報 文

アルコキシアルコール修飾シリカゲルの合成と利用

森口 武史・石黒 裕康・松原 凱男・吉原 正邦・前嶋 俊寿・伊藤征司郎

近畿大学理工学部応用化学科
(〒577 東大阪市小若江 3-4-1)

Synthesis and Application of Silica Gel Modified with Alkoxyalcohols

Takeshi MORIGUCHI, Hiroyasu ISHIGURO, Yoshio MATSUBARA, Masakuni YOSHIHARA,
Toshihisa MAESHIMA, and Seishirou ITODepartment of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University
(3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, 〒577)

Silica gels modified by alkoxyalcohols were prepared by refluxing silica gel and alkoxyalcohols in *n*-decane. Characterization of the modified silica gels was performed by FT-IR, DTA and elemental analysis.

Benzyl bromide, *n*-hexyl bromide and dibromoethane reacted with potassium acetate in the presence of the modified SiO₂ to give the corresponding acetates. Reduction of acetophenone, cyclohexanone, 1-indanone and 2-octanone with NaBH₄ proceeded smoothly in the presence of the modified SiO₂.

1 緒 言

シリカゲルはその表面にシラノール基 (Si-OH) を多数有しており、しかも、このシラノール基が多数の有機基と反応し、種々の異なった表面を形成することから、無機酸化物-有機物複合材料を合成することが可能である。例えば、一般に GLC や LC に使用されるシリカゲル充填剤^{1,2)}では、シリカゲル表面を修飾している有機基の種類により、全く異なった分離能を示すことが知られている。また、鈴木ら^{3~7)}は、シリカゲル表面をフェニル化、ジアゾカップリング等で処理することにより、有機顔料を製造することに成功している。これらは主に、分割用や顔料用に使用されているという報告例であり、修飾シリカゲルを有機反応の触媒として利用したという事例については、まずほとんど見られない。

そこで筆者らは、シリカゲル表面を数個のエーテル基を有したアルコキシアルコールで修飾した、アルコキシアルコール修飾シリカゲルを合成し (Scheme-1)、これを有機反応の触媒として利用することに着目した。すなわち、シリカゲル表面に林立していると思われるアルコキシアルコールのエーテル基が、分子間でクラウンエーテル⁸⁾のように相互作用することが考えられ、効率的な

Scheme-1 Surface of silica gel modified with alkoxyalcohols.

有機反応の触媒として利用できる可能性がある。

今回、数種のアルコキシアルコール修飾シリカゲルを還流脱水により合成し、これを触媒として利用した有機反応について検討したところ、ハロゲン化アルキルのアセテート化反応及び、カルボニル化合物の還元反応が進行することが判明したので、ここに報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

シリカゲルの修飾に用いた試薬として、シリカゲルは FUJI-DAVISON CHEMICAL LTD. 製の Super Micro Bead Silica Gel (粒子径: 30 μm 以下, 平均粒子径: 15~20 μm, 比表面積: 500 m²/g, 細孔径: 7 mm) を使用し、アルコキシアルコールは、2-メトキシ

エタノール, 2-(2-メトキシエトキシ) エタノール, 2-[2-(2-メトキシエトキシ) エトキシ] エタノール (和光純薬社製) を用い, 還流溶媒には, *n*-デカン (東京化成社製) を使用した。

アセテート化反応に用いた試薬としては, 基質として, ベンジルブロミド, ヘキシルブロミド, ジブロモエタン (東京化成社製) を使用し, アセテート化剤として酢酸カリウム (和光純薬社製) を使用し, 溶媒としてアセトニトリル (和光純薬社製) を使用した。

還元反応においては, 基質として, アセトフェノン, シクロヘキサノン, 2-オクタノン, 安息香酸メチル (和光純薬社製), 1-インダノン (Aldrich 社製) を使用し, 還元剤として水素化ホウ素ナトリウム (和光純薬社製) を使用し, 溶媒としてトルエン (和光純薬社製) を使用した。

2・2 分析機器

シリカゲルのアルコキシアルコール処理による表面性状の変化や有機反応による生成物の解析及び単離には, 以下の機器を用いて行った。

2・2・1 FT-IR スペクトル

赤外分光光度計 PERKIN-ELMER FT-IR 1760-X Infrared Fourier Transform Spectrometer を用い, 拡散反射法により測定した。

2・2・2 DTA

DTA 測定は島津製作所製の熱分析装置 DT-20 B 型を使用し, 昇温速度 10°C/min, 測定感度 $\pm 50 \mu\text{V}$ で測定した。なお, 試料採取量は 5 mg 一定とした。

2・2・3 ガスクロマトグラフィー

日立 663-30 (カラム: OV-17-3%) 型を用いて測定した。また, 生成物の定性及び定量には島津製作所製クロマトパック C-R 5 A 型を使用した。

2・2・4 ^1H -NMR スペクトル

日本電子 JEOL-JNM-PMX 60 SI (60 MHz) 型核磁気共鳴吸収装置を使用し, 溶媒には重クロロホルム (CDCl_3), 内部指示薬にテトラメチルシラン (TMS) を用い測定した。また, ^1H -NMR スペクトルの化学シフトは δ 値 (ppm) を用い, 多重線表示の記号は, 一重線: s, 二重線: d, 三重線: t, 四重線: q, 多重線: m, 幅広いピーク: b で示した。

2・2・5 高速液体クロマトグラフィー

日本分析工業 LC-09 型 (カラム: GPC) を使用し, 検出器には, YOKOGAWA HOKUSHIN ELECTRIC 3021 型を使用した。

2・3 アルコキシアルコール修飾シリカゲルの合成⁹⁾

アルコキシアルコール 10 g と溶媒 40 g との混合溶液にシリカゲル 4.0 g を加え, 窒素気流下で, 約 5 h 還流を行った。なお, 還流処理を行う際は, フラスコと冷却管との間には水分定量器を取り付けて行った。還流処理後, 汙過し, *n*-ヘキサン, アセトンの順で充分洗浄して, 40°C で真空乾燥したものをデシケーター中に保存した。なお, 還流処理の条件ならびに試料の略号を Table-1 に示した。

2・4 アセテート化反応¹⁰⁾

2・3 で合成した修飾シリカゲル 0.1 g, 酢酸カリウム 0.396 g (0.4 mmol), アセトニトリル 10 mL を窒素気流下で加え, 30 min 予備かくはん後, ハロゲン化アルキル 0.2 mmol を加えて, ガスクロマトグラフィーで確認しながら, 反応を行った。反応終了後, 混合物を水, 飽和食塩水の順に洗浄し, 硫酸ナトリウム (無水物) で乾燥後, 減圧濃縮し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (*n*-ヘキサン: アセトン=4:1) により置換生成物を単離した。なお, ハロゲン化アルキルの種類及び反応結果を Table-2 に示し, 得られた置換生成物の ^1H -NMR [δ (ppm) (CDCl_3)] のデータを以下に示した。

ベンジルアセテート; 2.10 (3 H, s, $-\text{COCH}_3$), 5.20 (2 H, s, $-\text{CH}_2-$), 7.47 (5 H, s, $-\text{Ph}$)

ヘキシルアセテート; 0.90 (3 H, t, $-\text{CH}_3$), 1.35 (6 H, m, $-\text{CH}_2-$), 2.02 (3 H, s, $-\text{COCH}_3$), 4.01 (4 H, t, $-\text{CH}_2-$)

エチレンジアセテート; 2.10 (3 H, s, $-\text{COCH}_3$), 4.31 (4 H, s, $-\text{CH}_2-$)

2-ブロモエチルアセテート; 2.12 (3 H, s, $-\text{COCH}_3$), 3.55 (2 H, t, $-\text{CH}_2-$), 4.40 (2 H, s, $-\text{CH}_2-$)

2・5 還元反応¹¹⁾

2・3 で合成した修飾シリカゲル 0.5 g, 水素化ホウ素ナトリウム 0.15 g (4 mmol), トルエン 12 mL を窒素気流下にて加え, 30 min 予備かくはん後, カルボニル化合物 8 mmol を加え, ガスクロマトグラフィーで確

Table-1 Treating condition and elemental analysis of silica gel modified with alkoxyalcohols.

Samples	Treating condition		Elemental analysis			
	Alkoxyalcohols	Reflux temp. (°C)	C (%)	H (%)	H/C	
					Found	Calcd.
SiO ₂ -1	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	150	5.95	1.20	0.202	0.193
SiO ₂ -2	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	200	10.17	1.93	0.190	0.182
SiO ₂ -3	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	250	11.63	2.06	0.177	0.178

Table-2 Substitution reaction of alkyl halide with potassium acetate in acetonitrile.

Substrate	Cat.	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)	Product
-CH ₂ Br	—	25	72	0	-CH ₂ OAc
	SiO ₂	25	48	50	
	SiO ₂ -1	25	48	95	
	SiO ₂ -2	25	72	93	
	SiO ₂ -3	25	72	94	
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Br	—	25	72	0	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OAc
	SiO ₂	25	72	0	
	SiO ₂ -1	25	72	16	
	SiO ₂ -2	25	72	14	
	SiO ₂ -3	25	72	16	
Br-C ₂ H ₄ -Br	—	85	72	0	AcO-C ₂ H ₄ -OAc
	SiO ₂	85	72	0	(15%)
	SiO ₂ -1	85	48	61	AcO-C ₂ H ₄ -Br (46%)

Table-3 Rate constants in the reaction of benzyl bromide with potassium acetate.

Samples	<i>k</i>	<i>k</i> / <i>k</i> ₀
SiO ₂ -1	0.146	1.74
SiO ₂ -2	0.109	1.30
SiO ₂ -3	0.108	1.29

$$k_0=0.084$$

認しながら 25°C でかくはんした。反応終了後、混合物を 2 M HCl, 飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸ナトリウム(無水物)で乾燥後、減圧濃縮し、高速液体クロマトグラフィー (CHCl₃) により生成物を単離した。なお、ハロゲン化アルキルの種類及び反応結果を Table-4 に示し、得られた生成物の ¹H-NMR [δ (ppm) (CDCl₃)] のデータを以下に示した。

1-フェニルエタノール; 1.48 (d, 3 H, -CH₃), 1.98 (s, 1 H, -OH), 4.83 (q, 1 H, ≡CH), 7.40 (s, 5 H, -Ph)

シクロヘキサノール; 0.82~2.18 (m, 10 H, cyclohexane), 2.93 (b, 1 H, -OH), 3.60 (m, 1 H, ≡CH)

1-インダノール; 1.93~2.46 (m, 2 H, -CH₂-), 2.59 (b, 1 H, -OH), 2.72~3.19 (m, 2 H, -CH₂-), 4.98~5.31 (m, 1 H, ≡CH), 7.13~7.54 (m, 4 H, -Ph)

2-オクタノール; 0.66~1.01 (m, 3 H, -CH₃), 1.11 (d, 3 H, -CH₃), 1.20~1.56 (b, 10 H, -CH₂-), 1.62 (b, 1 H, -OH), 3.42 (m, 1 H, ≡CH)

3 結果及び考察

3・1 アルコキシアルコール修飾シリカゲルの同定

2・3 で得た修飾シリカゲルの FT-IR スペクトルの一例を Fig.-1 に示した。アルコキシアルコール修飾シリカゲル (SiO₂-1, SiO₂-2, SiO₂-3) と、未処理のシリカゲルとでは、明確な吸収ピーク位置の違いは余り見られないが、シリカゲル表面のシラノール基の変角振動に基づく 950 cm⁻¹ 付近の吸収ピークに着目すると、修飾したシリカゲルは、その吸収の強度が小さくなっていることがわかった。これは、シラノール基の消失に基づくもので、還流脱水により有機基が導入されたということが確認された。

また、DTA (熱差分析) による測定の結果, Fig.-2 に示すように、アルコキシアルコールによって表面改質を行ったシリカゲルには 200°C 付近に発熱ピークがみられたが、未処理のシリカゲルには、全く発熱ピークがみられなかった。この発熱ピークは、温度及びピークの形状から考えて、有機物によるもので、固体表面に結合したアルコキシアルコールの分解に基づくものと解釈できる。

さらに元素分析の結果, Table-1 から、H/C 値が付着した有機基から算出した値と実測値とがほぼ等しい値となったことから、付着した有機基は分解していないということが判明した。

以上、FT-IR スペクトル, DTA 及び元素分析の結果から、シリカゲル表面上にはアルコキシアルコールが Scheme-1 のように分解を起こさずに付着しているということが確認できた。

Table-4 Reduciton of carbonyl compounds with NaBH₄ in toluene at 25°C.

Substrate	Cat.	Time(h)	Yield(%)	Product
	—	96	0	
	SiO ₂	48	35	
	SiO ₂ -1	48	96	
	SiO ₂ -2	48	93	
	SiO ₂ -3	48	95	
	—	120	60	
	SiO ₂	72	60	
	SiO ₂ -1	48	99	
	SiO ₂ -2	48	99	
	SiO ₂ -3	48	89	
	—	96	0	
	SiO ₂	96	60	
	SiO ₂ -2	96	85	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	—	96	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
	SiO ₂	96	0	
	SiO ₂ -1	96	42	
	—	96	0	—
	SiO ₂	96	0	
	SiO ₂ -1,2,3	96	0

Fig.-1 FT-IR Spectra of modified SiO₂.

3・2 アセテート化における触媒効果

2・4 に従ってアセテート化反応を行った結果を Table-2 に示した。臭化ベンジルとの反応では、シリカゲル存在下の場合に比べ、修飾シリカゲルを用いた場合がいずれも高収率で対応するアセテート体を与え、修飾シリカゲルには触媒活性能が増大していることが判明した。また、*n*-ヘキシルブロミド、ジプロモエタンとの反応では、無修飾シリカゲルには触媒能が見られないのに対

Fig.-2 DTA Curves of modified SiO₂.

し、修飾シリカゲルには、明らかにアセテート化に対する触媒能があることが判明した。なお、ジプロモエタンの場合は、モノアセテート体とジアセテート体の2種が生成した。

次に、修飾シリカゲルの触媒能を調べる目的で、ベンジルブロミドのアセテート化反応における経時変化を、SiO₂、SiO₂-1、SiO₂-2、SiO₂-3 について調べ、その結果を積分法による二次の反応速度形式に当てはめてプロットしたものを Fig.-3 に示し、また SiO₂ の速度定数 *k*₀ に対する SiO₂-1、SiO₂-2、SiO₂-3 の各速度定数

Fig.-3 Plots of $1/(a-b) \ln[b(a-x)/a(b-x)]$ vs. reaction time in the reaction of benzyl bromide with potassium acetate.

k との比 k/k_0 を Table-3 に示した。

その結果、修飾シリカゲルの方が処理を施していないシリカゲルよりも反応速度が大きくなり、導入したエーテル基の効果が現れていることが判明した。なお、エーテル基が長くなるにつれて反応速度がやや小さくなっている。一つの可能性として、Scheme-2 に示すように、エーテル基が長くなると、酢酸カリウムが取り込まれる際、エーテル基の末端でカリウムカチオンの取り込みが起こり、求核剤であるアセトイオンがシリカゲル表面から離れた場所に位置してしまい、そのため、シリカゲル表面にトラップされた基質への求核攻撃が起きにくくなって、反応速度が低下したことが考えられる。

3・3 還元反応における触媒効果

2・5 に従って、カルボニル化合物の還元反応を行った。その結果、Table-4 に示すように、アセトフェノン、シクロヘキサノン、1-インダノン、2-オクタノンについては、25℃ で反応が進行して相当する還元生成物が得られた。しかも、3・3 と同様に、修飾シリカゲルを用いた方が、いずれの場合も反応時間が短縮され、収率が向上し、還元反応に対する触媒活性を有していることが判明した。しかし、安息香酸メチルのようなエステルについては反応が進行せず、修飾シリカゲルの添加による効果がみられなかった。

Scheme-2 Schematic illustration of trapping of potassium cation.

4 総 括

アルコキシアルコール修飾シリカゲルを合成し、これを触媒として用いたハロゲン化アルキルのアセト化反応及び、カルボニル化合物の還元反応が起こることが分かり、しかも、未処理のシリカゲルよりも反応時間が短縮され、収率が向上していることが判明した。また、3・3 において、シリカゲルに導入したエーテル基が長くなると、反応速度が若干低下したことや、3・4 において、エステルが還元されなかったことから、今後は、導入するアルコキシアルコールの量や種類を変えたり、基質や反応試剤と相互作用しやすい条件を考慮したりする必要があると考えられる。

[平成 2 年 (1990 年) 12 月 21 日受理]

文 献

- 1) 波多野博行, 花井俊彦, “実験液体高速クロマトグラフィ”, 化学同人 (1988)
- 2) 光学異性体の分割, 日本化学会編, No.6 (1989)
- 3) M. Suzuki, S. Ito, T. Kuwahara, *Chem. Lett.*, 1981
- 4) 鈴木 充, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 色材, 55, 280 (1982)
- 5) 鈴木 充, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 色材, 56, 73 (1983)
- 6) M. Suzuki, S. Ito, T. Kuwahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 957 (1983)
- 7) 鈴木 充, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 色材, 56, 957 (1983)
- 8) 庄野利之, 柳田祥三, 木村恵一 共訳, クラウンエーテルとクリプタンドの化学, 化学同人 (1979)
- 9) 鈴木 充, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 色材, 54, 742 (1981)
- 10) C.L. Liotta, H.P. Harris, M. McDermott, T. Gonza-lez, K. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2417
- 11) T. Matsuda, K. Koida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 2259 (1973)