

Y型ゼオライトの細孔内へのトリフェニルアミンの導入

シップ・イン・ボトル法はY型を中心とするゼオライトの細孔内に金属錯体やカルボニルクラスターなどを形成させる手法として広く研究されています。従来、Y型ゼオライトを使用したシップ・イン・ボトル法では、12員環で形成される細孔入口径の0.74 nmよりも小さな分子をスーパーケージ内に導入した後に、細孔内で大きな分子や錯体が合成されています。0.74 nmよりも大きなサイズの分子が用いられてこなかったのは、入口よりも大きい分子は、スーパーケージに到達できないからです。しかし、構造的にフレキシブルな特徴を持つ分子は、たとえそのサイズが0.74 nmよりも大きくとも、スーパーケージに到達できることが期待されます。そこで最近、約1.0 nmのサイズをもつトリフェニルホスフィン (PPh₃) とY型ゼオライトを混合し、150 °Cで熱処理したところ、最大1.5個のPPh₃分子がスーパーケージ中に導入できることを見出しました (PPh₃-Y)。150°CではPPh₃のPh-P-Phの角度 (cone angle) が熱振動により変動し、角度が狭くなった際にPPh₃が入口を通り、スーパーケージ中に到達したものと考えられます。そこでPPh₃と類似した構造を有するトリフェニルアミン (NPh₃) をPPh₃-Yと同様の方法でY型ゼオライトのスーパーケージに導入することを試みました。その結果、最大20%のNPh₃がスーパーケージに導入できることを見出しました。20 wt%ではスーパーケージあたり平均1.5個のNPh₃分子が細孔内に導入されたことになり、この値はPPh₃での値とよく一致します。さらに、一旦細孔内に導入されたNPh₃が細孔内から脱離しにくいことなどの現象もPPh₃-Yで観察されたものとよく一致していました。これまで、シップ・イン・ボトル法によってNPh₃をX型ゼオライトのスーパーケージに導入するという報告がありますが (Tetrahedron 61 (2005) 791–796)、この研究ではsodium diphenylamide と bromobenzene を細孔内でカップリングさせており、アルゴン中での反応・精製などの多くの操作を経ることから効率が悪く、またコストのかかるPdを触媒として使用しています。一方、本研究で見出したNPh₃とY型ゼオライトを混合し、加熱するのみという方法は、従来のシップ・イン・ボトルよりも簡便で低コストであることは明らかです。さらに、今後、多様なアミンをスーパーケージ中に導入することができれば、研究が大きく展開されることが期待できます。例えばNPh₃の誘導体は導電性やエレクトロルミネセンスに有用な特性を示すことが知られており、当該分野での利用が期待されます。また、本研究で見出したPPh₃とNPh₃の類似性は、フレキシビリティを利用して直接キャビティ中に分子を導入するという新しい調製法に一般性があることを示すもので、ホスト-ゲストケミストリーの新しい展開も期待されます。

