

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有機反応

日大生産工(院) ○清水 香奈穂

日大生産工 藤井 孝宜

1.緒言

水を溶媒とする有機合成反応は、環境に負荷をかけない有機合成プロセスの開拓において重要な研究課題の一つである。近年、水を溶媒として活用する試みが様々な反応において行われているが、従来の反応手法をそのまま水中へ展開することは難しい。この問題を解決する糸口として、水中で機能する触媒の開発が挙げられ、盛んに研究が行われている。

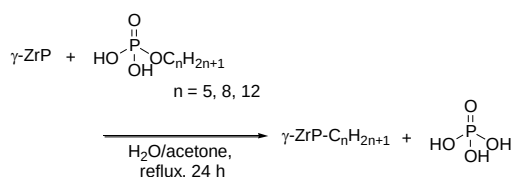
我々は、小林らの水中での有機合成触媒に関する研究¹⁾を参考にBrønsted酸点を有する γ -リン酸ジルコニウム (γ -ZrP) にアルキル鎖を修飾することで疎水性反応場を構築すれば、水中での有機反応において有効な触媒になると考えた。そこで本研究では、アルキル鎖を修飾した γ -ZrPを用いて水中でのエステル化、脱水型求核置換反応、エーテル化、チオエーテル化、ジチオアセタール化を行ったので報告する。

2.結果および考察

2-1 γ -ZrP- $C_{12}H_{25}$ の調製

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

Scheme 1

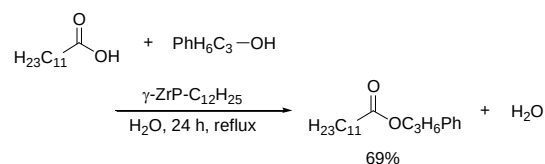


得られた各種合成粉体の IR 測定を行なったところ、 2920 cm^{-1} 付近にアルキル鎖の C-H 伸縮振動に起因するピークをそれぞれ確認した。また、粉末 X 線回折を行った結果、未処理の γ -ZrP の層間距離 ($12.5\text{ \AA}$) よりも各種合成粉体の層間距離 (γ -ZrP- C_5H_{11} : $20.0\text{ \AA}$, γ -ZrP- C_8H_{19} : $23.5\text{ \AA}$, γ -ZrP- $C_{12}H_{25}$: $31.9\text{ \AA}$) が拡大していることを確認した。これらの結果から、目的の合成粉体がそれぞれ得られたことが分かった (Scheme 2)。

2-2 γ -ZrP- C_nH_{2n+1} ($n = 5, 8, 12$) を用いた水中での有機反応

まず、水中でのエステル化反応は、基質としてラウリン酸と3-フェニル-1-プロパノール、触媒として γ -ZrP- $C_{12}H_{25}$ を用いて反応を行ったところ、収率69%で対応するエステルが得られた (Scheme 2)。この結果から、 γ -ZrP- $C_{12}H_{25}$ は水中でのエステル化反応において有効な疎水性反応場を与えることが分かった。

Scheme 2



次に、 γ -ZrP 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するため、 γ -ZrP- C_nH_{2n+1} ($n = 5, 8, 12$)

Preparation of γ -Zirconium Phosphate Immobilized Hydrophobic Functional Group and Its Used Organic Reaction
Kanaho SHIMIZU, Takayoshi FUJII

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行なった (Table 1)。Table 1 の結果から，インターカレーションしたアルキル鎖長が長くなるにつれて収率が高くなることが分かった。これは， γ -ZrP の層間内の疎水性が高くなるため基質の濃縮効果によりエステル化が起こりやすくなったと考えられる。一方，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 4-7, 6-16, 19-21, 25-35, 37)，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，基質が反応場より長いアルキル鎖を持つ場合は，効率よく活性点近傍に近づきにくくなったためと推測できる。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 30, 41)，第二級アルコールから対応するエステルが殆ど得られないため，この反応は立体選択性を有していることが分かった。

Table 1. 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

$$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OH + R'-OH \xrightarrow[H_2O, \text{ reflux, 24 h}]{\gamma\text{-ZrP-}C_nH_{2n+1} \text{ (} n = 5, 8, 12 \text{)}} R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OR' + H_2O$$

Entry	Cat.	n-number of carboxylic acid	n-number of alcohol	Yield (%)
1			1	Trace
2	γ -ZrPC ₅ H ₁₁	5	2	Trace
3			4	34

Table 1. (contd.)

Entry	Cat.	n-number of carboxylic acid	n-number of alcohol	Yield (%)
4			5	57
5			6	78
6			7	60
7			8	27
8			2	2
9			4	41
10			6	76
11			8	95
12	γ -ZrPC ₈ H ₁₇	8	10	92
13			12	94
14			14	92
15			16	84
16			20	86
17		1	23	5
18			6	67
19		6	18	96
20		8	8	98
21		10	10	99
22			1	7
23			2	29
24			4	45
25			7	75
26			8	82
27			9	91
28	γ -ZrP-C ₁₂ H ₂₅	12	10	96
29			11	94
30			12	96
31			13	95
32			14	96
33			15	90
34			16	83

Table 1. (contd.)

Entry	Cat.	n-number of carboxylic acid	n-number of alcohol	Yield (%)
30			12 ¹⁾	96
31			13	95
32			14	96
33			15	90
34		12	16	83
35	γ -ZrP-C ₁₂ H ₂₅		18	77
36			20	76
37			6	98
38		18	18	63
39		20	20	17
40		23	23	8
41		12	12 ²⁾	trace

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

また、 γ -ZrP-C₁₂H₂₅を用いてラウリン酸とドデシルアルコールとのエステル化反応のリサイクル性について検討したところ、用いた触媒を3回使用しても収率の大幅な低下は確認されず、高いリサイクル性が示された。

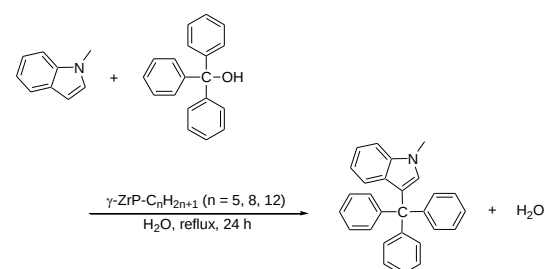
Table 2. Esterification of lauric acid with dodecyl alcohol in the presence of γ -ZrP-C₁₂H₂₅ in water under reflux conditions

$\text{H}_{23}\text{C}_{11}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{H}_{25}\text{C}_{12}-\text{OH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, reflux, 24 h}]{\gamma\text{-ZrP-C}_{12}\text{H}_{25}} \text{H}_{23}\text{C}_{11}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_{12}\text{H}_{25} + \text{H}_2\text{O}$			
Yield (%)			
First	Second	Third	
96	91	86	

2-1 γ -ZrP-C₁₂H₂₅を用いた水中での脱水型求核置換反応

水中での脱水型求核置換反応における各種合成粉体の触媒活性の調査を行なった (Table

3)。各種合成粉体存在下、1-メチルインドールとトリフェニルアルコールとの反応を行なった結果、 γ -ZrP-C₁₂H₂₅を用いた場合が最も生成物の収率が高かった (Entry 3)。よって、 γ -ZrP-C₁₂H₂₅の層間内の高い疎水性場は、水中での脱水型求核置換反応においても有効な反応場となることが分かった。

Table 3. Dehydrative nucleophilic substitution of 1-methylindole with triphenylmethanol in the presence of γ -ZrP-C_nH_{2n+1} (n = 5, 8, 12) under reflux conditions

Entry		Yield (%)
1	γ -ZrPC ₅ H ₁₁	59
2	γ -ZrPC ₈ H ₁₇	70
3	γ -ZrP-C ₁₂ H ₂₅	88

2-4 γ -ZrP-C₁₂H₂₅を用いた水中でのエーテル化反応およびジチオアセタール化

これまでの反応において最も高い活性を示した γ -ZrP-C₁₂H₂₅を用いて水中でのエーテル化およびチオエーテル化の反応を試みた (Table 4)。ベンズヒドロールを基質とするエーテル化は、高収率で対応する対称エーテルが得られた (Entry 1)。また、ベンズヒドロールとドデシルアルコールを用いた場合は、対応する非対称エーテルを中程度の収率で得たが、メタノールを用いた場合、目的の非対称エーテルは得られなかった (Entry 2, 3)。これは、メタノールの疎水性の低さにより γ -ZrP-C₁₂H₂₅の層間内に入らず反応が進行しなかったと考えられる。また、トリフェニルメタノールとチオールとの反応を試みたところ、対応するチオエーテルが良好な収率で得

られた (Entry 4-6)。

Table 4. Etherification of alcohol in the presence of γ -ZrP-C₁₂H₂₅ in water under reflux conditions

$\text{X} = \text{O}, \text{S}$

Entry	R-XH	Yield (%)
1	Ph ₂ CHOH	88
2	C ₁₂ H ₂₅ OH	43
3	CH ₃ OH	—
4	PhSH	61
5	C ₁₂ H ₂₅ SH	88
6	C ₆ H ₁₃ SH	63

2-5 γ -ZrP-C₁₂H₂₅を用いた水中でのジチオアセタール化反応

γ -ZrP-C₁₂H₂₅を用いて、水中でのジチオアセタール化を行った (Table 5)。

Table 5. Dithioacetalization of aldehyde with 1,2-ethanedithiol in the presence of γ -ZrP-C₁₂H₂₅

Entry	R	Yield (%)
1	Ph	94
2	4-MePh	91
3	4-ClPh	96
4		95
5		59
6	C ₅ H ₁₁	77 ¹⁾
7		72
8	C ₉ H ₁₉	89 ¹⁾

¹⁾ Under reflux condition.

基質としてベンズアルデヒド、4-メチルベン

ズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、フルフラールを用いた場合は、高収率で対応する生成物が得られた (Entry 1-4)。しかし、アルキル鎖を有するアルデヒドを用いた場合は、中程度の収率であった。このため、反応温度を上げ、還流条件下で反応を行ったところ収率の向上が見られた (Entry 6, 8)。さらに、この反応においてリサイクル性の検討を行った結果、 γ -ZrP-C₁₂H₂₅を3回使用しても触媒活性の低下は確認されなかった (First : 94%, Second : 90, Third : 87%)。

3. まとめ

我々は、疎水性場を修飾した γ -ZrPを用いることで、水中でのエステル化、脱水型求核置換反応、エーテル化、チオエーテル化、ジチオアセタール化に成功した。特に、 γ -ZrP-C₁₂H₂₅は層間内の高い疎水性によりこれらの反応において良好な触媒活性を示した。さらに、エステル化およびジチオアセタール化において、 γ -ZrP-C₁₂H₂₅の高いリサイクル性が確認された。

4.参考文献

- 1) K. Manabe, S. Iimura, X.- M. Sun, and S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11971 (2002).
- 2) S. Yamanaka, M. Matsunaga, and M. Hattori, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1343 (1981).