

1 緒言

最近、水を溶媒として用いる有機合成反応が非常に注目されている¹⁾。その理由として、水の低価格性、無毒性、安全性などが挙げられる。このように、水は通常有機合成反応で使用される有機溶媒と比較すると、「環境にやさしい」溶媒として、将来、環境調和型の化学プロセス開発に通じる可能性がある。また、水中での有機合成反応は、溶媒や基質などの脱水乾燥の必要がなく、効率的（乾燥剤、エネルギー、時間の軽減）に反応を行える利点がある。さらに、水はユニークな物理・化学的特性をもつことから、有機溶媒中の反応とは異なった反応性や反応選択性が見られる可能性がある。

一方、固定化触媒は、ろ過のみで触媒と生成物を分離することができ、経済性、実用性の観点だけでなく、「グリーンケミストリー」の観点からも注目されている。特に、省資源、省エネルギーの点から、回収・再使用に優れた固定化触媒の開発を目指した研究が近年活発に行われ、これまでに合成高分子、シリカゲル、ゼオライト、粘土などの研究例が報告されている²⁾。

最近我々は、環境調和型有機合成プロセスの構築を目指し、水を媒体とする有機合成のための固定化触媒の開発を行っている。固定化触媒としては、ブレンステッド酸点を持つ無機層状化合物として知られる γ -リン酸ジルコニウム (ZrP) とポリエチレンパウダー (PEP) をそれぞれ基本母体として用い、有機-無機複合型固定化触媒を設計・合成している。本発表では、1) 水中での反応基質の濃縮効果を期待し、 γ -ZrP の層間に長鎖アルキル鎖をインターカレートした γ -ZrP- C_n の合成とそれを用いた水中での長鎖カルボン酸のエステル化反応と、2) ポリエチレンイミン (PEI)-ポリグリシジルメタクリレート (PGMA) をグラフト化した PEI-PGMA-g-PEP にパラジウムアセテート (Pd) を担持した Pd-高分子錯体を合成し、水系での鈴木-宮浦カップリン

グ反応について検討したので報告する。

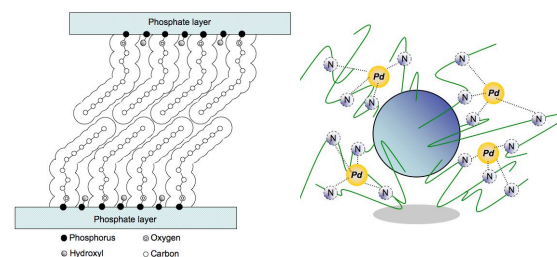


Figure 1. Schematic representation of γ -ZrP- C_n (left) and Pd immobilized PEI-PGMA-g-PEP (right).

2 実験

2.1 試薬

γ -ZrP は、第一希元素化学工業（株）から提供されたものをそのまま使用した。PEP は、（株）セイシン製のものをメタノール、アセトンで洗浄し使用した。その他の試薬および溶媒についてはそのまま使用した。

2.2-1 γ -ZrP- C_n の調製³⁾

既知の方法で合成したリン酸エステル (ROPO₃H₂, R = n-C₅H₁₁, n-C₁₂H₂₅) 75 mmol を水-アセトン (1 : 1) 混合溶媒 150 ml に溶解し、そこに γ -ZrP を 5 g 加え、24 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、アセトン、メタノールで十分洗浄した。その後、合成粉体を減圧乾燥した。

2.2-2 γ -ZrP- C_n 存在下における水系エステル化反応

γ -ZrP- C_n 0.5 g, ラウリン酸 (0.5 mmol) を 10% のアルコール水溶液に加え、40 °C, 48 時間攪拌した。反応終了後、ろ過により合成粉体を除去し、生成物をエーテル抽出した。

2.3-1 PGMA-g-PEP の調製

0.5 M の GMA 溶液 (80w% エタノール水溶液) にベンゾフェノン塗布した PEP (約 0.5 g) を加え、60 °C の温度条件下、400 W 高圧水銀灯で 3 時間光照射した。反応終了後、メタノール、アセトン、ジクロロメタンの順で洗浄し、減圧乾燥した。

2.3-2 PEI-PGMA-g-PEP の調製

分岐 PEI 10 g を 5w% DMF 水溶液に溶解し、

そこに PGMA-g-PEP を 1.0 g 加えた後、溶液の粘性が低くなるまでアセトンを加え、24 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、アセトン、メタノールで十分洗浄した。その後、合成粉体を減圧乾燥した。

3 結果と考察

3.1 γ -ZrP- C_n の合成

γ -ZrP- C_n ($n = 6, 12$) は、水-アセトン混合溶媒中、 γ -ZrP と対応するリン酸エステル ($ROPO_3H_2$, $R = n-C_5H_{11}$, $n-C_{12}H_{25}$) とを 24 時間加熱還流することにより合成した。得られた γ -ZrP- C_n ($n = 6, 12$) の粉末 X 線回折測定を行った結果、各合成粉体の層間距離は、19.1, 29.1 Å と原料の γ -ZrP (12.2 Å) よりも拡大していることが分かった。また、各粉体の FT-IR 測定を行ったところ、2920–285 cm^{-1} および、1471–1467 cm^{-1} 付近に C–H 伸縮、変角振動に起因するピークが確認でき、リン酸エステルが γ -ZrP にインターカレーされたことが示唆された (Figure 2)。

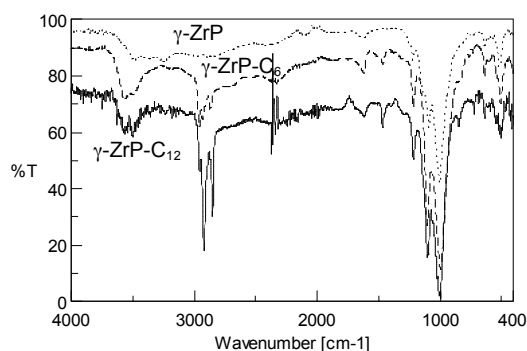


Figure 2. FT-IR spectra of γ -ZrP (top), γ -ZrP- C_6 (middle), and γ -ZrP- C_{12} (bottom).

3.2 γ -ZrP- C_n 存在下における水系エステル化反応

γ -ZrP- C_n ($n = 6, 12$) 存在下、ラウリン酸を 10% のメタノール水溶液に加え、40 $^{\circ}C$ 、48 時間攪拌した。反応終了後、ろ過により合成粉体を除去し、生成物をエーテル抽出により取り出したところ、目的生成物であるラウリン酸メチルエステルが、それぞれ 21, 47% の収率で得られた。これらの結果より、 γ -ZrP- C_n ($n = 6, 12$) の層間内の疎水性場が有効に働いたことが示唆され、また、その層間距離が大きいほど、反応効率も高くなることが分かった。

3.3 PEI-PGMA-g-PEP の合成

0.5 M の GMA 溶液にベンゾフェノンを塗

布した PEP を加え、400 W 高圧水銀灯を用いて 60 $^{\circ}C$ で 3 時間照射した。反応終了後、洗浄し減圧乾燥した。得られた粉体の FT-IR 測定を行ったところ、1725 cm^{-1} に C=O 伸縮振動に起因する吸収および、910, 845 cm^{-1} にエポキシ基に起因する吸収が確認できたことから、GMA が PEP 表面にグラフト化されたことが示唆された (Figure 3)。次に、得られた PGMA-g-PEP と分岐型 PEI とを DMF-アセトン水溶液中で加熱還流させた。得られた粉体の洗浄・乾燥後の FT-IR 測定結果から、GMA のエポキシ基に起因する吸収が消失し、3700–3000 cm^{-1} に N-H 基の振動に基づく吸収が確認できた (Figure 3)。この結果、PEI の N 原子と GMA のエポキシ基による開環反応が進行したことが示唆された。現在、合成した PEI-PGMA-g-PEP を反応場とした水系鈴木-宮浦カップリング反応について検討している。

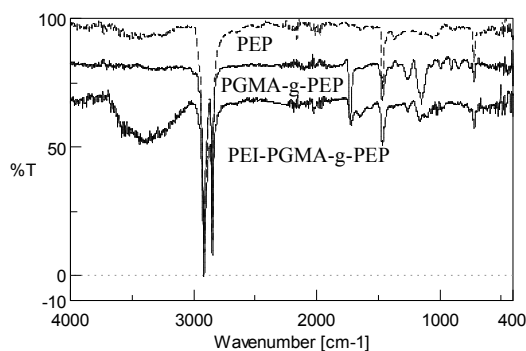


Figure 3. FT-IR spectra of PEP (top), PGMA-g-PEP (middle), and PEI-GMA-g-PEP (bottom).

4 結言

水を媒体とする有機合成のための固定化触媒の開発を目的に、今回、疎水反応場として γ -ZrP- C_n ($n = 6, 12$) および PEI-PGMA-g-PEP を合成した。予備的な実験として γ -ZrP- C_n を用いたエステル化反応を行ったところ、中程度の収率でエステルが得られ、 γ -ZrP- C_n が有効な疎水性場として利用できることが分かった。

4 参考文献

- 1) C.-J. Li, T.-H. Chan, "Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media, 2nd Ed." John Wiley & Sons, 2007.
- 2) 小林修, 小山田秀和, 「固定化触媒のルネッサンス」シーエムシー, 2007.
- 3) S. Yamanaka, M. Matsunaga, M. Hattori, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1343 (1981).