

高温高压水中における 6,13-ペンタセンキノンの無触媒合成

日大生産工(院) ○澤田武則・産総研 陶究

日大生産工 日秋俊彦・岡田昌樹・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が多い。一方、高温高压水は常温常圧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。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、水酸化カリウム存在下で *o*-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により 6,13-ペンタセンキノンが合成される反応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前駆物質であり、還元反応により容易にペンタセンを与えるため、今後そ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压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】

本実験では、Swagelok 社の SUS316 製キャップとチューブを組み合わせて作製した容積 10 cm^3 回分式反応器を用いた。反応温度は 230, 240, 250, 370, 及び 400 $^{\circ}C$ とした。また、反応器への超純水の仕込み量は 3.5743 g とした。これは 400 $^{\circ}C$ にて内容積 10 cm^3 の反応管内

圧 30 MPa になる水の量である。仕込みの *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 1:0.5:50~400 とし, 400 $^{\circ}C$ 以外の反応温度においても同様に仕込んだ(この時の内圧は水の気液平衡圧力となる)。

所定量仕込んだ反応器をあらかじめ加熱しておいた金属溶融塩浴に投入し, 反応を開始させた。金属溶融塩浴内の滞在時間(反応時間)は 1~30 min とした。所定時間経過後, 冷水中にて急速冷却し反応を停止させた。反応生成物の分析は, 定性分析にはガスクロマトグラフ質量分析装置, 赤外吸収スペクトル及び示差熱分析装置を用い, 固体回収物は 1,2-ジクロロベンゼンに溶解させ, 内部標準物質にベンゼンを使用し, 高速液体クロマトグラフ分析装置にて定量分析を行った。液体回収物は内部標準物質に *n*-ヘキサノールを使用し, ガスクロマトグラフ分析装置により定量分析を行った。使用カラムはアジレントテクノロジー社製 DB-5MS(内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm , 長さ 30 m)および島津製作所社製 ShimPack-ODS(内径 4.6 mm, 長さ 75 mm)を使用した。

【結果と考察】

はじめに固体生成物の定性分析を行った。その結果, 6,13-ペンタセンキノンの純物質と固体生成物の MS スペクトル及び融点が一致した為, 固体生成物を目的物質であると決定した。

次に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について検討を行った。原

Synthesis of 6,13-pentacenequinone in high temperature and pressure water

without added catalysts

Takenori SAWADA, Kiwamu SUE, Toshihiko HIAKI

Masaki OKADA, Akiko KAWAI-NAKAMURA and Hiizu IWAMURA

料の仕込み量は *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 と固定した。250 °C での実験結果を図 1 に示す。370 °C 及び 400 °C においては, 6,13-ペンタセンキノン収率は時間の経過とともに若干増加したものの, 最大収率は 10 % と低く, その後減少する傾向を示した。これに対して 250 °C では 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ほぼ一定となる傾向を示しており, 20 min にて最大収率 33 % となった。この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。

次に, 最大収率を得た 250°C, 20 min において, *o*-フタルアルデヒド, 1,4-シクロヘキサジオンのモル比は 1:50 と固定し, *o*-フタルアルデヒド, 水のモル比を 1:50~400 と変化させた実験を行った。結果を図 2 に示す。6,13-ペンタセンキノン収率は *o*-フタルアルデヒド, 水のモル比増加にともない増加し, 1:400 の時, 最大収率 76 % となった。

次に反応時間 3~5 min, 収率 76 % を得た反応条件にて, HCl または NaOH を添加し pH を変化させた実験を行った。6,13-ペンタセンキノン収率の経時変化の結果から, 本反応を一次反応と仮定して反応速度定数を算出した結果を図 3 に示す。pH の増加と共に反応速度定数も増加している。この結果より, 本反応は水の塩基触媒効果により進行していることが示唆された。

【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することができました。ここに感謝いたします。

【引用文献】

- 1) C. M. Comisar and P. E. Savage, *Green Chem.*, 6, 227(2004).
- 2) V. Bruckner, J. Tomasz *Tetrahedron. Lett.*, 1, 5(1960).

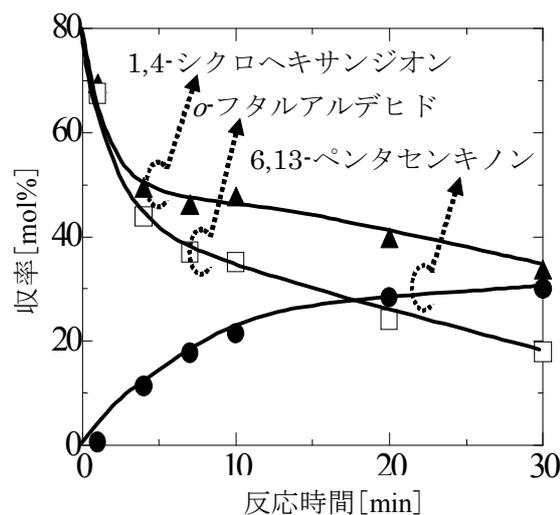


図 1 250 °C における収率の経時変化

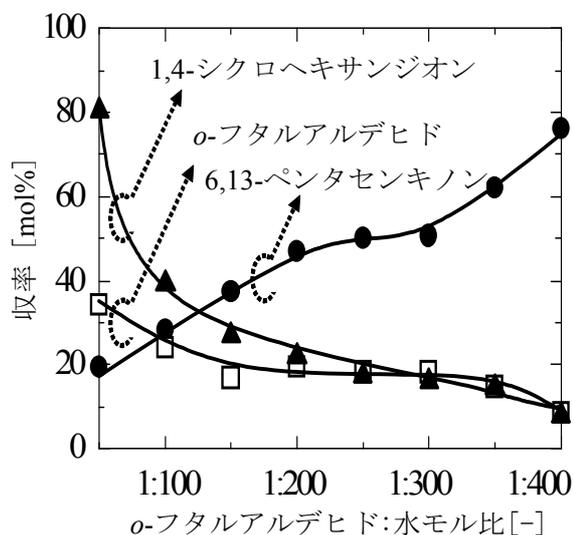


図 2 250 °C における収率と *o*-フタルアルデヒド:水モル比の関係

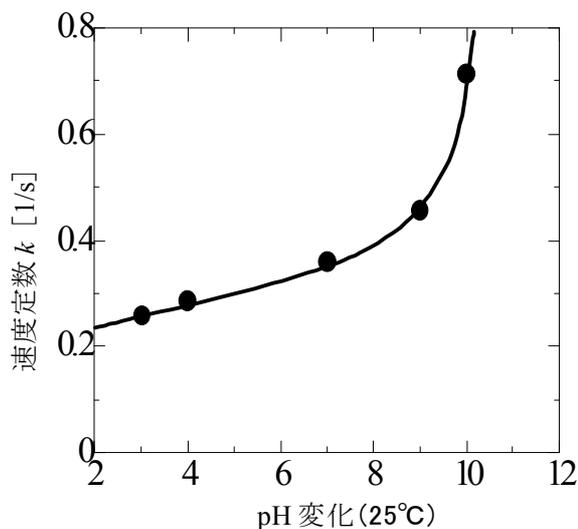


図 3 250 °C における速度定数 *k* の pH 依存性