

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 ○石澤 翔太郎
日大生産工 指導教員 古川 茂樹

1 緒言

超臨界CO₂は様々な物質を溶解するため、従来の重金属や強酸などの触媒を使ったプロセス、あるいは可燃性・毒性のある溶媒を超臨界CO₂に置き換えることで、環境負荷を低減させることが可能である。

本研究では、2-ナフトールに触媒物質として炭酸カリウムを化学混合法で混合し、超臨界CO₂と反応を行うことにより、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸（以下6H）を高収率・高選択的に合成することを目的とした(Fig. 1)。

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高分子状粘性物質が70~80%生成されており、これが6Hの選択率を低下させる要因の一つである。これはオートクレーブ内の壁面が触媒として働いている可能性が考えられたため、反応容器としてガラス製試験管に混合試料を加えて反応を行うことにより、これまでの研究結果との比較を行った。

また、今年度より反応容器としてガラス製試験管を用いたところ、100℃付近で急激な発熱が確認できたため、各種炭酸塩での反応との比較も行った。

2 実験方法および測定方法

実験方法をFig. 2に示す。各種炭酸塩と2-ナフトールの混合試料をガラス製試験管に加え、オートクレーブに挿入し200℃、10MPaの条件下で反応させた。また、同じモル比に関しては反応時間を変えて行った。

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除去を行い生成物を得た。

また、生成物中の定量はガスクロマトグラフを用い、*n*-ドデカンを用いた内部標準法で分析した。

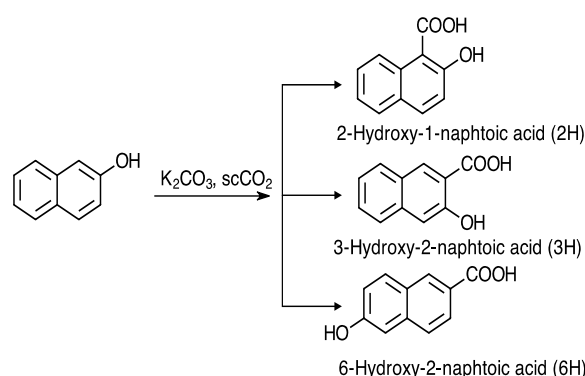


Fig.1 Carboxylation of 2-Napthol

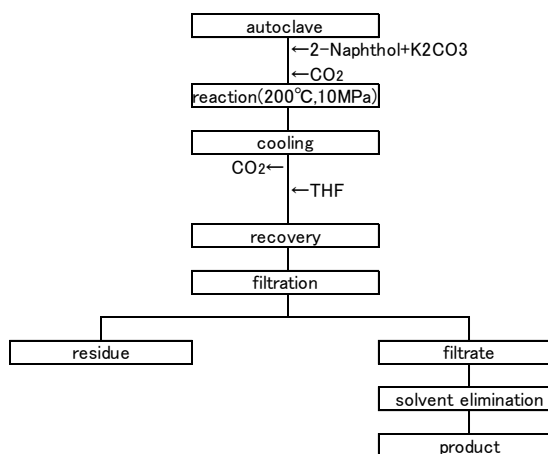


Fig. 2 Experimental procedure

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

Shotaro ISHIZAWA and Shigeki FURUKAWA

3 結果および考察

3.1 反応時間に対する転化率及び選択率

Fig. 3にオートクレーブの加熱時間と内部温度の変化を示した。 K_2CO_3 と2-ナフトール混合試料のみ約100℃付近から190℃付近まで急激に内部温度が上昇しその後温度が下降する現象が確認できた。したがってこの時点で既に何らかの反応が起こっていると推察される。

Fig.4には K_2CO_3 と2-ナフトール混合試料の反応時間における6Hと構造異性体の1つである2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸（以下2H）の選択率および転化率を示した。6Hの選択率は反応時間が1時間の時には存在が確認できなかったが、3時間では0.3%、5時間では0.5%、8時間では5.2%と、3時間以降は反応時間と共にわずかに増加した。また、2Hの選択率は反応時間が1時間以降急速に増加し、反応時間5時間では27.3%に達した。しかしそれ以降は減少した。3Hについては存在のみ確認されたが、定量には至らなかった。また、2-ナフトールの転化率は反応時間が1時間では30.8%、3時間では90.9%、5時間以降ではほぼ100%近い結果が得られており、ナフトエ酸誘導体以外の生成物が大量に得られていることを示唆しており、現在分析を行っている。

これらの結果からガラス製の反応管を用いた場合、明らかに2Hが優先して生成することから、6Hの形成にはオートクレーブ壁面での金属触媒反応が寄与すると推察される。また、転化率が著しく高いことから、ガラス容器を使用した場合であっても副反応が優先していることが示唆された。Fig. 3 に示したようにいくつかの炭酸塩類について2-ナフトールと混合して加熱したところ、 K_2CO_3 のみ発熱現象が認められたことから、副生成物の増加は K_2CO_3 が関与している可能性がある。

3.2 各種炭酸塩による転化率と選択率の変化

Table 1に各種炭酸塩を2-ナフトールとモル比1:10で混合し、10MPa、200℃で5時間反応させた時の転化率と選択率を示した。転化率は K_2CO_3 を加えたときに98.5%と最も高く、 Na_2CO_3 のとき70.59%と最も低くなった。また、6Hの選択率は $MgCO_3$ の時に2.5%と最も高く、 K_2CO_3 の場合に0.5%と最も低くなった。また、 K_2CO_3 の時に観察された100℃付近での急激な発熱は他の炭酸塩では確認できなかった。

4 まとめ

今回オートクレーブ内にガラス製試験管を挿入し、オートクレーブの壁面効果を抑えて反

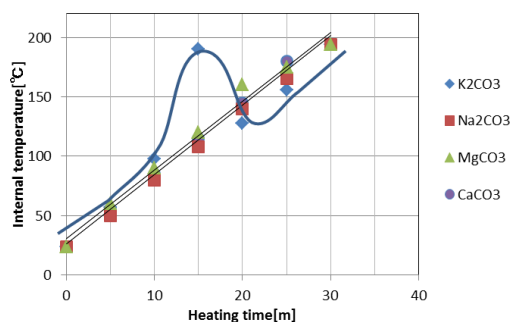


Fig.3 Relationship between heating time

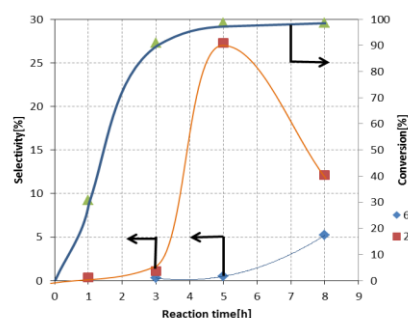


Fig. 4 Change of selectivity and conversion for reaction time

Table 1 Change of selectivity and conversion for added various carbonates

catalyst	selectivity(%)			conversion(%)
	6H	3H	2H	
Na_2CO_3	0.7	△	12.1	70.59
K_2CO_3	0.5	△	27.3	98.5
$MgCO_3$	2.5	△	1.36	80.37
$CaCO_3$	1.2	△	35.8	87.75

※△は検出のみ確認

応を試みたところ、2Hのみ選択率が向上することに加え、副生成物の生成を抑制することはできなかった。現在、2-ナフトールを予めシリル化することによって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を検討している。

「参考文献」

- 1) T.Yamaguchi and S.Furukawa “Regioselective Direct Carboxylation of 2-Naphthol with Supercritical CO_2 in the Presence of K_2CO_3 ”, *Int. J. Org. Chem.*, 2013(3), pp.210-213