

超臨界流体を媒体とするマクロサイクルの合成
 Supercritical carbon dioxide as solvent for synthesis of macrocycle
 9730128 横川 さやか Sayaka Yokokawa

指導教官 小川昭二郎

<目的>

近年、有機合成反応において新しい溶媒として超臨界流体が関心を集めている。超臨界流体とは、臨界点以上に加熱、加圧する事によって液体と気体との区別がつかなくなる状態をいう。超臨界状態にある分子は分子間の相互作用に打ち勝つほどの高い運動エネルギーをもっている。そのため、加圧して密度を液体程度に高め、液体や固体物質を溶解し、その中で化学反応を起こすことも出来る。また、減圧して密度を気体と同じ程度に低く出来ることから、溶質や反応物と超臨界溶媒を容易に分離することが出来る。この特性から、超臨界流体を溶媒として用いられれば廃棄物を減らす事や収率の悪い合成反応においてより高い収率を得ることが期待される。

特に、水と二酸化炭素が超臨界溶媒として注目されている。今回は水の臨界点が温度 374.2℃、圧力 218.3atm、に対し、二酸化炭素の臨界点が温度 31.0℃、圧力 72.9atm とはるかに穏和な条件で超臨界流体になることから、二酸化炭素を超臨界流体として使用した。二酸化炭素超臨界流体の溶解度はヘキサンに近い為、従来から有機反応の解析や有機合成の研究が二酸化炭素超臨界下で行われている。

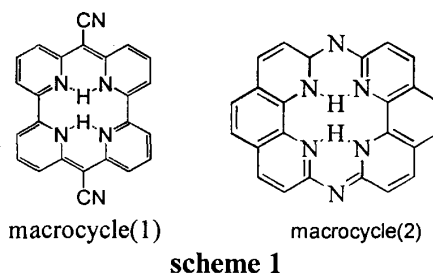
そこで、CN 基をもつテトラアザマクロサイクル (以下 (1)) と 1,10-フェナントロリンから合成される大環状化合物 (以下 (2)) の 2 つの物質について検討した。

本研究室では、小川らによって合成された 2,2'-ビピリジン環を含む炭素を橋かけとしたジシアノテトラアザマクロサイクル (1) とその誘導体を用いた新しい機能性大環状化合物の研究が進められている。これまでに、そのアルキル化された誘導体はリチウムイオンに対して非常に高い選択性で安定した錯体を形成する事が分かっている。この合成は窒素置換で 120℃ に加熱しながら 6 時間攪拌することにより合成される。これまでの収率は 10.4% である。

また、1,10-フェナントロリンとその誘導体は古くから鉄(II)に対する呈色試薬として知られている。本研究室では 2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリンからマクロサイクル

(2)を合成し、その性質について研究が行われている。

本研究では、テトラアザマクロサイクルの合成方法を緩和すること、2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリンを利用し大環状化合物を合成することに超臨界流体を溶媒として利用することを試みた。



<実験装置>

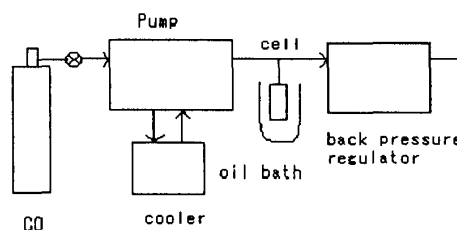
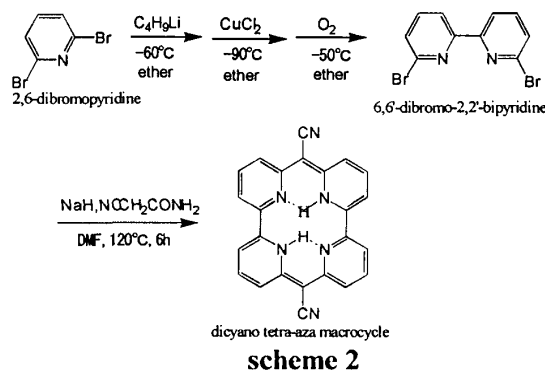


Fig.1 Apparatus for synthesis in supercritical fluid

<実験方法>

i) マクロサイクル (1) について

従来のマクロサイクル (1) の合成方法を以下に示す。(scheme 2)



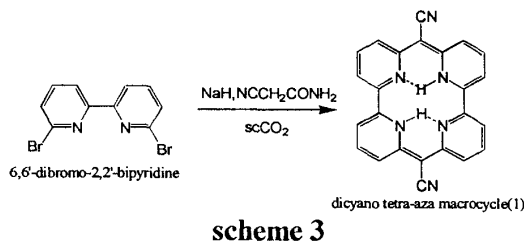
超臨界二酸化炭素を溶媒として用いた合成では、水素化ナトリウム、 α -シアノアセトアミド、DBBP を混ぜ超臨界状態で合成を

試みたが、IR スペクトルの結果からおそらく水素化ナトリウムと α -シアノアセトアミドが反応したものと考えた。

そこで、溶媒として DMF を加え、DMF の量、圧力、温度、反応時間など条件を変え合成を試みた。以下の手順で実験を行った。

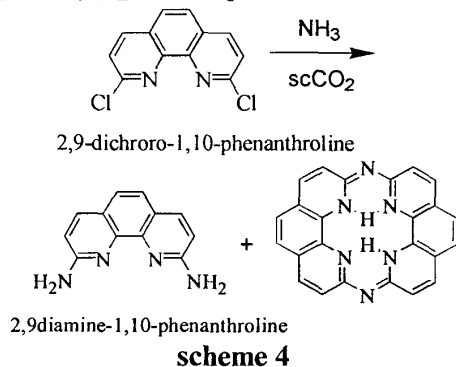
水素化ナトリウム 0.03 g、 α -シアノアセトアミド 0.062 g、DBBP 0.028 g を均一になるように混ぜ、水素化ナトリウムにより脱水した DMF を加えて、超臨界セル (6ml 容量) に入れる。反応条件は、DMF (0.7ml、1.0ml、1.3ml、1.5ml) 気圧 (200atm、100atm、80atm)、温度 (70°C、120°C、150°C) の範囲において実験を行った。Fig.2 の実験装置の図に従い、二酸化炭素を冷却、圧縮してセルに流して同時にセルを臨界点以上に暖め、セル内を超臨界状態にし、2 時間反応させる。

終了後、セルを液体窒素中に入れ二酸化炭素を固化させることで圧力を下げセルをはずし、二酸化炭素を揮発させて生成物を回収する。少量のメタノールと水で洗浄する。



ii) マクロサイクル(2)について

以下の反応を期待して 2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン 0.044 g とアンモニア水、もしくは塩化アンモニウムとを 3 時間超臨界状態下で反応させた。



<結果と考察>

i) マクロサイクル (1) について

水で洗浄後、メタノール可溶分を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) (溶離液: メタ

ノール、流速: 1ml/min) で測定した結果、DMF 1.0ml、気圧 100atm、温度 120°C での生成物の測定結果において、3.03 分にピークが見られた。これを Fig.2 に示す。(DBBP のピークは 2.41 分に表れる。)

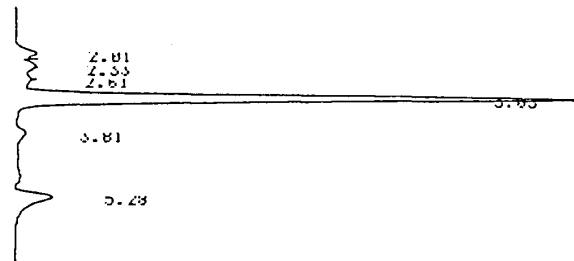


Fig.2 results of HPLC

このピークを示す物質については現在分析中である。また、メタノール不溶分の IR スペクトルを測定したところ、前回の DMF を加えない実験での IR スペクトルとは異なり、DMF を加えたことで今までとは異なる反応が起こっていると考えられる。生成物の色から、マクロサイクル (1) は得られていないと考え、温度を 150°C にしたところ赤い生成物が得られた。しかし、再現性が乏しいため、今後も検討が必要である。

ii) マクロサイクル (2) について

反応条件を気圧 200atm、温度 (70°C、120°C) で行った。アンモニア水、塩化アンモニア水両方の場合とも IR スペクトルを測定した結果、未反応であることがわかった。そのため過剰のアンモニア水を加え合成を試みたが、これも未反応であった。ジクロロフェナントロリンを用いたマクロサイクル (2) の合成に関しては反応条件、実験方法をより検討する必要がある。

<総括>

2つのマクロサイクルとも目的物を得ることは出来なかったが、マクロサイクル (1) に関しては、超臨界二酸化炭素を溶媒とした合成で何らかの反応があったため、生成物の分析を行うことに加え、さらに反応条件を検討していく必要がある。

<参考文献>

1. 化学と教育 48 巻 3 号 (2000 年) 超臨界流体の化学
2. 実例でみるグリーンケミストリー 日本化学会