

炭酸カリウム触媒を用いた超臨界二酸化炭素による 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、千葉工大 佐々木理、中安健、千葉工大 山口達明

1. 緒言

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸（以下 2-H-6-NA）は、液晶ポリマー等の原料となる有用な化合物であり、塩基存在下 2-ナフトールと CO_2 の Kolbe-Schmitt 反応によって合成される。この反応はフェノールを原料とするサリチル酸の合成等に利用されている。この系のような気-固不均一系反応では通常、高温で長い反応時間を要することが多い。この反応は以下の 2 つのプロセスからなる。(1) 強塩基によるヒドロキシアレーンからの水素引き抜き反応、(2) CO_2 を求電子試薬としたヒドロキシアレーンの求電子置換反応によるカルボキシ化である。

一般に本反応系では所定の反応温度と圧力下で適当な溶媒を用いて行われる¹⁾。

しかしながらグリーンケミストリーの観点から、反応の本質ではない溶媒等の試薬を用いることは、それが可能であるならば避けることが望ましい。また、 CO_2 の有効利用は、環境問題を考える上でも有用であると考えられる。Iijima らは、フェノールのカルボキシ化において超臨界 CO_2 の有用性を確認している²⁾。そこで本研究では、2-ナフトールと K_2CO_3 を代表とするいくつかの塩基を用い、超臨界 CO_2 下で選択的な 2-H-6-NA 合成を試みた。

2. 実験

2-1 試料調製

試料として 2-ナフトールおよび K_2CO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ （いずれも関東化学製）をそのまま用いた。2-ナフトールと所定の塩基をモル比で 1:1～1:10 の範囲で水-メタノール混合溶液に溶解させ、その後エバポレーターで溶媒を留去した。得られた残渣を回収し、減圧乾燥器中 70℃で 24 時間以上乾燥させたものを試料とした。また、比較のため 2-ナフトールと塩基を単に物理混合した後減圧乾燥器中で 24 時間以上乾燥させたものを調製した。

2-2 反応

反応容器壁面をハステロイ C でライニングした容量 38 ml のステンレス製オートクレーブ（AKICO 社製）に 2-1 で調製した試料を加えた。オートクレーブをセットし CO_2 を流通させ、反応器内の空気を置換した後、所定圧力（基準 10 MPa）まで充填した。所定の圧力に達しない場合は、圧力注入器を用いて CO_2 を圧入した。オートクレーブ内の温度と圧力が安定した後、圧力を調節しながら室温から 473 K まで 30 分で到達するよう加熱し、473 K に達した時点をゼロ分とし 8 時間反応させた。反応中の圧力は、圧力注入器を用いて微調整しながら 10 MPa を維持した。反応終了後、オートクレーブを氷水を用いて直ちに冷却し、反応を終結させた。反応器内のガスを徐々に排気した後 THF を用いながら生成物を回収した。回収した試料をろ過した後エバポレーターで溶媒を留去し、生成物を得た。全ての実験において得られた生成物は、褐色または黒色の粘性のある液体であった。

2-3 生成物の分析

生成物をピリジンに溶解させ、所定量の TMSI-H（アルドリッチ社製）を加え 60℃で 3 時間程度反応させてシリル化した。得られた溶液に内部標準試薬として *n*-ドデカンを追加し、ガスクロマトグラフ 5890（HP 社製）を用いて、2-ナフトール、2-H-6-NA、および目的生成物の異性体である 2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸（以下 2-H-1-NA）、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸（以下 2-H-3-NA）の定性、定量を行った。

2-4 分子軌道計算

2-ナフトールおよび 2-ナフトール- K_2CO_3 複合体の分子軌道計算は、Gaussian 03 を用い基底関数として B3LYP を用いた。構造最適化計算は LANZL2DZ ベーシックセットを用いて計算した。

3. 結果および考察

超臨界 CO_2 下でのフェノールの Kolbe-Schmitt 反応において K_2CO_3 の反応性がもっと優れてい

Regioselective Direct Carboxylation of 2-Naphthol with Supercritical CO_2 in the Presence of K_2CO_3

Shigeki FURUKAWA, Osamu SASAKI, Ken NAKAYASU and Tatsuaki YAMAGUCHI

ることから 3)、主に K_2CO_3 を用いて実験を行った。2-ナフトールと K_2CO_3 の混合モル比を 1:1 として、反応温度や圧力を変えて実験を行ったところ、目的生成物は痕跡程度であり、異性体もごくわずかであった。しかしながら構造不明の褐色から黒色の粘性を持つ化合物が多量に生成しており、2-ナフトールと CO_2 の重合物と推察している。

次に 2-ナフトールと K_2CO_3 のモル比を変えて実験を行った。モル比と各種収率の関係を Fig.1 に示した。モル比が 2 以上になると目的生成物である 2-H-6-NA の収率が増加し、モル比 10 では約 20 % に達した。このとき異性体である 2-H-1-NA や 2-H-3-NA の収率はほとんど変化がなく、ほぼ選択的に 2-H-6-NA が得られることを見出した。

この結果は、カリウムナフトキシドに気相の CO_2 が直接攻撃するのではなく、 K_2CO_3 が反応に関与している可能性が示唆される。Table 1 にはモル比を 10 としたときの反応温度と圧力の影響を示した。反応圧力や反応温度を下げることで、2-H-6-NA の収率は急速に低下することが明らかとなった。つまり、本反応はより高温、高压領域で優先的に反応すると考えられる。

次に K_2CO_3 以外の塩基を加え反応を行った。なお、2-ナフトールと塩基のモル比は 1:1 である。その結果、 Na_2CO_3 と $Sr(OH)_2$ は K_2CO_3 よりもわずかに高い 2-H-6-NA 収率を与えた (Na_2CO_3 : 2.08 %, $Sr(OH)_2$: 4.45 %)。しかしながら、モル比を変化させたときの収率の増加率は低かった。したがって現状では K_2CO_3 が最適な塩基であると推測される。

次に 2-ナフトール- K_2CO_3 複合体の分子軌道計算を行い、構造最適化を行った。その結果を Fig. 2 に示す。2-ナフトールの水酸基プロトンがカリウムに置換すると、カリウムナフトキシドの電子密度は 2-ナフトールの 1 位が最も高くなることがわかっている。つまり、2-H-1-NA の収率が高くなると推察できる。しかしながら実際には 2-H-6-NA が優先的に生じる。この理由は、Fig. 2 に示したように、2-ナフトール- K_2CO_3 複合体においては、1 位付近に炭酸イオンが存在するため、立体障害となって求電子試薬の接近を抑制していると考えられる。

以上の結果から、 K_2CO_3 を塩基とする超臨界 CO_2 下において、2-ナフトールから選択的に 2-H-6-NA が生成することを見出した。

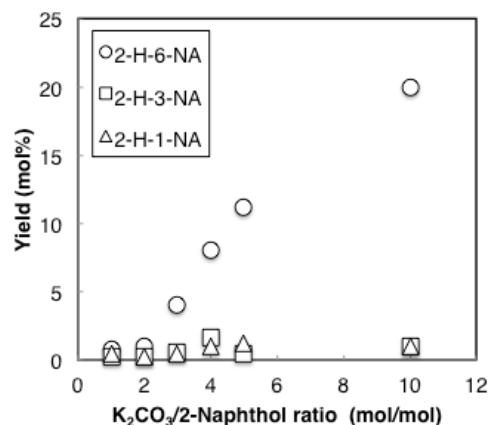


Fig. 1 Effect of molar ratio of K_2CO_3 to 2-naphthol on the yield of 2-hydroxynaphthalene carboxylic acid under the pressure of 10 MPa, 473 K, duration 8 h.

Table 1 Effect of reaction pressure and temperature on the carboxylation of 2-naphthol with carbon dioxide at molar ratio 10 of K_2CO_3 , duration 8h

Molar ratio of K_2CO_3	Pressure (MPa)	Temperature (K)	Yield (mol%)		
			2-H-6-NA	2-H-3-NA	2-H-1-NA
10	6	473	2.20	0.40	0.00
10	8	473	3.40	0.61	1.10
10	10	473	19.91	1.04	1.04
10	10	453	2.00	0.00	1.10

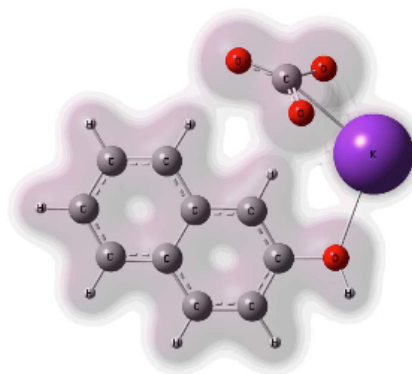


Fig. 2 The result of DFT calculation of K_2CO_3 - 2-naphthol complex

- 参考文献
- 1) T. Iijima, D. Takagi and T. Yamaguchi, "Carboxylation of 2-Naphthol in Kerosene", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol. 31, No. 1, 2008, pp. 65-69.
 - 2) T. Iijima and T. Yamaguchi, "Efficient Regioselective Carboxylation of Phenol to Salicylic Acid with Supercritical CO_2 in the Presence of Aluminum Bromide", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 295, 2008, pp. 52-56