

「水を媒体とする固体触媒反応」

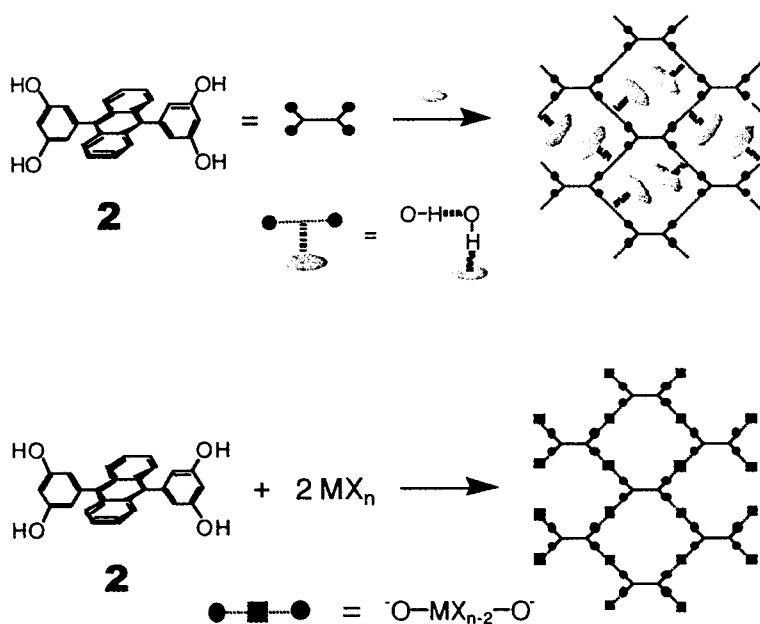
(京大院工) 青山 安宏

1. はじめに

化学プロセスの簡略化から固体触媒の利用を考えた。有機溶媒の使用を避ける観点から水を溶媒として利用できないかに思いを馳せた。ルイス酸の場合、これらは非常に厳しい条件である。ルイス酸の活性を支配する配位不飽和性を、固体という「濃度無限大」の条件下、しかも水中において、いかに維持するか。

2. 有機ゾル・ゲル法による非晶質金属有機多孔体の調製

ゾル・ゲル法とは珪素、チタン、ジルコニウムなどのアルコキシドを含水エタノール中で加水分解しながら縮合させガラス(SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2)を得る手法である。水の代わりにアントラセン・ビスレゾルシンのような有機ポリオールを用い、エタノールの代わりに THF を溶媒として用いると、 $-\text{O}-\text{AlX}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{TiX}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{ZrX}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{LaX}-\text{O}-$ をネットワークとする金属有機複合体が得られる。これらはいずれも多孔質 (microporous) (比表面積、 $200\sim 300\text{m}^2/\text{g}$)・不溶性であり、非晶質 (amorphous) である。



3. 有機ゼオライトの触媒作用と金属回りの配位不飽和性

Al(III) , Ti(IV) , Zr(IV) はいずれもルイス酸であり、ディールス・アルダー、エン、ティツチエンコ(アルデヒドの不均一2量化)などの典型的なルイス酸反応に対して良好な固体触媒となる。触媒作用にとって重要なのは基質の空孔内への取り込みと、カルボニル基質の金属への配位である。化学量論的に配位が起こり、このような「強い」配位は均一系の触媒では見られない。にもかかわらず、反応後

は生成物は容易に空孔を離脱し、触媒の再生(ターンオーバー)がみられる。これは触媒の多孔性から理解可能であるが、基質の配位はどのように起こるのであろうか。

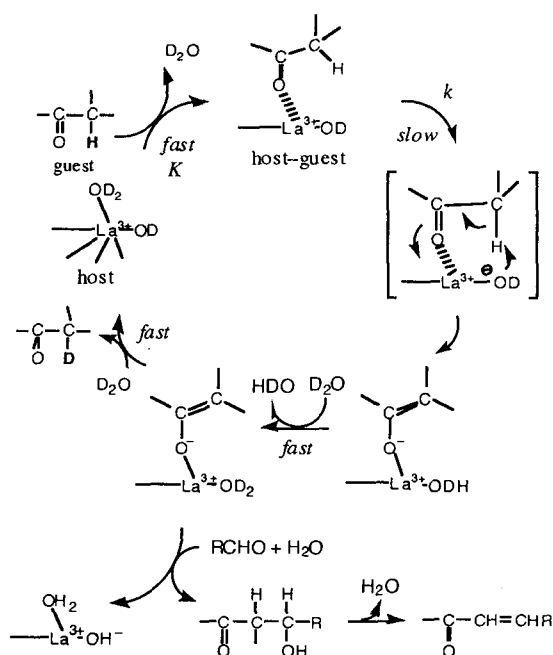
4. 動的配位不飽和

アルミニウムの配位数は Al-nmr により容易に把握できる。アルミニウムを固定化した触媒は4配位状態と6配位状態がほぼ1:1で混在している。固体は濃度無限大の状態であり、例えばアルミニウムアルコキッドは固体状態では100%6配位であり、これが単純なルイス酸が固体状態で触媒能を発揮できない理由である。本触媒系においては化学量論的には3配位であるが、ホストの酸素配位子やX配位子の架橋により配位数が増大する。この場合、適当なモデルを組むと、レゾルシン基の一つの酸素が架橋構造を取ると、他方の酸素は架橋構造を取りえないことが予想される。また、酸素原子の2つの状態は相互変換可能である。このように、動的な非局在化により4配位の配位不飽和(触媒活性)状態が保たれているのがルイス酸型有機ゼオライト触媒の本質ではないかと考えられる。また、このことは、本触媒系がなぜ常に非晶質であるのかも説明しているように思われる。

5. 水環境下でのネットワーク

ルイス酸は水中では加水分解され、活性を失うのが常である。アルミニウムやチタン、ジルコニウムを固定化した不溶性の本触媒系も「徐々に」加水分解が進行し、最終的には有機ホストと金属酸化物を与える。

ランタン固定化触媒の場合は事情は一変する。単純なランタンのアルコキッドやフェノキッドが容易に加水分解をうけるにも関わらず、水に対して安定である。そして、水中からケトンやエステルなどの基質を酵素様の飽和挙動を伴って取り込む。ケトンの場合、重水中では α 位の重水素化が進行し、ミカエリス・メンテン型の動力学に従う。基質ケトンのエノール化が起こっていることには疑いの余地がないが、この系にエノールの良好な受容体としてのアルデヒドが存在するとアルドール縮合が進行する。



6. ルイス酸・ブレンステッド塩基の協同効果

エノール化なので塩基の存在は必須である。問題は、ランタンがルイス酸として塩基(アニオン性の酸素配位子)と協同的な酸・塩基触媒を演じているか否かである。赤外データは取り込まれたカルボニル基質の大きな低波数シフトを示すので答えはイエスと言えそうである。さらに、ホルムアルデヒドを用いるとケトン(シクロヘキサノン)のヒドロキシメチル化が起こる。これはルイス酸効果によることを如実に物語っている。

ランタン固定化触媒を用いるエノール化の興味深い応用の一つは糖の異性化である。グルコース(ぶどう糖)とフルクトース(果糖)はアルデヒド糖(アルドース)とケトン糖(ケトース)の関係にある異性体であり、エノール(エンジオール)を介して相互に変換が可能である。グルコースの水溶液にランタン固定化触媒を加えると、徐々にではあるが、フルクトースへの異性化が観測される。詳細な議論ができる段階ではないが、グルコースは直鎖のアルデヒド体で触媒の空孔にとりこまれ、エンジオールを経て、異性化するようである。

7. おわりに

回収・再利用可能な固体触媒を水中で用いて行う物質変換プロセスの構築に一つの知見を提案できたものを考えている。そして、触媒作用の様相は、基質の前段取り込み、取り込みと連動した基質の活性化、酸・塩基の協同作用、ターンオーバーなど、少なくとも形式的には酸素触媒にずいぶん類似したものになった。

重要論文

- 1) T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama, "Immobilization of Soluble Metal Complex with a Hydrogen-Bonded Organic Network as a Supporter. A Simple Route to Microporous Solid Lewis Acid Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8539-8540.
- 2) T. Sawaki, Y. Aoyama, "Immobilization of a Soluble Metal Complex in an Organic Network. Remarkable Catalytic Performance of a Porous Dialkoxyzirconium Polyphenoxide as a Functional Organic Zeolite Analogue", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4793-4798.
- 3) T. Saiki, Y. Aoyama, "Incorporation of La^{3+} in an Organic Network. A Polyphenol Derived Solid Bronsted-Base Catalyst", *Chem. Lett.* **1999**, 797-798.
- 4) T. Dewa, T. Saiki, Y. Imai, K. Endo, Y. Aoyama, "Lattice Inclusion Complexation in Water. Hydrogen Bonding in Selective Guest Binding and Catalysis", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2123 - 2127.
- 5) K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama, "Guest-Binding Properties of Organic Crystals Having an Extensive Hydrogen-Bonded Network: An Orthogonal Anthracene-Bis(resorcinol) Derivative as a Functional Organic Analog of Zeolites", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8341-8352.
- 6) Y. Aoyama, K. Endo, T. Anzai, Y. Yamaguchi, T. Sawaki, K. Kobayashi, N. Kanehisa, H. Hashimoto, Y. Kai, H. Masuda, "Crystal Engineering of Stacked Aromatic Columns. Three-Dimensional Control of the Alignment of Orthogonal Aromatic Triads and Guest Quinones via Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *70*, 5562-5571.
- 7) T. Dewa, K. Endo, Y. Aoyama, "Dynamic Aspect of Lattice Inclusion Complexation Involving a Phase Change. Equilibrium, Kinetics, and Energetics of Guest-Binding to a Hydrogen-Bonded Flexible Organic Network", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8933-8940.
- 8) K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hayashida, H. Masuda, Y. Aoyama, "Catalysis by Organic Solids. Stereoselective Diels-Alder Reactions Promoted by Microporous Molecular Crystals Having an Extensive Hydrogen-Bonded Network", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6676-6677.
- 9) K. Endo, T. Ezuhara, K. Koyanagi, H. Masuda, Y. Aoyama, "Functional Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks. Construction of Aromatic Stacks and Columns and Cavity-Size Control via Flexible Intercalation of 1D Chains Having Orthogonal Aromatic Substituents", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4117-4122.
- 10) T. Tanaka, K. Endo, Y. Aoyama, "A Robust Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Network. Reversible Guest Adsorption/Desorption without a Phase Change", *Chem. Lett.* **2000**, 1424-1425.
- 11) T. Dewa, T. Saiki, Y. Aoyama, "Enolization and Aldol Reactions of Ketone with a La^{3+} -Immobilized Organic Solid in Water. A Microporous Enolase Mimic", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *123*, 502 - 503.
- 12) K. Fujimoto, T. Miyata, Y. Aoyama, "Saccharide-Directed Cell Recognition and Molecular Delivery Using Macrocyclic Saccharide Clusters. Masking of Hydrophobicity to Enhance the Saccharide Specificity", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3558-3559.