

各種炭酸塩を触媒とする超臨界二酸化炭素雰囲気下における

2 - ナフトールの位置選択的カルボキシ化

日大生産工 古川 茂樹 日大生産工(院) ○石澤 翔太郎

1 緒言

2°Cシナリオを達成するには2100年の段階でCO₂平均濃度を450ppmに抑える必要がある。しかし、2016年のCO₂平均濃度は403ppmに達している。2050年までに現状の40~70%のCO₂排出量削減が必要となっている。超臨界流体は気相、固相、液相に次ぐ第4の相として注目を集めており、特に超臨界CO₂は無毒、不燃性、低コストであるのと同時に低臨界点である。さらに、超臨界CO₂を反応媒体としてのみでなく、反応基質としても活用することができれば、CO₂の高効率固定化が達成できる可能性がある。Kolbe-Schmitt反応はCO₂を反応原料として利用できる反応の1つであり、生成物は様々な用途で利用される。

本研究では、2-ナフトールに塩基として各種炭酸塩を混合し、超臨界CO₂雰囲気下で反応を行うことにより、液晶材料の1つである6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(6H)を高収率・高選択的に合成することを目的とした。

既存の研究では超臨界CO₂雰囲気下、2-ナフトールとK₂CO₃をモル比1:10で反応させたところ、6Hの収率は約20%に達している¹⁾。しかし、2-ナフトールとCO₂の重合物と思われる構造未知の粘性物質が70~80%生成されており、これが6Hの選択性を低下させる要因の一つである。そのため、2-ナフトールにトリメチルシリル基(TMS基)を導入することによりナフタレン環の活性を下げると共に1位と3位に立体障害を生じさせ、6Hの選択性を上げるとともに、2-ナフトールの水酸基の活性を抑え、副生成物の生成を抑制させることも検討した。

2 実験方法および測定方法

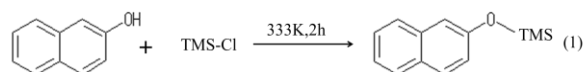
2.1 TMS基の導入

ジオキサン溶媒で2-ナフトールのトリメチルシリル化(以下TMS化)を行った。Scheme 1に反応式を示す。2-ナフトール5.00gに対して、1,4-ジオキサン30mL、塩化トリメチルシラン

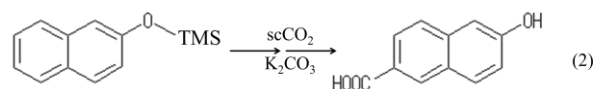
5.65g、ピリジン4.12gを加え2時間、333Kで攪拌し、24時間静置後、窒素雰囲気下で濾過し試料とした(以下SiNaphthol)

2.2 ナフトールのKolbe-Schmitt反応

反応式をScheme2に示す。SiNaphtholとK₂CO₃の混合試料(モル比1:10)をガラス製試験管に加え、オートクレーブに挿入し超臨界CO₂雰囲気下、反応時間5時間、圧力10MPa、諸定温度で反応させた。反応後の試料をビーカーに移し、テトラヒドロフランを加え溶解させて濾過を行い、濾液をエバポレーターにより溶媒を除去して生成物を得た。得られた生成物はガスクロマトグラフィーにより定性・定量分析を行った。定量分析は内標準法を用いて分析した。



Scheme1 Trimethylsilylation of 2-naphthol



Scheme2 Kolbe-Schmitt reaction of 2-naphthol

3 実験結果および検討

Fig. 1にTMS化による各生成物の収率の変化を示す。6Hの収率のみ反応温度の上昇に伴って増加し、TMS化させていない場合、423Kでは3.2%を示し、623Kで19.5%に達した。しかし、TMS化させることにより、6Hの収率が高くなり、423Kでは8.8%を示しており、623Kにおいて35.9%まで向上した。また、反応温度の上昇に伴う6Hの収率の上昇幅もTMS化することにより高くなった。同時に異性体である2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸(2H)や3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(3H)の収率を約3分の1抑制することも可能であった。また、どちらの条件下でも反応

Regioselective Carboxylation of 2-Naphthol under Supercritical Carbon Dioxide using Carbonates as a Catalyst

Shigeki FURUKAWA and Shotaro ISHIZAWA

温度を上昇させると2Hは473K, 3Hは523Kから選択率が次第に低下する傾向が見られた。Iijimaらによると, 2Hは473Kから熱分解が始まり6Hが最も熱安定性が高いと報告している²⁾。よって本研究でも同様の現象が生じていると考えられる。Table 1は6Hを原料とした場合の反応時間5時間, 10MPa, 所定温度における熱安定性を示したものである。反応温度の上昇に伴って6Hの回収量は徐々に増加しているが, 僅かに異性体の生成も確認されている。また, 異性体以外の構造未知物質が生成されていることが示された。そのため6Hや異性体が反応し構造未知物質が生成されていると考えられる。そのため, 溶媒量を変化させ試料濃度による選択率への影響を確認し, 結果をFig. 2に示す。ジオキサンの量を増加させると6Hの収率のみ向上する傾向にあり40mLの場合には38.6%になった。また, この時の選択率は71%に達することを確認した。2Hの収率は溶媒量の増加に伴って減少し, 3Hの選択率は30mLまでは大きな変化は見られなかったが, 40mLで反応させると大きく減少した。そのため, より低濃度な状態で反応させることにより6Hの選択性を向上させるとともに異性体の生成を抑制できる可能性が示された。Fig. 3は溶媒量を変化させたときの反応温度に対する転化率の変化を示したものである。試料濃度が低くなると温度変化による転化率への影響は小さくなることが確認された。また, 523K以降は僅かではあるが転化率が高くなった。

4 まとめ

TMS化することにより目的物である6Hの選択率を向上させることができ, 異性体の抑制も可能であり, その傾向は反応温度の上昇に伴い顕著となった。生成物が構造未知物質の生成に関与している可能性が考えられるため, 溶媒量を増加させ低濃度な状態での反応が好ましいと推察される。

「参考文献」

- 1) T.Yamaguchi and S.Furukawa, *Int. J. Org. Chem.*, 2013(3), pp.210-213
- 2) Takayuki Iijima, et al. *Journal of Japan Petroleum Institute*, 2006(49), pp.206-209
- 3) Vasudha H.Tillu et al., *ARKIVOC*, 2004(xiv), pp 83-88
- 4) Takayuki Iijima, et al., *Journal of Japan Petroleum Institute*, 2008(51), pp.65-69
- 5) Raymond C. Finsh, et al., *J. Org. Chem.*, 1959(24), pp 969-973

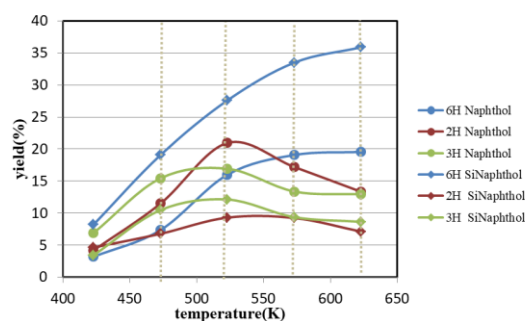


Fig. 1 Comparison of selectivity for reaction temperature in dioxane solvent

Reaction condition: 10MPa, 5h

Table 1 Thermal stability of 6H

Temperature(K)	Yield(%)		
	2H	3H	6H
473	0.59	0.32	42.1
498	0.52	1.33	45.3
523	0.37	1.61	50.1
548	0.28	2.33	51.2
573	0.23	2.37	51.6

Reaction condition: 10MPa, 5h, dioxane 30mL

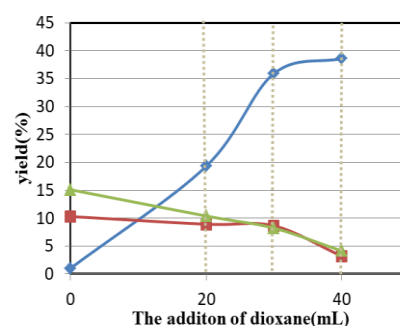


Fig. 2 Effect of solvent amount on yield

Reaction condition: 10MPa, 5h, 623K

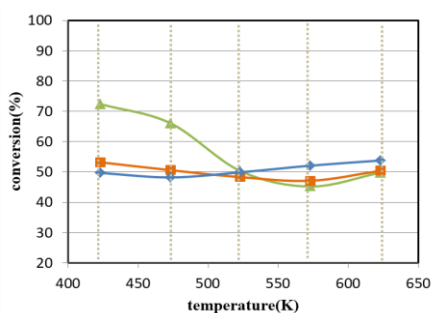


Fig. 3 Comparison of conversion in a solvent amount

Reaction condition: 10MPa, 5h