

亜臨界水中での 1,3,5-トリベンゾイルベンゼン類の合成と反応機構の速度論的解析

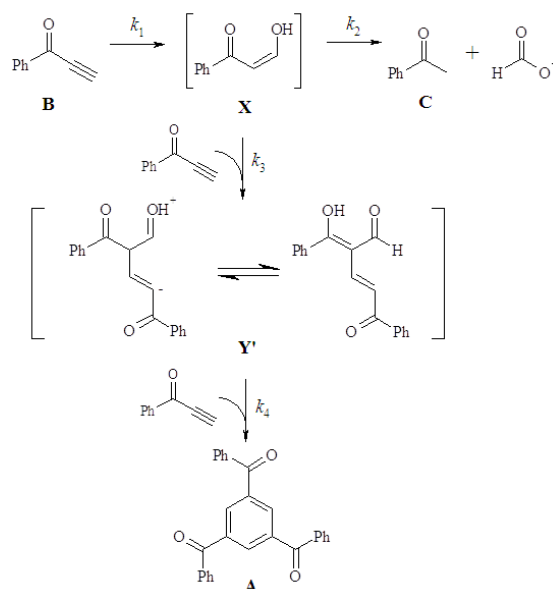
日大生産工(院) ○岩銅 達也 産総研 陶 究 宇都宮大院工 佐藤 剛史

日大生産工 佐藤 敏幸・岡田 昌樹・日秋 俊彦 日大理工 岩村 秀

【1. 緒言】

近年、高温高压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、高温高压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を連続かつ大幅に変化させられることから、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。

本研究では、有機磁性体など次世代型機能性材料の分野において重要な中間体である 1,3,5-トリベンゾイルベンゼン(TBB, **A**)¹⁾を高温高压水中無触媒で合成するプロセスの検討を行った。具体的には、1-フェニル-2-プロピン-1-オン(**B**)から **A** の合成において、反応時間および反応温度を操作因子として最適合成条件を検討した。また、反応機構の検討のため、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 **X** を指標とし、原料 **B** と反応を行った。その結果、**X** を経由する反応機構が明らかになった²⁾。この結果から、高温高压水中での **A** の生成反応の反応機構を **Scheme 1** のように推定し、各速度定数を決定した。さらに、反応器を可視化する実験を追加することにより、原料である **B** の低温領域における溶解性および反応性について検討した。



$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= k_4[Y'][B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= -k_1[B] - k_3[X][B] - k_4[B][Y'] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[X] \\ \frac{d[X]}{dt} &= k_1[B] - k_2[X] - k_3[X][B] \\ \frac{d[Y']}{dt} &= k_3[X][B] - k_4[Y'][B]\end{aligned}$$

Scheme 1

【2. 実験】

A の合成には、SUS316 製回分式反応器(内容積: 2.1 cm³)を用いた。**B** と脱気した純水を 1:400

Reaction Mechanism for the Formation and Kinetics of 1,3,5-Triarylbenzenes in Subcritical Water

Tatsuya IWADO, Kiwamu SUE, Takafumi SATO, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI and Hiizu IWAMURA

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 ^1H -NMRをそれぞれ用いて行った。

Bの溶解性および反応性の検討では、SUS316製可視窓付き反応器(内容積: 11.5 cm^3)を用いた。**B**と脱気した純水を1:400の割合で反応器に仕込み、ヒーターで設定温度である $150\text{ }^\circ\text{C}$ に昇温し、目視により飽和蒸気圧下での反応器内部の原料の状態を観察することで評価した。

【3. 結果および考察】

高温高压水中、出発原料である**B**の環化三量化生成物である**A**の生成が確認された。各反応温度における**A**の収率の経時変化を図1に示す。反応初期の**A**の生成速度は温度とともに上昇するものの、平衡収率は低温ほど高くなる傾向を示し、反応温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、反応時間 60 min 、反応圧力 0.5 MPa の条件において最高収率 74% を得た³⁾。

そこで、副生成物であるアセトフェノン(**C**)に注目し、その収率の経時変化を評価した。各反応温度における**C**の収率の経時変化を図2に示す。高温ほど**C**の収率が増加することから、**C**の生成の抑制には低温条件が適していることを確認した。これらの結果より、活性化エントロピーが反応を支配していることが示唆された。

次に、反応機構を明確にするため、各反応の反応速度の解析を行った。実験で得られた**A**、**B**、**C**の収率の値を用い速度定数を決定するとともに、決定した速度定数を用いて収率の経時変化を計算した。その結果、 $250\text{ }^\circ\text{C}$ および $300\text{ }^\circ\text{C}$ では実測値と計算値は良好に一致した。一方で、低温条件である $150\text{ }^\circ\text{C}$ および $180\text{ }^\circ\text{C}$ では、反応初期において原料**B**の収率の計算値が実測値に比べて著しく低くなった。そこで、この差を解明するために可視窓付き反応器を用い

反応器内部の状態を目視で確認した。その結果、原料**B**が $50\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で溶解してから $70\text{ }^\circ\text{C}$ ～ $80\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で反応開始していることが確認できた。低温条件では高温条件と比較して昇温速度が小さいことを考慮すると、低温条件では原料の溶解過程が律速となり、反応が遅くなっている可能性が示唆された。

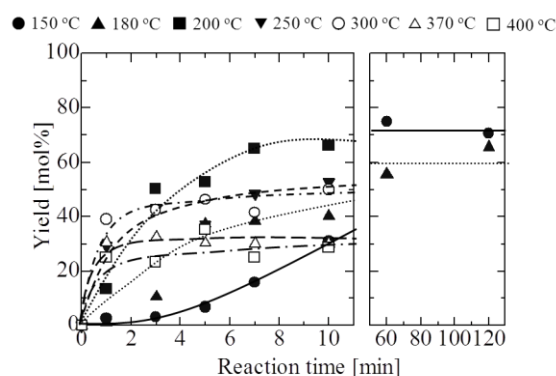


図1 各反応条件におけるTBBの収率

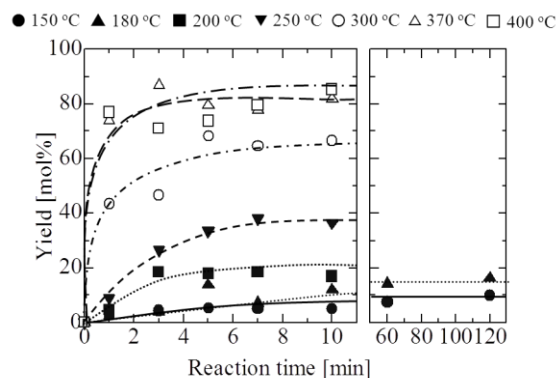


図2 各反応条件におけるアセトフェノンの収率

【参考文献】

- 1) 岩村 秀 監修, 有機磁性材料, CMC 出版, 1991, 3-25.
- 2) 岩銅達也, 第44回日本大学生産工学部学術講演会講演要旨集, 855-856.
- 3) M. Tanaka, et al., *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 606-612.