

理工系



水中の有機反応に使える安価で環境にやさしい 画期的なセメント還元剤を開発

東京工業大学応用セラミックス研究所教授 細野 秀雄

【研究の背景】

有機化学反応は、還元剤として多量の有機溶媒を用いるのが一般的ですが、反応後に不要となった有機溶媒の処理が問題となります。そのため、代わりに水を溶媒として用いる研究が「グリーンケミストリー」の一環として進められています。

有機反応には、電子を有機分子に供与する過程を経由するものが数多くありますが、これまでの還元剤は水と激しく反応し水素ガスを発生してしまうため、水中では使えませんでした。

一方、私たちは、アルミナセメントの構成成分 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) 結晶が、直径0.4nmの“かご”が立体的に繋がった構造をとっていることに着目し、その中に高濃度の電子を導入することで、この絶縁体物質を透明半導体、金属、そして遂には超電導体へと転化することに成功しました。

この電子を含んだ C12A7 (以下 C12A7:e-)は、電子を外部に取り出すエネルギーが極めて小さいにもかかわらず、素手で触っても全く問題がないほど化学的に安定しているというユニークな物性が見付かり、そこで、水中で有機分子の還元を伴う反応に応用することを検討してみました。

【研究の成果】

本研究では、アルデヒドが2分子反応して、炭素-炭素結合を形成し、ジオールを生成するピナコール反応を取り上げました。

この反応はこれまで、ナトリウムなどの活性金属を用い、無水・無酸素の条件下で行われていましたが、私たちは、水中にアルデヒドと C12A7:e- 粉末を加え、常温かつ空気のある状態で攪拌するだけで、70%程度の収率で目的物であるジオールを得ることができました。また、興味深いことに、水がないとこの反応は全く起らないことがわかりました。

C12A7:e- 粉末だけを水中に入れると、水分子が還元され、これまでの活性金属と同様に水素ガスが発生してしまいましたが、アルデヒドと共存させると、 C12A7:e- が水分子と反応してナノのケージが壊れる際、中に包接されていた電子が表面に選択

的に吸着しているアルデヒドへ効率的に移動し、水素ガスの発生は抑制され、1電子還元過程を経てジオールを生成するようです(図1)。

すなわち、セメントが水と反応してナノのケージが壊れてゲル層が形成され、そのゲル層に極性有機分子が効率的に吸着するという性質と、セメントの構造中のナノのケージに電子を閉じ込めるといった私たちの発見がうまく結び付いた幸運な結果と考えています。

(なお、本成果は東京工業大学資源化学研究所の小坂田耕太郎教授のグループとの共同研究によるものです。)

【今後の展望】

本成果は、 C12A7:e- が還元剤として水中で使える可能性を具体的に示したものです。 C12A7 は実用セメントの成分なので極めて安価で、かつ C12A7:e- の大量合成法も既に確立してあるので、今回の成果を含め、図2に示す様々な分野への応用展開が可能な段階になっています。

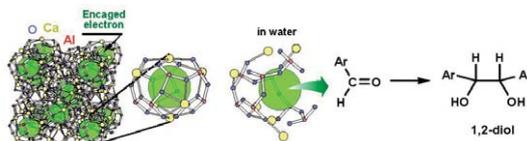


図1 C12A7:e- 還元剤を使ったアルデヒドの水中でのピナコール反応

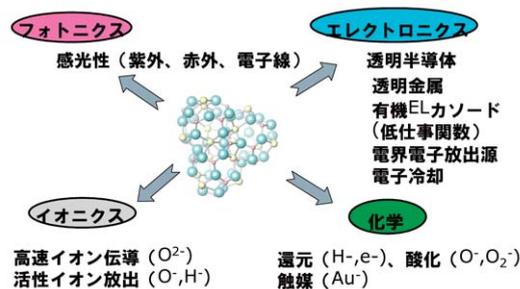


図2 広がるセメント成分 C12A7 の応用分野

【交付した科研費】

平成16-20年度 学術創成研究費「ナノ構造と活性アニオンを利用した透明酸化物の機能開拓」