法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-31

アズレン誘導体の水中での合成法の検討

松本, 遼一 / MATSUMOTO, Ryoichi

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学・工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
55
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2014-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00010448

アズレン誘導体の水中での合成法の検討

EXAMINATION OF THE COMPOSITION METHOD OF THE AZULENE DERIVATIVE IN THE WATER

松本遼一
Ryoichi MATSUMOTO
指導教員　佐藤耕一　教授

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

In recent years, organic reactions in aqueous media have attracted much attention due to the escalating demand for more environmentally benign chemical processes. In most reported examples of aqueous reactions, however, the reaction mixture was extracted with organic solvents after the completion of the reaction. In this context, we have now developed a simple solid-liquid separation procedure without organic solvents in synthesizing azulene derivatives by aqueous Aldol condensation and Passerini reaction. Furthermore, we constructed ‘surfactants-recycling procedure’. The present method not only produces azulene derivatives in good yields, but also facilitates the isolation of the products.

Key Words *: water, surfactant, azulene, Aldol reaction, Passerini reaction,*

1. 緒言

近年，グリーンケミストリー化の一環として，水を溶媒とした室温での有機反応が注目を集めている [1]. Azulene 誘導体の多くは常温で固体であり水に不溶であるため，水溶媒中での反応は不可能であると考えられてきた．小澤ら [2]は，室温で水に不溶である固体の 3-Formylguaiazulene を，メノウ製の乳棒と乳鉢を用いて微小な粉末にすることによって，SDS-Water 系に分散させて，シリルエノールエーテルと Aldol 反応を行い高収率で Aldol 反応物を得ている.

そこで本研究では，水中で Aldol 反応で得られるアズレンカルコン誘導体の合成を試みた．また，その過程で生成物が固体化したため, その精製法のグリーン化について検討した.

2. 界面活性剤

界面活性剤はカチオン系界面活性剤の CTAB とアニオン系界面活性剤の SDS の２種類を反応に用いた(**Fig. 1**).

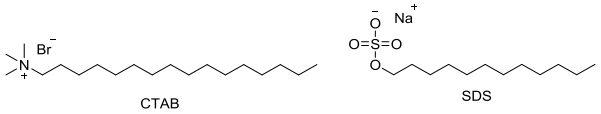


Fig. 1 Surfactants

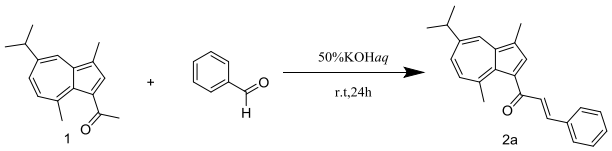
3. 水中におけるアズレンカルコン誘導体の合成

3-Acetylguaiazlene(**1**)と benzaldehyde の有機溶媒中での Aldol 縮合において, 触媒に KOH50%*aq* を用いることで高収率が得られている.

3. 1. 溶媒の比較

メノウ製の乳棒と乳鉢を用いて微小な粉末にした 1 と液体である benzaldehyde を加え，KOH50%*aq* 条件下室温で種々溶媒中で 24 時間撹拌した (**Table 1**).

Table 1 Aldol reaction in water



Entry	Solvent	Yield of 2	Recovery
1	MeOH	58	10
2	CTAB/water	65	trace
3	SDS/water	0	97
4	water	0	98

カチオン性界面活性剤である CTAB を用いた際に 65%という収率が得られた．これは MeOH 中での反応と比較して高い収率である．ところで，この CTAB/water 中では反応中に沈殿物が見られた. 沈殿物はガラスフィルターを用いることで, 容易に溶媒との分離が可能であった．そのため，沈殿物の収率と，ろ液を含む全体の収率を比較した.

3．2．沈殿物の収率と全体収率の比較

上記条件下，溶媒に CTAB/water を用い，沈殿物から得た

収率と，ろ液を含めた全体収率の比較をした(**Table 2**).

Table 2 Comparison of solid yield and whole yield

Entry	All/Solid	Yield(%)	Recovery(%)
1	All	65	trace
2	Solid only	62	trace

結果より,目的物がほとんど沈殿物の中に存在することが明らかとなった．沈殿物をろ過することで，生成物を分離する時に抽出が不要となった．次いで沈殿を取り除いた後，ろ液を用いて再度反応を実行出来る可能性があると考えられた．そのため反応終了後，ろ液を再利用し合成を行った．

３．３. ろ液を再利用したアズレンカルコン誘導体の合成

CTAB/water に微小な粉末にした **1** と液体である benzaldehyde を加え, KOH50%*aq* 条件下室温で 24 時間攪拌した．反応終了後，沈殿物をガラスフィルターを用いて取り除き, ろ液に **1**,**benzaldehyde** を加え再度合成を行った(**Table 2**).

Table 2 Examination of the composition method by the Aldol condensation

Entry	run	Ratio*	Yield(%)	Recovery(%)	Solid-state
1	1	A:B=1:4	70	trace	prizms
	2	A:B=1:4	64	3	oil
	3	A:B=1:4	54	7	oil
2	1	A:B=1:4	75	2	prizms
	2	A:B=1:1.5	59	12	prizms+powder
	3	A:B=1:1.5	54	13	prizms+powder

*A=3-Acetylguaiazulene,B=benzaldehyde

Entry 1 では benzaldehyde を過剰に加えたため２回目以降の合成で油状物質となった．そのため Entry 2 では benzaldehyde の比率を変えることにより，３回目の反応でも球状や粉状の沈殿物が得られた．Entry 2 より２回目，３回目ともに収率に変化がないことから，溶媒を回収し再度合成を行う手法は有効であると考えられる．そのため他のアズレン誘導体合成でも応用できるか検討した．

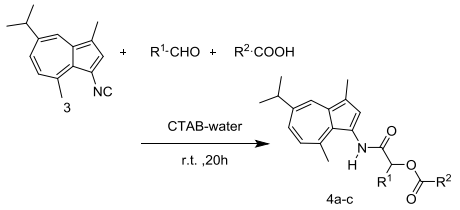
４．Passerini 反応

神座[3]により Passerini 反応では界面活性剤に CTAB を用いることで，副生成物の生成を抑制し，効率よく目的物を合成できると報告されている．

４．１．固体化の検証

CTAB/water に，メノウ製の乳棒と乳鉢を用いて微小な粉末にした 3-Isocyanoguaiazulene(**3**)，種々アルデヒド，カルボン酸を加え室温で 20 時間攪拌した（**Table 4**）.

Table 4 Passerini reation in water



Entry	R^1-CHO	R^2-COOH	Solid state	Yield(%)
1	HCHO	$CH_3(CH_2)_8COOH$	prizms+powder	87
2		CH_3COOH	powder	53
3		CH_3COOH	prizms+powder	60

Entry 1-3 の合成で球状や粉状の沈殿物が得られた．Entry 1 では沈殿物から 87%と高い収率を得た. そのため Entry 1 の条件で，ろ液を再利用し，合成が行えるか検討した.

４．２．ろ液を再利用した合成

CTAB/water に **3** の微小な粉末 と formalin, decanoic acid を加え, 室温で 20 時間攪拌した．反応終了後，沈殿物をガラスフィルターを用いて取り除き，ろ液に **3** ,formalin,decanoic acid を加え再度合成を行った（**Table 5**）.

Table 5 Composition using separated liquid by the Passerini reaction

run	Yield(%)	Recovery(%)	Solid-state
1	87	0	prizms+powder
2	73	4	powder
3	74	3	powder

Passerini 反応においても，ろ液を再利用した合成で粉状に沈殿することがわかった．またこの結果から Aldol 縮合反応以外でも, ろ液を複数回使用し, 合成が行えることがわかった.

５．結言

水中でのカルコン誘導体の合成に成功した．さらに反応中に沈殿が見られ，沈殿物と溶媒をガラスフィルターで容易に分離することが出来た．また，ろ液を再利用し合成を行えることがわかった．Passerini 反応においても，同様の手法で沈殿物の分離が出来たことから, 他反応への応用が期待できる．この手法を用い抽出作業や，カラムを省くことで，合成を行う際のコストの低減が期待される.

参考文献

1）Shu Kobayasi, *Tetrahedron Lett.*,**38**,26,4559(1997)

2）小澤由光，法政大学大学院修士論文，「水を媒体としたアズレン誘導体の合成」(2005)

3）神座康人，法政大学修士論文，「水中でのアズレン誘導体合成における界面活性剤の影響」（2009）