日大生産工(院) 〇岩銅 達也

日大生産工 佐藤 敏幸・岡田 昌樹・日秋 俊彦 日大理工 岩村 秀

## <u>1.緒言</u>

近年,高温高圧水を反応溶媒として用いた有 機反応プロセスが注目されている。これは,高 温高圧水が温度や圧力を任意に設定すること で,誘電率や水の自己解離定数が連続かつ大幅 に変化することから,溶解度や酸・塩基反応の 制御が可能となり,材料合成場として魅力的な 溶媒であることに他ならない。そのため,これ までの有機反応プロセスにおいて収率や選択 率向上に不可欠な存在であった有機溶媒や 酸・塩基触媒を使用しない全く新しい有機反応 プロセスの構築にむけて活発な研究が行われ ている。

本研究室では、これまでに有機磁性体に関す る分野において応用が期待される次世代型機 能性材料の一つである1,3,5-トリベンゾイルベ ンゼン(TBB)<sup>1)</sup>の無触媒有機反応プロセスにつ いて検討を進めてきた。その結果、反応温度 150 ℃、反応圧力飽和蒸気圧、反応時間1 hの 条件において、最高収率74%でTBBの合成に成 功した<sup>2)</sup>。しかし、高温高圧水中におけるTBB 生成の詳細な反応機構は未だ検討されておら ず、生産プロセスを構築する為には、反応機構 の解明は必須である。

そこで本研究では、この反応機構解明にむけて、まず、中間体と予想されるベンゾイルアセトアルデヒドのフェニル基の*p*-位にメチル基を導入した物質Bを指標とし、原料Aと反応を行った(Scheme 1)。さらに、得られた結果と各



種置換基を持つ原料を用いて同様の実験を行 い,高温高圧水中における反応性について検討 を行ったので結果を報告する。

## <u>2.実験</u>

中間体は文献<sup>3)4)</sup>を参考に合成し、ナトリウ ム塩として実験に用いた。実験は、SUS316製 回分式反応器(内容積:2.1 cm<sup>3</sup>)に、各種原料と 脱気した純水を所定の割合で反応器に仕込み、 容器内をアルゴン置換後、反応温度に設定した 金属溶融塩浴に浸すことで反応を開始させた。 所定の反応時間経過後、冷水浴に浸すことで反 応を停止させた。生成物はジクロロメタンで回 収し、定性・定量分析はGC/MSおよび<sup>1</sup>H-NMR をそれぞれ用いて行った。

## 3.結果および考察

原料比および生成物の収率をTable 1に示す。 まず、反応機構の解明にむけ、AとBをrun 3の 条件において高温高圧水中で共存させ実験を 行った。その結果、生成物であるTBBに指標で あるメチル基が置換した物質Dの生成を確認

Studies on the Reaction Mechanism of the Formation of 1,3,5-Tribenzoylbenzene from 1-Phenyl-2-propyn-1-one in Pressurized Hot Water Tatsuya IWADO, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI and Hiizu IWAMURA

Run	Ratio	- D	P	Yield [mol%]					
	A:B	- К <sub>1</sub>	<b>K</b> <sub>2</sub>	С	D	Е	F	G	Н
1	1:0	phenyl	none	74	0	0	0	13	0
2	4:1	phenyl	<i>p</i> -methylphenyl	27	20	0	0	10	4
3	2:1	phenyl	<i>p</i> -methylphenyl	25	14	0	0	15	14
4	1:4	phenyl	<i>p</i> -methylphenyl	4	1	6	0	41	65
5	0:1	none	<i>p</i> -methylphenyl	0	0	0	0	0	70
6	4:1	<i>p</i> -methylphenyl	phenyl	34	12	0	0	8	7
7	2:1	<i>p</i> -methylphenyl	phenyl	25	11	0	0	10	20
8	1:4	<i>p</i> -methylphenyl	phenyl	9	1	3	0	26	38
9	0:1	none	phenyl	0	0	0	0	0	47

Table 1. Reactions of 1-phenyl-2-propyn-1-ones in various ratios at 150 °C for 2 h

した。これにより、TBB生成において、ベンゾ イルアセトアルデヒドを経由することが明ら かになり、TBBの反応機構の一部が明らかにな った。次に、AとBの原料比を変化させ実験を 行った。その結果, run 4ではEの生成を確認し たことから、原料溶液中においてBを過剰量仕 込むことでBが反応に多く関わり反応が進行 する,つまり反応が原料溶液中のBの割合に依 存することが示唆された。一方, run 6-8の条件 では、Aの三量化で生成するCの収率が高く、 Bを過剰量仕込み時に生成するEの収率が低い 傾向を示した。これは、メチル基の置換基効果 により,原料自身の反応が促進させるためと考 えている。また, run 5およびrun 9の条件では, TBBおよび誘導体が生成しなかったことから, Aの構造がTBBの合成に必須であることが明 らかになった。

次に,各種置換基を持つ原料を用いた時の反応性について検証した(Scheme 2)。結果をTable 2に示す。結果より、合成には成功したもののTBB(run 1)に比べて収率は低い傾向を示し、特にrun 4では低収率であった。これは、スチリル基のπ電子共役が反応に影響をおよぼしているためだと考えている。

現在,高温高圧水中におけるTBBの合成において反応モデルを提案し,各反応経路について 速度論的解析を行い,反応機構の解明を進めて おり、当日はその結果も含めて発表する。



Scheme 2

## Table 2. Reactions for various substituted

1-aryl-2-propyn-1-ones at 150 °C

Run	R	Reaction time	Yield [mol%]		
		[min]	J	К	
1	phenyl	2	74	13	
2	1-naphthyl	6	46	6	
3	2-naphthyl	6	42	7	
4	styryl	2	14	3	

参考文献

1) 岩村 秀 監修, 有機磁性材料, CMC出版,

1991, 3-25.

2) M. Tanaka, et al., *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 606-61.

3) J. Liu, et al., *Eur. J. Medicinal Chem.*, 2009, 44, 1737-1744.

4) N. Talinli, et al., *J. Heterocyclic Chem.*, 2004, 41, 205-209.