

Academic Program [Oral A] | 15. Organic Chemistry -Aliphatic and Alicyclic Compounds, and New Synthetic Technology- : Oral A

🏠 Thu. Mar 27, 2025 3:55 PM - 5:15 PM JST | Thu. Mar 27, 2025 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏠

[F]2401(2401, Bldg. 2, Area 4 [4F])

[[F]2401-2vn] 15. Organic Chemistry -Aliphatic and Alicyclic Compounds, and New Synthetic Technology-

Chair: Hirokazu Iida, Satoshi Horikoshi

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[[F]2401-2vn-01]

Acceleration of CO₂ Insertion into Silylamines Using Atmospheric-Pressure Nonthermal Plasma

○Yuri Fujii¹, Takaya Fujie^{1,3}, Yoichi Kitazawa¹, Takuya Kochi¹, Tomohiro Nozaki^{2,3}, Fumitoshi Kakiuchi^{1,3} (1. Keio University, 2. Institute of Science Tokyo, 3. JST-CREST)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[[F]2401-2vn-02]

Development of an Efficient *N*-Methylation using Microwaves and Its Application to Deuterated Compound

○Miki Takizawa¹, Satoshi Horikoshi¹, Akinobu Matsumoto², Takashi Miyazawa² (1. Sophia University, 2. Wisdom Pool Research Institute G.K.)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[[F]2401-2vn-03]

Synthesis of Mono- and Sesquiterpenoids via Microwave-Assisted Cyclization Reaction

○Ryotaro Kikuchi¹, Satoshi Horikoshi¹, Shin-ya Tashita², Takashi Miyazawa² (1. Sophia University, 2. Wisdom Pool Research Institute G.K.)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[[F]2401-2vn-04]

Rapid synthesis of ruthenium and cobalt bipyridyl complexes under microwave irradiation

○Moka Yamauchi¹, Sara Fukuda¹, Kie Takahashi¹, Hirokazu Iida¹, Takeko Matsumura² (1. Kanto Gakuin University, 2. Minerva Light Lab)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[[F]2401-2vn-05]

Rapid synthesis of some fragrant esters under microwave irradiation and investigation to apply the microwave-irradiated CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor)

○Sara Fukuda¹, Moka Yamauchi¹, Riko Arai¹, Hirokazu Iida¹, Mitsuyoshi Kishihara², Isao Kotani³, Takeko Matsumura⁴ (1. Kanto Gakuin University, 2. Okayama Prefectural University, 3. Makengineering Co.,Ltd., 4. Minerva Light Lab)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[[F]2401-2vn-06]

Mechanochemical immiscible Fischer glycosylation

○Taiga Takeda¹, Yuri Kamakura¹, Yoshiyuki Manabe^{3,4}, Koichi Fukase^{3,4}, Koji Kubota^{1,2}, Hajime Ito^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 2. WPI-ICReDD, Hokkaido University, 3. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, 4. Forefront Research Centre, Graduate School of Science, Osaka University)

◆ Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[[F]2401-2vn-07]

Development of mechanochemical C–N cross-coupling reactions of ammonium salts and amides

○Mahiro Takahashi¹, Koji Kubota^{1,2}, Hajime Ito^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 2. WPI-ICReDD, Hokkaido University)

◆ Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[[F]2401-2vn-08]

Selective Recovery of Organic Molecules from Amine-Cured Epoxy Resins via C–O and C–N Bond Cleavage Enabled by Lewis Acid Catalysts

○Takaya Kondo¹, Kohei Takahashi¹, Kyoko Nozaki¹ (1. The Univ. of Tokyo)

大気圧非熱プラズマを利用したシリルアミンへの二酸化炭素挿入反応の加速

(慶大理工¹・科学大工²・JST-CREST³) ○藤井 裕莉¹・藤江 峻也^{1,3}・北澤 瑤一¹・河内 卓彌¹・野崎 智洋^{2,3}・垣内 史敏^{1,3}

Acceleration of CO₂ Insertion into Silylamines Using Atmospheric-Pressure Nonthermal Plasma (¹*Faculty of Science and Technology, Keio University*, ²*Graduate School of Engineering, Institute of Science Tokyo*, ³*JST-CREST*) ○Yuri Fujii,¹ Takaya Fujie,^{1,3} Yoichi Kitazawa,¹ Takuya Kochi,¹ Tomohiro Nozaki,^{2,3} Fumitoshi Kakiuchi^{1,3}

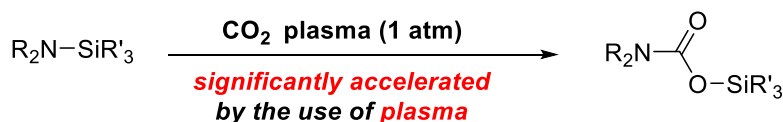
The application of plasma technology has attracted growing attention as a promising strategy for CO₂ utilization.¹ In gas-liquid organic synthesis, however, the CO₂ plasma has only been used for the reactions of dissociated atomic oxygen², and no examples have been reported for the CO₂ incorporation reactions.

Here we present an application of atmospheric nonthermal plasma generated by dielectric barrier discharge to a CO₂ insertion reaction. Carbamate formation by CO₂ insertion into silylamines, which has been studied due to its potential utility in syntheses of nitrogen-containing compounds using CO₂ as a carbon resource³, was significantly accelerated by the use of CO₂ plasma compared to the reaction without the plasma.

Keywords : Nonequilibrium CO₂ plasma; CO₂ Insertion; Carbamate Synthesis; Silylamines; Plasma-Liquid Interactions

近年、プラズマ技術はCO₂資源化の手段として注目を集めている¹。しかし、気液での有機合成反応においてCO₂プラズマを利用した例は、解離させて生成した原子状酸素を用いるものに限られており²、CO₂分子骨格をそのまま生成物に取り込む反応の例は知られていない。

今回我々は、大気圧下での誘電体バリア放電によって生成した非熱CO₂プラズマを用いたCO₂挿入反応を達成した。シリルアミンへの二酸化炭素挿入反応によるカルバメート形成反応は、二酸化炭素を炭素資源として用いた含窒素有機化合物合成への期待から研究が進められているが³、この反応においてCO₂プラズマを用いるとプラズマ非存在下と比較して反応が加速されることを見出した。



- 1) Snoeckx, R.; Bogaerts, A. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5805–5863.
- 2) (a) Zadok, E.; Rubinraut, S.; Frolow, F.; Mazur, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2489–2494. (b) Xu, H.; Shaban, M.; Wang, S.; Alkayal, A.; Liu, D.; Kong, M. G.; Plasser, F.; Buckley, B. R.; Iza, F. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13373–13378.
- 3) (a) Fuchter, M. J.; Smith, C. J.; Tsang, M. W. S.; Boyer, A.; Saubern, S.; Ryan, J. H.; Holmes, A. B. *Chem. Commun.* **2008**, 2152–2154. (b) Xu, M.; Jupp, A. R.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14277–14281.

マイクロ波を用いた効率的な *N*-メチル化反応の構築と重水素化体への応用

(上智大学¹・積智研究院合同会社²) ○滝沢幹¹・松本彬伸²・宮澤貴士²・堀越智¹
 Development of an Efficient *N*-Methylation using Microwaves and Its Application to Deuterated Compound (¹*Sophia University*, ²*Wisdom Pool Research Institute G.K.*) ○Miki Takizawa¹, Akinobu Matsumoto², Takashi Miyazawa², Satoshi Horikoshi¹

N-methyamine functionalities are important functionalities in pharmaceuticals and other fine chemicals. Various synthetic methods have been reported. Recently, *N*-methylation reaction using methanol and metal catalysts has been reported. However, this reaction requires high temperature and long time. Therefore, in this study, we have developed a mild environment and highly efficient *N*-methylation process by combining this reaction with microwave irradiation. Furthermore, the deuterated imipramine hydrochloride-*d*₃ was synthesized using this process.

N-methylation of various amine compounds was performed using microwave and ruthenium or cobalt catalysts, and the superiority of microwave reaction was demonstrated. The process was also used to synthesize butenafine hydrochloride and imipramine hydrochloride, which are actual pharmaceuticals, and the reaction efficiency was improved by microwave irradiation.

In addition, heavy pharmaceutical oriented studies were conducted. We succeeded in synthesizing imipramine hydrochloride-*d*₃ using methanol-*d*₄, showing the possibility of highly efficient deuteration by microwave irradiation, which is generally inefficient due to the high dissociation energy of the C-D and O-D bonds in the deuteride reaction.

Keywords : Microwave, Amine derivatives, *N*-methylation, Deuterated drug

N-メチルアミン骨格は医薬品をはじめとするファインケミカルにおける重要な骨格の一つである。近年ではメタノールと金属触媒を用いた *N*-メチル化反応が報告されているが、高温(140℃程度)かつ長時間(24 時間以上)を有する。当研究室ではマイクロ波を用いた触媒活性の向上を報告してきた。そこで本研究では、先の反応にマイクロ波を組み合わせることで、低温(110℃程度)・短時間(6 時間程度)での *N*-メチル化反応プロセスの構築を行った。さらに本プロセスを活用した重水素化体イミプラミン塩酸塩-*d*₃の合成も行った。

マイクロ波とルテニウムないしはコバルト触媒を用いて、様々なアミン化合物に対して *N*-メチル化を行ったところ、マイクロ波反応の優位性を示すことに成功した。また、本プロセスを用いて実医薬品であるブテナフィン塩酸塩とイミプラミン塩酸塩の合成を行い、マイクロ波による反応効率の向上を明らかにした。

また、メタノール-*d*₄を用いたイミプラミン塩酸塩-*d*₃の合成に成功した。一般的には反応効率が悪い重水素化体反応であるが、マイクロ波を用いることで高効率な重水素化を行うことができる可能性を示すことに成功した。

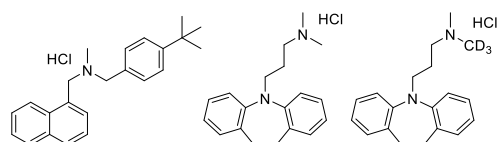


図1 合成した医薬品分子

マイクロ波加熱式環化反応を利用したモノ及びセスキテルペノイドの合成

(上智大学¹・積智研究院²) ○菊地 亮太郎¹・堀越 智¹・田下 真也²・宮澤 貴士²
 Synthesis of Mono- and Sesquiterpenoids via Microwave-Assisted Cyclization Reaction
 (¹ *Sophia University*, ² *Wisdom Pool Research Institute G.K.*) Ryotaro Kikuchi,¹ Satoshi Horikoshi,¹ Shin-ya Tashita,² Takashi Miyazawa²

Cyclization of chain terpenoids is an important synthetic method for bioactive substances such as fragrances and pharmaceuticals. However, from the viewpoint of functional group tolerance and positional and stereocontrol, the selective conversion is challenging in some cases and prolonged reaction times, and lower yields are problematic. In this study, we investigated the possibility of applying microwave heating to the cyclization of mono- and sesquiterpenoids to improve the process efficiency. Microwave irradiation of a cyclohexane solution of pseudoionone in the presence of a solid acid catalyst for four hours resulted in rapid consumption of the raw material, yielding a mixture of α and β -ionones in 47 % GC yield. Compared to the control experiment using heater heating as the heat source, the microwave heating method was found to improve the conversion rate by 5.3 times and the yield per unit time by 4.9 times.

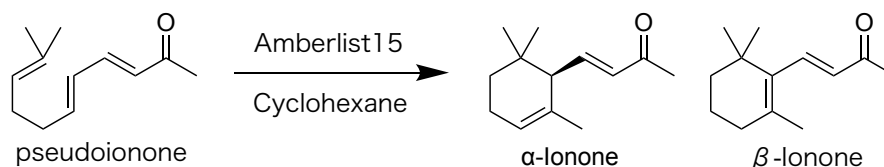
In this presentation, we also describe the microwave-heated cyclization reactions using various solid acids.

Keywords : *Microwave; Terpenoid; Cyclization*

鎖状テルペノイドの環化反応は香料や医薬品などの生理活性物質合成において重要な手法であるが、官能基許容性や位置および立体制御の観点から選択的な変換が困難な場合があり、長時間の反応を行っても低収率しか得られないことがある¹⁾。本研究では、モノおよびセスキテルペノイドの環化反応においてマイクロ波固体触媒反応を適用し、プロセスの効率化の可能性を検討した。

固体酸触媒の存在下で擬イオノンのシクロヘキサン溶液にマイクロ波を4時間照射したところ速やかな原料消費が進み、生成物としてイオノンが α および β 体の混合物として47%(GC収率)で得られた。既存のヒーターを用いた加熱と比較をしたところ、マイクロ波加熱では転化率が5.3倍向上し、単位時間当たりの収率も4.9倍向上した。

本発表では種々の固体酸を用いたマイクロ波加熱環化反応についても併せて報告する。



1) Reshna K R, SreeragGopi, Preetha Balakrishnan, Introduction to Flavor and Fragrance in Food Processing, *ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc.*, 1, 1-19, 2022.

マイクロ波照射下でのルテニウム及びコバルトのビピリジル錯体迅速合成

(関東学院大院工¹・ミネルバライトラボ²) ○山内 弥佳¹・福田 さら¹・高橋 希恵¹・飯田 博一¹・松村 竹子²

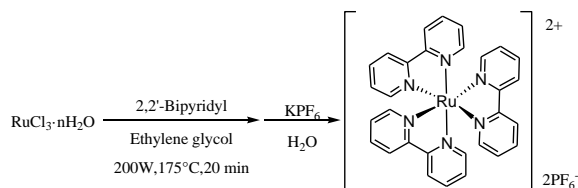
Rapid synthesis of ruthenium and cobalt bipyridyl complexes under microwave irradiation (¹Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University, ²Minerva Light Lab) ○Moka Yamauchi, ¹Sara Fukuda, ¹Kie Takahashi, ¹Hirokazu Iida, ¹Takeko Matsumura²

Recently, ruthenium complexes are used in visible light redox catalysts and phototherapy, and also, cobalt complexes are used as materials for DSSC (dye-sensitized solar cell). Therefore, demand for both complexes is growing. In the synthesis of platinum group metal complexes, both heating and long reaction time are required. In order to shorten the reaction time, we performed the reaction under microwave irradiation.

2,2'-Bipyridyl was added to the solution of ruthenium chloride hydrate in ethylene glycol and the reaction mixture was irradiated (200W, 175°C, 20 min) to obtain the desired tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) bis(hexafluorophosphate) in 91% yield. Another experiment was performed in the similar way using cobalt (II) chloride hexahydrate to obtain desired tris(2,2'-bipyridyl) cobalt (II) bis(hexafluorophosphate) in 76% yield. Finally, we confirmed short time methods to synthesize some Ru and Co complexes.

Keywords: ruthenium complex; cobalt complex; microwave irradiation; bipyridyl;

近年、可視光レドックス触媒や光治療などで使われているルテニウム錯体と色素増感太陽電池の材料であるコバルト錯体は需要を高めている。これらの錯体合成では加熱を必要とするが、特に白金族元素を中心とする錯体合成では、長時間かつ加熱を用いた手法が必要である。そこで、簡易的で迅速な合成を目指し、マイクロ波照射法を用いることを検討した。即ち、塩化ルテニウムに、配位子である 2,2'-ビピリジルを加えてマイクロ波(200W,150°C)照射を 20 分間行った場合、目的の tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) bis(hexafluorophosphate) を 91%収率で得た。同様に、金属に塩化コバルトを用いて実験行くと、対応するコバルト錯体を 76%収率で得ることができた。このように、簡易的で迅速な錯体合成法を確立でき、さらに高収率で目的物を得ることができた。



マイクロ波照射による香りのよいエステルの迅速合成とマイクロ波照射型 CSTR への適用検討

(関東学院大理工¹・岡山県立大院情報工²・マックエンジニアリング³・ミネルバライトラボ⁴) ○福田 さら¹・山内 弥佳¹・荒井 りこ¹・飯田 博一¹・岸原 充佳²・小谷 功³・松村 竹子⁴

Rapid synthesis of some fragrant esters under microwave irradiation and investigation to apply the microwave-irradiated CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) (¹Kanto Gakuin University, College of Science and Technology, ²Graduate School of Computer Science and Systems Engineering, Okayama Prefectural University, ³Makengineering Co.,Ltd., ⁴Minerva Light Lab) ○Sara Fukuda,¹ Moka Yamauchi,¹ Riko Arai,¹ Hirokazu Iida,¹ Mitsuyoshi Kishihara,² Isao Kotani,³ Takeko Matsumura⁴

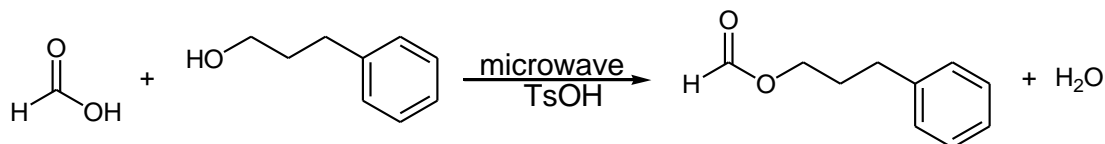
We have previously reported some reactions using microwave irradiation proceeded in a short time compared with conventional heating methods. One of the examples was esters synthesis without catalyst and solvent under microwave irradiation. In this time, we focused on solvent effect. Finally, we constructed a rapid synthetic method of some fragrant esters using xylene under microwave irradiation.

For example, formic acid and 3-phenyl-1-propanol were reacted in the presence of TsOH in xylene under microwave irradiation (100W, 100°C) for 30 min. The target product, 3-phenylpropyl ester of formic acid, was obtained in 99% yield. We are considering to apply microwave-irradiated CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) for the synthesis of large quantities of esters.

Keywords : Microwave; Ester synthesis; Flow method; Continuous Stirred Tank Reactor; Solvent effect

我々はマイクロ波照射を用いることで、従来の加熱方法よりも短時間で化合物の合成が可能である例をこれまで発表してきており、その中でエステルをマイクロ波照射下で無触媒、無溶媒で合成する方法を報告してきた。本実験では溶媒に着目し、キシレンのようなマイクロ波効果をほぼ受けない溶媒を用いて、いくつかの香りのよいエステルの迅速合成が達成できたので報告する。

一例として、ギ酸と 3-フェニル-1-プロパノールに TsOH を加え、キシレン溶媒中、30 分間、マイクロ波 (100W、100°C) 反応を行ったところ、目的物であるギ酸の 3-フェニルプロピルエステルを収率 99% で得ることができた。得られた化合物はリンゴのような香りをもつ。この他にも、いくつかの香りのよいエステルの合成を行った。



また、マイクロ波照射型 CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) への適用を検討しており、併せて報告する予定である。

メカノケミカル法を用いたイミシブル Fischer グリコシル化反応

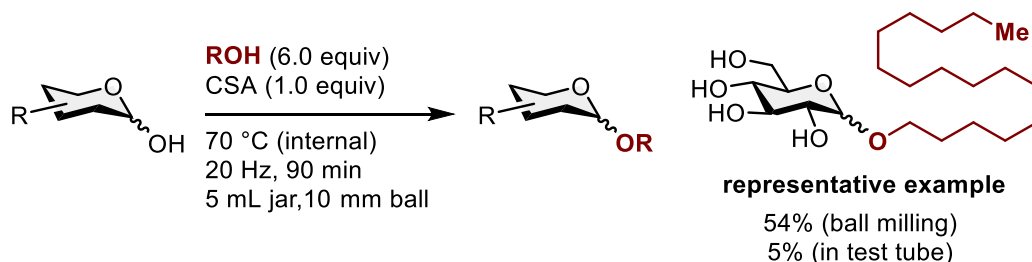
(北大院工¹・阪大院理²・阪大院理 FRC³・北大 WPI-ICReDD⁴) ○武田 泰河¹・鎌倉有里¹・真鍋 良幸^{2,3}・深瀬 浩一^{2,3}・久保田 浩司^{1,4}・伊藤 肇^{1,4}

Mechanochemical immiscible Fischer glycosylation (¹*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ²*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University*, ³*Forefront Research Centre, Graduate School of Science, Osaka University*, ⁴*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○ Taiga Takeda¹, Yuri Kamakura¹, Yoshiyuki Manabe^{2,3}, Koichi Fukase^{2,3}, Koji Kubota^{1,4}, Hajime Ito^{1,4}

Organic reactions of water-soluble molecules are generally challenging due to their low solubility in organic solvent. This challenge becomes even more pronounced when the reaction partner is a highly lipophilic molecule because of the difficulty of choosing the appropriate solvents that can dissolve both substrates, resulting in low mixing efficiency. Recently, our group demonstrated that a mechanochemical protocol using ball milling facilitates the molecular transformations of poorly soluble molecules such as polycyclic aromatic compounds and polymers.¹⁻³ In this study, we demonstrated that a mechanochemical protocol allows highly efficient immiscible Fischer glycosylation of water-soluble unprotected sugars with highly lipophilic long-chain aliphatic alcohols. Such an immiscible pair of substrates fails to react efficiently under conventional neat conditions when using standard glassware setups.

Keywords : mechanochemistry; ball mill; sugar; glycosylation; hydrophilic molecule

水溶性分子の有機反応は、その有機溶媒への低い溶解性のため一般的に困難である。また、反応のパートナーが高い脂溶性を持つ分子の場合、どちらも溶解する適切な溶媒系の選択が難しく、互いに混和しないため反応がうまく進行しないという課題があった。当研究室では以前、メカノケミカル法により、従来の溶液系では反応させることが困難な難溶性の多環芳香族化合物や高分子を用いた分子変換反応に成功している¹⁻³。本研究では、ボールミルの強い機械的な攪拌により、脂溶性の高い長鎖脂肪族アルコールと水溶性の無保護糖をニート条件下で効率良く反応させるイミシブル Fischer グリコシル化反応の開発に成功した。このような溶解性の性質が異なる基質の組み合わせの反応は大変困難であり、通常のガラス器具と攪拌子を用いたニート条件下では効率良く生成物が得られなかった。



- 1) K. Kubota, T. Seo, K. Koide, Y. Hasegawa, H. Ito, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 111.
- 2) T. Seo, N. Toyoshima, K. Kubota, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6165.
- 3) K. Kubota, J. Jiang, Y. Kamakura, R. Hisazumi, T. Endo, D. Miura, S. Kubo, S. Maeda, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 1062.

アンモニウム塩およびアミドを窒素求核剤として用いたメカノケミカル C-N クロスカップリング反応の開発

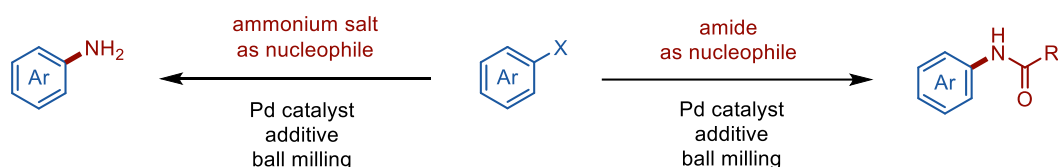
(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○高橋 真大¹・久保田 浩司^{1,2}・伊藤 肇^{1,2}

Development of mechanochemical C-N cross-coupling reactions of ammonium salts and amides (¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University) ○Mahiro Takahashi,¹ Koji Kubota,^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

Buchwald-Hartwig amination is an important transformation for synthesizing arylamine derivatives commonly found in electronic materials and pharmaceutical compounds.¹ Recently, several reports have demonstrated the successful implementation of this amination under mechanochemical conditions using a ball mill, achieving dramatically improved reaction efficiency compared to solution-based reactions.²⁻⁷ However, nitrogen nucleophiles used in these reactions are limited to primary or secondary amines. In this study, we have newly discovered palladium-based catalytic systems applicable to other nitrogen nucleophiles, such as ammonium salts and amides, expanding the scope of nitrogen nucleophiles in mechanochemical Buchwald-Hartwig amination reactions.

Keywords : Mechanochemistry; Ball mill; Cross-coupling; Amination; Palladium

Buchwald-Hartwig アミノ化は、電子材料や医薬品化合物に多くみられるアリアルアミン類を効率良く与える重要な反応である¹。近年、ボールミルを用いたメカノケミカル条件による Buchwald-Hartwig アミノ化反応が複数報告されており、従来の溶液反応と比較して、溶媒量の削減や反応時間の大幅な短縮などが達成されている²⁻⁷。しかし、それらの反応で用いられている窒素求核剤は、第一級または第二級アミンに限定されていた。本研究では、アンモニウム塩やアミドなどの窒素求核剤に適用可能なパラジウム触媒系を新たに見出し、メカノケミカル Buchwald-Hartwig アミノ化反応における窒素求核剤の適用範囲の拡大に成功した。



1. Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564.
2. Shao, Q.-L.; Jiang, Z.-J.; Su, W.-K. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2277.
3. Cao, Q.; Nicholson, W. I.; Jones, A. C.; Browne, D. L. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1722.
4. Lemesre, Q.; Wiesner, T.; Wiechert, R.; Rodrigo, E.; Triebel, S.; Geneste, H. *Green Chem.* **2022**, *24*, 5502.
5. Kubota, K.; Seo, T.; Koide, K.; Hasegawa, Y.; Ito, H. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 111.
6. Kubota, K.; Takahashi, R.; Uesugi, M.; Ito, H. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16577.
7. Kubota, K.; Endo, T.; Uesugi, M.; Hayashi, Y.; Ito, H. *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202102132.

ルイス酸触媒による C–O および C–N 結合開裂に基づくアミン硬化エポキシ樹脂からの有機分子の選択的回収

(東京大学¹) ○近藤 誉也¹・高橋 講平¹・野崎 京子¹

Selective Recovery of Organic Molecules from Amine-Cured Epoxy Resins via C–O and C–N Bond Cleavage Enabled by Lewis Acid Catalysts

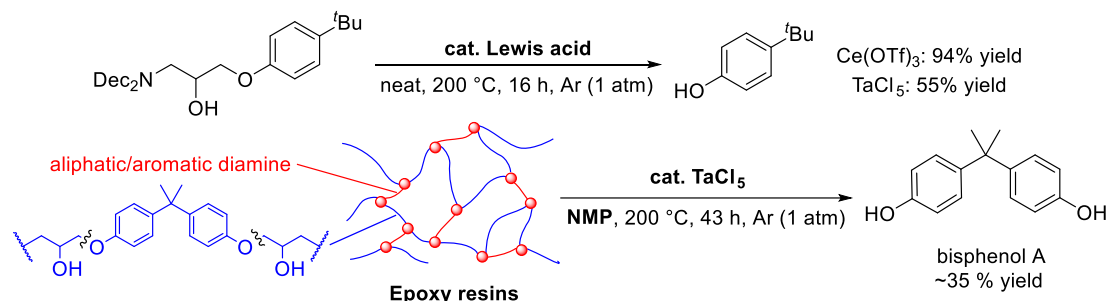
(¹The University of Tokyo) ○Takaya Kondo,¹ Kohei Takahashi,¹ Kyoko Nozaki¹

Degradation of epoxy resin with Lewis acid has been targeted for a long time, but their purpose was recovery of carbon fibers from CFRP and selective recovery of small molecules has yet to be achieved. Here we report cleavage of C(sp³)–O bond in 3-amino-2-hydroxypropyl aryl ether by the use of catalytic amount of Ce(OTf)₃ and TaCl₅. Moreover, various kinds of aliphatic/aromatic amine-cured epoxy resins were solubilized and decomposed in NMP with TaCl₅, leading to recovery of the monomer unit (BPA). This method is superior to previous works since no stoichiometric amount of additive is needed.

Keywords : Lewis Acid; Chemical Recycling; Epoxy Resin

エポキシ樹脂のルイス酸による分解は以前から研究されてきたが、炭素繊維強化樹脂からの炭素繊維の回収を主目的とし、選択的な小分子の回収には至らず、樹脂分解生成物の定量的分析や反応機構の解明は十分に行われてこなかった。

我々はエポキシ樹脂のルイス酸分解による小分子の回収を指向し、3-amino-2-hydroxypropyl aryl ether をモデル基質とした網羅的な検討を行い、触媒量の Ce(OTf)₃ や TaCl₅ が効率よく C(sp³)–O 結合を切断することを見出した。様々な置換基を持つモデル基質の検討から、3 位のアミノ基および 2 位のヒドロキシ基が結合切断の促進に重要であることを明らかにした。一方、エポキシ樹脂は網目状の架橋構造をもつ不溶性の高分子であるため分解は容易ではないが、TaCl₅ を用い NMP を溶媒とすることで種々の脂肪族および芳香族アミン硬化エポキシ樹脂の可溶化ならびに単量体(ビスフェノール A) の回収に成功した(収率 35%程度)。本法は既報であるエポキシ樹脂の水素化分解¹⁾や塩基分解²⁾と異なり、化学量論量の試薬を必要とせず、触媒量の金属のみで進行する点において優れている。



- 1) (a) Skrydstrup, T. *et al. Nature* **2023**, 617, 730–737. (b) Nozaki, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 2419–2425.
- 2) (a) Skrydstrup, T. *et al. Green Chem.* **2024**, 26, 815–824. (b) Minami, Y. *et al. Polym. Jour.* **2024**.