

[ノート]

陽イオン交換樹脂触媒による 1,3-ジオキソランと一酸化炭素からの 1,4-ジオキサン-2-オンの合成

高木 宏之^{†1)}, 近江 靖則^{†1)}, 魚住 俊也^{†1)}, 増田 隆志^{†2)}, 佐野 庸治^{†1)*}^{†1)} 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科, 923-1292 石川県能美郡辰口町旭台 1-1^{†2)} 物質工学工業技術研究所, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1

(2000年6月2日受理)

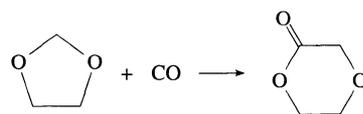
陽イオン交換樹脂であるフッ素化スルホン酸樹脂を触媒に用いて環状エーテルである 1,3-ジオキソランの一酸化炭素によるカルボニル化の可能性について検討した。目的化合物の性質上、オリゴマー化するため生成物の解重合が必要になるものの、反応温度 120℃、一酸化炭素初圧 25 MPa、反応時間 4 h の条件下で 1,4-ジオキサン-2-オンを最大収率 40% で合成できることが明らかになった。

1. 緒言

一酸化炭素を利用して基礎化学品を合成する反応は、メタノール、オキソアルコールおよび酢酸等で既に実用化されており、今なお種々の均一系および不均一系触媒について研究が行われている^{1)~3)}。不均一系触媒において、固体酸触媒の一つであるゼオライトについてもそのカルボニル化能が検討されている^{4)~7)}。しかし、高分子のモノマー合成という観点からの研究は少ない。最近著者らは、一酸化炭素を用いたポリエステル系高分子のモノマー合成について検討し、種々のプロトン型ゼオライトおよび陽イオン交換樹脂を触媒として用いることにより、トリオキサンと一酸化炭素から環状エステルエーテル化合物である 1,3-ジオキソラン-4-オンが選択的に得られることを見出し既に報告した⁸⁾。また、本反応がゼオライト細孔内のブレンステッド酸点上で進行していること、および 1,3-ジオキソラン-4-オン収率は用いたゼオライトの細孔構造に大きく依存することも明らかにした⁹⁾。さらに、陽イオン交換樹脂を用いた場合には、その生成した 1,3-ジオキソラン-4-オンからジグリコール酸無水物が逐次的に生成することも明らかにした¹⁰⁾。このジグリコール酸無水物の生成は環状エーテルへの一酸化炭素の挿入の可能性を示唆している。

そこで本研究では、陽イオン交換樹脂を用いて環状エーテルである 1,3-ジオキソランの一酸化炭素によるカルボニル化の可能性を検討したところ、環状エステルエーテル化合物である 1,4-ジオキサン-2-オン (*p*-ジオキサノン) が得られることが明らかになったので報告する。なお、これまでに報告されている 1,4-ジオキサン-2-オンの合成方法としては、銅-クロム酸化物触媒を用いるジエチレングリコールの酸化、 $\text{Me}_3\text{SiONO}_2/\text{CrO}_3$ を用いる 1,4-ジオキサンの酸化等がいくつか報告されているが^{11),12)}、一酸化炭素を用いる方法としては銅(銀)カルボニルあるいはフッ化水素を触媒に用いる 1,3-ジオキソランのカルボニル化が報告されているだけである^{13),14)}。ジエチル亜鉛触媒を

用いた開環重合により得られるポリ-*p*-ジオキサノンはポリグリコール酸やポリ乳酸とともに吸収性縫合糸の素材として利用されている¹⁵⁾。



1,3-ジオキソラン

1,4-ジオキサン-2-オン

2. 実験

2.1. 1,3-ジオキソランと一酸化炭素からの 1,4-ジオキサン-2-オン (*p*-ジオキサノン) の合成

陽イオン交換樹脂の一つであるフッ素化スルホン酸樹脂 (Nafion® NR-50, 和光純薬工業(株)製, イオン交換容量: 約 0.8 mequiv/g) を 60 メッシュに粉碎した後、真空乾燥 (60℃, 48 h) したものを触媒として用いた。また、1,3-ジオキソランと溶媒である塩化メチレンの脱水はモレキュラーシーブ 4A を用いて行った。

1,3-ジオキソランと一酸化炭素の反応は、かくはん式ステンレス製オートクレーブ (内容積 100 ml) を用いた。1,3-ジオキソラン (2 g)、塩化メチレン (40 ml)、陽イオン交換樹脂 (2 g) を窒素雰囲気下にてオートクレーブに仕込み、オートクレーブを密閉した。次に、室温にて一酸化炭素を圧入し (5~45 MPa)、かくはんしながら所定の反応温度 (80~140℃) まで昇温し、所定の時間 (2~48 h) 反応を行った。反応終了後、陽イオン交換樹脂をろ別し、三酸化アンチモンを反応液 5 ml に対して 0.02 g 添加して留出物がなくなるまで減圧蒸留した。

2.2. 生成物の分析

得られた生成物の分析は、GC-MS (Perkin-Elmer 製 Q-910)、FT-IR (日本分光(株)製 VALOR-III)、¹H-NMR および ¹³C-NMR (Varian 製 Gemini 300, ¹H: 300 MHz, ¹³C: 75.4 MHz) により行った。なお、1,3-ジオキソラン転化率および 1,4-ジオキサン-2-オン収率は内部標準物質にスルホランを用いて GC ((株)島津製作所製 GC-15A (FID), 25 m × 0.22 mm HiCap-CBP1 キャピ

* 連絡先

ラリーカラム) により定量した。

3. 結果および考察

はじめに反応温度 80℃, 一酸化炭素初圧 25 MPa, 反応時間 4 h の条件下で 1,3-ジオキサランと一酸化炭素の反応を行った。得られた粘性の生成物の FT-IR スペクトルにおいて, 1750 cm^{-1} 付近にカルボニル基に基づくピークが観測されたことから, カルボニル化反応が進行していることが示唆された。目的生成物が得られたのであれば, その性質上オリゴマー化しやすい。生成物の数平均分子量を GPC (東ソー(株)製 SC-8020) により測定したところ, 約 1000 であった。そこで, 解重合剤として三酸化アンチモンを用いて留出物がなくなるまで減圧蒸留した。Fig. 1 に減圧蒸留により得られた無色透明の液体 (70 mmHg 減圧下, 沸点約 110℃) の FT-IR スペクトルを示す。1750 cm^{-1} 付近にカルボニル基の伸縮振動に基づくピークが観測された。また, この液体の $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを Fig. 2 に示す。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて, 4.38, 4.48 および 3.88 ppm 付近に $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ および $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ のメチレン基の水素に基づく一重線および三重線のピークがそれぞれ観測された。また, $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおいて, 166, 68, 65 および 61 ppm 付近に $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ および $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ のカルボニル基およびメチレン基の炭素に基づくピークがそれぞれ観測された。これらの結果および GC-MS スペクトルにおいて,

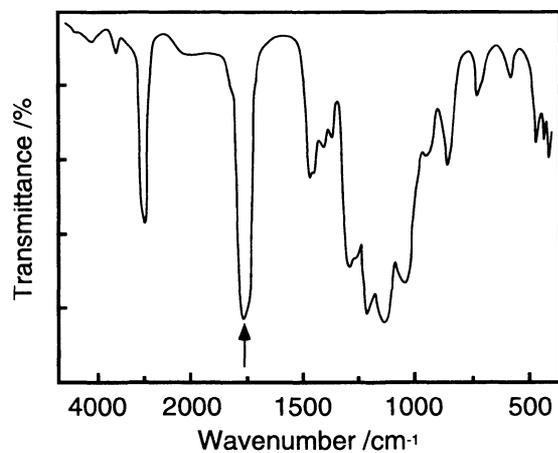


Fig. 1 IR Spectrum of the Distilled Product

$m/z=74$ および 102 のピークが観測されたことから, 減圧蒸留により得られた生成物は環状エステルエーテル化合物である 1,4-ジオキサン-2-オン (*p*-ジオキサノン) であることが明らかとなった。

そこで, 1,3-ジオキサラン転化率および 1,4-ジオキサン-2-オン収率に及ぼす反応条件下の影響について検討した。Table 1 に一酸化炭素初圧を 25 MPa, 反応時間を 4 h と一定とし, 反

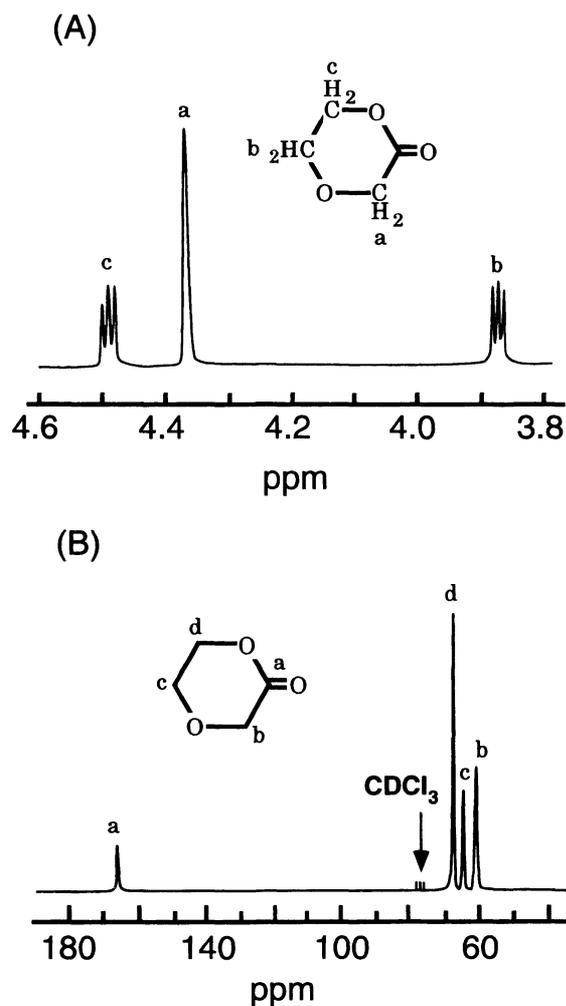


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ (A) and $^{13}\text{C-NMR}$ (B) Spectra of the Distilled Product

Table 1 Effect of Reaction Temperature on the Yield of 1,4-Dioxan-2-one from 1,3-Dioxolane and Carbon Monoxide

Reaction temperature [°C]	Conversion of 1,3-dioxolane [%]	Yield of 1,4-dioxan-2-one [%]
80	99.1	14.6
90	99.6	19.7
100	99.6	22.4
120	99.5	40.0
140	99.8	38.9

Reaction conditions: 1,3-dioxolane 2 g, CH_2Cl_2 40 ml, Nafion® NR-50 2 g, P_{co} 25 MPa, Time 4 h.

応温度を 80℃ から 140℃ まで変化させた場合の結果を示す。反応温度によらず 1,3-ジオキソラン転化率はほぼ 100% であったが、1,4-ジオキサン-2-オン収率は反応温度の上昇とともに増加し、120℃ で最大約 40% に達し、140℃ では若干減少した。なお、一酸化炭素の代わりに窒素を用いて反応温度 120℃、窒素初圧 25 MPa、反応時間 4 h の条件で 1,3-ジオキソランの開環重合を行ったところ、数平均分子量約 8000 のオリゴマーが生成することを GPC、FT-IR より確かめている。これらのことより、1,3-ジオキソラン転化率がほぼ 100% であるにも関わらず、1,4-ジオキサン-2-オン収率が低いのは、オリゴマーの解重合が必ずしも定量的に進行していないこと、および原料である 1,3-ジオキソランそれ自身の開環重合によるオリゴマーの生成に起因するためと思われる。

Table 2 に反応温度を 120℃、反応時間を 4 h と一定とし、一酸化炭素初圧を 5 MPa から 45 MPa まで変化させた場合の結果を示す。1,3-ジオキソラン転化率は一酸化炭素初圧に依存せずほぼ 100% であった。一方、1,4-ジオキサン-2-オン収率は一酸化炭素初圧に依存し、15 MPa までは約 20% とほぼ一定で、25 MPa で最大 40% となり、それ以上の圧力では減少した。一酸化炭素初圧 25 MPa で最大収率が得られる理由については現在不明である。

Table 3 に反応温度を 120℃、一酸化炭素初圧を 25 MPa と一定とし、反応時間を 2 h から 48 h まで変化させた場合の結果を示す。1,3-ジオキソラン転化率は反応時間 2 h でほぼ 100% に達した。一方、1,4-ジオキサン-2-オン収率は反応時間 4 h で最大 40% となり、その後反応時間とともに減少した。これは 1,3-ジオキソランと一酸化炭素との反応による 1,4-ジオキサン-2-オンの生成は比較的速く、その後反応時間の増加とともに

Table 2 Effect of Initial Pressure of Carbon Monoxide on the Yield of 1,4-Dioxan-2-one from 1,3-Dioxolane and Carbon Monoxide

P_{CO} [MPa]	Conversion of 1,3-dioxolane [%]	Yield of 1,4-dioxan-2-one [%]
5	99.1	18.6
15	99.6	19.4
25	99.5	40.0
35	99.6	30.2
45	99.6	30.2

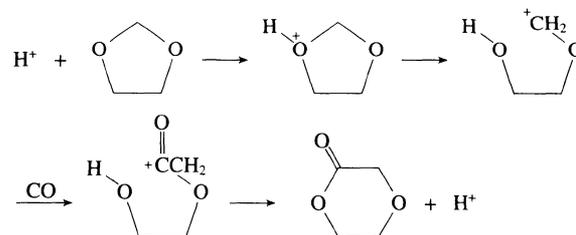
Reaction conditions: 1,3-dioxolane 2 g, CH_2Cl_2 40 ml, Nafion® NR-50 2 g, Temperature 120℃, Time 4 h.

Table 3 Effect of Reaction Time on the Yield of 1,4-Dioxan-2-one from 1,3-Dioxolane and Carbon Monoxide

Reaction time [h]	Conversion of 1,3-dioxolane [%]	Yield of 1,4-dioxan-2-one [%]
2	99.2	25.8
4	99.5	40.0
8	99.8	30.2
24	99.8	28.4
48	99.8	22.8

Reaction conditions: 1,3-dioxolane 2 g, CH_2Cl_2 40 ml, Nafion® NR-50 2 g, Temperature 120℃, P_{CO} 25 MPa.

1,4-ジオキサン-2-オンの開環重合により得られるオリゴマーの分子量が増大し（数平均分子量約 2000）、解重合が起こりにくくなっていることを示しているものと思われる。なお、1,4-ジオキサン-2-オンの生成機構については現在以下のように推論している。



以上の結果から、陽イオン交換樹脂の一つであるフッ素化スルホン酸樹脂を触媒として用いることにより、1,3-ジオキソランと一酸化炭素から反応温度 120℃、一酸化炭素初圧 25 MPa、反応時間 4 h の条件でポリエステル系高分子のモノマーである 1,4-ジオキサン-2-オンを最大収率 40% で合成できることが明らかになった。

References

- 1) Falbe, J., "New Synthesis with Carbon Monoxide," Springer-Verlag, Berlin (1980).
- 2) Keim, W., "Catalysis in C_1 -Chemistry," D. Reidel Publishing, Dordrecht (1983).
- 3) Akhrem, I. S., *Top. Data*, **6**, 27 (1998).
- 4) Stepanov, A. G., Luzgin, M. V., Romannikov, V. N., Zamaraev, K. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3615 (1995).
- 5) Stepanov, A. G., Luzgin, M. V., Romannikov, V. N., Zamaraev, K. I., *J. Catal.*, **164**, 411 (1996).
- 6) Luzgin, M. V., Romannikov, V. N., Stepanov, A. G., Zamaraev, K. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10890 (1996).
- 7) Clingenpeel, T. H., Biaglow, A. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5077 (1997).
- 8) Sano, T., Sekine, T., Wang, Z. B., Soga, K., Takahashi, I., Masuda, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1827.
- 9) Sano, T., Sekine, T., Shimada, T., Wang, Z. B., Soga, K., Takahashi, I., Masuda, T., Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, eds. by Jreacy, M. M. *et al.*, Vol. 2, (1999), p.1113.
- 10) Wang, Z. B., Shimada, T., Takagi, H., Ahn, C.-H., Sano, T., Soga, K., Takahashi, I., Masuda, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1935 (1999).
- 11) Jefferson Chem. Co., U. S. Pat. 2 807 629 (1953).
- 12) Shahi, S. P., Gupta, A., Pitre, S. V., Reddy, M. V. R., Kumareswaran, R., Vankar, Y. D., *J. Org. Chem.*, **64**, 4509 (1999).

- 13) 相馬, 山本, 佐野, 山内, 玉置, 田中, 日特開平 1-299 285 (1989).
14) Chevron Research Co., U. S. Pat. 4 166 821 (1979).
- 15) Doddi, N., Verfelt, C. C., Wasserman, D., U. S. Pat. 4 052 988 (1977).
-

Summary

Synthesis of 1,4-Dioxan-2-one from 1,3-Dioxolane and Carbon Monoxide over Cation-exchange Resin Catalyst

Hiroyuki TAKAGI^{†1)}, Yasunori OUMI^{†1)}, Toshiya UOZUMI^{†1)}, Takashi MASUDA^{†2)}, and Tsuneji SANO^{†1)}

^{†1)} School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Tatsunokuchi, Ishikawa 923-1292, JAPAN

^{†2)} National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

The possibility of the synthesis of 1,4-dioxan-2-one (*p*-dioxanon) by carbonylation of 1,3-dioxolane (cyclic ether) over Nafion[®] NR-50 cation-exchange resin catalyst was investigated. 1,4-Dioxan-2-one, one of the cyclic esterethers used as a monomer of polyester, was obtained by depolymer-

ization of polyester oligomers. The maximum yield (40%) of 1,4-dioxan-2-one was achieved under reaction conditions of 25 MPa initial P_{CO} , 120°C reaction temperature and 4 h reaction time.

.....

Keywords

Carbonylation, Carbon monoxide, Cation-exchange resin catalyst, 1,4-Dioxan-2-one, 1,3-Dioxolane