

論文の内容の要旨

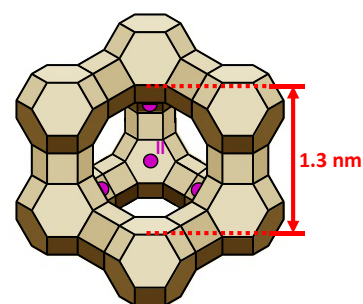
論文題目 Y型ゼオライトのナノ細孔に局在した金属イオン・
プロトンに対する炭素-酸素および炭素-窒素二重結合
化合物が示す吸着形態の解析と合成反応への応用研究

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

氏名 柴田 真太郎

1. 研究背景

ゼオライトは、ナノメートルオーダーの均一な細孔を持つ多孔質アルミノケイ酸塩結晶である。構造の最小単位は四面体構造を持つ $(\text{SiO}_4)^{4-}$ および $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 単位であり、SiがAlで置換した分の不足した正電荷は、近傍にイオン交換可能な金属カチオン(M^+)が存在することで電気的中性を保つ。ゼオライトの中でも有機分子が侵入できる直径1.3 nmの細孔を持つM-Y型ゼオライト(M^+ を対イオンとしたY型ゼオライト: Figure 1)の中で、Si/Al比が2.75のものは、大きな細孔内に有機分子が吸着できる M^+ サイトを4つもつ。現在まで、人工的に多種多様なゼオライトが合成され、硬水から Ca^{2+} および 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: 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。これらのゼオライトの様々な機能の中で、不安定分子の安定化能に着目した。ホルムアルデヒド、アクロレイン、シクロペンタジエン、プロピナール、ジアゾ酢酸エチルなどの不安定な有機分子は、Na-Yに吸着することで安定に保持される。このような熱、光、酸素などに不安定な化合物のゼオライトに対する吸着形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



M-Y (M = Na, Ag, H)

Figure 1. Structure of M-Y

にとって必要不可欠である。本研究では、炭素-酸素二重結合(C=O)をもつカルボニル化合物および炭素-窒素二重結合をもつイミノ化合物に対する、Y型ゼオライトの配位形態を、固体¹³Cまたは¹⁵N NMR法と量子化学計算法を用いて解析し、さらにその反応性について述べる。

2. ホルムアルデヒドおよびアクロレインの Na-Y, Ag-Y に対する吸着形態

ホルムアルデヒド(HCHO)は、Na-Yに吸着した際、細孔表面に位置するNa⁺に対してη¹-C=O配位する。この際、カルボニル炭素における¹³C MAS NMRの化学シフト値をCDCl₃溶液中の値と比較すると、6 ppmほど低磁場にシフトする。HSAB則によるとNa⁺はハードなイオンに対して、相補的なソフトなAg⁺を対カチオンとして持つAg-Yに対するHCHOの吸着状態を固体¹³C MAS NMRで調べたところ、Ag-YでもNa-Yと同様にカルボニル炭素のピークが8 ppmほど低磁場にシフトした。Y型ゼオライトの骨格原子の一部を切り出したM-Y/5Tクラスター(M = Na, Ag)モデルを用いてHCHOの吸着形態を調べたところ、Ag-YでもNa-Yと同様にη¹-C=O配位していることが分かった。また、Ag-YのAg⁺は、アルケンの炭素-炭素二重結合に対して強く相互作用することが知られている。この知見をもとに、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のNa-Y, Ag-Yに対する吸着形態を¹³C MAS NMRとM-Y/5Tを用いた量子化学計算により解析した。

アクロレインは、カルボニル酸素配位(CO配位)と炭素-炭素二重結合配位(CC配位)が考えられる。¹³C MAS NMRの化学シフト値をCDCl₃溶液中の値と比較すると、HCHO場合と同様に6 ppmほど低磁場にシフトしていた。M-Y/5Tを用いた配位形態の安定構造を計算した結果、アクロレインは、Na-Y, Ag-Yの金属イオンに対して、ともにη¹-C=O配位で吸着していることが分かった。アクロレイン分子の部分電荷を計算すると、末端二重結合炭素よりカルボニル酸素に負の電荷が集まっているため、Ag-YではCO配位が優先したと言える。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(H₂C=C=O)の部分電荷を計算すると、カルボニル酸素よりも末端二重結合炭素に負の電荷が集まっており、Ag-Yと強く相互作用すると予測された。

3. Na-Y, Ag-Y に対するジフェニルケテン-¹³C₂ の吸着形態の解析

ケテン化合物の中でも比較的安定なジフェニルケテン-¹³C₂(**I**)は、カルボニル基と炭素-炭素二重結合が累積し、さらにベンゼン環が共役する構造をもつ。そのため、M-Y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)が考えられる。そこで、¹³C MAS NMRと量子化学計算による解析によって、吸着状態を明らかにすることにした。M-Y/5Tに吸着したケテン**I**の解析のために、カルボニル基と炭素-炭素二重結合を単独で持つ類似構造物(ベンゾフェノン-¹³C(**II**))およびジフェニルエチレン-¹³C₂(**III**))も同様に解析した。その結果、Na-YとAg-Yに吸着した**II**は、最も安定なη¹のCO配位の形態をとることが分かった。Ag-Yに吸着した**III**の¹³C MAS NMRスペクトルでは、**III**由来の4種類のピークから、2種類の化学種のピークが共存すると判断した。それぞれCDCl₃溶液中の¹³C NMR化学シフト値δと**III**@Ag-Yの

δ を比較し、さらに、**III**の真空中での計算による化学シフト値 δ と **III@Ag-Y5T** の各配位形態における計算値 δ を比較することで、 η^2 の *CC* 配位と η^2 の *Ph* 配位の形態をとっていると結論づけた。 **Na-Y** に吸着した **III** では、1 種類の化学種のピークが観測され、 η^2 の *CC* 配位と η^6 の *Ph* 配位の ΔG の差が殆どないこと、および **III** の真空中の計算値 δ と **III@Na-Y/5T** の計算値 δ を比較すること、*CC* 配位と *Ph* 配位が平均化したピークであると結論づけた。

II@M-Y と **III@M-Y** の解析結果をもとに、ジフェニルケテン- $^{13}\text{C}_2$ (**I**) の **M-Y** に対する配位形態を解析した。 **I@M-Y** のスペクトルからは、**I** 由来の 4 種類のピークから 2 種類の化学種が存在すると考えられた。 **I@Ag-Y/5T** において各配位形態の ΔG を比較すると、*CO* 配位 < *CC* 配位 < *Ph* 配位の順に安定となった。 さらに、**I** の真空中での計算による化学シフト値 δ と **I@Ag-Y/5T** の各配位形態の計算値 δ を比較することで、**I** は、**Ag-Y** 細孔内で *CC* 配位と *Ph* 配位の形態をとっていることが分かった。 次に、**I@Na-Y** を解析した。 **I@Na-Y/5T** における ΔG を比較すると、安定性は *Ph* 配位 < *CO* 配位であった。 また、**I@Na-Y/5T** における *CC* 配位の安定構造は、計算上で極小安定構造は求められなかった。 **I@Na-Y/5T** の計算による化学シフト値 δ を、**I** の真空中の値 δ と比較することが分かった。 これらの結果より、ジフェニルケテン **I** の配位形態は、**Ag-Y** では、*Ph* 配位の他に *CC* 配位が、**Na-Y** では、*Ph* 配位の他に *CO* 配位があることが分かり、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 (Figure 2)。

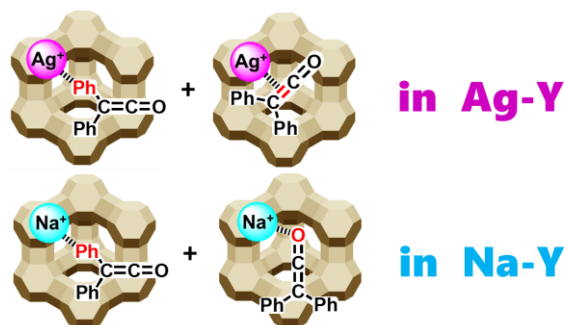


Figure 2. Coordination modes of diphenylketene **I** in **Ag-Y** and **Na-Y**

4. Y型ゼオライトを用いた不安定な *N-H* イミンの形成と合成反応への適用

イミン化合物は、C-端求電子試薬としてだけでなく、さまざまな有機物質の合成のための N-端求核試薬としても有用な有機中間体であり、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、ケチミンとも呼ばれる。通常、窒素上が置換されたイミン (*N*-置換イミン) は安定であり、様々な有機反応に使用されている。しかし、窒素上が無置換のイミン (*N-H* イミン) の中で、*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のに対し、*N-H* ケチミンは、単離こそできるが、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* アルジミンが形成することが、過去に ^{13}C または ^{15}N MAS NMR スペクトルより確認されている。だが、抽出による単離ができないため、化学シフトの値からその存在を推測するしかなかった。本研究では、**Na-Y** 細孔内で単離可能な *N-H* ケチミンを形成させ、 ^{13}C または ^{15}N MAS NMR スペクトルから *N-*

H イミンの構造(C=NH)を解析することで、Na-Y 中での N-H アルジミン形成を裏付けた。

また、N-H ケチミンをケトンから合成する場合、最も原子効率が良い方法は、アンモニアとの脱水縮合によるものであるが、前例として遷移金属の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。

SiO₂, Al₂O₃, 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 **1a** とアンモニアから定量的にジフェニルメタニイミン **2a** を無溶媒で直接合

成できることを見いだした(Table 1)。 **1a** と **2a** の混合物に対してシリカゲルカラムクロマトグラフィーでの精製を試みると、 **2a** の加水分解が起こりやすく、完全な分離はできない。また、 **1a** と **2a** の沸点も近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 **2a** を単離できることは、合成上非常に有用である。また、ジアリールケトンだけでなく、 α -酸性水素をもつアルキルアリールケトン **2b**, **2c** またはジアルキルケトン **2d** にも適用できる。過去にケトンとアンモニアから α -酸性水素をもつケチミンを高収率で合成した例は過去にはない(Table 2)。さらに silica-alumina などの固体酸では、 α -酸性水素をもつケチミン **2c** を合成できないことも特徴的である。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、メタノールで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。

以上のように、ゼオライト細孔内の金属イオンへのカルボニル化合物の配位形態の違いを HSAB 則の観点から見極めた。今後、これらを利用してケテン分子がもつ官能基の選択的な変換を達成できると期待できる。また、N-H ケチミンの合成法は、近年、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が、その中で本反応は、従来法に代わり、(1)ゼオライトは安価な素材である；(2)不安定なケチミンの合成を可能にする；(3)脱水縮合反応は、副生成物が水のみで原子効率も高く、安全に実用化できる、などの点で従来法と差別化できると期待される。

Table 2. Synthesis of N-H ketimines using various ketones^a

$$\begin{array}{ccc} \text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2 & \xrightarrow[\text{40 }^\circ\text{C, 3 h}]{\text{excess NH}_3, \text{H-Y}} & \text{R}^1-\text{C}(\text{NH})-\text{R}^2 \\ \mathbf{1} & & \mathbf{2} \end{array}$$

entry	ketimine	Yield of 2 (%) ^b	Recovery of 1 (%) ^b
1	2a	quant.	n.d.
1	2b	59 (71) ^c (E/Z = 3/1)	25 (11) ^c
2	2c	80 (n.d.) ^d (E/Z = 3/1)	17 (n.d.) ^d
3	2d	86	11

^a 1.6 mmol of **1**, 90 mmol of NH₃ gas and 2.5 g of H-Y were employed, where one molecule of **1** per supercage of H-Y was added. ^b ¹H NMR yield using mesitylene or 1,1,2,2-tetrachloroethane as the internal standard. ^c Reaction time was 16 h. ^d Silica-alumina was used.

