

「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

有機ゾルーゲル法とでも呼べる簡単な方法によりZr(IV)などのルイス酸金属イオンを有機ネットワークに固定化でき、得られた多孔質の不溶性固体触媒がディールス・アルダー反応などにおいて著しい活性を示すことを明かにしてきた。一方、希土類のLa(III)を固定化したものはマイケル付加やアルドール縮合などの典型的な有機合成反応に用いることができる。11年度にはこれらのルイス酸性の金属に加え、Pd(II)やRu(II)などの金属の固定化も検討した。

回収が容易で再利用可能な固体触媒は省資源や環境保全の観点から意義深いが、化学プロセスのグリーン化をさらに追及するならば溶媒(媒体)としての水の利用は避けて通れない問題である。固体触媒を水の中で使う。これこそ究極の触媒反応であり、平成11年度に集中的に検討した課題の一つである。

金属ネットワークを用いて多孔質が維持できるのであれば触媒以外にも様々な応用が考えられる。メタンや水素ガスなどの吸蔵体としての利用である。この点についても検討を加えた。

最終年度も近づいたこともあり、改めて研究の推移を眺めれば、相互作用ネットワークを形成する分子間力として水素結合から金属配位への大きな転換があった。水素結合は一般に弱く、多孔性を維持できないことが致命的な欠点であり、この流れは妥当なものであるが、一方では、水素結合で本当に多孔体が形成できないのか、という本質的な問題が常につきまとっていた。より強固な水素結合ネットワークの構築を目指した努力のなかから非常に興味深い知見も得られた。

2. 研究実施内容

La(III)のアルコキシドやフェノキシドは水中では分解するが、アントラセンビスレゾルシンのネットワークに固定化された不溶性のランタンホストは水中で安定であるのみならず、水中のケトン(シクロヘキサノンなど)をミカエリス・メンテン型に取り込み、かつ、これをエノール化することが重水中でのケトンの重水素化により示される。これはまさに酵素(エノラーゼ)様の機能であり、有機ゼオライト触媒が水中で酵素類似様の触媒活性を発揮できることを示す結果である。

一方、La(Ⅲ)とカルボン酸アニオンとの塩形成を、ホスフィンを含有するカルボキシレートに適用し、La(Ⅲ)を核とするトリホスフィンを得た。これを用いることによりPd(Ⅱ)やRu(Ⅱ)などの金属をネットワーク状に固定できることが明らかになった。

上述のランタンホストや以前から検討してきたジルコニウムホストは真に多孔質であり、その内孔に有機ゲストを化学量論的に取り込むことができる。興味深いのはメタンの吸着であり、これをランタンホストについて検討すると、加圧(約40気圧)下でホスト1分子当たり約2分子のメタンが吸蔵されることが明らかになった。改善して吸着量が向上すればメタン燃料の貯蔵体としても有望であろう。

アントラセンビスレゾルシン体や対応するモノレゾルシン体など従来から検討してきた水素結合系ホストはゲスト不在下では空孔を維持することができない。これに対し、窒素原子を有するアクリジンのモノレゾルシンホストは従来型のO-H...O-H水素結合鎖がO-H...N水素結合により架橋される結果、非常に頑強な2次元シートが生成し、とりこまれたベンゼンを除いても空孔が維持されることがX線粉末パターン、ゲストの吸着等温線により示された。

糖クラスターの分野では糖鎖で覆われた極めて親水性の高いポルフィリン誘導体を合成し、糖がガラクトースの場合には肝臓の細胞に容易に取り込まれるが、グルコースの場合には全く取り込まれないこと、このような特異性が疎水性の隠蔽による非特異吸着の阻害に基づいていることを明らかにした。さらに、このような知見をもとにレゾルシン環状四量体を用いた肝細胞への分子輸送系を構築することにも成功した。この成果は世界的に大きな反響を呼び、発表と同時にChemical & Engineering Newsにトピックスとして紹介された。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

T. Saiki, Y. Aoyama "Incorporation of La³⁺ in an Organic Network. A Polyphenol-Derived Solid Bronsted-Base Catalyst" Chem. Lett. 1999, 797-798

K. Tanaka, K. Endo, Y. Aoyama "A Hydrogen-Bonded Molecular Ladder. The Crystal Structure and Guest Binding Properties of a Bishydroquinone Derivative of Anthracene" Chem. Lett. 1999, 887-888

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 Polymers 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

K. Fujimoto, O. Hayashida, Y. Aoyama, C.-T. Guo, K. I.-P. J. Hidari, Y. Suzuki "A Macrocyclic Sialic Acid as a Host, as an Adsorbate, and as a Ligand for Lectin and Virus" Chem. Lett., 1999, 1259-1260

O. Hayashida, M. Kato, K. Akagi, Y. Aoyama "Interaction of Sugar and Anion in Water via Hydrogen Bonding. Chain Length Dependent Agglutination of Oligosaccharide Clusters Induced by Multivalent Anion Binding" J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 11597-11598

T. Dewa, Y. Aoyama "Ligand Control of the Catalytic Activities of Al³⁺-Immobilized Solid Lewis Acids" J. Mol. Catal. A, Chemical, 2000, 152, 257-260

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