzelac, M. Fairley, C. T. O'Hara, E. Hevia, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 1720-1725.

<sup>136</sup> (a) J. H. Lee, S. Gupta, W. Jeong, Y. H. Rhee, J. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10851-10855. (b) H. K. Pak, J. Han, M. Jeon, Y. Kim, Y. Kwon, J. Y. Park, Y. H. Rhee, J. Park, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 4030-4034. (c) S. Pramanik, R. R. Reddy, P. Ghorai, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 3656-3663.

<sup>137</sup> D. Damodara, R. Arundhathi, P. R. Likhar, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356*, 189-198.



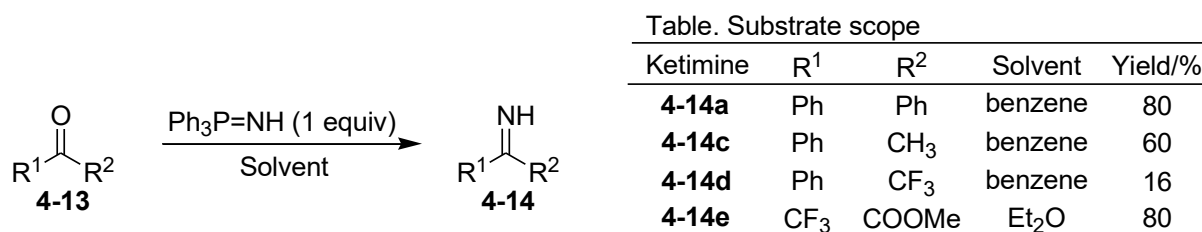
Scheme 4-7. 強塩基や Ru 触媒を用いたアジド **4-16** からの脱窒素反応



Scheme 4-8. Cu 担持アルミナ触媒によるアミン **4-17** の脱水素反応

#### 4-3-2 ケトンからの *N*-H ケチミンの合成法

ケトン **4-13** から *N*-H ケチミン **4-14** を合成する場合は、古典的にはホスフィンイミンの aza-Wittig 反応が知られているが、原子効率の低さや実験操作の繁雑さから汎用性はあまりない(Scheme 4-9)<sup>135c,138</sup>.



Scheme 4-9. aza-Wittig 反応による *N*-H ケチミン **4-14** の合成

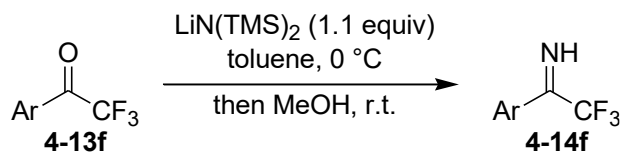
近年では、アンモニア源として LiN(TMS)<sub>2</sub><sup>139</sup>や HN(TMS)<sub>2</sub><sup>140</sup>を用いる反応が開発されている。LiN(TMS)<sub>2</sub>を用いる反応では、ケトンの α 位に CF<sub>3</sub> 基と芳香環をもつ基質 **4-13f** に

<sup>138</sup> (a) U. Wannagat, R. Münstedt, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1987**, 29, 233-237. (b) Y. V. Rassukana, *Synthesis*, **2011**, 2011, 3426-3428.

<sup>139</sup> (a) F. Gosselin, P. D. O'Shea, S. Roy, R. A. Reamer, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 355-358. (b) J. Zhu, L. Huang, W. Dong, N. Li, X. Yu, W.-P. Deng, W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 16119-16123.

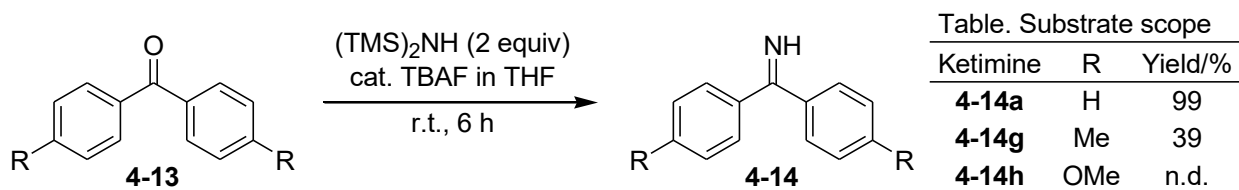
<sup>140</sup> (a) Y. Kondo, K. Morisaki, Y. Hirazawa, H. Morimoto, T. Ohshima, *Org. Process Res. Dev.*, **2019**, 23, 1718-1724. (b) Y. Kondo, T. Kadota, Y. Hirazawa, K. Morisaki, H. Morimoto, T. Ohshima, *Org. Lett.*, **2020**, 22, 120-125.

限定される(Scheme 4-10: 参考文献 139 の論文では, 基質合成のために様々な種類の  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> アリールケチミンを合成しているが, 収率に関しては未記載).

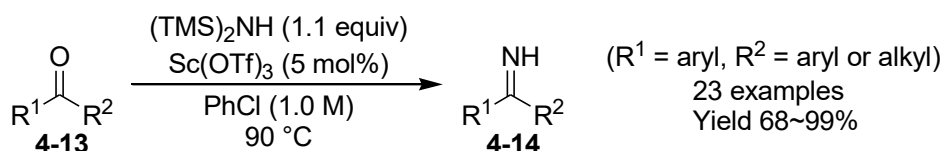


**Scheme 4-10.** LiN(TMS)<sub>2</sub>による  $\alpha$  位に CF<sub>3</sub> 基もつ *N*-H アリールケチミン **4-14f** の合成

(TMS)<sub>2</sub>NH を用いる場合は, TBAF(フッ化テトラブチルアンモニウム)または Sc(OTf)<sub>3</sub> を触媒とし, 安定なシロキサンの脱離を伴うことで *N*-H ケチミン **4-14** が生じる. TBAF を触媒とする反応では, ベンゾフェノン **4-13a** を基質として用いると定量的に目的の *N*-H ケチミン **4-14a** が合成されるが, ベンゼン環のパラ位に Me 基をもつ基質 **4-13g** に対しては, 目的物の収率が 39%と低下し, MeO 基の **4-13h** では反応は進行しない(Scheme 4-11). Sc(OTf)<sub>3</sub> を触媒とする反応では, 様々な官能基を芳香環に持つジアリールケチミンや,  $\alpha$  位に酸性水素を持たないアルキルアリールケチミンを高い収率で合成できる(Scheme 4-12).



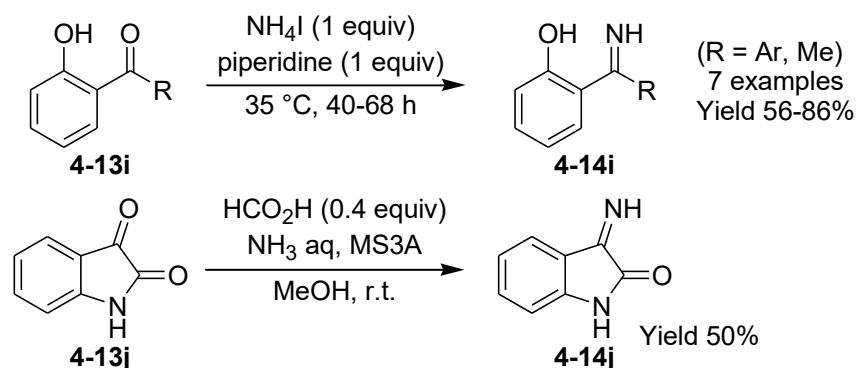
**Scheme 4-11.** TBAF 触媒, HN(TMS)<sub>2</sub>, 用いた *N*-H ケチミン **4-14** の合成



**Scheme 4-12.** Sc(OTf)<sub>3</sub> 触媒と (TMS)<sub>2</sub>NH を用いた *N*-H ケチミン **4-14** の合成

また, *N*-H ケチミン **4-14** には, 水素結合を形成する窒素上水素があるため, 分子内で安定な水素結合をつくる構造(芳香環のオルト位にヒドロキシ基をもつケトン **4-13i**)や, イサチン骨格 **4-13j** をもつケチミンの合成も報告されている<sup>141</sup>.

<sup>141</sup> (a) Y. Bergman, P. Perlmutter, N. Thienthong, *Green Chem.*, **2004**, *6*, 539-540. (b) S. Žari, M. Kudrjashova, T. Pehk, M. Lopp, T. Kanger, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1740-1743.



**Scheme 4-13.** 分子内水素結合を利用した安定な *N*-H ケチミン **4-14** の合成

*N*-H ケチミン **4-14** をケトン **4-13** とアンモニアから合成する手法は、室温化下で量論量以上のルイス酸  $\text{TiCl}_4$  と過剰のアンモニアガスの使用(Scheme 4-14)<sup>142</sup>, または量論量の塩化アンモニウムと液体アンモニアを用いた高压高温条件(Scheme 4-15)<sup>143</sup>による 2 つの手法のみしか前例がなく, しかもジアリールケトン誘導体にしか適用されていない。

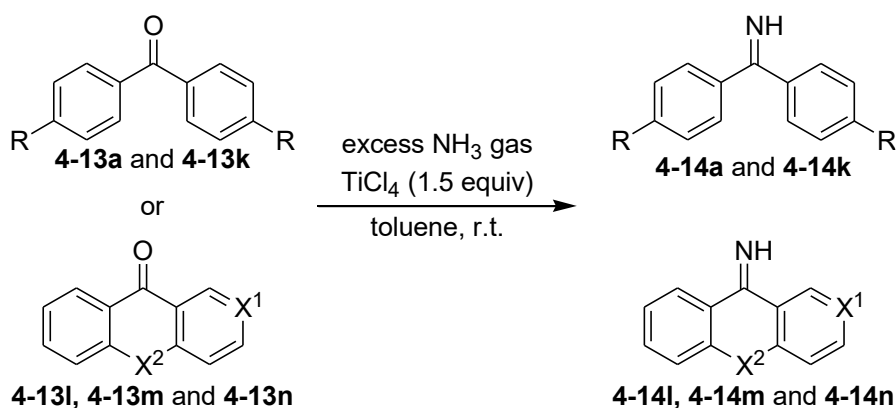


Table. Substrate scope

Ketimine	R	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Yield/%
<b>4-14a</b>	H	-	-	86
<b>4-14k</b>	F	-	-	quant.
<b>4-14l</b>	-	CH	C <sub>0</sub>	95
<b>4-14m</b>	-	CH	CHCH	79
<b>4-14n</b>	-	N	C(CH <sub>3</sub> )CH	82

**Scheme 4-14.**  $\text{TiCl}_4$  による *N*-H ケチミン **4-14** の合成

<sup>142</sup> (a) D. G. Brenner, K. M. Cavolowsky, K. L. Shepard, *J. Heterocyclic Chem.*, **1985**, 22, 805-808. (b) N. Sato, M. Jitsuoka, S. Ishikawa, K. Nagai, H. Tsuge, M. Ando, O. Okamoto, H. Iwaasa, A. Gomori, A. Ishihara, A. Kanatani, T. Fukami, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, 19, 1670-1674. (c) Y. Yamashita, M. Matsumoto, Y.-J. Chen, S. Kobayashi, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 7558-7563.

<sup>143</sup> (a) H. H. Strain *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52, 820-823. (b) G. Verarlo, A. G. Giumanini, P. Strazzolini, M. Poiana, *Synth. Commun.* **1988**, 18, 1501-1511.



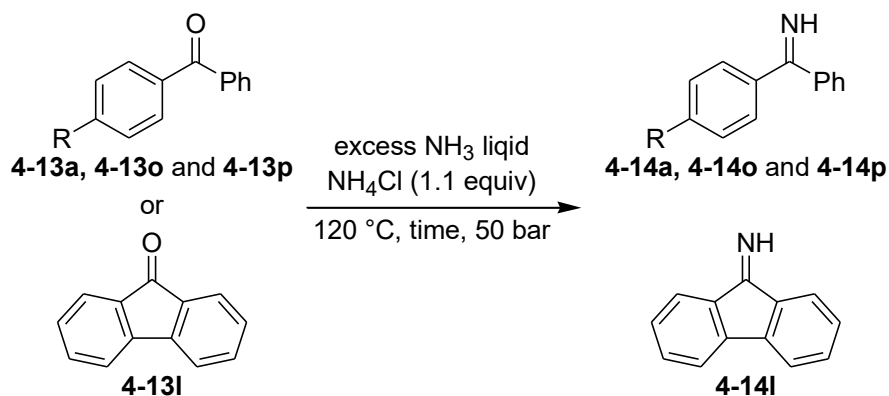


Table. Substrate scope

Ketimine	R	time/h	Yield/%
<b>4-14a</b>	H	70	97*
<b>4-14l</b>	-	21	95
<b>4-14o</b>	OMe	91	86*
<b>4-14p</b>	NO <sub>2</sub>	20	91

\* isolated as ketimine hydrochloride.

Scheme 4-15. 高圧高温条件での *N*-H ケチミン **4-14** の合成

### 4-3-3 *N*-置換ケチミンおよび *N*-H ケチミンの生成における安定性評価

ベンゾフェノン **4-13a** と、アンモニアまたはメチルアミンから対応するケチミンと水を生成する反応における  $\Delta G$  を、Gaussian 16<sup>44</sup> によって真空中、B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)のレベルで計算した結果を Figure 4-5 に示す。

Figure 4-5 より、ベンゾフェノン **4-13a** から、*N*-H ケチミン **4-14a** と *N*-メチルケチミン **4-18** を生成する場合をそれぞれ比較した。ケチミンを形成する生成系(B と D)において、*N*-H ケチミン **4-14a** では、 $\Delta G = 8.2$  kcal/mol. *N*-メチルケチミン **4-18** では、 $\Delta G = 5.0$  kcal/mol と、*N*-メチルケチミン **4-18** の方が原系とのエネルギー差が少なくなった。このことから、*N*-置換ケチミンに比べて *N*-H ケチミンの生成が難しいことが分かり、*N*-置換ケチミンに比べて、*N*-H ケチミンの合成例が少ないことに起因すると思われる。

また、真空中でのケトン **4-13a** とアンモニアの反応における  $\Delta G$  は、8.2 kcal/mol であり、*N*-H ケチミン **4-14a** の生成は困難である。従って、ケトンとアンモニアから *N*-H ケチミンを効率よく合成するためには、過剰のアンモニアの使用や生成する水の除去、*N*-H ケチミンの安定化などの要因によって生成系のエネルギーを下げ、平衡を生成系に傾ける必要がある。そこで第 1 章でも述べたように不安定な分子の安定化能、反応活性化能、脱水能の性質をもつ固体酸であるゼオライトに着目した。

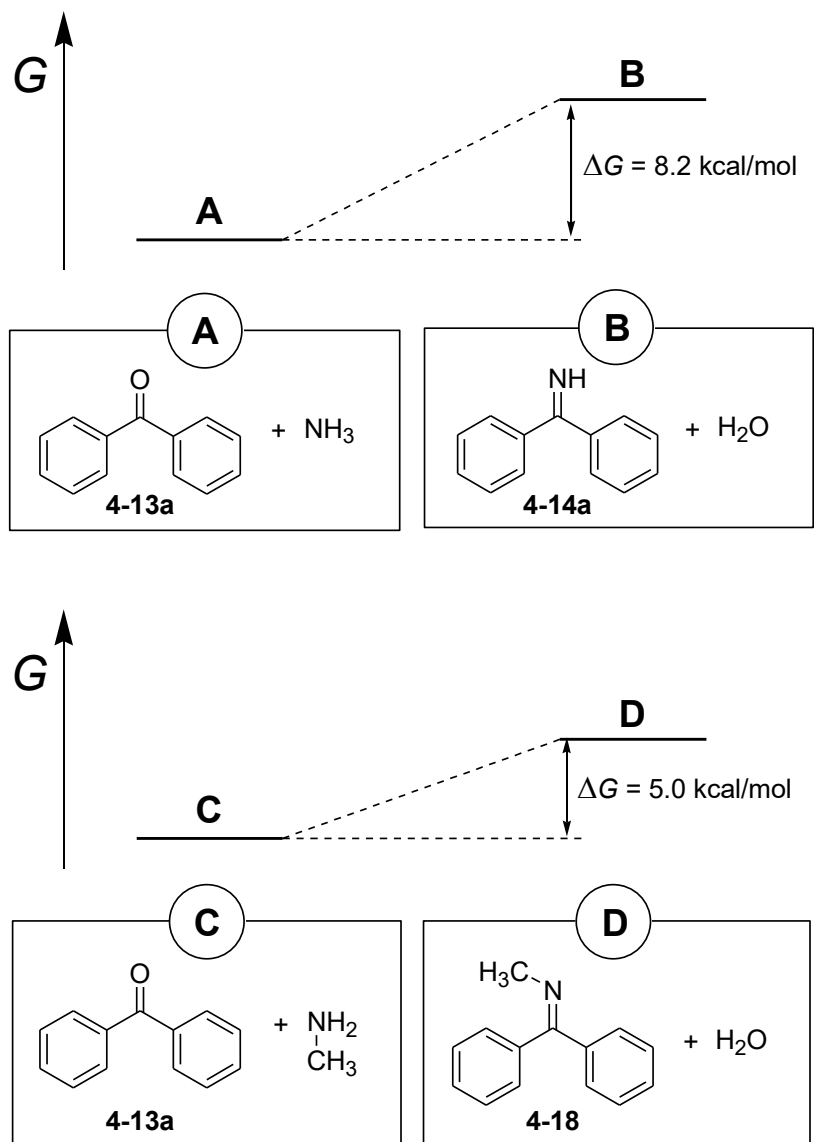


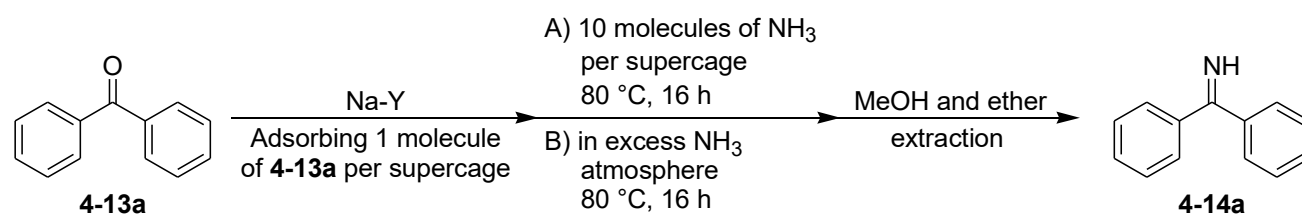
Figure 4-5. ケトンとアンモニアから *N*-*H* ケチミンの生成反応における  $\Delta G$

## 4-4 種々の固体酸を用いた *N*-無置換ケチミンの合成反応への適用

### 4-4-1 Na-Y を用いた実験条件の検討

初めに、ベンゾフェノン **4-13a** とアンモニアガス、固体酸として Na-Y を用いて *N*-H ケチミン **4-14a** の合成を検討した。活性化した Na-Y にスーパーページあたり 1 分子の割合で **4-13a** を吸着させた試料 **4-13a**@Na-Y に、水酸化カルシウムと塩化アンモニウムの混合物を加熱することで発生させたアンモニアガスを水酸化カリウムトラップにより乾燥させ、窒素気流下でスーパーページあたりアンモニアを 10 分子吸着させた。無溶媒条件下、密栓して 80 °C, 16 時間、固体を激しく物理混合させた。その後、室温に戻し、メタノールとエーテルを用いて抽出操作を行い、濃縮後、<sup>1</sup>H NMR の積分比より **4-13a** と **4-14a** の収率を求めた。驚くべきことに 92% の *N*-H ケチミン **4-14a** が生成し、3% の原料 **4-13a** が回収された (Scheme 4-16 : Method A)。そこで、更なる収率向上のために実験条件を検討した。**4-13a**@Na-Y に対して反応系内を真空排気した後、アンモニアガスを充填したバルーン (2.5 L: ca. 90 mmol) を接続して系内をアンモニア雰囲気にした。その試料を 80 °C, 16 時間反応させたところ収率が 96% に向上し、**4-13a** は完全に消失した (Scheme 4-16 : Method B)。予め Na-Y にアンモニアを吹き込んだ後に **4-13a** を導入した Method C でも収率は Method B の場合と変わらなかった。本反応では、固体酸にケトンを導入した際の吸着熱ができるだけ影響しないように配慮した手順として Method C を以降採用することにした。

#### Method A, B



#### Method C

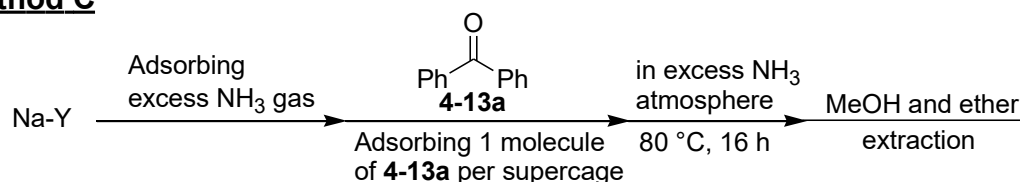


Table. Method A ~ C of yield

Method	Yield of <b>4-14a</b> /%	Recovery of <b>4-13a</b> /%
A	92	3
B	96	n.d.
C	96	n.d.

Scheme 4-16. 実験条件の差異による *N*-H ケチミン **4-14a** の合成

#### 4-4-2 種々の固体酸を用いた検討

ゼオライトなどの種々の固体酸を用いて *N*-H ケチミン **4-14a** の合成反応を比べた結果を Table 4-1 に示す(Scheme 4-16, Method C を採用). 比較のために反応条件を全て, 温度 40 °C, 16 時間に固定した. FAU 型ゼオライトではスーパーページあたり 1 分子の割合でケトン **4-13a** を加え, 他の固体酸は, Na-Y と **4-13a** の重量比が同じになるようにした.

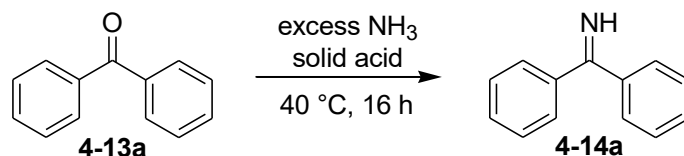
まず, ゼオライト Na-Y, Ag-Y, H-Y, H-Beta, H-Mor, H-ZSM-5 を比較した. 80 °C では, ほぼ定量的に反応が進行した Na-Y において, 40 °C では目的物のケチミン **4-14a** が 50 % 生成し, 原料のケトン **4-13a** が 49% 回収された(Entry 3). Na-Y と同じ FAU 型の Na-X では, **4-14a** と **4-13a** がそれぞれ 9% と 10% であり, しかも物質収支が非常に低かった(Entry 2). おそらく Na-X (Si/Al=1.0) は, スーパーページの表面に Na<sup>+</sup> イオンが Na-Y (Si/Al=2.75 : Na<sup>+</sup> は, II サイトに 4 個) の倍の数(8 個 : II サイトと III サイトがそれぞれ 4 個ずつ) があるので, スーパーページの連結部付近にある III サイトの Na<sup>+</sup> の影響によって **4-13a** が溶出できなくなったと考えられる. カリウムカチオンを交換イオンとしてもち, 水分子を選択的に取り込める小さな細孔のモレキュラーシーブ MS3A では, 反応は全く進行しなかった(Entry 1). Na-Y と MS3A (Na-Y に対して 10 wt%) を混合した Entry 4 では, MS3A を無添加の Entry 3 に比べて収率が 71% まで向上した. MS3A の高い脱水能によってイミン生成の平衡がより生成系に寄った結果と考えられる. よりソフトな遷移金属イオンをもつ Ag-Y では, Na-Y よりもやや高い収率を与えた.

プロトン型ゼオライトを比べると, H-Y, H-Beta は高収率で **4-14a** を与えられ, 中でも Si/Al=2.75 の H-Y では **4-13a** が完全に消失し, 定量的に **4-14a** を与えた(Entry 6, 7, 11). 一方, H-Mor や H-ZSM-5 では, 中程度の収率に留まった(Entry 12, 13). ゼオライト固有の酸性質が強くなるほど **4-14a** の収率(H-Y : H-Beta : H-ZSM-5 : H-Mor = quant. : 87% : 56% : 39%) と物質収支(H-Y : H-Beta : H-ZSM-5 : H-Mor = quant. : quant. : 84% : 74%) が低くなっている. 1-3-7 でも述べたようにプロトン型ゼオライトの酸性度は, H-Y < H-Beta < H-ZSM-5 < H-Mor の順に強くなり, 酸性度の序列には一致しない<sup>25</sup>.

H-Y に対するケトン **4-13a** のスーパーページ当たりの吸着分子数を 1, 2, 4, 40 と増加させると, 徐々に収率の低下が起こり, 触媒量の H-Y を使用した Entry 10 では, 12% と低収率になった. H-Y を使用した本反応では, 1 時間程度でほぼ完結するほど速い反応である(後述の Table 4-3 の反応条件の検討を参照). Entry 14 のシリカ-アルミナにおいて **4-14a** の収率は 96% と高く, **4-13a** は完全に消失し, H-Y と同程度の活性をこの反応においてはもつことが分かった(しかし, アルキルアリアルケトン为原料とした場合には, 全く目的物を

与えない。4-5-3参照)。また、H-Yやシリカ-アルミナは、吸水量がTable 4-1の固体酸の中でも多いことから、本反応は固体酸の吸水能が重要であるといえる(Table 4-2で後述)。

**Table 4-1.** 種々の固体酸によるジフェニルメタンイミン **4-14a** の合成<sup>(a)</sup>



Entry	Solid acid	Yield of <b>4-14a</b> (%) <sup>(b)</sup>	Recovery of <b>4-13a</b> (%) <sup>(b)</sup>
1	MS3A	n.d.	quant.
2 <sup>(c)</sup>	Na-X	9	10
3 <sup>(d)</sup>	Na-Y	50	49
4 <sup>(d),(e)</sup>	NaY+MS3A	71	26
5 <sup>(f)</sup>	Ag-Y	59	32
6 <sup>(g)</sup>	H-Y (1) <sup>(h)</sup>	93	6
7 <sup>(i)</sup>	H-Y (1) <sup>(h)</sup>	quant.	n.d.
8 <sup>(i)</sup>	H-Y (2) <sup>(h)</sup>	89	10
9 <sup>(i)</sup>	H-Y (4) <sup>(h)</sup>	67	32
10 <sup>(i)</sup>	H-Y (40) <sup>(h)</sup>	12	87
11 <sup>(i)</sup>	H-Beta	87	12
12 <sup>(k)</sup>	H-Mor	39	35
13 <sup>(l)</sup>	H-ZSM-5	56	28
14	silica-alumina	96	n.d.
15 <sup>(m)</sup>	CARiACT Q-3	86	12
16	SiO <sub>2</sub> , neutral	80	19
17	SiO <sub>2</sub> , acidic	73	26
18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , neutral	86	10
19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , acidic	77	21
20 <sup>(n)</sup>	Mont K10	40	59
21 <sup>(o)</sup>	NH <sub>4</sub> Cl	n.d.	quant.

(a) 8~12 wt% of **4-13a** (0.8 ~ 1.8 mmol) for the solid acid activated at 400 °C and 90 mmol of NH<sub>3</sub> gas was employed. (b) Yields based on the integral ratio of <sup>1</sup>H NMR and the weight of **4-13a** and **4-14a**. (c) Na-X of Si/Al=1.0. (d) Na-Y of Si/Al=2.75. (e) Add the same amount of MS3A as Na-Y. (f) Ag-Y prepared in Section 2. (g) H-Y of Si/Al = 14.5. (h) The figures in parentheses indicate the number of adsorbed molecules per supercage of H-Y. (i) H-Y of Si/Al=2.75. (j) H-Bata of Si/Al=75. (k) H-Mor of Si/Al=120. (l) H-ZSM-5 of Si/Al=45. (m) CARiACT Q-3 is porous SiO<sub>2</sub>. (n) Activated at 120 °C. (o) More than 100 eq of NH<sub>4</sub>Cl were used.

中性および酸性シリカやアルミナまたは 3 nm の均一な細孔径をもつ多孔質シリカ CARiACT Q-3 では、73~86%の高収率で **4-14a** を与えたが、未反応の **4-13a** が 10%以上残った(Entry 15~19). ゼオライトと同じアルミノケイ酸塩の粘土鉱物モンモリロナイト K10 (Mont K10)では中程度の収率、100 当量以上使用した塩化アンモニウムと **4-13a** を混合させた系では反応は全く進行しなかった(Entry 20, 21).

デシケーター内に飽和塩化マグネシウム水溶液を加え、一定の温度と湿度(25 °C, 34%)を維持した空間内に、真空下加熱して活性化した固体酸を置き、十分な時間放置した後の 1 g 当たりの飽和吸水量を Table 4-2 に示す. 各固体酸の飽和吸水量より、Table 4-1 の反応における物質収支が定量的であった H-Y と H-Beta を比較すると、吸水量はそれぞれ 257 mg と 74.3 mg であり、固体酸の脱水能の違いが収率の差を生んだと考えられる(Entry 1, 2). また、シリカやアルミナの吸水量(Entry 9~14)では、圧倒的にシリカ-アルミナの吸水量が多く、Table 4-1, Entry 18 の 96%という高い収率に起因していると思われる. これらの結果から本反応は、固体酸による反応の活性化と吸水能が重要であるといえる.

**Table 4-2.** 各固体酸の飽和吸水量

Entry	Solid acid	$x_s$ / mg <sup>(a)</sup>	$N/S$ <sup>(b)</sup>
1	H-Y	257	21.5
2	H-Beta	74	—
3	H-Mor	48	—
4	H-ZSM-5	43	—
5	MS3A	162	—
6	Na-Y	312	26.9
7	Na-X	242	22.8
8	Ag-Y	212	24.6
9	silica-alumina	310	—
10	CARiACT Q-3	150	—
11	SiO <sub>2</sub> , neutral	71	—
12	SiO <sub>2</sub> , acidic	48	—
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , neutral	71	—
14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , acidic	62	—
15	Mont K10	66	—

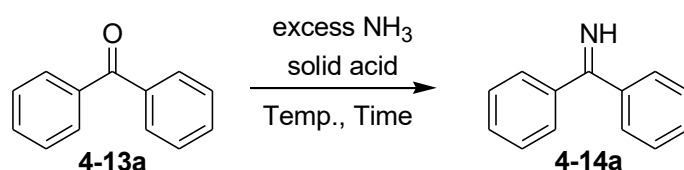
(a)  $x_s$  indicates the weight of saturated adsorbed H<sub>2</sub>O molecule per 1 g. (b)  $N/S$  indicates the number of adsorbed molecules per supercage.

### 4-4-3 反応条件の最適化

Table 4-1 の反応において最も活性が高かった H-Y とシリカ-アルミナを用いて、反応条件の検討をした結果を Table 4-3 に示す. Table 4-3 より、まず H-Y の検討では、温度と時間を変えたいずれの条件でも、ほぼ定量的に反応が進行し、40 °C、3 時間で反応は完結した(Entry 1, 2, 4, 5, 7). シリカ-アルミナでは、40 °C、1 時間で反応が完結して 96%の収率を達成し、時間を 16 時間まで伸ばしても収率に変化はなかった(Entry 3, 6, 8).

N-H ケチミン **4-14a** の精製には、フラッシュカラムクロマトグラフィーを使うことで精製できると文献 140 に記載がある. 実際に、ケトン **4-13a** : N-H ケチミン **4-14a** = 2 : 8 の混合物に対してヘキサン/酢酸エチル/トリエチルアミン(40/1/1)の混合液を展開溶媒として用いオープンシリカゲルカラムクロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>: Wakogel® C-200)を行うと、**4-14a** の 10%が加水分解され、**4-13a** と **4-14a** を完全に分離できなかった. **4-14a** は、加水分解しやすく、また **4-13a** と **4-14a** の沸点も近いいため精密蒸留による分離も困難であった. 従って、本反応のようにケトンが完全に消失し、抽出操作のみで **4-14a** を単離できる本手法は、合成化学の観点からも優れている.

Table 4-3. H-Y または silica-alumina を用いた反応条件の最適化<sup>(a)</sup>

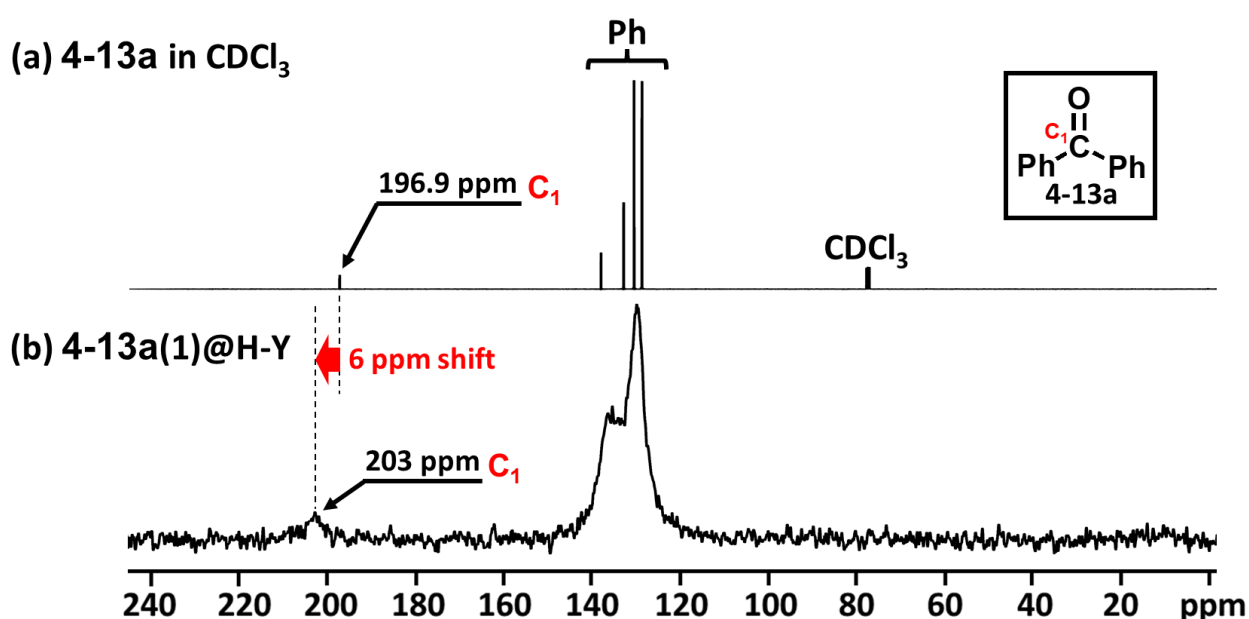


Entry	Solid acid	Temp. (°C)	Time (h)	Yield of <b>4-14a</b> (%) <sup>(b)</sup>	Recovery of <b>4-13a</b> (%) <sup>(b)</sup>
1	H-Y	60	16	98	n.d.
2	H-Y	40	16	quant.	n.d.
3	silica-alumina	40	16	96	n.d.
4	H-Y	r.t.	16	98	1
5	H-Y	40	3	quant.	n.d.
6	silica-alumina	40	3	96	n.d.
7	H-Y	40	1	96	2
8	silica-alumina	40	1	96	n.d.

(a) 1.7 mmol of **4-13a**, 90 mmol of NH<sub>3</sub> gas and 2.5 g of H-Y were employed. (b) Yields based on the integral ratio of <sup>1</sup>H NMR and the weight of **4-13a** and **4-14a**.

#### 4-4-4 固体の基質と H-Y の物理混合による吸着状態

ベンゾフェノン **4-13a** は、室温で固体であるため、固体の H-Y との物理混合によって細孔内に保持されるかを固体 NMR により調べた。活性化した H-Y に固体の **4-13a** を添加して、室温下で 30 分激しく攪拌してから、 $^{13}\text{C}$  DD/MAS NMR を測定した結果を Figure 4-6 に示す。Figure 4-6 では、溶液中(a)で 196.9 ppm に見られる **4-13a** のカルボニル炭素  $\text{C}_1$  のピークが H-Y 中(b)では、6 ppm ほどシフトしており、3-5-3 の **4-13a'**@Na-Y の場合と同様に細孔内のカチオンに吸着していると考えられる。従って、室温下、30 分程度の短時間の攪拌時間で固体の **4-13a** は、均一に細孔内に保持されることが分かった。



**Figure 4-6.** ベンゾフェノン **4-13a**@H-Y の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル(測定条件:回転数 12 kHz, 積算回数 8192 回, 「@」の前の括弧内はスーパーページあたりの吸着分子数), (a)  $\text{CDCl}_3$  溶液中, (b) **4-13a**(1)@H-Y : CP/MAS.

また、H-Y 中で N-H ケチミン **4-14a'** を形成させた固体 NMR スペクトル(4-2-1, Figure 4-3 参照)で説明したように、H-Y にアンモニアを予め吸着させた後に **4-13a** を添加しても、細孔内で N-H ケチミン **4-14a** を形成できる。そのため、本反応では、H-Y にケトン **4-13a** を添加する順序(4-4-1 Scheme 4-16, Method A, B または Method C)に関係なく、ケトンを H-Y 細孔内に導入できる。



## 4-5 基質適用範囲の探索

### 4-5-1 ベンゾフェノン誘導体の検討

Table 4-1 と Table 4-3 の検討によって、H-Y が最も優れている固体酸であることが分かった。そこで、H-Y を用いて種々のベンゾフェノン誘導体 **4-13** に適用した (Table 4-4)。ここでも、実験方法は、Scheme 4-16, Method C を採用した。また、**4-13s** の基質は、合成したものを用いた (4-7 の実験項参照)。

Table 4-4. ベンゾフェノン誘導体 **4-13** の基質適用範囲の探索<sup>(a)</sup>

Entry	R	Yield of <b>4-14</b> (%) <sup>(b)</sup>	Recovery of <b>4-13</b> (%) <sup>(b)</sup>
1	H ( <b>a</b> )	quant.	n.d.
2	CH <sub>3</sub> ( <b>g</b> )	quant.	n.d.
3	F ( <b>k</b> )	quant.	n.d.
4	Cl ( <b>q</b> )	93 (quant.) <sup>(c)</sup>	6 (n.d.) <sup>(c)</sup>
5	OMe ( <b>h</b> )	68 (quant.) <sup>(c)</sup>	31 (n.d.) <sup>(c)</sup>
6	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>r</b> )	55 (25) <sup>(d)</sup>	8 (72) <sup>(d)</sup>
7	COOMe ( <b>s</b> )	n.d.	95

(a) 1.6 mmol of **4-13**, 90 mmol of NH<sub>3</sub> gas and 2.5 g of H-Y were employed, where one molecule of 1 per supercage of H-Y was added. (b) <sup>1</sup>H NMR yield using mesitylene or 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. (c) Reaction time was 16 h. (d) Instead of H-Y, Na-Y was used. Reaction condition was 80 °C, 16 h.

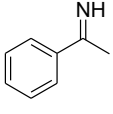
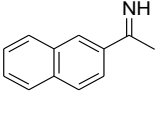
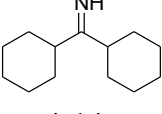
メチル置換、ハロゲン置換ベンゾフェノンで検討した Entry 2~4 において、メチル基およびフルオロ基置換体 **4-13g**, **4-13k** では、無置換体の場合と同様に、対応するケチミン **4-14g**, **4-14k** が定量的に得られた。クロロ基置換体 **4-14q** では、93%と高収率であった。原料のケトン **4-13q** が 6%回収されたので、反応時間を 16 時間に延ばすと定量的に **4-14q** が得られた。メトキシ基置換体 **4-14h** (Entry 5) では 68%と収率は、クロロ基置換体 **4-14q** よりも低くなったが、反応時間を 16 時間に延ばすと定量的に **4-14h** が得られた。第 3 級アミノ基をもつジメチルアミノ基置換体 **4-14r** では、収率 55%のケチミン **4-14r** に加えて原料のケトン **4-13r** が 8%回収され、物質収支が 63%と低い結果になった (Entry 6)。アミノ基は塩基性をもつため、H-Y 細孔内の酸点によってプロトン化されることで抽出効率が下がり、物質収支が低下したと考えられる。H-Y の代わりに Na-Y を使い、80 °C、16 時間の条件で反応

させると **4-14r** の収率は **25%** と低くなり、未反応のケトンが **72%** 回収された。H-Y よりも Na-Y は、酸性が低いいため反応が進みにくかったと考えられる。置換基の違いによる反応性の差異は、置換基が示すカチオンの配位能の強さに依ると考えられ、フルオロ基、クロロ基、メトキシ基、ジメチルアミノ基の順でゼオライト中のカチオンに対する配位力の強さが増加し、カルボニル基の配位活性化が阻害されるためであると思われる。Entry 7 のメチルエステル基をもつケトン **4-13s** では、反応は全く進まなかった。ケトン **4-13s** は、Table 4-4 の基質の中で最も嵩高く、ゼオライトの細孔内に侵入できなかったと考えられる。

#### 4-5-2 $\alpha$ 位に酸性水素をもつアルキルケトンの検討

続いて、 $\alpha$  位に酸性水素をもつアルキルケトンに対して検討した結果を Table 4-5 に示す。アセトフェノン **4-13t** を基質として用いると (Entry 1)、反応時間が 3 時間では **59%**、16 時間では **71%** の収率を与えた。一方、2'-アセトナフトン **4-13u** では 3 時間の反応時間で収率 **80%** となった (Entry 2)。 **4-13t** と **4-13u** の 3 時間での収率に差が出た原因としては、生成物の N-H ケチミンの安定性の差であると思われる。ジアルキルケトンである **4-13v** でも **86%** と高収率で **4-13v** を得られた、過去に  $\alpha$ -酸性水素をもつケトンとアンモニアから対応するケチミンを高収率で合成した例はない。

Table 4-5.  $\alpha$  位に酸性水素をもつ基質適用範囲の探索<sup>(a)</sup>

$\text{R}^1\text{C}(=\text{O})\text{R}^2 \xrightarrow[40\text{ }^\circ\text{C, 3 h}]{\text{excess NH}_3, \text{H-Y}} \text{R}^1\text{C}(\text{NH})\text{R}^2$			
Entry	ketimine	Yield of <b>4-14</b> (%) <sup>(b)</sup>	Recovery of <b>4-13</b> (%) <sup>(b)</sup>
1	 <b>4-14t</b>	59(71) <sup>(c)</sup> (E/Z = 3/1) <sup>(d)</sup>	25 (11) <sup>(c)</sup>
2	 <b>4-14u</b>	80 (E/Z = 3/1) <sup>(d)</sup>	17
3	 <b>4-14v</b>	86	11

(a) 1.6 mmol of **4-13**, 90 mmol of NH<sub>3</sub> gas and 2.5 g of H-Y were employed, where one molecule of 1 per supercage of H-Y was added.

(b) <sup>1</sup>H NMR yield using mesitylene or 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. (c) Reaction time was 16 h. (d) Ratio in THF-d<sup>8</sup>.

*N*-H ケチミン **4-14t** と **4-14u** には、*E* 体と *Z* 体の異性体が THF-*d*<sup>8</sup> 中で 3 : 1 の比で観測された。**4-13u** の *N*-H ケチミンにおいて THF-*d*<sup>8</sup> 中で NOESY 測定をすると、*E* 体と *Z* 体における *N*-H の水素間に同位相の相関が見えた(Figure 4-7)。これは、*E* 体と *Z* 体が平衡状態であることを示している。実際に、**4-14t** の *N*-H ケチミンにおいて、温度可変の <sup>1</sup>H NMR 測定(THF-*d*<sup>8</sup> 中)によって、*E* 体と *Z* 体が平衡状態であることが観測されている( $\Delta G_{E/Z} = -RT \ln([E]/[Z])$ の式(R : 気体定数, T : 温度)より、室温下では  $\Delta G = 0.62$  kcal/mol と計算(約  $[E] : [Z] = 3 : 1$ )<sup>136a</sup>。

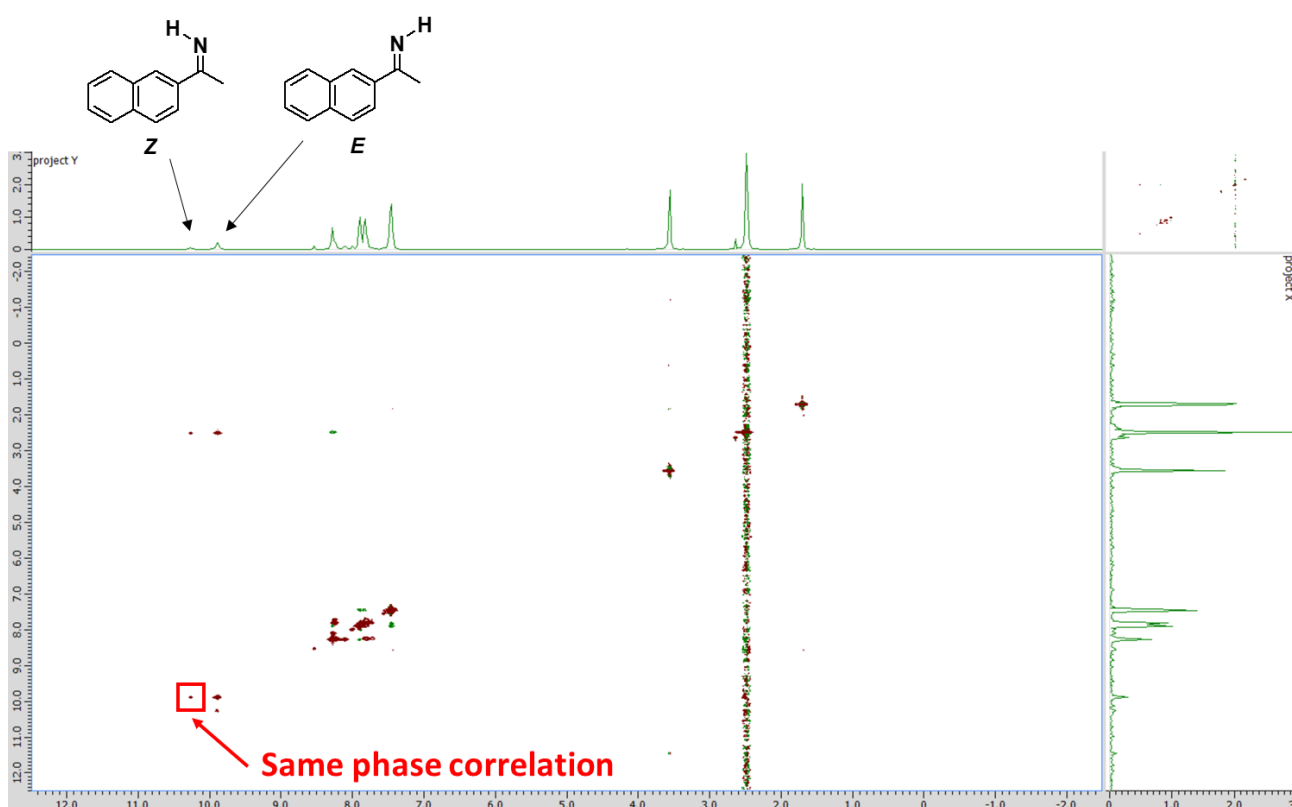


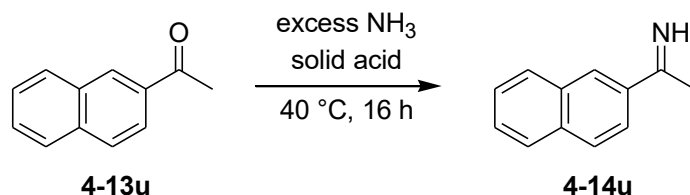
Figure 4-7. NOESY 測定による *E* 体と *Z* 体の *N*-H 水素の相関(THF-*d*<sup>8</sup> 溶媒)

#### 4-5-3 $\alpha$ -酸性水素をもつアルキルケトンを用いた種々の固体酸の検討

最後に反応性の高い  $\alpha$ -酸性水素をもつ 2'-アセトナフトン **4-13u** を用いて、40 °C、16 時間の条件で種々の固体酸を比較した結果を Table 4-6 に示す。検討した固体酸としては、Table 4-1 において収率の高いものを使用した。まず、Entry 4 の H-Y を反応させたところ、3 時間の場合(**4-13u** の回収率 17%, 物質収支 97%)よりも、**4-13u** の回収率が 3%と減少し、物質収支が 83%と低くなった。固体の着色が 3 時間の場合よりも濃い色になったことから、固体の表面での被毒がさらに進行したと思われる。Na-Y を用いたところ反応は円滑に進行し、40 °C と 60 °C のいずれの場合も **4-14u** の収率は、同程度(87~88%)であり、原料 **4-13u** の回収率も良好であった。Na-Y に、Na-Y と同じ重量の MS3A を添加すると、収率は 92%

まで向上した。本反応は、副生する水を取り除くことで平衡が生成系に偏り、収率を向上したといえる。Table 4-1, Entry 5 のシリカ-アルミナでは、原料は消失しても、生成物は全く観測されなかった。驚くべきことに Table 4-1 で高活性であったシリカやアルミナでは、**4-14u** の収率は著しく低下し、物質収支も低くなった(Entry 6~8)。シリカの中で、多孔質で 3 nm の細孔を持つ CARiACT Q-3 は、収率 47%と最も高く(反応時間 3 時間の収率は 68%)、多孔質のケージによる分子間の隔離効果が働いていると考えられる(Entry 6)。Y 型ゼオライトでは、過剰反応を阻害する立体障害や細孔表面のカチオンに吸着することで有機分子が安定化する特異的なナノケージによる効果が反映された結果になったといえる。

**Table 4-6.** 2'-アセトナフトン **4-13u** を用いた種々の固体酸の検討<sup>(a)</sup>



Entry	Solid acid	Temp/°C	Yield of <b>4-14u</b> (%) <sup>(a)</sup>	Recovery of <b>4-13u</b> (%) <sup>(a)</sup>
1	Na-Y	40	87	12
2	Na-Y	60	88	11
3 <sup>(c)</sup>	Na-Y+MS3A	40	92	7
4	H-Y	40	80 (80) <sup>(d)</sup>	3 (17) <sup>(d)</sup>
5	silica-alumina	40	n.d.	n.d.
6 <sup>(e)</sup>	CARiACT Q-3	40	47 (68) <sup>(d)</sup>	4 (4) <sup>(d)</sup>
7	SiO <sub>2</sub> , neutral	40	27 (37) <sup>(d)</sup>	21 (30) <sup>(d)</sup>
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , neutral	40	7	23

(a) 10~11 wt% of **4-13u** (1.6 mmol) for the solid acid and 90 mmol of NH<sub>3</sub> gas was employed.  
 (b) <sup>1</sup>H NMR yield using mesitylene as an internal standard. (c) 2.6 g of activated MS3A was added. (d) Reaction time was 3 h. (e) CARiACT Q-3 is porous SiO<sub>2</sub>.

## 4-6節 第4章まとめ

第4章では、窒素上が無置換のイミン(*N*-H イミン)に着目した。*N*-H イミンの中でアルデヒド由来の *N*-H アルジミンは、単離ができないほど不安定な化合物である。それに対してケトン由来の *N*-H ケチミンは、単離はできるものの加水分解されやすく、合成例は極めて少ない化合物である。アルデヒドとアンモニアを無溶媒で Na-Y 細孔内で反応させると、*N*-H アルジミンが生じることは、過去に  $^{13}\text{C}$  や  $^{15}\text{N}$  MAS NMR スペクトルにより確認されている。だが、単離できないため、化学シフトの値からその存在の推測しかなかった。

そこで、Na-Y 細孔内で単離可能な *N*-H ケチミンを生成させ、 $^{13}\text{C}$  や  $^{15}\text{N}$  MAS NMR スペクトルから *N*-H イミン構造( $\text{C}=\text{NH}$ )に由来する特徴的な化学シフト値を知ることで、Na-Y 中でのアルジミンの生成を確信した。さらに、アンモニアが過剰に吸着した  $\text{SiO}_2$ , Na-Y および H-Y の固体酸に対する *N*-H ケチミンの吸着状態を比較することで、H-Y 細孔内での *N*-H ケチミンは、 $\text{NH}_4^+$ に吸着していると結論づけた。これらの吸着状態の解析から、ケトンとアンモニアからの *N*-H ケチミンの合成が可能であると考えられた。従って、次に *N*-H ケチミンの合成反応を詳細に検討した。

*N*-H ケチミンをケトンから合成する場合、最も原子効率の高い方法は、アンモニアとの脱水縮合であるが、遷移金属ルイス酸の使用や高压高温条件を必要とする 2 つの手法のみしか前例はなく、しかもジアリールケトン誘導体にしか適用されていなかった。

本研究では、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ゼオライトなどの固体酸、中でも H-Y ゼオライトを使用すると、ベンゾフェノンとアンモニアから定量的にジフェニルメタニイミン(*N*-H ケチミン)を無溶媒で直接合成できることを見いだした。原料のケトンと生成物の *N*-H ケチミンの混合物を通常のシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を試みると、*N*-H ケチミンの加水分解が部分的に起こり、完全な分離精製はできない。また、原料のケトンと *N*-H ケチミンの沸点が近いこと精密蒸留分離も困難であった。従って、ケトンが完全に消失し、溶出操作のみで *N*-H ケチミンを単離できることは、合成上非常に有用である。さらに本反応は、ジアリールケトンだけでなく、 $\alpha$ -酸性水素をもつアルキルアリールケトンまたはジアルキルケトンにも適用できる。過去にケトンとアンモニアから  $\alpha$ -酸性水素をもつケチミンを高収率で合成した例はなく、Y 型ゼオライト以外の固体酸では、 $\alpha$ -酸性水素をもつケチミンを高収率で合成できないことも特徴である。このことからゼオライトの高い脱水能力と不安定なケチミンに対する細孔の安定化効果が働き、熱力学的に不利なケチミン形成への化学平衡を生成系に片寄せたと考えられる。

また、この合成法の特徴は、(1) 1 気圧のアンモニアと H-Y の存在下、無溶媒反応である；  
(2) 後処理は、メタノールを用いてゼオライトの細孔からケチミンを抽出するだけで済み、  
酸またはアルカリによる後処理を必要としない、という点が挙げられる。

## 4-7節 実験項

### <第4章で使用した装置と測定条件>

#### 核磁気共鳴スペクトル測定装置(溶液)

ブルカー・バイオスピン(株), AVANCEIII/500, 共鳴周波数  $^1\text{H}$ : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz  
日本電子株式会社, ECX-400, ECZ-400, 共鳴周波数  $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz  
測定溶媒: クロロホルム- $d^1$  ( $^1\text{H}$  NMR の基準物質: テトラメチルシラン 0.00 ppm,  $^{13}\text{C}$  NMR の基準物質: クロロホルム- $d^1$  77.16 ppm), DMSO- $d^6$  ( $^1\text{H}$  NMR の基準物質: DMSO- $d^6$  の残留シグナル 2.50 ppm,  $^{13}\text{C}$  NMR の基準物質: DMSO- $d^6$  の残留シグナル 39.52 ppm), THF- $d^8$  ( $^1\text{H}$  NMR の基準物質: THF- $d^8$  の残留シグナル 3.58 ppm または 1.72 ppm,  $^{13}\text{C}$  NMR の基準物質: THF- $d^8$  67.21 ppm または 25.31 ppm)

#### 核磁気共鳴スペクトル測定装置(固体)

ブルカー・バイオスピン(株), AVANCEIII/400  
共鳴周波数  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz, プローブ 4 mm WVT, 観測核  $90^\circ$   
測定筒: ジルコニアローターと Kel-f キャップ  
DD 測定はテフロンプローブの炭素ピークを消すために depth 測定を使用。  
外部標準法における基準物質: グリシンのカルボニル炭素 176.45 ppm

**Table 4-7.**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS と DD/MAS NMR の測定条件

Parameters	$^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR	$^{13}\text{C}$ DD/MAS NMR
Spinning rate / kHz	12	12
Integration number / times	8192	8192
Accumulation time / h	11.5	22.8
Dwell time / $\mu\text{s}$	16.8	16.8
Relaxation delay / s	5	10
$^1\text{H}$ channel for contact time / $\mu\text{s}$	1000	—
$^{13}\text{C}$ $90^\circ$ pulse / $\mu\text{s}$	3.4	3.4
$^{13}\text{C}$ pulse length in decoupling sequence / $\mu\text{s}$	6	4

#### 赤外分光スペクトルの測定装置

日本分光株式会社, FT/IR-4100 ATR (“ATR PRO ONE” 付属)

## 高分解能質量分析法の測定装置

日本電子株式会社, JSM-T100LP, ESI または DART-TOFMS により測定した.

## <量子化学計算の手法>

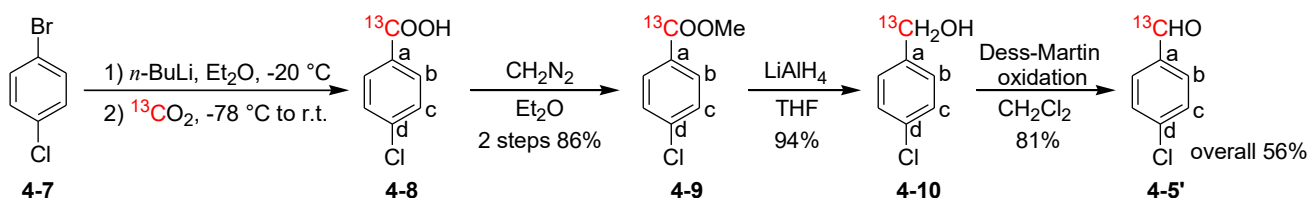
Gaussian 16<sup>44</sup> を用いて B3LYP/6-31+G(d,p) で構造最適化した構造に対し, B3LYP/6-311+G(2d,p) でシングルポイントエネルギーを求めた. その値に B3LYP/6-31+G(d,p) で構造最適化に続く振動数計算によって求めた熱エネルギー補正項を加えることで  $\Delta G$  を算出した.

## <吸着分子数の算出法>

2-4 節の実験項参照. FAU 型ゼオライトの式量は, Na-X: 13605.22 ( $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ )  
Na-Y: 12652.36 ( $\text{Na}_{51}\text{Al}_{51}\text{Si}_{141}\text{O}_{384}$ ), Ag-Y: 16981.16 ( $\text{Ag}_{51}\text{Al}_{51}\text{Si}_{141}\text{O}_{384}$ ), H-Y: 11884.01 ( $\text{H}_{36}\text{Na}_{16}\text{Si}_{141}\text{O}_{384}$ ,  $\text{Na}^+$ からのイオン交換率 68%)として計算した.

## <基質合成の実験操作>

### 4-1-2 4-クロロベンズアルデヒド-<sup>13</sup>C 4-5'の合成



Scheme 4-2. 4-クロロベンズアルデヒド-<sup>13</sup>C 4-5'の合成

### 4-クロロ安息香酸メチル-<sup>13</sup>C 4-9 の合成

300 mL ナスフラスコに 1-ブromo-4-クロロベンゼン **4-7** (8.11 g, 42.3 mmol)を入れて系内を窒素置換した後, 脱水したジエチルエーテルを 100 mL 加えて-78 °Cに冷却した. そこに, 1.6 mol/L の *n*-BuLi ヘキサン溶液(23.0 mL, 36.8 mmol)を加え, 1 時間半撹拌した. さらに-20 °Cで 1 時間撹拌した後, 反応系を-196 °Cに冷却して凍らせた. 50 mL ナスフラスコに炭酸バリウム-<sup>13</sup>C (5.05 g, 25.7 mmol)を入れ, 濃硫酸(20.0 mL, 374 mmol)が入った滴下ロートと繋げた. この滴下ロートと先ほどの凍らせたエーテル溶液のフラスコを接続して真空排気した. 滴下ロートから炭酸バリウムの入ったナスフラスコに, 一滴ずつ硫酸を滴下



し、すべての硫酸を滴下した後、硫酸溶液を 50 °C 程度に加熱し、30 分放置した。-78 °C でエーテル溶液を均一に攪拌した後、室温まで昇温させて 16 時間攪拌した。3 M NaOH 水溶液を 50 mL 加え、水層をエーテルで 3 回抽出した。水層に 3 M 塩酸を 70 mL 加え、酸性にした後、水層を塩化メチレンで 4 回抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去し、白色固体 **4-8** を得た。

mini ジアザルド(アルドリッチ製)にエタノール 10 mL, 水 8 mL, 水酸化カリウム(7.01 g, 124 mmol)を加えた後、反応釜を 65 °C に加熱した。N-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミド(10.6 g, 49.4 mmol)を脱水エーテルに溶かして滴下した。留出物を、駒込ピペットを使って先ほどの白色固体と 40 mL のエーテルが入った溶液に加えた。10 分攪拌後、1 M 酢酸を溶液が無色になるまで加えて過剰量のジアゾメタンを潰した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(AcOEt : hexane = 1 : 20)で精製し、淡黄色液体の 4-クロロ安息香酸メチル-<sup>13</sup>C **4-9** (3.79 g, 21.9 mmol, 2 steps 収率 86 %)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.97 (m, 2H, Ar-H<sub>a</sub>), 7.41 (d, 2H, J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, Ar-H<sub>b</sub>), 3.91 (d, 3H, J<sub>HC</sub> = 3.9 Hz, <sup>13</sup>COOCH<sub>3</sub>) ppm.

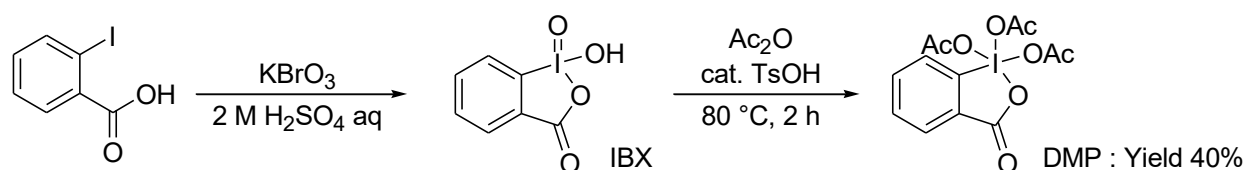
<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 166.3 (<sup>13</sup>COOCH<sub>3</sub>), 139.4 (C<sub>d</sub>), 131.1 (d, J<sub>CC</sub> = 2.8 Hz, C<sub>c</sub>), 128.9 (d, J<sub>CC</sub> = 4.6 Hz, C<sub>b</sub>), 128.7 (d, J<sub>CC</sub> = 76.2 Hz, C<sub>a</sub>), 52.4 (d, J<sub>CC</sub> = 2.8 Hz, <sup>13</sup>COOCH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-クロロベンジルアルコール-<sup>13</sup>C **4-10** の合成

200 mL ナスフラスコに脱水 THF を 40 mL 入れた。LiAlH<sub>4</sub> (1.20 g, 31.6 mmol)を少量ずつ加え、0 °C で 20 mL の THF に溶かした 4-クロロ安息香酸メチル-<sup>13</sup>C **4-9** (3.65 g, 21.1 mmol) をゆっくり加えた。室温窒素下で、2 時間攪拌した後飽和酒石酸カリウムナトリウム水溶液 150 mL を 0 °C で加えて 16 時間攪拌した。塩化メチレンを加えて 3 回抽出した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(AcOEt : hexane = 1 : 4)で精製し、白色固体の 4-クロロベンジルアルコール-<sup>13</sup>C **4-10** (2.86 g, 19.9 mmol, 収率 94 %)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.34-7.28 (m, 4H, Ar-H<sub>b</sub>, Ar-H<sub>c</sub>), 4.67 (dd, 2H, J<sub>HC</sub> = 142.6, J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, CH<sub>2</sub>OH), 1.75 (br, 1H, CH<sub>2</sub>OH) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 139.4 (d, J<sub>CC</sub> = 47.6 Hz, C<sub>a</sub>), 135.5 (C<sub>d</sub>), 128.8 (d, J<sub>CC</sub> = 4.2 Hz, C<sub>c</sub>), 128.4 (d, J<sub>CC</sub> = 3.9 Hz, C<sub>b</sub>), 64.7 (d, J<sub>CC</sub> = 2.8 Hz, <sup>13</sup>CH<sub>2</sub>OH) ppm.



Scheme 4-17. Dess-Martin 試薬の合成

2 L 三口フラスコに臭素酸カリウム(80.0 g, 0.480 mol)と 2 M 硫酸(750 mL)を混合し、60 °Cに加熱しながら 2-ヨード安息香酸(80.0 g, 0.323 mol)を 40 分かけてゆっくり加えた。発生する臭素を水酸化カリウムの水溶液にバブリングさせながら、65 °Cで 4 時間攪拌した。氷浴で冷却した後、ブフナー漏斗で吸引濾過し、固体を蒸留水 500 mL で洗浄した。さらにエタノール 500 mL で 2 回洗浄した後、再度蒸留水 500 mL で洗浄し、IBX(2-ヨードキシ安息香酸)を得た。得られた IBX に無水酢酸(400 mL)とパラトルエンスルホン酸(0.5 g)を加え、80 °Cで 2 時間攪拌した。室温まで冷却し、無水エーテル 80 mL で洗浄し、デスマーチンペルヨージナン(DMP : 55.3 g, 0.133 mmol, 収率 40%)を得た。合成した DMP は、-78 °C で保存した。

#### 4-クロロベンズアルデヒド-<sup>13</sup>C 4-5'の合成

200 mL ナスフラスコに 4-クロロベンジルアルコール-<sup>13</sup>C 4-10 (2.83 g, 19.7 mmol)と脱水塩化メチレン 50 mL を入れて 0 °Cに冷却した。合成した DMP (12.0 g, 28.3 mmol)を加え、30 分攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を 50 mL 加えて、水草を塩化メチレンで 4 回抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(AcOEt : hexane=1 : 20)で精製し、白色固体の 4-クロロベンズアルデヒド-<sup>13</sup>C 4-5' (1.87 g, 16.0 mmol, 収率 81 %, 全収率 56%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.99 (d, 1H, *J*<sub>CH</sub> = 175 Hz, <sup>13</sup>CHO), 7.89-7.80 (m, 2H, Ar-*H*<sub>b</sub>), 7.57-7.49 (d, 2H, *J*<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, Ar-*H*<sub>c</sub>).

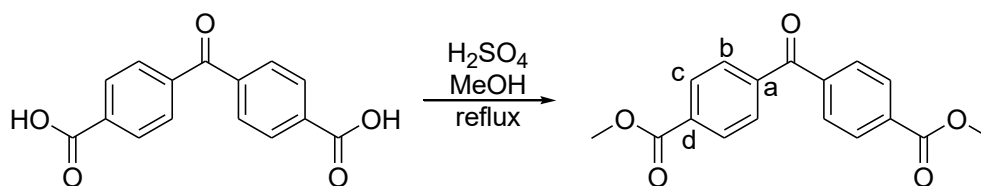
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.0 (s, <sup>13</sup>CHO), 141.1 (d, *J*<sub>CC</sub> = 1.4 Hz, C<sub>d</sub>), 134.8 (d, *J*<sub>CC</sub> = 54.4 Hz, C<sub>a</sub>), 131.0 (d, *J*<sub>CC</sub> = 4.4 Hz, C<sub>c</sub>), 129.6 (d, *J*<sub>CC</sub> = 4.8 Hz, C<sub>b</sub>) ppm.

IR (ATR, neat): 1653, 1638 (<sup>13</sup>C=O, s) cm<sup>-1</sup>.

DART-TOFMS (*m/z*): [M+H]<sup>+</sup> calcd for <sup>12</sup>C<sub>6</sub><sup>13</sup>CH<sub>6</sub>O<sup>35</sup>Cl, 142.01352; found 142.01414.

<sup>144</sup> J. J. Li, C. Limberakis, D. A. Pflum 著, 上村 明男 翻訳, 「研究室で使える有機合成の定番レシピ」, 丸善 (2009).

#### 4-5-1 で使用するジエステル **4-13s** の合成<sup>145</sup>



Scheme 4-18. ジエステル **4-13s** の合成

500 mL ナスフラスコにベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸(2.70 g, 10.0 mmol)と脱水メタノール 75 mL, THF 250 mL を入れた. 濃硫酸(0.4 mL)を添加し, 72 時間還流した. 溶媒を留去し, 吸引濾過後, 塩化メチレンで固体を洗浄した. 固体を飽和炭酸ナトリウム水溶液に入れ, クロロホルムで抽出し, 白色固体 **4-13s** (1.90g, 6.4 mmol, 収率 64%)を得た.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.17 (d, 2H,  $J_{\text{HH}}$  = 8.4 Hz, Ar- $H_c$ ), 7.85 (d, 2H,  $J_{\text{HH}}$  = 8.4 Hz, Ar- $H_b$ ), 3.98 (s, 3H,  $\text{COOCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 195.5 (C=O), 166.3 ( $\text{COOCH}_3$ ), 140.7 ( $C_d$ ), 133.8 ( $C_a$ ), 130.0 ( $C_c$ ), 129.8 ( $C_b$ ), 52.7 ( $\text{COOCH}_3$ ) ppm.

IR (ATR, neat): 1721 (C=O, s), 1638 (C=O, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5$ , 299.09140; found 299.09088.

#### <固体 NMR 試料の調製>

##### 4-1-2 4-クロロベンズアルジミン- $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ **4-6'**(1)@Na-Y の固体 NMR 測定

10 mL ナスフラスコを用いて活性化(400 °C, 2 h, 0.5 torr 以下)した Na-Y(0.28 g)にスーパーページあたり 1 分子の 4-クロロベンズアルデヒド- $^{13}\text{C}$  **4-5'** (28 mg, 0.20 mmol)を室温で添加し, 15 分間攪拌した. 混合物を氷冷して激しく攪拌させ, 塩化アンモニウム- $^{15}\text{N}$  と水酸化カルシウムから発生させたアンモニア- $^{15}\text{N}$  を窒素気流下で固体に吹き付けた. アンモニアを吸着させる前後の重量変化からアンモニアの吸着量を計算するとスーパーページあたり 5 分子であった. 窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製後,  $^{13}\text{C}$  および  $^{15}\text{N}$  CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した.

<sup>145</sup> L. F. Tietze, Th. Eicher 著, 高野 誠一, 小笠原 国郎 翻訳, 「精密有機合成—実験マニュアル」, 南江堂 (1995).

#### 4-2-1 ジフェニルメタンイミン-<sup>13</sup>C,<sup>15</sup>N **4-14a'**(1)@固体酸の固体 NMR 測定

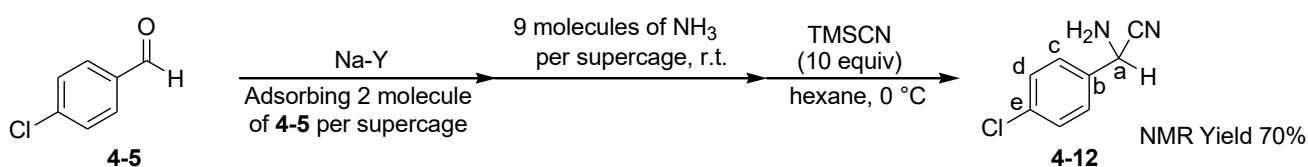
10 mL ナスフラスコを用いて活性化(400 °C, 2 h, 0.5 torr 以下)した固体酸(SiO<sub>2</sub>, Na-Y, H-Y) 0.26 g に, 3-5-1 の Scheme 3-17 で合成したベンゾフェノン-<sup>13</sup>C **4-13a'**をそれぞれの規定量(SiO<sub>2</sub>に対しては 10 wt%, M-Y に対してはスーパーページあたり 1 分子)を室温で添加し, 15 分間攪拌した. 混合物を氷冷して激しく攪拌させ, 塩化アンモニウム-<sup>15</sup>N と水酸化カルシウムから発生させたアンモニア-<sup>15</sup>N を窒素気流下で固体に吹き付けた. アンモニアを吸着させる前後の重量変化からアンモニアの吸着量を計算すると SiO<sub>2</sub> ではケトン **4-13a'**に対して 8 当量, Na-Y と H-Y では, それぞれスーパーページあたり 10 分子と 8 分子であった. フラスコを密栓して, 個々の反応条件(SiO<sub>2</sub>: 40 °C, 16 h; Na-Y: 80 °C, 16 h; H-Y: 40 °C, 16 h)で固体を激しく攪拌させた. 窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製後, <sup>13</sup>C および <sup>15</sup>N CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した.

#### 4-4-4 ベンゾフェノン **4-13a**(1)@H-Y の固体 NMR 測定

30 mL ナスフラスコで活性化(400 °C, 2 h, 0.5 torr 以下)した H-Y (0.5 g) に対し, 室温下でスーパーページあたり 1 分子のベンゾフェノン **4-13a** を添加した. フラスコを密栓して 30 分間激しく攪拌し, 窒素で満たしたグローブバッグ中で固体 NMR サンプルを調製後, <sup>13</sup>C CP/MAS または DD/MAS NMR スペクトルを測定した.

### <固体酸を用いた合成反応における実験操作>

#### 4-1-1 Na-Y を用いたアミノニトリル **4-12** の合成



Scheme 4-3. TMSCN によるアミノニトリル **4-12** の合成

30 mL ナスフラスコを用いて活性化(400 °C, 2 h, 0.5 torr 以下)した Na-Y (1.0 g) にスーパーページあたり 2 分子の 4-クロロベンズアルデヒド **4-5** (0.166 g, 1.18 mmol) を室温で添加し, 15 分間攪拌した. 混合物を氷冷して激しく攪拌させ, 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムから発生させたアンモニアを窒素気流下で固体に吹き付けた. アンモニアを吸着させる前後の重量変化からアンモニアの吸着量を計算すると, スーパーページあたり 9 分子

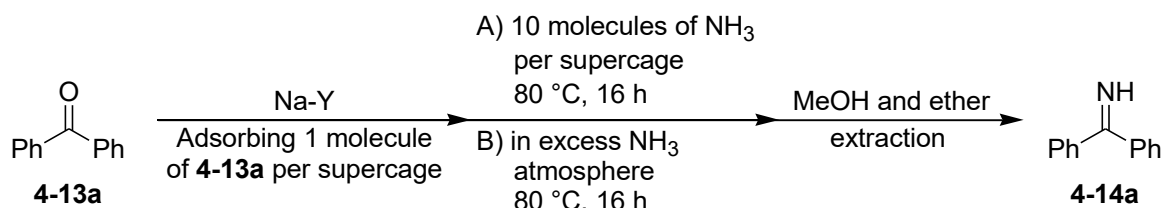
であった。0 °CでTMSCN (1.4 mL, 11.2 mmol)のヘキサン(5 mL)溶液を加えて5分攪拌した後、メタノール(10 mL)を加え室温下で10分攪拌した。ガラスフィルターにセライトを積み吸引濾過により固体をメタノールで洗浄した。硫酸ナトリウムを10 mg加えて留出液の溶媒を留去し、塩化メチレンを用いて再びセライト濾過をした。濾過後の溶液を濃縮し、メシチレンを用いた内部標準法によって<sup>1</sup>H NMRスペクトル測定(積算回数: 16回, 待ち時間: 18.2秒)をした後、<sup>1</sup>H NMR収率(70%)を算出した。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.49 (m, 2H, Ar-H<sub>d</sub>), 7.34 (m, 2H, Ar-H<sub>c</sub>), 4.88 (t, 1H, J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, CH<sub>a</sub>), 1.94 (br, 2H, NH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 135.2 (C<sub>e</sub>), 134.8 (C<sub>b</sub>), 129.4 (C<sub>d</sub>), 128.2 (C<sub>c</sub>), 120.7 (C≡N), 46.8 (C<sub>a</sub>) ppm.

#### 4-4, 4-5 N-H ケチミンの合成

##### Method A,B



Scheme 4-16a. Method A, B による N-H ケチミン 4-14a の合成

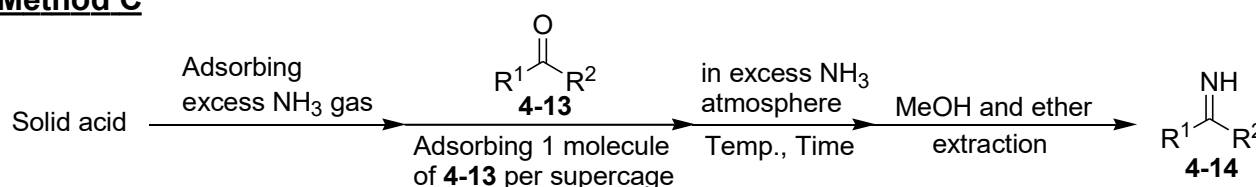
##### Method A

30 mL ナスフラスコを用いて活性化(400 °C, 2 h, 0.5 torr 以下)した Na-Y (2.5 g)にスーパーケージあたり 1 分子のベンゾフェノン 4-13a を室温で添加し, 15 分間攪拌した。混合物を氷冷して激しく攪拌させ, 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムから発生させたアンモニアを窒素気流下で固体に吹き付けた。アンモニアを吸着させる前後の重量変化からアンモニアの吸着量を計算すると, スーパーケージあたり 10 分子であった。フラスコを密栓して, 80 °C, 16 時間の条件で固体を激しく攪拌させた。室温下, MS3A で脱水させたメタノール(10 mL)を加え, ガラスフィルターにセライトを積み吸引濾過により固体を脱水メタノールで洗浄した。硫酸ナトリウムを 10 mg 加えて留出液の溶媒を留去し, エーテルを用いて再びセライト濾過をした。濾過後の溶液を濃縮し, 4-13a と 4-14a のみの混合物を得た。得られた混合物の<sup>1</sup>H NMR スペクトル測定(積算回数: 16回, 待ち時間: 18.2秒)積分値の比率から収率を求めた。

## Method B

30 mL ナスフラスコを用いて活性化(400 °C, 2 h, 0.5 torr 以下)した Na-Y (2.5 g) にスーパーパッケージあたり 1 分子のベンゾフェノン **4-13a** を室温で添加し, 15 分間攪拌した. 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムから発生させたアンモニアをあらかじめ真空排気した 3 L バルーンに溜めた(約 2.5 L, 90 mmol). Na-Y と **4-13a** の入ったフラスコを真空排気した後, アンモニアバルーンを 0 °C で接続して系内をアンモニアガス雰囲気下にし, 80 °C, 16 時間の条件で固体を激しく攪拌させた. 室温下, MS3A で脱水させたメタノール(10 mL)を加え, ガラスフィルターにセライトを積み吸引濾過により固体を脱水メタノールで洗浄した. 硫酸ナトリウムを 10 mg 加えて留出液の溶媒を留去し, エーテルを用いて再びセライト濾過をした. 濾過後の溶液を濃縮し, **4-13a** と **4-14b** のみの混合物得た. 得られた混合物の <sup>1</sup>H NMR スペクトル測定(積算回数:16 回, 待ち時間:18.2 秒)積分値の比率から収率を求めた.

## Method C



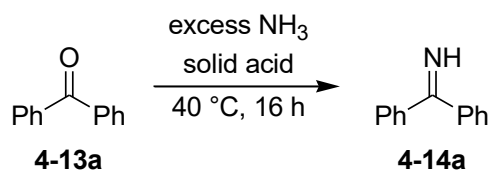
Scheme 4-16b. Method C による N-H ケチミン **4-14** の合成

## Method C

30 mL ナスフラスコを用いて活性化(400 °C, 2 h, 0.5 torr 以下)した固体酸(約 2.5 g, 各固体酸の重量比は Table 4-8 に記載)を真空排気し, 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムから発生させたアンモニアを吸着させた. アンモニアガスを吸着させた固体酸に, ベンゾフェノン **4-13** を室温で添加し, 15 分間攪拌した. あらかじめ真空排気した 3 L バルーンに溜めた(約 2.5 L, 90 mmol). 固体酸と **4-13** の入ったフラスコを真空排気した後, アンモニアバルーンを 0 °C で接続して系内をアンモニアガス雰囲気下にし, 所定の条件で固体を激しく攪拌させた. 室温下, MS3A で脱水させたメタノール(10 mL)を加え, ガラスフィルターにセライトを積み吸引濾過により固体を脱水メタノールで洗浄した. 硫酸ナトリウムを 10 mg 加えて留出液の溶媒を留去し, エーテルを用いて再びセライト濾過をした. 濾過後の溶液を濃縮した. メシチレンまたは 1,1,2,2-テトラクロロエタンを用いた内部標準法によって <sup>1</sup>H NMR スペクトル測定(積算回数:16 回, 待ち時間:18.2 秒)によって収率を算出した.

Table 4-6 の **4-13u** と固体酸の検討も Table 4-8 の重量比と同じにした.

**Table 4-8.** Table 4-1 における使用した固体酸とベンゾフェノンの重量



Entry	Solid acid	Amount of solid acid/ g	Amount of 4-13a/ g
1	MS3A	1.6	0.19
2	Na-X	1.9	0.21
3	Na-Y	1.7	0.21
4	NaY+MS3A	1.8+0.18	0.21
5	Ag-Y	1.8	0.15
6	H-Y (1) <sup>(a)</sup>	2.5	0.32
7	H-Y (2) <sup>(a)</sup>	2.5	0.64
8	H-Y (4) <sup>(a)</sup>	2.4	1.22
9	H-Y (40) <sup>(a)</sup>	0.09	0.47
10	H-Beta	1.9	0.23
11	H-Mor	2.0	0.24
12	H-ZSM-5	2.0	0.24
13	silica-alumina	2.5	0.29
14 <sup>(b)</sup>	CARiACT Q-3	2.9	0.30
13	SiO <sub>2</sub> , neutral	2.1	0.21
14	SiO <sub>2</sub> , acidic	2.5	0.33
16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , neutral	2.6	0.31
17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , acidic	2.0	0.24
18	K10	2.0	0.22
19	NH <sub>4</sub> Cl	2.6	0.17

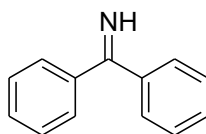
(a) The figures in parentheses indicate the number of adsorbed molecules per supercage of FAU-type zeolite. (b) CARiACT Q-3 is porous SiO<sub>2</sub>.

#### <吸水実験操作>

活性化した Ag-Y, Na-Y, CARiACT Q-10 を均一になるように, 80mmφ-ペトリ皿に広げ, MgCl<sub>2</sub> の飽和水溶液を入れたデシケーター(相対湿度 33%, 25 °C)に入れ, 基底時間ごとに重さを記録した.

< N-H ケチミンの化合物データ >

ジフェニルメタンイミン 4-14a



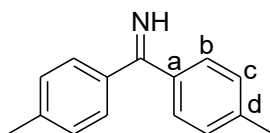
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.30 (br, 1H, C=NH), 7.57 (d, 4H,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *o*-PhH), 7.38-7.49 (m, 6H, *m,p*-PhH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 178.5 (C=NH), 139.5 (*ipso*-Ph), 130.4 (*o*-Ph), 128.4 (*m,p*-Ph (overlap)).

IR (ATR, neat): 3255, 3223 (N-H, br), 1598 (C=N, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

ESI-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}$ , 182.09643; found 182.09586.

ビス(4-メチルフェニル)メタンイミン 4-14g



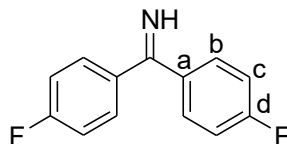
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.47 (br, 1H, C=NH), 7.47 (d, 4H,  $J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, Ar-*H*<sub>b</sub>), 7.22 (d, 4H,  $J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, Ar-*H*<sub>c</sub>), 2.41 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 178.2 (C=NH), 140.6 (*C*<sub>d</sub>), 136.9 (*C*<sub>a</sub>), 129.1 (*C*<sub>b</sub>), 128.6 (*C*<sub>c</sub>), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ).

IR (ATR, neat): 3258 (N-H, br), 1595 (C=N, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}$ , 210.12773; found 210.12713.

ビス(4-フルオロフェニル)メタンイミン 4-14k



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.57 (br, 1H, C=NH), 7.56 (br, 4H, Ar-*H*<sub>b</sub>), 7.14-7.09 (m, 4H, Ar-*H*<sub>c</sub>).

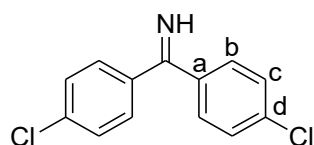
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 176.2 (C=NH), 165.4 (d,  $J_{\text{CF}} = 249$  Hz, *C*<sub>d</sub>), 135.5 (*C*<sub>a</sub>), 130.6 (*C*<sub>b</sub>), 115.5 (d,  $J_{\text{CF}} = 22$  Hz, *C*<sub>c</sub>).

IR (ATR, neat): 3262, 3208 (N-H, br), 1600 (C=N, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NF}_2$ , 218.07758; found 218.07731.



ビス(4-クロロフェニル)メタンイミン 4-14q



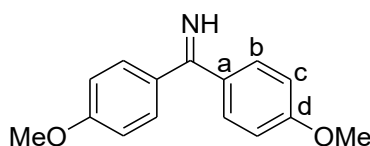
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.76 (br, 1H, C=NH), 7.53 (br, 4H, Ar- $H_b$ ), 7.42 (d, 4H,  $J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz Ar- $H_c$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 175.9 (C=NH), 137.2 ( $C_d$ ), 136.6 ( $C_a$ ), 129.7 ( $C_b$ ), 128.7 ( $C_c$ ).

IR (ATR, neat): 3259, 3216 (N-H, br), 1591 (C=N, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^{35}\text{Cl}_2$ , 250.01848; found 250.01876.

ビス(4-メトキシフェニル)メタンイミン 4-14h



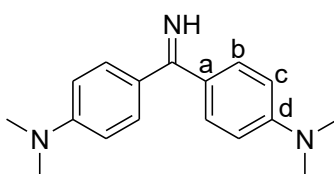
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.31 (br, 1H, C=NH), 7.53 (d, 4H,  $J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz Ar- $H_b$ ), 6.97-6.91 (m, 4H, Ar- $H_c$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 177.1 (C=NH), 161.3 ( $C_d$ ), 132.1 ( $C_a$ ), 130.2 ( $C_b$ ), 113.6 ( $C_c$ ) 55.4 ( $\text{CH}_3$ ).

IR (ATR, neat): 3258 (N-H, br), 1592 (C=N, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ , 242.11756; found 242.11836.

ビス(4-ジメチルアミノフェニル)メタンイミン 4-14r

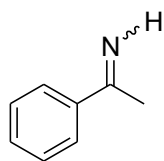


$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 10.43 (br, 1H, C=NH), 7.56 (d, 4H,  $J_{\text{HH}}$  = 9.2 Hz Ar- $H_b$ ), 6.89 (d, 4H,  $J_{\text{HH}}$  = 9.2 Hz, Ar- $H_c$ ), 3.11 (s, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 175.3 (C=NH), 154.5 ( $C_d$ ), 133.9 ( $C_a$ ), 130.2 ( $C_b$ ), 113.6 ( $C_c$ ) 55.4 ( $\text{CH}_3$ ).

DART-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_3$ , 268.18082; found 268.17995.

### 1-フェニルエタンイミン 4-13t



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.40 (br, 1H, C=NH), 7.77 (d, 2H,  $J$  = 6.7 Hz, *o*-PhH), 7.46-7.40 (m, 3H, *m,p*-PhH), 2.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

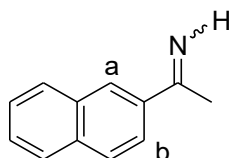
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 175.0 (C=NH), 138.5 (*ipso*-Ph), 130.4 (*o*-Ph), 128.4 (*m*-Ph), 126.3 (*p*-Ph), 25.2 ( $\text{CH}_3$ ).

IR (ATR, neat): 3254 (N-H, br), 1622 (C=N, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

ESI-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$ , 120.08087; found 120.08132.

In case of the solvent of THF- $d_8$  was used, isomer *E* of 9.75 ppm (br, N-H) and isomer *Z* of 10.07 ppm (br, N-H) were observed at a ratio of 1:3 as in the literature.<sup>2</sup>

### 1-(2-ナフチル)メタンイミン 4-13u



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.40 (br, 1H, C=NH), 8.19 (s, 1H,  $\text{ArH}_a$ ), 7.99 (d, 1H,  $J$  = 8.4 Hz,  $\text{ArH}_b$ ), 7.93-7.83 (m, 3H,  $\text{ArH}$ ), 7.56-7.49 (s, 2H,  $\text{ArH}$ ), 2.59 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 10.28 (br, 0.25H, C=NH (*Z*)), 9.90 (br, 0.75H, C=NH (*E*)), 8.30 (s, 1H,  $\text{ArH}_a$  (*E*)), 8.26 (d, 1H,  $J$  = 8.8 Hz,  $\text{ArH}_b$  (*E*)), 8.11 (s, 1H,  $\text{ArH}_a$  (*Z*)), 7.94-7.79 (m, 3H,  $\text{ArH}$ ), 6.73 (d, 0.25H,  $\text{ArH}$  (*Z*)), 7.52-7.43 (m, 2H,  $\text{ArH}$ ), 2.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  (*E+Z*)).

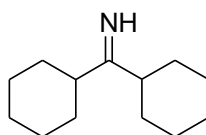
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 175.0 (C=NH), 135.8, 134.4, 132.9, 129.0, 128.3, 127.8, 127.4, 127.1, 126.6, 123.4, 26.2 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, THF- $d_8$ , major isomer *E*):  $\delta$  = 172.8 (C=NH), 137.3, 135.4, 134.1, 129.6, 128.4, 128.3, 128.2, 127.7, 126.9, 125.0, 26.1 ( $\text{CH}_3$ ). The isomer *Z* peaks are slightly seen in 174.3 (C=N) and 24.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

IR (ATR, neat): 3209 (N-H, br), 1611 (C=N, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

ESI-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}$ , 170.09643; found 170.09831.

### ジシクロヘキシルメタンイミン **4-13v**



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.85$  (br, 1H, C=NH), 2.21-2.12 (m, 2H,  $\alpha$ -CH), 1.84-1.65 (m, 10H), 1.35-1.15 (m, 10H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 192.3$ (C=NH), 46.5, 30.7, 26.3, 26.1.

IR (ATR, neat): 3233 (N-H, br), 1634 (C=N, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

ESI-TOFMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}$ , 194.19033; found 194.19128.

### <第4章で使用した試薬類>

1.6 M <i>n</i> -BuLi/ヘキサン溶液	和光純薬工業 (株)
1-ブロモ-4-クロロベンゼン	和光純薬工業 (株)
2-ヨード安息香酸	和光純薬工業 (株)
4,4'-ジクロロベンゾフェノン	和光純薬工業 (株)
4,4'-ジフルオロベンゾフェノン	和光純薬工業 (株)
4,4'-ジメトキシベンゾフェノン	和光純薬工業 (株)
4-クロロベンズアルデヒド	和光純薬工業 (株)
Ag-Y (Si/Al = 2.75)	2-2-2 で調製
$\text{Al}_2\text{O}_3$ acidic (Brockmann I, pH = $4.5 \pm 0.5$ )	Sigma-Aldrich Co., Ltd.
$\text{Al}_2\text{O}_3$ neutral (Brockmann I, pH = $7.0 \pm 0.5$ )	Sigma-Aldrich Co., Ltd.
CARiACT Q-3 (pH = 4.9)	富士シリシア化学 (株)
H-Beta (JRC-Z-HB150, Si/Al = 75)	ズードケミー触 (株)
H-Mor (HSZ-690HOA, Si/Al = 120)	東ソー (株)
H-Y (HSZ-320HOA, Si/Al = 2.75)	東ソー (株)
H-Y (HSZ-371HUA, Si/Al = 14.5)	東ソー (株)
H-ZSM-5 (JRC-Z5-90H, Si/Al = 45)	ズードケミー触媒 (株)
Montmorillonite K 10	Sigma-Aldrich Co., Ltd.
MS3A	Sigma-Aldrich Co., Ltd.
Na-X (Na-2.0X, Si/Al = 1.0)	昭和ユニオン (株)
Na-Y (Si/Al = 2.75)	東ソー (株)
<i>N</i> -メチル- <i>N</i> -ニトロソ- <i>p</i> -トルエンスルホンアミド	東京化成工業 (株)
<i>p</i> -トルエンスルホン酸	和光純薬工業 (株)

---

silica-alumina (JRC-SAH-1, Si/Al=1.85)	日揮触媒化成 (株)
SiO <sub>2</sub> acidic (Wakogel® C-200, pH = 5.5-7.0)	和光純薬工業 (株)
SiO <sub>2</sub> neutral (Silicagel 60N, pH = 7.0 ± 0.5)	関東化学 (株)
クロロホルム	和光純薬工業 (株)
ジエチルエーテル	和光純薬工業 (株)
テトラヒドロフラン	和光純薬工業 (株)
トリメチルシリルシアニド	和光純薬工業 (株)
ヘキサン	関東化学 (株)
ベンゾフェノン	関東化学 (株)
ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸	和光純薬工業 (株)
塩化アンモニウム	和光純薬工業 (株)
塩化アンモニウム- <sup>15</sup> N	和光純薬工業 (株)
塩化マグネシウム	和光純薬工業 (株)
塩化メチレン	関東化学 (株)
塩酸	和光純薬工業 (株)
酒石酸カリウムナトリウム	和光純薬工業 (株)
臭素酸カリウム	和光純薬工業 (株)
酢酸	和光純薬工業 (株)
酢酸エチル	関東化学 (株)
水酸化カリウム	関東化学 (株)
水酸化カルシウム	和光純薬工業 (株)
水酸化ナトリウム	関東化学 (株)
水素化アルミニウムリチウム	和光純薬工業 (株)
水素化カルシウム	関東化学 (株)
炭酸バリウム- <sup>13</sup> C	和光純薬工業 (株)
炭酸水素ナトリウム	和光純薬工業 (株)
無水酢酸	和光純薬工業 (株)
硫酸	関東化学 (株)
硫酸ナトリウム	和光純薬工業 (株)

---

## 第5章 総括

ゼオライトは、人体に無害で環境に優しいという点から非常に扱いやすい多孔性無機物であり、大量合成も可能で、実際に様々な用途に使われている。ゼオライトの細孔を分子レベルで見ると、シリカ骨格中に負に帯電したアルミニウムが存在し、近傍(細孔表面上)に正に帯電した金属イオンが位置する。この金属イオンは簡単な操作でイオン交換可能であり、静電的及び配位的な相互作用によって有機分子を吸着する能力を有する。有機分子は、官能基の違いによって金属イオンとの相互作用の強さが異なり、官能基と金属イオンの親和性の高い組み合わせを選択することで、より強い吸着作用を生むことができる。強い吸着力を有した有機分子は、金属イオンの近傍に留まる状態で保持される。吸着作用を用いて細孔内に導入する有機分子の量を制御すれば、ナノ細孔内の金属イオン近傍に隔離できる。この隔離作用は、自己重合反応を即座に起こすような不安定な有機分子に対して非常に有効に働く。

本研究では、このようなゼオライトの有機分子捕捉能を活かし、低分子量のカルボニル化合物の配位形態の解析を経て、自己重合反応を起こすほど反応活性であるケテン化合物と、窒素上に置換基があるイミン(*N*-置換イミン)に比べて遥かに不安定な窒素上が無置換のイミン(*N*-H イミン)の配位形態とその利用法を研究した。

第1章では、まず研究の背景を概略した。第2章では、孤立カルボニル基をもつホルムアルデヒドとカルボニル基と炭素-炭素二重結合が共役した構造をもつアクロレインを用いて、HSAB則の観点からハードな  $\text{Na}^+$  をもつ  $\text{Na-Y}$  と、ソフトな  $\text{Ag}^+$  をもつ  $\text{Ag-Y}$  細孔内での吸着状態を解析した。ホルムアルデヒドとアクロレインは、いずれも  $\text{Na-Y}$ 、 $\text{Ag-Y}$  に吸着した際は、カルボニル酸素配位が安定な構造であることを量子化学計算の結果から明らかにし、カルボニル炭素の  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトは、 $\text{CDCl}_3$  溶液中に比べて低磁場にシフトすることを実測した。 $\text{Ag-Y}$  の  $\text{Ag}^+$  は、アルケンと強く相互作用することが知られているが、アクロレイン分子は、カルボニル酸素に最も負の電荷が集まっている分子であるため、炭素-炭素二重結合配位よりもカルボニル酸素配位が  $\text{Ag-Y}$  細孔内で優先した。

そこで、今後の展望として、プロピナールのようなカルボニル基と炭素-炭素三重結合が共役した分子に着目したい。炭素-炭素三重結合が共役した分子は、末端三重結合炭素に最も負の電荷が集まる傾向にある。これは、量子化学計算を用いた部分電荷の計算から導き出され、炭素-炭素三重結合は  $\text{Ag-Y}$  に配位すると期待できる。プロピナールは、 $\text{Na-Y}$  ではカルボニル酸素配位するので、 $\text{Na-Y}$  と  $\text{Ag-Y}$  を使い分けることで、選択的な官能基の活性化を行えると考えられる。

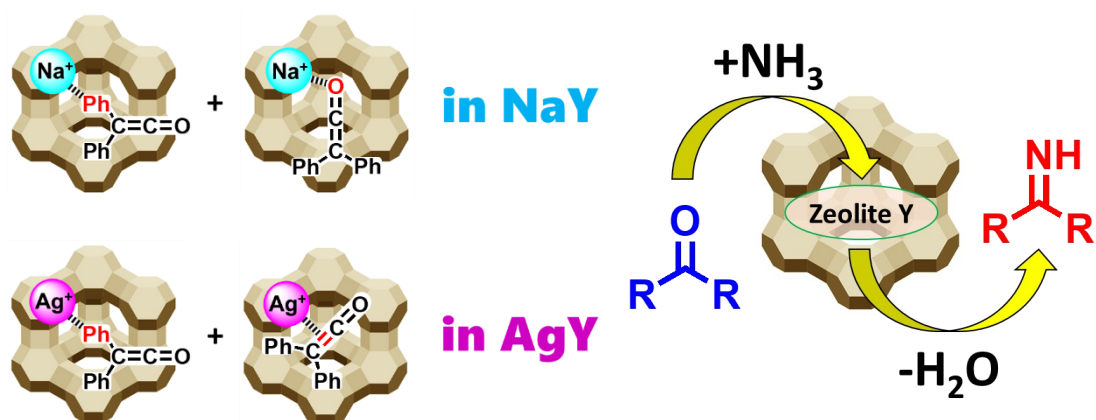
第3章で焦点を当てたケテン化合物は、一般に一部の安定な分子を除いて単離することができず、非常に反応性に富む化学種であるため、反応に使う場合は用事調製試薬として使われている。この不安定なケテンを開放系であるゼオライトのケージの中に保持することができれば、ケテン化合物の新たな合成用途が生まれる期待できる。そこで私は不安定なケテンをゼオライトの中で保持する前段階として、比較的安定なケテン化合物であるジフェニルケテンをプローブ分子として用い、細孔内でのケテン官能基( $R_2C=C=O$ )分子挙動を解析した。一定量のジフェニルケテンを Ag-Y ゼオライトに吸着させた試料を調製し、その固体 NMR を測定したところ、ジフェニルケテンが Ag<sup>+</sup>イオンに強く配位している様子が観えた。そこで、ジフェニルケテンと類似化合物を用いて、様々な官能基に対する固体 NMR 測定を行った。量子化学計算の結果、ケトンであるベンゾフェノンでは、Ag-Y, Na-Y とともにカルボニル酸素で配位する形態をとり、アルケンである 1,1-ジフェニルエチレンにおいては、Ag-Y では炭素-炭素二重結合とベンゼン環で配位する 2 つの形態の化学交換が観測され、Na-Y では炭素-炭素二重結合とベンゼン環で吸着する形態が平均化していることを量子化学計算により明らかにした。炭素-13 で標識化ジフェニルケテン-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> を合成し、吸着させて固体 <sup>13</sup>C NMR を測定すると、Ag-Y ではベンゼン環と炭素-炭素二重結合で配位した形態、Na-Y ではベンゼン環とカルボニル酸素で配位した形態が観測された。また、Y 型ゼオライトの細孔に吸着したジフェニルケテンは、空気中に含まれる水蒸気から保護され、加水分解速度が典型的な多孔質材料のシリカよりも遥かに遅くなった。このようにケテン化合物のゼオライトに対する配位形態を HSAB 則の観点から解析した研究は世界初であり、今後のゼオライトに対するケテン化学の発展に寄与すると考えられる。

今後の展望としては、不安定なケテン化合物の Ag-Y ゼオライトによる捕捉および反応利用が挙げられる。第2章の結果から、Ag-Y ゼオライトに対してケテン化合物は、炭素-炭素二重結合で配位することが安定と分かったが、ジフェニルケテンのような累積した炭素-炭素二重結合にフェニル基のような嵩高い置換基があると、炭素-炭素二重結合の配位能は下がると思われる。そこで、嵩高くない置換基をもつケテン化合物をプローブ分子として用いれば、ケテン化合物の炭素-炭素二重結合配位は、支配的になると予測される。従って、炭素-炭素二重結合を起点として、ゼオライトの細孔表面の立体障害を利用した、立体選択的な有機反応などに適用が可能と期待できる。ゼオライトは残存する水やシラノール部位と反応しやすいケテン化合物を加水分解から保護するためには、ゼオライト内の水酸基をアルキルシリル化などの反応により化学修飾を施すことで回避でき、不安定なケテンを Ag-Y 細孔内に保持できると考えられる。

第4章では、その不安定性から合成例が極めて少ない N-H イミン(N-H アルジミンおよび N-H ケチミン)に焦点をあて、Y 型ゼオライト細孔内での吸着挙動を解析した。Y 型ゼオライト細孔内における N-H イミンは、細孔表面のカチオンに吸着することが分かった。また、

*N*-H ケチミンの最も原子効率がk高いケトンとアンモニアの脱水による合成法は、遷移金属ルイス酸の使用や高压高温条件を必要とする 2 つの手法のみしか前例がなく、しかもジアリールケトン誘導体にしか適用できなかつた。本研究では、シリカやアルミナ、ゼオライトなどの固体酸の中でも Y 型ゼオライトを使用すると、ベンゾフェノンから *N*-H ケチミンであるジフェニルメタンイミンを定量的に直接合成できることを見いだした。ケトンと *N*-H ケチミンの混合物からの *N*-H ケチミンの単離は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでは加水分解が起こるため難しく、また沸点も近いため蒸留精製もできない。従って本反応のように、原料のケトンが完全に消失し、抽出操作のみで *N*-H ケチミンを単離できることは、合成上非常に有用となる。また、常圧のアンモニア中、Y 型ゼオライトの存在下、無溶媒反応であること、ならびにジアリールケトンだけでなく、 $\alpha$ -酸性水素をもつアルキルアリールケトンまたはジアルキルケトンにも適用できることが特筆される。 $\alpha$ -酸性水素をもつケチミンをケトンとアンモニアから高収率で合成した例は過去にない。シリカやアルミナ系の固体酸では、 $\alpha$ -酸性水素をもつ *N*-H ケチミンの合成には適さず、ゼオライトの高い脱水能力と不安定なケチミンに対する細孔の安定化効果は、熱力学的に不利なケチミン形成への化学平衡を、望まない副反応を抑えながら、生成系に片寄せたと考えられる。本反応は、幅広いケトンへの適用が期待され、得られた *N*-H ケチミンは様々なアミン化合物に変換できる。

展望としては、Na-Y ゼオライトを用いた  $\alpha$  位に酸性水素を持つジアルキルケチミンへの合成反応への適用であり、ゼオライトのケージをナノフラスコとして用いることで、重合反応を抑え、高効率な *N*-H ジアルキルケチミンの合成が可能である。第 4 章でも触れたが、*N*-H の合成法は、近年増加傾向にあり、様々なアンモニア等価体を用いた反応が開発されている。その中で本反応は、①ゼオライトは安価である；②化学工業で安価な基礎原料のアンモニアを原料とする。；③不安定なケチミンの合成にも適している；④脱水を伴うので原子効率も良いという点で差別化できる。さらに、本反応をフロー化学へ適用し、水を効率よく系内から分離するシステムを構築すれば、触媒反応としても利用できる可能性があり、今後の化学の発展に期待する。



## 謝辞

本研究は東京大学大学院 総合文化研究科 尾中研究室および東京農業大学 生命科学部 分子生命化学科 有機合成化学研究室で行ったものであり、本研究を達成する5年の間、私に博士課程へ進学する道を開いてくださったと同時に、終始熱意あるご指導、ご鞭撻をいただきました東京大学 名誉教授（現：東京農業大学 教授）尾中 篤 先生に深く感謝致します。また、東京農業大学 有機合成化学研究室の矢島 新 先生ならびに斉藤 竜男 先生には、本研究における様々なご助言をいただき深く感謝します。

本研究における博士課程でのご指導ならびに様々なご助言をいただいた東京大学大学院総合文化研究科 教授 平岡 秀一 先生に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、様々なご助言ならびに研究に対する進め方など、熱意あるご指導とご鞭撻をいただきました東京大学大学院 総合文化研究科 助教 増井 洋一 先生に深く感謝致します。

尾中研究室でお世話になりました、佐藤 景一氏、林 大次郎氏、岩本 智行氏、李 昌林氏、浅野 匡氏、山田 裕也氏、堀之内 温子氏は、研究生生活において基本的な実験操作の仕方や研究に取り組む姿勢、さらには私生活において様々な助言を下されたことに深く感謝致します。

東京農業大学での研究活動において、共に研究を進めた白川 和泉氏、田中 義貴氏、佐藤 凜太郎氏、原田 柊平氏とは、研究に関する議論および研究室での生活において有益な時間を過ごすことができました。これらの方々に深く感謝致します。

私の博士課程における研究活動ならびに博士論文の執筆において、心の支えとなって常に見守っていただいた熊谷 沙羅氏には、深く感謝致します。

最後に、私の研究生生活を精神的、経済的に支え、応援して下さった家族と祖父母の柴田 真人氏、柴田 緒里枝氏、柴田 太智氏、高井 正承氏、高井 幸子氏に深く感謝致します。

2021年3月 柴田 真太郎