

疎水性場をもつ γ -リン酸ジルコニウムの調製と水中でのエステル化反応

日大生産工 (院) ○清水 香奈穂

日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

近年、グリーンケミストリーの概念が重要視されてきている¹⁾。特に、水を溶媒とする有機合成反応が多く注目を集めている²⁾。その理由として、水は一般的に使用されている有機溶媒と比較すると「安全・無毒・安価」というメリットが挙げられる。

これまでに当研究室では、無機層状化合物として知られている γ -リン酸ジルコニウム (γ -ZrP) にアルキル鎖をインターカレーションすることで疎水性場を構築し、これを触媒として用いた水中でのエステル化反応に成功している³⁾。また、この水系での反応において、高収率で生成物を得るためには、疎水性の高い基質を用いることが重要であることが報告されている³⁾。そこで今回は、触媒にインターカレーションしたアルキル鎖の炭素数と基質選択との関連性について検討したので報告する。

2 実験

2-1 アルキル鎖をインターカレーションしたリン酸ジルコニウム (γ -ZrP- C_nH_{2n+1} ($n = 5, 8, 12$)) の調製

既知の方法⁴⁾で合成した各アルキルリン酸エステル ($O=P(OH)_2(OC_nH_{2n+1})$, $n = 5, 8, 12$) と γ -ZrP を水/アセトン 1 : 1 (v/v) 溶媒中で 24 時間加熱還流した。還流後、吸引ろ過を行い、ジエチルエーテルを用いて洗浄し、対応する白色粉体を得た。得られた白色粉体は、FT-IR 測定および粉末 X 線回折測定により同定を行った。

2-2 γ -ZrP- C_nH_{2n+1} ($n = 5, 8, 12$) 存在下における

水中でのエステル化反応

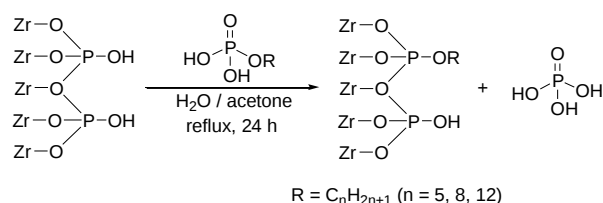
γ -ZrP- C_nH_{2n+1} ($n = 5, 8, 12$) 存在下、水中でカルボン酸

とアルコールとを 24 時間加熱還流した。還流後、ジエチルエーテルを用いて生成物を抽出した。得られた生成物は、 1H NMR 測定により同定を行った。

3 結果と考察

3-1 アルキル鎖をインターカレーションしたリン酸ジルコニウム (γ -ZrP- C_nH_{2n+1} ($n = 5, 8, 12$)) の調製

γ -ZrP- C_nH_{2n+1} ($n = 5, 8, 12$) は、Scheme 1 の方法で調製した。



Scheme 1

各白色粉体の IR 測定を行なったところ、 2920 cm^{-1} 付近にアルキル鎖の C-H 伸縮振動に起因するピークを確認した。

粉末 X 線回折測定を用いて原料と各白色粉体の層間距離を測定し、結果を Table 1 に示した。Table 1 の結果より、各白色粉体は原料よりも層間距離が拡大していることを確認した。

これらの結果から、目的の合成粉体が得られたことが分かった (Scheme 1)。

Table 1. Basal spacing of γ -ZrP and γ -ZrP- C_nH_{2n+1}

Entry	Basal spacing (Å)	
1	γ -ZrP	12.5
2	γ -ZrP- C_5H_{11}	20.0
3	γ -ZrP- C_8H_{17}	23.5
4	γ -ZrP- $C_{12}H_{25}$	31.9

Preparation of γ -Zirconium Phosphate Immobilized Hydrophobic Functional Group

and Its Used Esterification Reaction

Kanaho SHIMIZU, Takayoshi FUJII

3-2 γ -ZrP- C_nH_{2n+1} (n = 5, 8, 12) 存在下における水中でのエステル化反応

γ -ZrP- C_nH_{2n+1} (n = 5, 8, 12) 存在下, アルキル鎖の炭素数の異なるカルボン酸およびアルコールを用いて, 水中でのエステル化反応を検討した (Table 2)。

Table 2. Esterification of $C_nH_{2n+1}COOH$ with $C_nH_{2n+1}OH$ in the presence of γ -ZrP- C_nH_{2n+1} (n = 5, 8, 12) in water under reflux conditions

Entry	Catalyst	n-number of carboxylic acid	n-number of alcohol	Yield
1			1	trace
2			2	trace
3			4	34
4	γ -ZrP- C_5H_{11}	5	5	57
5			6	78
6			7	60
7			8	27
8			2	2
9			4	41
10	γ -ZrP- C_8H_{17}	8	6	76
11			8	95
12			10	92
13			12	94
14		1	23	5
15		6	18	96
16			1	7
17			2	29
18			4	45
19			7	75
20			8	82
21			9	91
22			10	96
23	γ -ZrP- $C_{12}H_{25}$	12	11	94
24			12 ¹⁾	96
25			13	95
26			14	96
27			15	90
28			16	83
29			18	77
30			20	76
31		18	6	98
32		23	1	trace
33		12	12 ²⁾	trace

¹⁾ 1-dodecylalcohol. ²⁾ 2-dodecylalcohol.

まず, インターカレーションしたアルキル鎖長について着目すると, アルキル鎖が長くなるにつれて収率が高くなっていることが分かった。また, これは γ -ZrPの層間内の疎水性が高くなると水中でのエステル化が起こりやすくなっていることが示唆できる。次にカルボン酸とアルコールのアルキル鎖長について着目する

と, 反応基質の疎水性が大きくなると対応するエステルの収率が高くなるが (Entry 1-5, 8-13, 14-32), 鎖長が長すぎてもエステルの収率が低下することが分かった (Entry 7-8, 28-30)。これは, 基質の疎水性が高くなるほど層間内に取り込まれやすくなり, エステル化が起こりやすくなるが, 反応場より長いアルキル鎖を持つ場合, 効率よく活性点近傍 (ブレンステット酸) に近づきにくくなったためと考えられる。また興味深いことに, インターカレーションしたリン酸エステルのアルキル鎖と近い炭素数を持つカルボン酸とアルコールとの反応が高い収率で, 対応するエステルを与えることが分かった (Entry 5, 11-13, 22-26)。また, 1-ドデシルアルコールと 2-ドデシルアルコールとの比較を行うと (Entry 24, 33), Entry 33 の系では, 対応するエステルが殆ど得られないことから, この反応は立体選択性があることが分かった。

以上の結果より, γ -ZrP- C_nH_{2n+1} (n = 5, 8, 12) を用いた水中でのエステル化反応は, 層間内の疎水性と反応基質の疎水性が重要であり, また, インターカレーションしたリン酸エステルと基質のアルキル鎖長の組み合わせも重要であることが分かった。

4 今後の予定

γ -ZrP- $C_{12}H_{25}$ 存在下における水中でのフリーデル・クラフツ反応, パールクノルフラン合成, フォンペックマン反応を行い触媒の汎用性の検討を行う。

5 参考文献

- 1) ポール・T・アナスタスら, 「グリーンケミストリー」丸善株式会社 (1999).
- 2) Li C.-J., Chen T.-H., *Organic Reactions in Aqueous Media*, Wiley-Interscience (2007).
- 3) 北條 なつみ, 日本大学卒業論文 (2009).
- 4) S. Yamanaka, M. Matsunaga, and M. Hattori, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1343 (1981).