

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 柴田 真太郎

本博士論文「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*」は全5章から構成されている。Y型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、金属イオンの近傍で保持され、しかも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へ隔離した状態となる。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。このようなゼオライトの有機分子捕捉能を生かし、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、窒素上が保護されたイミン(*N-R* イミン)に比べて遥かに不安定な窒素上が無保護(無置換)のイミン(*N-H* イミン)の配位形態とその利用法について研究した。

第1章では、研究の背景を概観し、本研究の着想となったY型ゼオライトに不安定小分子を安定化する戦略が詳述されている。

第2章では、孤立カルボニル基をもつホルムアルデヒドおよび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 Na^+ をもつ Na-Y と、ソフトな Ag^+ をもつ 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、いずれもハードな Na^+ をもつ Na-Y 、ソフトな Ag^+ をもつ Ag-Y に拘わらず、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から明らかにし、 ^{13}C NMR分析において、カルボニル炭素の化学シフトは、 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。 Ag-Y の 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、カルボニル酸素に負の電荷が最も集中する分子であるため、炭素-炭素二重結合配位よりもカルボニル酸素配位が Ag-Y 細孔内でも優先することを明らかにした。

第3章ではケテン化合物がゼオライトのナノ細孔中でとる配位形態を考察した。ケテン化合物は一部を除いて単離が難しく、非常に反応性に富む化学種であるため、一般の化学合成では用事調製試薬として使われる。この不安定なケテンを開放系のゼオライトのナノ細孔中に保持できれば、ケテン化合物の新たな合成用途が生まれると考えた。そこで、不安定なケテンをゼオライトのナノ細孔中で保持する前段階として、比較的取扱い易いケテン化合物のジフェニルケテンをプローブ分子として選び、細孔内でのケテン官能基($R_2C=C=O$)の挙動を解析した。炭素-13で標識化したジフェニルケテン- $^{13}C_2$ を合成し、ゼオライトに吸着させた試料の固体 ^{13}C NMRを測定すると、Ag-Yではベンゼン環と炭素-炭素二重結合部位で配位した形態、Na-Yではベンゼン環とカルボニル酸素部位で配位した形態が観測された。また、Y型ゼオライトのナノ細孔に吸着したジフェニルケテンは、空気中の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、今後ケテン化学の発展に大きく寄与すると考えられる。

第4章では、不安定ゆえに合成例が極めて少ない窒素上が無保護(無置換)のイミン(N-Hイミン)のゼオライトを用いた新規合成法の確立と、その配位形態について考察した。まずN-HイミンはY型ゼオライトの細孔内で表面のカチオン種に吸着することが分かった。ケトン由来のイミンにあたるN-Hケチミンの最も原子効率が高い合成法は、ケトンとアンモニアの脱水によるものである。しかし、遷移金属ルイス酸や高圧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った。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ケチミンのジフェニルメタンイミンを定量的に合成できることを見いだした。原料のケトンからN-Hケチミンの単離精製は、通常の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、また沸点も近い蒸留分離もできない。従って本反応のように、原料のケトンが完全に消失し、単純な溶出操作のみでN-Hケチミンを定量的に単離できることは、合成化学の面から非常に優れているといえる。原料のケトン化合物としてはジアリールケトンに限らず、 α -酸性水素をもつアルキルアリアルケトンまたはジアルキルケトンにも展開できることが大きな特徴である。

また、ゼオライト細孔へ吸着した、C-13およびN-15で標識化したN-Hケチミン $R_2^{13}C=^{15}NH$ の固体NMR観測より、N-Hケチミンはナノ細孔中で生成したアンモニウム塩に配位した形態をとっていることがわかった。従って、ゼオライトがもつ高い脱水能力と不安定なN-Hケチミンに対する細孔内での安定化効果が相俟って、熱力学的に不利なケチミン形成への化学平衡 ($R_2C=O + NH_3 \rightleftharpoons R_2C=NH + H_2O$) を生成系側に片寄せさせた結果の表れと考えられる。

第5章では、論文全体の総括が示されている。本論文は、Y型ゼオライトの有機分子を吸着する能力に焦点を当て、不安定な累積カルボニル化合物のケテンおよびN-Hイミン化合物がY型ゼオライトのナノ細孔内で示す吸着形態と、その反応性について記述したものである。

本論文中の第2章～4章の一部は尾中 篤氏、増井 洋一氏との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。