

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 古川 茂樹
日大生産工 (院) ○石澤 翔太郎

1 緒言

超臨界流体は気相、固相、液相に次ぐ第4の相として注目を集めており、特に超臨界CO₂は無毒、不燃性、低コストであるのと同時に低臨界点であるため、最も関心を寄せている。さらに、超臨界CO₂を反応媒体としてのみでなく、反応基質としても活用することができれば、CO₂の高効率固定化が達成できる可能性がある。また、超臨界流体中での有機合成プロセスは、環境負荷の低減への大きな柱となる可能性を秘めている。

本研究では、2-ナフトールに塩基として各種炭酸塩を混合し、超臨界CO₂雰囲気下で反応を行うことにより、6Hを高収率・高選択的に合成することを目的とした。

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。そのため、2-ナフトールの水酸基を予めトリメチルシリル化することによりナフタレン環の1位と3位に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も検討した。

2 実験方法および測定方法

2.1 2-ナフトールのトリメチルシリル化

2-ナフトール5gとTMSI-H 5gをそれぞれピリジンに溶解し混合させた後、60℃で2時間攪拌し、エバポレーターでピリジンを除去したものを試料（以下NaphOSi1）とした。

また、他の合成法として、2-ナフトール1.44gを酢酸エチルで溶解し、HMDS 0.968gとゼオライト0.144gを加え、80℃で24時間攪拌した後、濾過でゼオライトを取り除き、エバ

ポレーターで溶媒除去を行ったものを試料（以下NaphOSi2）とした²⁾。生成した試料の分析はIRスペクトルを用いて行った。

また、エーテルを溶媒としたトリメチルシリル化も行った³⁾。（以下NaphOSi3）2-ナフトール5.00g）に対して、エーテル40mL、塩化トリメチルシラン 5.65g、ピリジン 2.47~4.12gを加え2時間攪拌し、24時間静置後、窒素雰囲気下で濾過し、溶媒除去を行った。

2.2 シリル化した2-ナフトールのKolbe-Schmitt反応

実験方法をFig. 1に示す。NaphOSiと各種炭酸塩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の条件下で諸定時間反応させた。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を除去して生成物を得た。

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し生成物を得た。

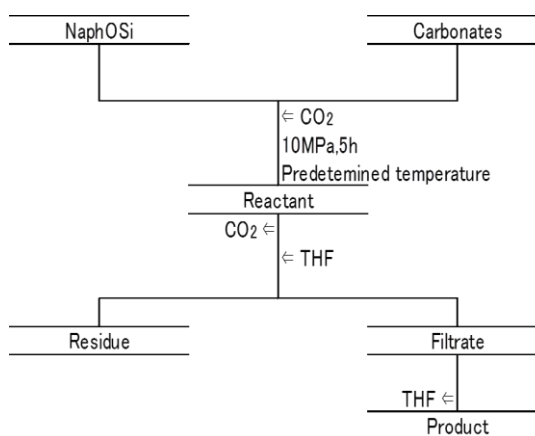


Fig. 1 Experimental procedure

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

Shigeki FURUKAWA and Shotaro ISHIZAWA

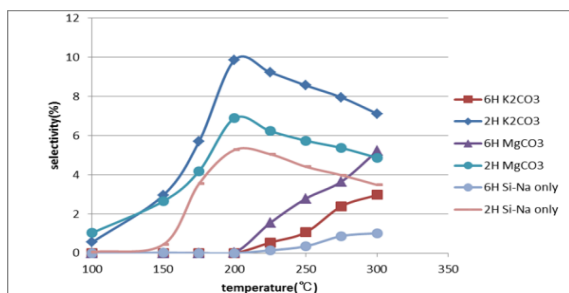


Fig. 2 Change of 6H and 2H selectivity for reaction temperature

3 結果および考察

3.1 2-ナフトールのトリメチルシリル化

3種類の方法で調製した2-ナフトールのIRスペクトル測定を行った。NaphOSi1はわずかにメチル基のピークが確認でき、NaphOSi2はメチル基のピークが確認されずトリメチルシリル化されていない。これは、ゼオライトが固体酸触媒としての活性が十分発揮されなかった可能性が考えられる。NaphOSi3は溶媒除去の際に加熱することで生成したNaphOSiが分解されて2-ナフトールに戻っている可能性が考えられる。そのため、フリーズドライなどを行ってNaphOSi3が分解されないような溶媒除去方法を行う必要がある。

3.2 シリル化した2-ナフトールのKolbe-Schmitt反応

NaphOSi1と炭酸塩を用いた場合の反応温度に対する6H及び2Hの選択率をFig. 2に、転化率をFig. 3に示す。200°C以上において、反応温度の上昇に伴って2Hの選択率は低下し、目的物質である6Hの選択率が向上した。同条件で試料を2-ナフトールとしたとき、2Hの選択率は27.3%であったため半分以下にすることができた。Iijimaらによると、2Hは200°Cから熱分解が始まり6Hが最も熱安定性が高いと報告している⁴⁾。よって本研究でも同様のことが生じると考えられる。炭酸塩を加えなかった場合、6Hの存在は200°C以降において試料管外部からのみ確認された。これは、超臨界CO₂中に試料が溶解し、試料管外部へ流出してオートクレーブ壁面と接触したことにより6Hが生成されていると考えられる。次に、高分子状物質については、200°Cでは転化率が低下しているため、抑制されている可能性が示唆された。

得られた高分子状物質をLC-MSで分析したところ2-ナフトールが高分子状物質の生成に関与している可能性が示唆された。転化率は炭酸塩としてK₂CO₃添加したときに200°Cで47.8%となっており、2-ナフトールを試料とした時には、98%だったため大幅に減少させる

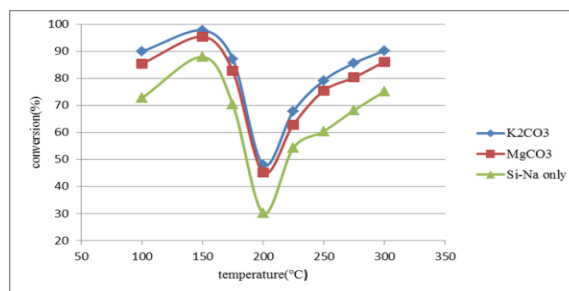


Fig. 3 Change of conversion for reaction temperature

ことができた炭酸塩がMgCO₃の場合も87.6%だった転化率を50%以下に下げることができた。これは、トリメチルシリル化したことによりナフタレン環の反応性が低下したためだと考えられる。

4 まとめ

今回、2-ナフトールを予めトリメチルシリル化させることによって、200°C以降での6Hの選択性を上げるとともに、転化率を抑えることができ、高分子状物質の生成を抑制させることも可能であった。また、反応温度の上昇に伴って2Hの選択率が下がり、6Hの選択率が向上したことから、より高い温度での反応が効果的なのではないかと推察されるが、同時に転化率も上昇し、高分子状物質がより生成される可能性がある。高分子状物質はトリメチルシリル化されていない2-ナフトールが関与していることが示唆されたためトリメチルシリル化の純度を上げる必要がある。また、NaphOSiを生成する際に、2-ナフトールが回収されるため、トリメチルシリル化の手法や溶媒除去の方法を変えて行う必要がある。

参考文献

- 1) T.Yamaguchi and S.Furukawa, *Int. J. Org. Chem.*, 2013(3), pp.210-213
- 2) Vasudha H.Tillu et al., *ARKIVOC*, 2004(xiv), pp 83-88
- 3) Raymond C. Finsh, et al., *J. Org. Chem.*, 1959(24), pp 969-973
- 4) Takayuki Iijima, et al., *Journal of Japan Petroleum Institute*, 2008(51), pp.65-69