

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：32658

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04562

研究課題名(和文)ゼオライト極性ナノ空間場による超不安定化学種の反応性制御と新奇合成反応への適用

研究課題名(英文)Stabilization effects on labile chemical species by confinement in the zeolite's nanopores and its application to novel organic reactions

研究代表者

尾中 篤 (ONAKA, Makoto)

東京農業大学・生命科学部・教授

研究者番号：10144122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,130,000円

研究成果の概要(和文)：ナトリウムイオン(ハードイオン)および銀イオン(ソフトイオン)をもつY型ゼオライトそれぞれに、累積二重結合をもち、加水分解され易いジフェニルケテンを配位させ、ゼオライト細孔内で各金属イオンに対する配位形態を、 ^{13}C DD/CP MASNMR、量子化学計算を使って明らかにした。その結果、ナトリウム型ゼオライトNaYに対しては、ジフェニルケテンのカルボニル基とフェニル基が、また銀型ゼオライトAgYに対しては、炭素-炭素二重結合部位とフェニル基が配位した構造をとっていることが分かった。また、NaYおよびAgYは水の吸湿力が高いものの、吸着ジフェニルケテンの加水分解を大幅に抑制することも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノメートルサイズの珪酸塩鉱物をもつ微小空間は、地球誕生後の化学進化の時代に、生命誕生に必要な化学物質の誕生に、重要な場として働いていたと考えられている。現代の有機合成化学においても、天然鉱物をもつ固有の微小空間が、従来のフラスコを用いた合成法よりも、しばしば効率良く化学合成を推進する場となることが多く見出されている。本研究は、鉱物のもつ特有の微小空洞の中での有機物の捕らわれ方を明らかにしたものである。

研究成果の概要(英文)：We investigated how a polar cumulene molecule like diphenylketene was accommodated in the faujasite zeolite pores based on ^{13}C CP/MAS and DD/MAS NMR analyses as well as quantum chemical calculations after adsorbing the molecule into the zeolite NaY or AgY having “hard” sodium ions or “soft” silver ions. Since the diphenylketene has such a specific structure that a carbonyl group (a hard base) is accumulated by a carbon-carbon double bond (a soft base), which is conjugated with two benzene rings (soft bases), it is possible for the diphenylketene to adopt multicoordination modes to the different metal ions in the zeolite. As a result, the coordination modes of diphenylketene adsorbed in the NaY and AgY were identified, and specific coordination behaviors in the zeolite's supercages were classified depending on the hard or soft metal characters: The C=O and phenyl coordination modes to Na^+ in NaY prevail, while the C=C and phenyl coordination to Ag^+ in AgY is favored.

研究分野：触媒化学

キーワード：NaYゼオライト AgYゼオライト ハードイオン ソフトイオン ジフェニルケテン 累積二重結合 配位形態

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

NaY ゼオライトのケージ壁面に位置する Na⁺ に有機分子を吸着配位させれば、分子の安定捕捉が可能ではないかと考え、ゼオライトの新たな特性の探索を行っていた。ゼオライトのケージは閉鎖空間ではなく、出入口を配置した開放空間なので、捕捉した分子に対して外部から新たに加えた反応物との反応も可能になる優位性も生まれる (図1)。

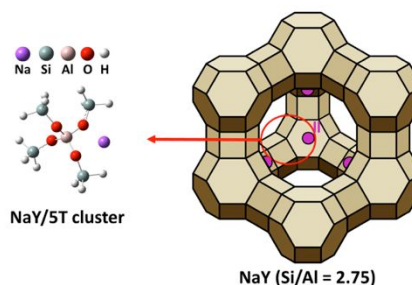


図1. NaY ゼオライトの結晶構造と、切り出した NaY/5T クラスタモデル

アルデヒドの中で最も小さなホルムアルデヒド (HCHO) は、常温では非常に不安定な気体で、直ちに環状三量体の 1,3,5-トリオキサン ((HCHO)₃) や鎖状ポリマーのパラホルムアルデヒド ((HCHO)_n) へと重合する。その HCHO を吸着させた NaY (以降 HCHO@NaY と表記) を固体 ¹³C NMR 法で測定した。CDCl₃ 中の HCHO のカルボニル炭素は 197 ppm に現れるのに対して、NaY 中では 203 ppm へと低磁場シフトし、Na⁺ イオンへの配位が期待された。驚いたことに、冷蔵庫で 50 日間保存したこのサンプルを再度測定してもそのスペクトルは変わらず、(HCHO)₃ や (HCHO)_n の生成はほとんど認められなかった¹。

さらに、スーパーケージ当たりの HCHO 導入量の影響を ¹³C 固体 NMR で追跡した。その結果、ケージ当たり 3 分子までは単量体の吸着のみであったが、4 分子を超える (吸着 NaY の重量増加量で見積れる) とトリオキサン吸着体の生成が徐々に認められるようになり、18-20 分子 (トリオキサン 6-7 分子生成) でほぼケージは充填された。このときケージの細孔容積と 6 個分のトリオキサン分子体積はほぼ一致する。さらに導入量を増やすと、鎖状パラホルムアルデヒドがゼオライト外表面に生成し始めた²。

二重結合と共役するアクロレイン (H₂C=CHCHO)³ やプロピナル (HC=CCHO)⁴ も HCHO と同様に重合し易い短分子である。そこで NaY スーパーケージ内で安定に捕捉されるか、またこの分子ではカルボニル酸素あるいは炭素-炭素結合のどちらで配位するかを見るために、それぞれの分子を NaY スーパーケージに吸着させ、¹³C NMR で測定した。その結果、それぞれのカルボニル炭素が溶液 NMR よりも低磁場にシフトしたことから、HCHO と同様にカルボニル酸素側で Na⁺ へ配位していると考えられる。やはりこの吸着不飽和アルデヒドは、室温下で 1 ヶ月以上重合なしに単量体を維持する。

2. 研究の目的

カルボニル基が累積二重結合に組み込まれたケテン (R₂C=C=O) も室温下環状二量体ジケテンを与え易い不安定分子である。この分子のゼオライト細孔壁面の金属イオン M⁺ への配位は、図2のような形式が可能と考えられる。すなわち、カルボニル基の ¹ あるいは ² 配位、炭素-炭素二重結合の ² 配位である。上で述べたように、共役炭素-炭素二重結合あるいは三重結合をもつアクロレインやプロピナルでは、カルボニル酸素が ¹ 配位していることが分かっているので、ケテンの累積二重結合の配位形態解明は、未知の研究課題と考えた。また、ハードイオンの代表である Na⁺ と、ソフトイオンの代表の Ag⁺ に対する配位様式の違いにも興味を引いた。

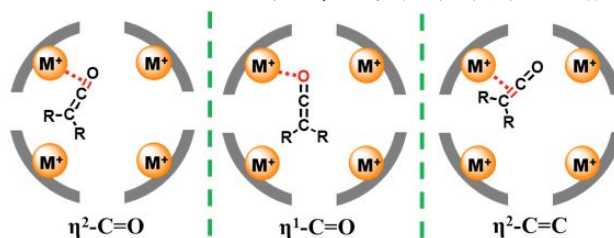


図2. Y型ゼオライトのスーパーケージ内において予想されるケテン分子の配位形態

3. 研究の方法

配位した分子の明確な ¹³C NMR シグナルを得るには、¹³C で標識化した分子が望ましい。そこで、標識化ジフェニルケテン (Ph₂C^{*}=C^{*}=O (1); ベンゼン環炭素は非標識) を合成し、MY ゼオライト (M = Na または Ag) へ 1 スーパーケージあたり 1 分子吸着させて ¹³C DD/CP MAS NMR を観測し、あわせて量子化学計算により安定化配位構造を探ると共に、その化学シフト値も予測し実測値と比較した。なおここでは、配位形式を観測するための標識化し易いケテン分子として、常温でも安定なジフェニルケテンを選んだ。

4. 研究成果⁵

(1) 図3は1の CDCl₃ 中の ¹³C NMR スペクトル(a)と、1@MY (スーパーケージ当たり1分子の1を吸着したMYゼオライトの略)の ¹³C CP/MAS, DD/MAS NMR スペクトル((b)~(e))を示す。図3(b)-(e)における176と58 ppmは、1が加水分解して生じたジフェニル酢酸4()、167~170 ppmと58 ppmはジフェニル酢酸の無水物5()と別途同定した。

CDCl₃中、1のC₁とC₂は201.1および47.0 ppmに現れた(図3(a)). 1はゼオライト中のM⁺にCO, C=C, Ph基での配位が可能と予測した. 実際に, 1@AgY試料では, C₁とC₂に対して, 49, 48, 195および200 ppm(肩ピーク)の4つのピークが見られた(図3(b), (c)). 同様に, 1@NaYは3つのピーク(49, 202, 208 ppm)(図3(d))と, 2つのピーク(49, 208 ppm)(図3(e))をそれぞれ与えた.

次にGaussian16を用いて, MY/5Tクラスターモデル(図1)によりそれぞれ最安定配位構造のG, E_{ads}, を求めた(表1). 1@MY/5TのCO配位では, ¹-C=O-M⁺型配位が²-C=O型よりもエネルギー的に安定であることが分かった. 同様に, 1@NaY/5TのPh配位では, ⁶-Ph型, 1@AgY/5Tでは²-Ph型が安定との結果がでた.

一方, 1@NaY/5Tにおける²-Ph型配位, 1@AgY/5Tにおける⁶-Ph型配位は, いずれも基底状態での安定構造が求められなかった.

1@AgY/5TにおけるG値の序列がCO > CC >> Ph配位型であったことより, それらの熱力学的安定性はPh >> CC > CO配位の順に低下する. 計算で求められた各配位型のC₁とC₂の値を遊離状態の1の値(C₁ = 212.9, C₂ = 53.9 ppm)と比較した. 1@AgY/5Tでは, CO型のC₁とC₂の値は低磁場シフトして, それぞれ238.7, 58.6 ppmとなった. 一方, CCおよびPh配位型のC₁の値は191.8および203.2 ppmへ, C₂の値もともに38.8, 52.3 ppmへ高磁場シフトした. またPh配位型に比べ, CC配位型はより低い値を示した. 以上の結果から, 図3(b)と(c)において, 43と195 ppmの赤ピーク()はCC配位型, 48と200 ppmの緑ピーク()はPh配位型をとった化学種由来と帰属した.

一方, 1@NaY/5TのGの計算結果から, CO型配位ではPh型よりも+0.22 kcal/mol高かった. また, 1@NaY/5TのCC配位型は安定構造が求められなかった. 遊離状態の1の値(C₁ = 212.9, C₂ = 53.9 ppm)に比べて, CO配位型のC₁とC₂の値は, それぞれ235.5, 57.0 ppmへ低磁場シフトした. 一方, Ph配位型のC₁とC₂はそれぞれ203.2, 51.7 ppmへ高磁場シフトした. これらの計算値より, 図3(d)における49と208 ppmの青ピーク()はCO配位型, 49と202 ppmの緑ピーク()はPh配位型によるものと帰属した. なお, 49 ppmのピークはCO配位型とPh配位型両者の重なりピークと判断した.

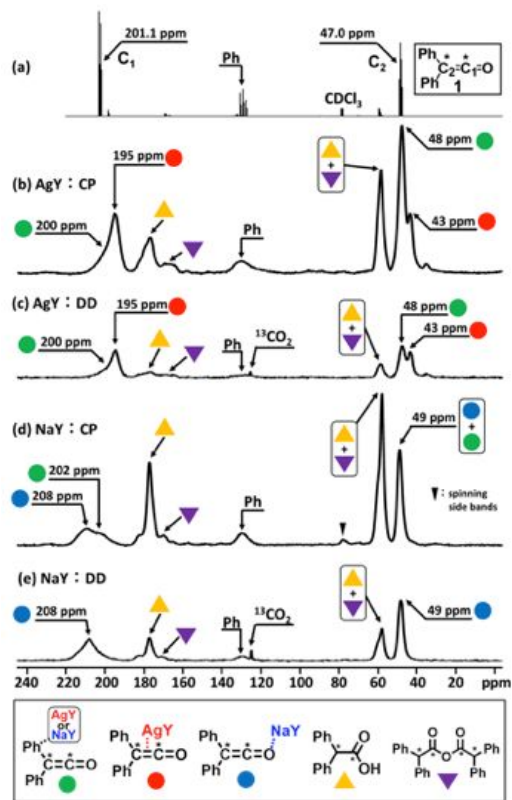


図3. ジフェニルケテン1の溶液状態およびゼオライト吸着状態でのNMR

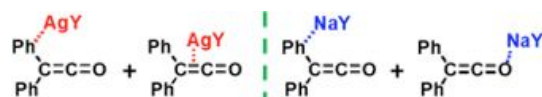


図4. ジフェニルケテン1の溶液状態およびAgY/NaYゼオライト吸着状態でのNMR

(2)ジフェニルケテンは水蒸気に触れると直ちに加水分解されてジフェニル酢酸になる. そこで, ジフェニルケテン1を, AgYおよびNaYゼオライトと, 比較対照となるメソ細孔シリカQ-10の3種の担体にそれぞれ吸着させ, 室温下, 相対湿度33%のデシケータ内に各サンプルを置き, 一定時間毎にサンプルを取り出して, ジフェニルケテンのカルボニル基の赤外吸収を測定することで, ジフェニルケテンの加水分解による消失過程を観測した. 図5は2種のゼオライトとQ-10シリカの吸水特性を示す. Q-10(緑線)に比べて, AgY(赤線)は約7倍, NaY(青線)は約10倍の水を吸う能力がある.

一方, 各担体に吸着したジフェニルケテン1が完全に加水分解されるまでにかかった時間は, 1@Q-10の9分に対して, 1@AgYは30分, 1@NaYは50分であった(図6). AgYやNaYは多量の水を吸着する能力があるものの, 吸着された1の加水分解速度が大幅に遅くなっている事実から, 加水分解を受けやすいジフェニルケテン1が, ゼオライト細孔中では安定化されて, 加水分解が抑制されたという, ゼオライトのスーパーケージが示す安定化効果の現れと考えられる.

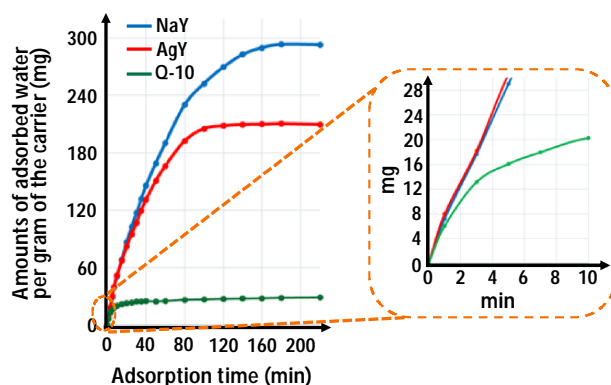


図5. NaY/AgYゼオライトおよびシリカQ-10の吸水能

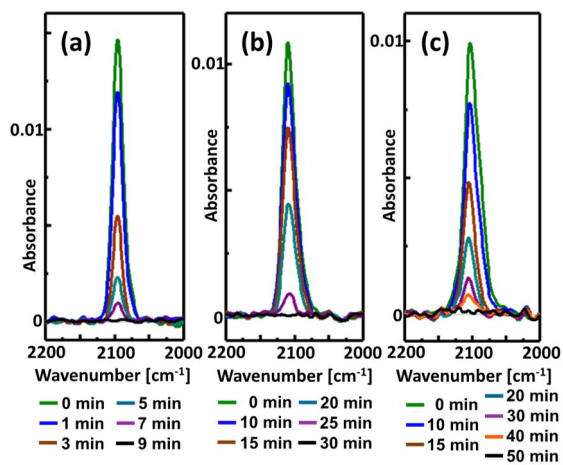


図6 . NaY/AgY ゼオライトおよびシリカ Q-10 に吸着したジフェニルケテン 1 の加水分解速度：
(a) Q-10, (b) AgY, (c) NaY

- ¹ T. Okachi, M. Onaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2306.
- ² K. Sato, Y. Masui, M. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*, 1318.
- ³ D. Hayashi, T. Narisawa, Y. Masui, M. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 460.
- ⁴ D. Hayashi, Y. Igura, Y. Masui, M. Onaka, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4422.
- ⁵ S. Shibata, Y. Masui, M. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2020**, *93*, 663.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kei-ichi Sato, Yoichi Masui, Makoto Onaka	4. 巻 90
2. 論文標題 4. Molecular Behaviors of Formaldehyde Encapsulated in Supercages of Zeolite NaY with Different Loadings and its Intrinsic Reactivity for the Carbonyl-ene Reaction with α -Methylstyrene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1318-1324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20170252	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Daijiro Hayashi, Tomoyuki Narisawa, Yoichi Masui, Makoto Onaka	4. 巻 89
2. 論文標題 H-type Zeolite-Catalyzed 1,4-Addition of Benzene Derivatives to Labile Acrolein	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 460-471
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20150387	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shintaro Shibata, Yoichi Masui, Makoto Onaka	4. 巻 93
2. 論文標題 Coordination Behaviors of Diphenylketene Adsorbed in the Nanocages of Zeolite NaY and AgY	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 663-670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Daijiro Hayashi, Yuta Igura, Yoichi Masui, Makoto Onaka	4. 巻 7
2. 論文標題 Stabilization and Activation of Unstable Propynal in the Zeolite Nanospace and Its Application to Addition Reactions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 4422-4430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CY01161J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 尾中 篤, 増井洋一, 柴田真太郎	4. 巻 70
2. 論文標題 2.ゼオライトのナノ空間反応場に配置したナトリウムイオンが示すルイス酸特性 - 不安定カルボニル化合物への高い配位能, 安定化能, 活性化能 -	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学工業	6. 最初と最後の頁 393-401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 柴田真太郎・佐藤景一・増井洋一・尾中 篤
2. 発表標題 NaY, AgYの細孔内におけるアルデヒド及びケテンの分子挙動
3. 学会等名 第33回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	増井 洋一 (MASUI Yoichi) (60447323)	東京大学・大学院総合文化研究科・助教 (12601)	