

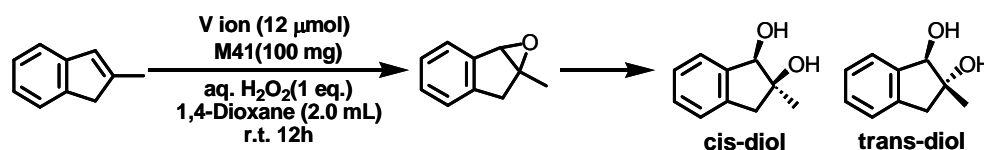
ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

大項目	4. ナノ機能・応用
中項目	4-4. 環境
小項目	4-4-2. 触媒

概要（200字以内）

シリカメゾ多孔体M41の細孔が固体酸として機能することを利用して種々の有機合成反応系を開拓した。M41の酸性はそれほど強くないが、均一性が極めて高いため、種々の有機合成反応が高選択的に進行する特徴がある。

例えば、M41上でのフリーデルクラフツアシル化反応ではカルボン酸を基質として反応が進行した。また、炭素—炭素二重結合のエポキシ化—水和反応においては均一系触媒と異なりシス体が高選択的に生成する反応系も見つかった。



現状と最前線

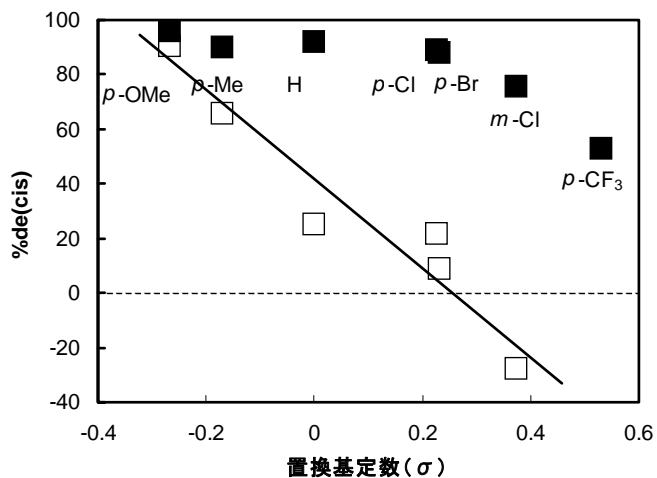
M41を用いるとこれまで困難とされていた多数の酸触媒反応が進行する。従来型の酸反応では多量の廃酸、副生物を生じるので、本反応系の実用化は地球環境改善に大きな寄与をなすものと考えている。以下にいくつかの例を示す。

フリーデルクラフツアシル化（以下アシル化）反応は塩化アルミニウムを用いて工業化されている。M41を触媒としてメシチレン中 $180-210^\circ C$ でカルボン酸無水物を用いてアニソールの反応を行ったところ、アシル化生成物の収率が酸無水物基準でほぼ200%に達した。これは酸無水物から二つの活性アシルカチオンが生じていることを示唆している。そこでカルボン酸をアシル化剤としたところ、ヘキサン酸等の各種カルボン酸が目的生成物を高収率で与えた。カルボン酸によるアシル化反応には固体超強酸触媒系が必要とされていたので、M41はこれらに匹敵する高い酸触媒活性を示すことが明らかである。

均一系錯体触媒の場合は活性点の周りの構造を 360° 度制御して初めて選択的な触媒となりうる。それに対し、固体表面の反応では基質の攻撃方向は 180° 程度に限定される。また、表面（あるいは触媒活性点）との相互作用がうまく働けば、均一系では存在が困難な中間体が安定化されることがあるかもしれない。この概念に基づいて M41 存在下で $V_2O_5/aq.\ H_2O_2$ によりスチレン誘導体の酸化的水和を行ったところ、エポキシド中間体が M41 上で逐次的に水和され、cis ジオール

が選択的に得られる事を見出した
(右図)。炭素-炭素二重結合を選択的に cis ジヒドロキシル化するのは一般に困難であるので、極めて特徴的な酸特性が発現していることが明かである。

以上、通常の酸触媒反応系では不安定なカチオン性中間体が M41 内部で安定化され、これまでとは異なる反応性、生成物分布を示すことが明かとなった。



フェニルシクロヘキセンのジヒドロキシル化における置換基定数の効果。触媒：M41 (■)、H₂SO₄ (□)。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
塩化アルミニウム、濃硫酸を用いない酸触媒プロセスの実現。
金属イオン担持メゾ多孔体触媒による高選択的有機合成。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
これまで困難とされていた立体選択性の実現。
地球環境問題の解決に資する収率100%の有機合成の実現。

キーワード

シリカメゾ多孔体、ナノ空間、固体酸、有機合成

(執筆者：岩本正和)