

## 非対称置換 1,3,5-トリアシルベンゼンの高温高压水中における合成

日大生産工(院) ○稲葉 峻一郎

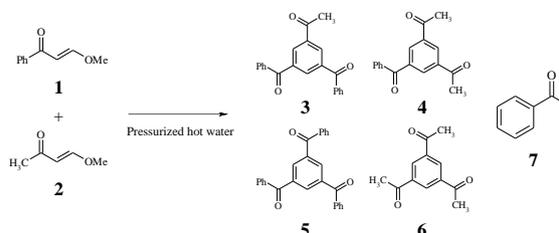
日大生産工 佐藤 敏幸・岡田 昌樹・日秋 俊彦 日大理工 岩村 秀

## 【1.緒言】

1,3,5-トリベンゾイルベンゼン類は次世代の高機能性材料合成への利用が期待される重要な化合物である。特に非対称置換体は、磁気記録材料やドラッグデリバリーシステム等の応用が求められている有機磁性体の分野において注目される dendrimer の合成で前駆体として用いた例が報告されている<sup>1)</sup>。非対称置換体の合成法としては、乳酸を触媒としたエナミノンの環状三量化反応などが報告されている<sup>2)</sup>。

一方、環境を考慮した有機合成プロセスとして、高温高压水中を反応場とした触媒や有機溶媒を使用しない合成法が注目されている。高温高压水は温度および圧力を制御することにより、物性を自在に変化させることができる。誘電率は、高温高压条件下において大きく低下し、低極性の炭化水素が溶解するようになる。また、イオン積は、最大で常温常圧水の約 1000 倍になり、生じる  $\text{H}_3\text{O}^+$  と  $\text{OH}^-$  が触媒として機能することが知られている<sup>3)</sup>。これらの特性により、高温高压水を用いた無触媒反応においては触媒の除去や中和といった後処理の必要が無いというメリットがある。

そこで本研究では、1-アセチル-3,5-ジベンゾイルベンゼン(3)を前駆体とする dendrimer の合成法の開発を目的とし、非対称置換 1,3,5-トリアシルベンゼンの高温高压水中における合成について検討した。本報告では、3-メトキシ-1-フェニル-2-プロペン-1-オン(1)および 4-メトキシ-3-ブテン-2-オン(2)を原料とした付加環化反応における目的物 3 の収率増加に向けて、最適合成条件の検討を行った (Scheme 1)。また、反応機構の解明に向けて酸または塩基を添加した条件での合成を行った結果について報告する。



Scheme 1

## 【2.実験方法】

SUS316製回分式反応器(内容積:2.1 cm<sup>3</sup>)に原料1, 2および脱気した純水0.7506 gを2:1:400の物質質量比で仕込み、反応器内をアルゴンで置換後、反応温度に設定したサンドバスに設置し反応を開始させた。所定の反応時間経過後、反応器を冷水浴に浸すことで反応を停止させた。内容物はジクロロメタンを用いて回収し、定性分析にはGC/MSを、定量分析は<sup>1</sup>H-NMRを用いて行った。実験は、反応温度110, 230および300 °C、反応圧力は水の飽和蒸気圧である0.14, 2.80, 8.59 MPaで行った。

また、酸・塩基を添加した実験では、純水の代わりにpH4とpH10に調整したHNO<sub>3</sub>水溶液およびNaOH水溶液をそれぞれ使用し、反応温度300 °C、反応時間5 minの条件で反応を行った。

## 【3.結果および考察】

## 3-1. 反応温度及び反応時間の影響

各温度で反応を行った結果、すべての条件において目的生成物3、副生成物1,3-ジアセチル-5-ベンゾイルベンゼン(4)、1,3,5-トリベンゾイルベンゼン(5)、1,3,5-トリアセチルベンゼン(6)およびアセトフェノン(7)の生成を確認した。各温度における原料 1 の減少及び生成物の収率の経時変化を図1, 2および3にそれぞれ示す。

図1に注目すると、副生成物4および6は、3および5と比較して短時間に高収率で得られる

Synthesis of unsymmetrically-substituted 1,3,5-Triacylbenzene  
in pressurized hot waterRyoichiro INABA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI  
and Hiizu IWAMURA

ことが明らかとなった。一方、反応温度の上昇に伴い**3**および**5**の収率が向上し、より短時間で反応が進行することが確認された。そして、反応温度300 °C、反応時間5 minにおいて目的物1-アセチル-3,5-ジベンゾイルベンゼン(**3**)が収率24.5%で得られた。低温側と比較して高温条件で**3**および**5**の収率が向上した理由としては、原料**1**はフェニル基を持つため**2**と比較して高温高圧水への溶解性が低くなり、十分に混合されなかったことが考えられる。さらに、水のイオン積は250から300 °C付近で最大となることが知られており、酸塩基触媒効果が最大となったことで反応を促進したことが考えられる。

また、110 °C長時間の反応では、**6**の収率が反応時間の経過とともに減少する傾向がみられた。形成されたベンゼン環が開環するような逆反応が進行することは考えにくいため、カルボニル酸素の還元などアセチル基に対する副反応の進行が示唆された。

### 3.2. 酸塩基の添加の効果

本反応の酸塩基添加による触媒効果を確認するため、HNO<sub>3</sub>水溶液およびNaOH水溶液を用いて行った実験結果を表1に示す。酸を添加した場合には生成物**3**、**4**および**5**の収率が向上し、特に**5**の収率の増加が顕著にみられた。それに対し、塩基を添加した場合には各生成物の収率が酸塩基無添加の場合と同程度の値となった。Iwadoら<sup>4)</sup>の報告では酸触媒を用いたaldol縮合による三量化機構を提案しているが、本結果から酸および塩基両者による触媒機構の存在が示唆された。

今後、イオン積および誘電率が低下する300 °C以上の温度条件において反応を行うことで、目的物の収率向上や高温高圧水の物性が反応に与える影響を検討する計画である。また、原料の物質質量比が各生成物の生成速度に与える影響を調査することで、詳細な反応機構について検討する予定である。さらに、反応器のスケールアップにより**3**の収量を確保し、アセチル基を手掛かりに dendrimer の合成を行う。

#### 【参考文献】

- 1) K. Matsuda, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 1996, 2, 259-264.
- 2) J. P. Wan, *et al.*, *RSC Adv.*, 2014, 4, 20499-20505.
- 3) W. L. Marshall, *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, 10, 295-304.
- 4) T. Iwado, *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 1949-1954.

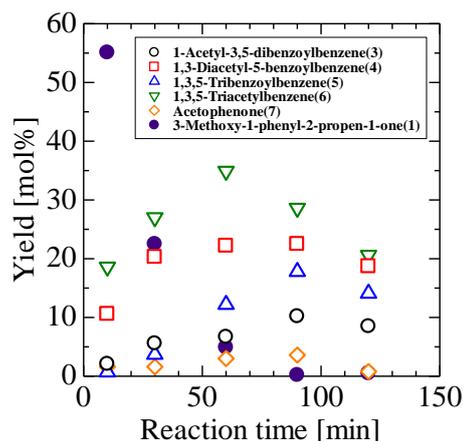


図1 110 °Cにおける各生成物収率の経時変化

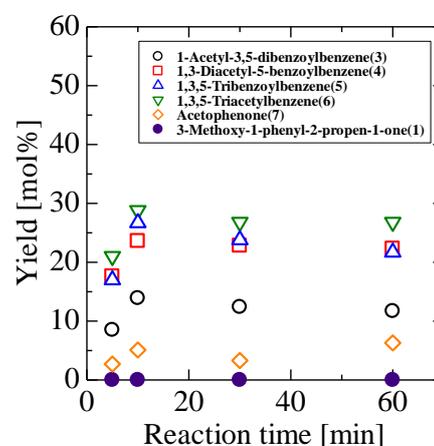


図2 230 °Cにおける各生成物収率の経時変化

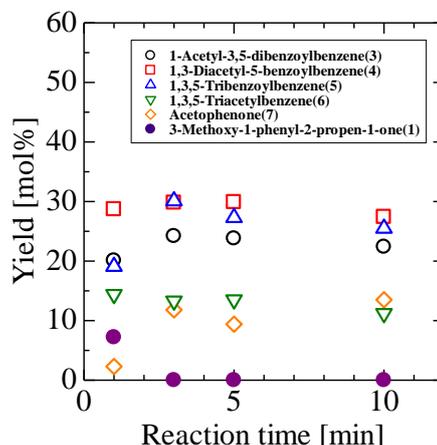


図3 300 °Cにおける各生成物収率の経時変化

表1 酸・塩基を添加した場合における各生成物の収率

pH	Yield[mol%]				
	3	4	5	6	7
4	26.6	32.9	34.8	11.7	6.7
7	23.8 ± 0.7	29.9 ± 0.7	27.3 ± 0.9	13.5 ± 0.5	9.4 ± 3.2
10	22.9	28.5	23.9	13.6	6.1