

「単一分子・原子レベルの反応制御」

平成7年度採択研究代表者

青山 安宏

(九州大学有機化学基礎研究センター 教授)

## 「新規“有機ゼオライト”触媒の開発」

### 1. 研究実施の概要

触媒は化学反応を促進する物質である。従来、特に有機化学の分野では、多くの触媒が溶けた状態で使われてきた。我々の目標は溶けない触媒の開発である。溶けなければ回収や再利用が容易であり、省エネ、省資源であるばかりでなく、有機溶媒や金属を含む廃水も生じず、まさに一石三鳥である。我々の方法は触媒作用を司る金属を有機物のネットワークにより不溶性の固体として固定化することである。ちょうど、有機物質でできた網目のそれぞれの中心に金属があるようなものである。隙間の部分に物質が入ってきて、金属の触媒作用により化学反応を起す。金属の種類を変えると様々な反応に応用でき、一般性がある。「有機溶媒を使用しない有機化学反応」の実現には、上で述べたような固体触媒の利用が一つの有力な方法であるが、今一つは、溶媒としての水の利用である。しかしながら、従来、水ほど有機反応において避けられてきた溶媒はない。固体触媒を水の中で使う。これこそ究極の有機反応であり、これからの大きな目標である。

### 2. 研究実施内容

平成9年度の大きな成果は  $\text{Al}^{3+}$  や  $\text{Ti}^{4+}$  などのルイス酸を含む“多孔質”の固体触媒が実際に得られたことであった。10年度の重要な課題の一つは、このような物質の特性・活性・利点などをより深く把握することであった。この目標は同様の方法で得られる  $\text{Zr}^{4+}$  固定化触媒 (Zr ホスト) を詳細に検討することにより達成された。Zr ホストは容易に得られ、活性が高く、回収・再利用が可能であるばかりか、金属成分が触媒反応 (ディールス・アルダー反応) の生成物や外界に漏れださないことなどの要件を満たしている。また、その内孔はゼオライトに対すると同様な手法により特性化できる。非常に厳格な判断基準に基づいても十分に満足できる金属-有機ゼオライト触媒のプロトタイプであり、「まずは溶かし、後は抽出により分離する」という従来の有機合成の常識を根底から改革する可能性がにわかに現実味を帯びてきた。廃棄物でない触媒反応は環境保全の観点から社会的関心も高く、成果は一般紙 (西日本新聞) や専門紙 (日経産業新聞) でも紹介された。3 価、

4価金属の固定化がかなり一般的な現象であることが明らかになってきたので、この手法を  $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  に応用したところ、やはりホスト：金属＝1：2の固体が得られ、マイケル付加や（ニトロ）アルドール縮合などの典型的な C-C 結合生成反応において不溶性で回収・再利用可能な固体塩基触媒として有効に使えることが判明した。ホストの水酸基をカルボキシレートに置き換えたものを用いると  $\text{Pd}^{2+}$  が固定できる。得られたものは水中でエチレンの酸化活性を有するものの触媒とはならない。考えてみれば当然のことながら、生成した  $\text{Pd}^0$  がネットワークから脱離するためである。酸化還元触媒に展開するためには高原子価状態のみならず低原子価状態が固定化（ネットワーク化）できなければならない。配位基をハードな水酸基やカルボキシル基からソフトなシアノ基、ホスフィン基などに置き換えたホストを合成し、低原子価、特に  $\text{Pd}^0$  など 0 価金属のネットワーク化の検討を新たに始めた。高原子価ルイス酸触媒から、低原子価有機金属触媒への展開・飛躍を目指してである。

不斉（キラリティー）は有機ゼオライトが持ちえる重要かつ魅力的な特性であろう。通常のゼオライトには不斉は存在しないからである。ネットワークを形成するホスト分子の不斉化、ネットワーク化された金属への不斉配位子の配位の両面から検討してきた。後者の方法に基づきピナフトールを導入した含金属 ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) ”不斉有機ゼオライト” はマイケル付加やディールス・アルダー反応においてかなりの不斉選択性を示す。これらのアプローチは、適当な不斉（キラル）源を用いてキラル触媒を得ようとする、いわば常識的なものである。金属配位ネットワークの研究を通じて、不斉をもたない（アキラルな）配位子と単純金属塩とからキラルな配位高分子が生成することを見いだした。この場合、キラリティー（P（プラス）か M（マイナス）か）は偶然に支配されていることが実験的に証明された点が意義深い。この成果は Chemical & Engineering News に紹介された。このような物質が触媒作用をもてばキラルな触媒の製法として画期的であろう。

水は究極の反応場である。水は生命現象の唯一の媒体であるにも関わらず、これほど有機化学者によって敬遠されてきた溶媒はない。水中では、分子間相互作用や反応に関与する極性官能基が強く溶媒和（水和）され、活性が“中和”されてしまうからである。いかにすれば生体系と同じく、水中で水素結合などの極性相互作用を有効に機能させることができるのであろうか。分子認識のみならず、広く反応有機化学が近未来に対処せねばならない重要な課題であろう。我々は別の観点から糖クラスター（糖の集合体）の研究を続けてきたが、これが水中で極めて強い多点水素結合能を有することが明らかになってきた。特に、リン酸や硫酸イオンなどアニオンの水中での水素結合捕捉は従来の常識を全く打ち破るものであり、水中での脱溶媒和（脱水和）に基づく触媒反応の開発に大きな光を投げかけるものであり、今

後とりくまなければならぬ重要なテーマの一つと考えている。

機能性材料の観点から興味深いポルフィリン積層カラムの構築については研究開始時から検討してきた。ポルフィリン環の側鎖が“ゲスト”分子として働き、これが密な積層カラムの形成を妨げてきたが、側鎖を取り除いた誘導体を用いることにより、ようやく目的のカラムを得ることができた。物性に興味もたれる。

このように、平成 10 年度は当初の目的を達成する一方で新たな展開に向けて大きく始動する年度でもあった。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

○T. Ezuhara, K. Endo, O. Hayashida, Y. Aoyama

"Metal-Ion Induced Alignment of an Orthogonal Anthracene-Pyrimidine Derivative. Cooperation of Metal Coordination, Hydrogen Bonding, and Aromatic Stacking in the Buildup of One-, Two-, and Three-Dimensional Networks"

*New J. Chem.* 1998, 183-188

○K. Kobayashi, M. Koyanagi, K. Endo, H. Masuda, Y. Aoyama

"Self-Assembled Porphyrin Arrays via Hydrogen Bonding in the Solid State: An Orthogonal Porphyrin-Bis(resorcinol) System"

*Chem. Eur. J.* 1998, 4, 417-424

○Y. Aoyama

"Functional Organic Zeolite Analogues"

*Top. Curr. Chem.* 1998, 198, 131-161

○T. Dewa, K. Endo, Y. Aoyama

"Dynamic Aspects 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

○T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama

"Immobilization of Soluble Metal Complexes with a Hydrogen-Bonded Network as a Supporter. A Simple Route to Microporous Solid Lewis Acid Catalysts"

*J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 8539-8540

○T. Fujimoto, C. Shimizu, O. Hayashida, Y. Aoyama

"Ternary Complexation Involving Protein. Molecular Transport to Saccharide-Binding Proteins Using Macrocyclic Saccharide Cluster as Specific Transporter"

- J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 601-602
- O. Hayashida, C. Shimizu, T. Fujimoto, Y. Aoyama  
"Surface Plasmon Resonance Study on the Interaction of Immobilized Macrocyclic Sugar Clusters with Lectins and Water-Soluble Polymers"  
*Chem. Lett.* 1998, 13-14
- M. Mizutani, K. Jitsukawa, H. Masuda, Y. Aoyama, H. Einaga  
"Formation of a Novel Diaqua Disodium Tetrakis (1-methyluracilato) palladium Complex with a Unique Supramolecular Channel Structure"  
*Chem. Lett.* 1998, 663-664
- K. Ariga, K. Isoyama, O. Hayashida, Y. Aoyama, Y. Okahata  
"A QCM Study on Adsorption on Macrocyclic Sugar-Cluster to Various Functionalized Monolayer"  
*Chem. Lett.* 1998, 1007-1008
- Y. Aoyama, Y. Matsuda, J. Chuleerarak, K. Nishiyama, K. Fujimoto, T. Fujimoto, T. Shimizu, O. Hayashida  
"Molecular Delivery Systems Using Macrocyclic Sugar Clusters"  
*Pure Appl. Chem.* 1998, *70*, 2379-2384
- K. Oshima, Y. Aoyama  
"Regiospecific Glycosidation of Unprotected Sugars via Arylboronic Activation"  
*J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 2315-2316
- T. Ezuhara, K. Endo, Y. Aoyama  
"Helical Coordination Polymer from Achiral Components in Crystals. Homochiral Crystallization, Homochiral Helix Winding in the Solid State, and Chirality Control by Seeding"  
*J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 3279-3283
- 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
- O. Hayashida, K. Nishiyama, Y. Matsuda, Y. Aoyama  
"Preparation and Host-Guest Interactions of Novel Macrocyclic Sugar Clusters Having Mono- and Oligosaccharides"  
*Tetrahedron Lett.* 1999, *40*, 3407-3410