

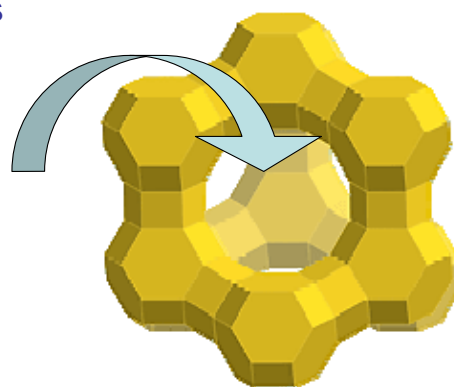
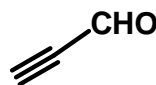
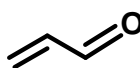
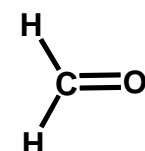
ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	2. グリーンケミストリー
中項目	2-1. 新規反応
小項目	2-1-8. ゼオライト触媒を用いた有機合成

概要（200字以内）

従来石油化学に基づいた触媒反応に利用されてきたゼオライトのもつ高規則性ナノ空間が、ファインケミカルズ合成のための精密有機合成反応を起こす反応場として適していることが実証された。すなわち、ホルムアルデヒド、アクロレイン、プロパルギルアルデヒドなど、非常に不安定で重合し易く、長期保存の難しい小分子種が、ゼオライト細孔に吸着されると安定化され、しかも活性化されていることが確かめられた。

Labile polar molecules



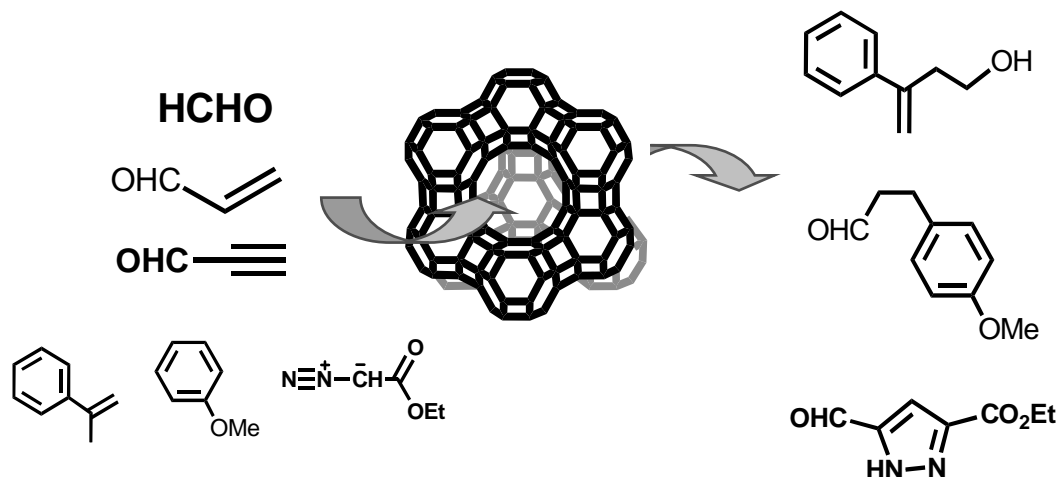
Nano-space of zeolite

現状と最前線

代表的な C<sub>1</sub> 組成物の一つとして工業的に大量に使われているホルムアルデヒドは、メタノールの脱水素あるいは酸化反応で製造されている。常温では無色の気体であり、直ちに重合するため、通常は、1) 水に溶解させた水和物、2) 環状三量体(トリオキサン)、3) 重合体(パラホルムアルデヒド)の形で利用されることが多い。精密有機合成では、重合体を分解してホルムアルデヒドガスを発生させ、直ちに反応させる様式でも使われるが、反応容器や導入管の表面で直ぐに再重合し、白い重合固体が析出するやっかいな反応剤である。取り扱いが楽になれば、反応性が高いだけにもっと利用される小炭素分子であろう。最近、ホルムアルデヒドの様な不安定な小炭素数の化学種を、ゼオライトの規則性ナノ空間に安定に貯蔵するとともに、空間内で反応性を高めて有機反応に活用する研究が追求されている。

ところで、最近の有機合成反応ではゼオライト（モレキュラーシブ）が脱水剤、活性化剤としてしばしば活用されている。極性分子とゼオライトの親和力は、ゼオライト中の四配位アルミニウム部位、金属カチオンまたはプロトンと、吸着分子との間の静電的な相互作用に基づくものである。特に、Na イオン交換 Y 型ゼオライト(NaY)の最大径 1.3 nm のスーパーケージと呼ばれる極性細孔がホルムアルデヒド、アクロレイン、プロパルギルアルデヒドなどの非常

に不安定な分子の貯蔵庫として有効であった。これらの分子は活性化作用も受けており、ソフトな求核剤が容易に反応することが見出された。すなわち、ホルムアルデヒドとオレフィンからのホモアリルアルコールの合成反応、アクロレインを用いたベンゼン誘導体のフリーデル・クラフツアルキル化反応、そしてプロパギルアルデヒドとジアゾ酢酸エステルの環状付加によるピラゾール化合物の合成反応などが開発された。



文献：

尾中篤, 岡地隆弘, 井町昌平, ゼオライト極性ナノ空間での不安定化学種の安定貯蔵と反応加速, ゼオライト, 22, 101 (2005).

#### 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

不安定な小炭素分子の安定貯蔵と活性化の手法では、反応生成物が極性分子であるので、極性が高いゼオライトのナノ空間中では、反応物との置換が起こりにくく、ゼオライトの提供するナノ空間反応場が触媒的に機能することは難しい。ゼオライト中のカチオン種の選択、Si/Al組成比の調整により、置き換わりが自由となるゼオライトの探索研究が求められる。

##### ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

より不安定な小炭素分子として、カルベンや金属カルベノイド化学種などが知られており、現在のところ、極低温マトリックス中などでのみ単量体で長期貯蔵、観測可能である。これらの不安定中間体が、常温においても保存が可能となるナノ空間を設計し、不安定化学種を用いても安全な化学合成が達成できるような研究が強く求められる。

#### キーワード

ゼオライト・ナノ細孔・不安定分子・安定化・活性化

(執筆者：尾中 篤、増井 洋一)