

高温高圧水中における 6,13-ペンタセンキノンの合成

日大生産工(院) ○澤田武則・日大生産工 陶究・日秋俊彦
日大総研大学院 中村暁子・岩村秀

[緒言]

有機反応において、有機溶媒や酸・塩基触媒は不可欠である。しかし、これらの物質には人体に有害なものや、環境に高負荷を与えるものも多い。一方、高温高圧水は室温と比較して低誘電率であることから有機物への高い溶解性を有し、さらに、水の自己解離が促進され H^+ や OH^- の高濃度の反応場となる。¹⁾ そのため、アルドール反応を含めた種々の有機反応が触媒無添加で進行することが報告されている。¹⁾

本研究では、通常、エタノール溶媒中塩基触媒共存下でフタルアルデヒド 2 分子と 1,4-シクロヘキサジオン 1 分子の交差アルドール縮合反応により行われる 6,13-ペンタセンキノン合成²⁾に着目した。ペンタセンキノンは、近年需要が増えつつある太陽電池や有機 EL ディスプレイの原料となるペンタセンの誘導体であり、ペンタセンは 6,13-ペンタセンキノンを還元することにより安易に得ることが出来るため、今後 6,13-ペンタセンキノンの需要が増加することが予想される。そこで、環境調和型の高温高圧水を反応場とした触媒無添加条件での 6,13-ペンタセンキノンの合成について検討を行った。

[実験]

実験には SUS316 製回分式反応器(10 cm³)を用いた。所定量の水、1,4-シクロヘキサジオン、*o*-フタルアルデヒドを反応器に仕込み、あらかじめ反応温度に加熱した金属溶融塩浴に

投入することで反応を開始させた。所定時間経過後、反応器を冷水浴に浸すことで反応を停止させた。反応時間は 1~30 min (昇温時間の 1 min を含む)とした。水の仕込み量は 3.5743g とした。また、*o*-フタルアルデヒド、1,4-シクロヘキサジオン、水のモル比は 1:0.5:100 とした。なお、250 °C、370 °C、400 °Cにおける反応器内の圧力は純水換算で、それぞれ 4 MPa、21 MPa、30 MPa に相当する。

回収物質の一部をテトラヒドロフラン中に所定量溶解させ、内部標準物質として *n*-ヘキサノールを添加した後、生成物の定性・定量分析を、島津製作所社製ガスクロマトグラフ質量分析装置により行った。カラムには Agilent Technologies 社製 DB-5MS(内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m, 長さ 30 m)を使用した。分析条件はスプリット比 100, キャリアーガス線速度 28 cm/s とした。また、昇温プログラムは 60 °C で 4 min 保持後、昇温速度 10 °C/min で 340 °C まで昇温させ、20 min 保持とした。

[結果と考察]

まず、分析結果の一例として 250 °C、20 min における回収物質溶液のクロマトグラムおよびマススペクトルをそれぞれ図 1, 図 2 に示す。6,13-ペンタセンキノンの純物質と生成物の保持時間、および、スペクトルの開裂様式が一致したことから、主生成物が 6,13-ペンタセンキノンであることがわかった。

図 3 に各反応温度における 6,13-ペンタセン

Synthesis of 6,13-Pentacenequinone in Hot-Compressed Water without Additives

Takenori SAWADA, Kiwamu SUE, Toshihiko HIAKI
Akiko KAWAI-NAKAMURA and Hiizu IWAMURA

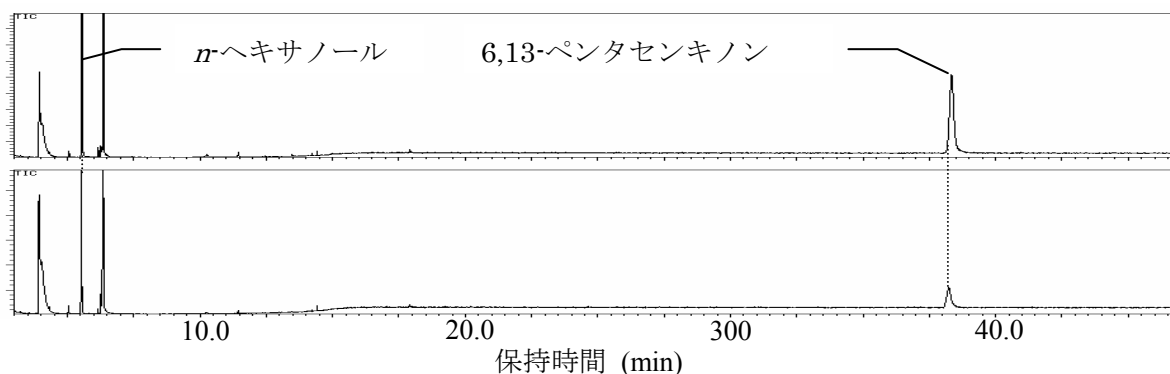


図1 回収物質溶液(250 °C, 20 min)の GC/MS クロマトグラム(下段は純物質の 6,13-ペンタセンキノン)

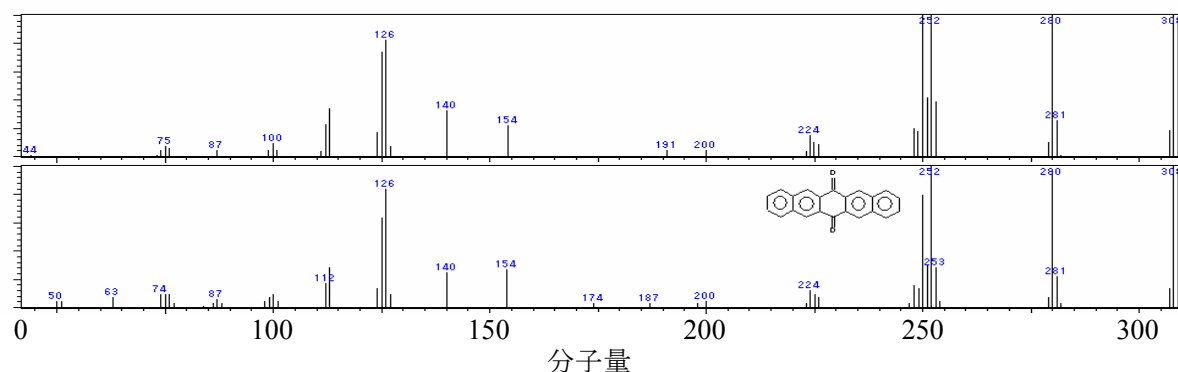


図2 回収物質溶液(250 °C, 20 min)の GC/MS スペクトル(下段はライブラリ検索結果)

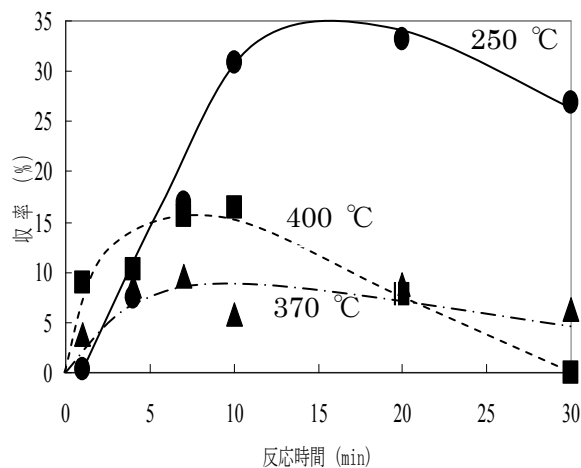


図3 各反応温度における 6,13-ペンタセンキノン収率の経時変化

キノン収率の経時変化を示す。いずれの反応温度においても、6,13-ペンタセンキノン収率は時間の経過とともに増加し、その後減少する傾向を示した。反応初期において6,13-ペンタセンキノンの収率は温度上昇とともに増加した。反応温度 250 °Cにおいて、反応時間 1 min では転化率が約 20%と低く、6,13-ペンタセンキノンの生成を確認出来なかった。しかし、反応時間の経過とともにペンタセンキノン収率

は増加し、20 min で最大収率 33 %を得ることが出来た。一方で、高温条件である 370 °C および 400 °C では 250 °C と比較すると反応初期において高い収率を示すが、最大収率はそれぞれ 10 %、16%と低い結果となった。最大収率の温度依存性は、検討した条件において 250 °C の水の自己解離定数が最大であることに起因していると考えている。一方、反応初期における収率の温度依存性とその経時変化の解析には、他の副反応の把握と、それに基づく速度論的な検討が不可欠と考えている。

[謝辞]

本研究は、文部科学省学術フロンティア推進事業の支援により遂行できました。ここに感謝いたします。

[文献]

- 1) C. M. Comisar, P. E. Savage, *Green Chem.*, 6, 227 (2004).
- 2) V. Bruckner, A. Karczag, K. Kormendy, M. Meszaros and J. Tomasz, *Tetrahed. Lett.*, 1, 5 (1960).