

モレキュラーシーブスによるカルボニル基の活性化

(高知工大理工) ○畑山 奈々・吉岡 佑菜・西脇 永敏

Activation of Carbonyl Groups by Molecular Sieves (*School of Engineering Science, Kochi University of Technology*)

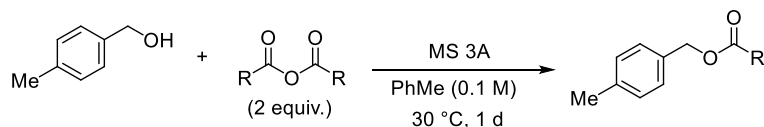
○Nana Hatayama, Yuna Yoshioka, Nagatoshi Nishiwaki


In our previous study using acetic anhydride (Ac_2O), presence of molecular sieves (MS) 3A was found to be effective. Indeed, it was also observed that the lack of one or the other considerably reduced reactivity, which indicating a combination of Ac_2O and MS 3A plays an important role to realize the high reactivity. These experimental results prompted us to study the substrate scope and to obtain insights. As a model reaction, esterification using benzyl alcohol and acetic anhydride was employed. While the reaction proceeded efficiently in the presence of MS 3A, reduction of the yield was observed in the absence of MS. This reaction was applicable to other acid anhydrides to afford the corresponding benzyl esters, respectively.

Keywords : *Molecular sieves; Acid anhydride; Benzyl alcohol; Esterification*

私達が検討していた合成系において、無水酢酸とモレキュラーシーブス 3A (MS 3A) の添加が効果的であることを見出した。実際にいずれか一方がない状態では、収率に大幅な低下が見られ、この組み合わせが重要な働きをしていることが示唆された。そこで、この実験事実に着目し、組み合わせ効果を調べるとともに、基質の適用範囲を調べ、一般的な合成手法としての確立を図った。

ベンジルアルコールと無水酢酸を用いたエステル化をモデル反応に用いた。MS を共存させなくても、エステル化は進行したものの低収率であった。それに対して MS 3A を添加したところ、その効果が顕著に現れ収率が大幅に向上した。酸無水物の代わりにエステルや酸アミドを用いた場合はカルボニル基の活性化が見られなかったものの、他の酸無水物には有効であった。嵩高い脂肪酸の無水物だけでなく、芳香族の酸無水物や環状無水物も基質に用いることができ、それぞれ対応するエステルを高収率で与えた。



R	MS 3A	Yield (%) ^a	Recov. (%) ^a
Et	added	quant	0
	—	25	75
^t Bt	added	70	28
	—	25	75
	added	70	30
	—	0	quant

(a) Determined by ¹H NMR