

超臨界二酸化炭素を用いた 2-ナフトールの

コルベ-シュミット反応

日大生産工

○榊原 潤

日大生産工 指導教員

古川 茂樹

1 まえがき

コルベ-シュミット反応は、塩基性存在下フェノールに二酸化炭素を求電子置換させることでサリチル酸を合成する反応として広く知られている。本研究はコルベ-シュミット反応を利用し、超臨界二酸化炭素中2-ナフトール(以下2NA)を位置選択的にカルボキシ化し、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(以下6H)を合成することを目的としている(Fig. 1)。6Hは、液晶ポリマー等の原料となりうる有用な化合物である。

これまでの研究では、超臨界二酸化炭素下、2-ナフトールと K_2CO_3 のモル比1:1~1:10で反応させたところ、モル比1:10で6Hの収率は約20%に達している¹⁾。しかし、2-ナフトールと CO_2 との重合物と思われる構造未知の高分子状粘性物質が70~80%生成しており、6Hの選択性を大幅に低下させる要因となっている。本反応は、大別して以下の2つの反応プロセスからなる。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及び 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。

今回は前者のプロセスを制御することを考え、あらかじめ2-ナフトールをTMSI-Hによりシリル化(以下2-ナフトール-Si)したものを試料とし、触媒として K_2CO_3 を使用し、 K_2CO_3 と2-ナフトール-Siのモル比を1:1~1:20に変化させて反応を行い、6Hの選択率を向上させることを目的とした(Fig. 2)。

2 実験方法および測定方法

Fig. 3は実験操作のフローチャートを示す。試料として2-ナフトール及び K_2CO_3 (いずれも関東化学製)を用いた。2-ナフトールをピリジンに溶解させ、TMSI-H(ジーエルサイエンス製)を加えてシリル化し、エバポレーターによ

り溶媒を除去したものを試料とした。反応は、容量38mlのオートクレーブに調製した試料と K_2CO_3 をモル比1:1~1:20に加え、 CO_2 の反応圧力を10MPa、反応温度を473Kとし8時間反応させ生成物を得た。生成物はTHFを用いて溶解させて回収し、その後溶媒を除去した。生成物は褐色の固体であった。生成物中の定量はガスクロマトグラフを用い*m*-ドデカンを用いた内部標準法で分析を行った。

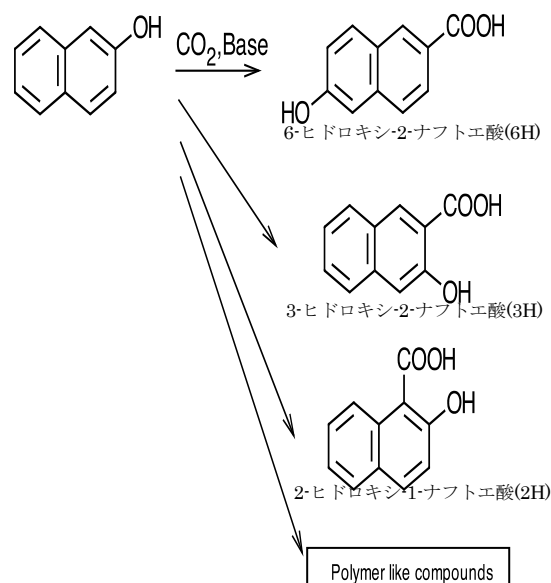


Fig. 1 2-ナフトールのカルボキシ化

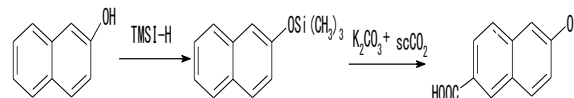


Fig. 2 2-ナフトール-Siのカルボキシ化

3 実験結果及び考察

3.1 モル比に対する転化率の変化

Fig. 4に各モル比における2-ナフトール-Siの転化率を示す。従来、2-ナフトール

Kolbe-Schmidt Reaction of 2-Naphthol under Supercritical Carbon Dioxide

Jun Sakakibara, Sigeaki Furukawa

+K₂CO₃+CO₂系で反応させた時の転化率は90%以上となっている。本実験の転化率は、モル比の小さい時には40~50%であったが、モル比に増加とともに徐々に低下し、20:1のときに34%まで低下した。これは、2-ナフトールの水酸基をシリル化することにより、ナフタレン環の反応性が低下し、副反応の進行を抑制していると考えられる。

また、モル比が低い時に転化率が高いのは、反応容器内の超臨界二酸化炭素の容積が多く、超臨界二酸化炭素に2-ナフトール-Siが溶解したことによりCO₂との重合体と思われる構造未知の物質が生成したものと推察される。逆に、モル比が高い時は容器内の超臨界二酸化炭素の容量は減少し、反応性も低下したものと推察される。

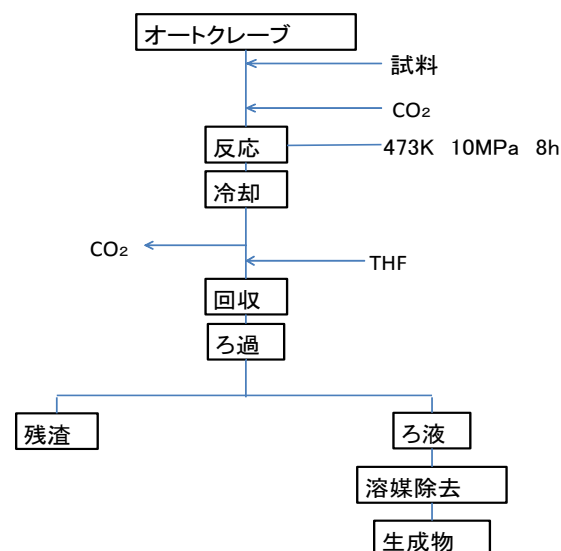


Fig. 3 実験操作

3.2 各モル比に対する選択率の変化

Fig. 5は、モル比を変化させた時の各生成物の選択率を示した。図より6Hの選択率は2-ナフトール-Si: K₂CO₃のモル比1:12で約9.3%になった。3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(以下3H)の選択率は2-ナフトール-Si:K₂CO₃のモル比に比例して増加した。また、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸(以下2H)の選択率は最大でも約2.2%であった。これらの結果から、K₂CO₃の量は6Hと3Hの選択率に影響するものの、2Hの生成にはほとんど関与しないことを確認した。モル比1:12までは6Hが3Hよりも優先的に生成し、モル比1:17以上では3Hが優先的にされることから、系内のCO₂とK₂CO₃の割合が6Hと3Hの平衡状態に影響すると考えられる。

4 まとめ

従来の実験方法と比較し、2-ナフトールのシリル化により反応性を低下させることで、副産物である重合体を大幅に減少させることを確認した。6Hの選択率はモル比1:12で最も高い値となった。また、2-ナフトール-Si:K₂CO₃のモル比が選択率に影響することが示唆された。

「参考文献」

1) T. Yamaguchi and S. Furukawa
 “Regioselective Direct Carboxylation of 2-Naphthol with Supercritical CO₂ in the Presence of K₂CO₃”, *International Journal of Organic Chemistry*, 2013(3), pp. 210-213

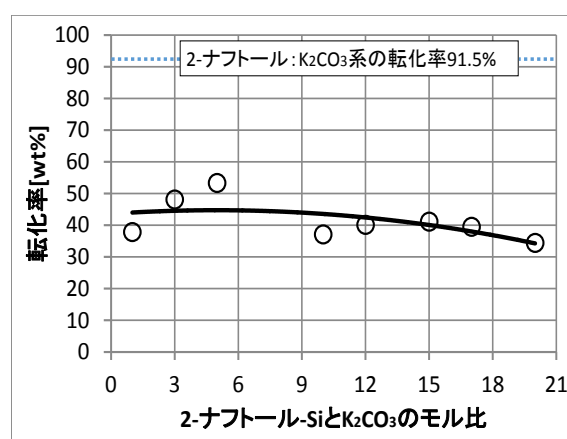


Fig. 4 モル比に対する転化率の変化

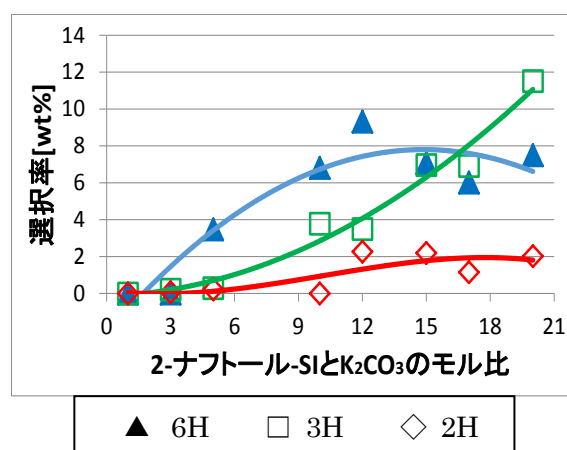


Fig. 5 モル比に対する生成物の選択率の変化