

高温高压水中におけるアルドール反応および 超臨界シクロヘキサノール中の還元によるポリアセン前駆体の合成

日大生産工(院) ○松本 翔 日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦
日大・理工 岩村 秀

【緒言】

現在, 多くの有機反応には, 目的生成物の収率・選択率向上のために触媒や有機溶媒を使用している。しかし, 使用した触媒や有機溶媒の中には, 高環境負荷物質が含まれていることから, 地球や人体への負荷を考慮した場合, 必ずしも理想的なプロセスとは言い難い場合があり, 省エネルギーかつ環境に配慮したグリーンプロセスが求められている。

近年, これらの課題解決に向けて, 超臨界領域を含む高温高压流体が, 環境調和型反応場として注目されている。高温高压流体は, 温度と圧力操作により, 反応場の相状態を連続的に変化させることが可能であることから, 反応物や生成物の溶解度の相違を利用した反応制御が可能となる。また, 水は高温高压下において極性有機溶媒に相当する高い溶解性や酸・塩基触媒効果が期待でき, 水を反応溶媒として触媒を添加することなく, 有機合成や変換反応が可能となる。一方, アルコールは極性が高く, 水より臨界温度や臨界圧力が低いことから, アルコールを反応溶媒とすると温和な操作条件で行うことが出来る。これらの特性に着目し, 超臨界流体を反応溶媒に用いた, 従来法に代わる新規有機合成反応プロセスの開発研究が行われている。

本研究室では, 高温高压の水もしくはアルコール中で自発的に進行する有機合成反応プロセスの開発を目的とし, 近年, 需要が増えつつある有機 EL や有機薄膜太陽電池など有機エレクトロニクス分野において重要な有機半導体の原料であるポリアセンに注目して研究を進めてきた。ポリアセンは, 有機溶媒中で塩基触媒を用いてポリアセンキノン合成し, 水素化アルミニウムリチウムで還元することで得られる。それに対し, 本研究室では, 高温高压水の特長を利用することで, 水溶媒中で触媒無添加により 6,13-ペンタセンキノン, 5,12-ナフタセンキノンおよび 7,16-ヘプタ

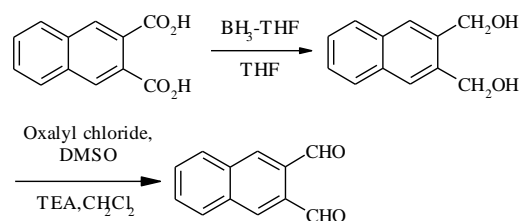
センキノンの合成に成功している¹⁾。

本研究では, 高温高压水を反応場とした対称, 非対称のポリアセンキノンの合成と超臨界シクロヘキサノール中における Meerwein-Ponndorf-Verley 型還元反応²⁾によるポリアセン前駆体の合成を行った。

【実験】

1. 原料合成

既存の合成方法^{3, 4)}を参考として, 2,3-ナフタレンジカルボン酸を出発原料として原料となる 2,3-ナフタレンジカルボキシアルデヒドの合成を行った。この反応の収率は約 20%であった。



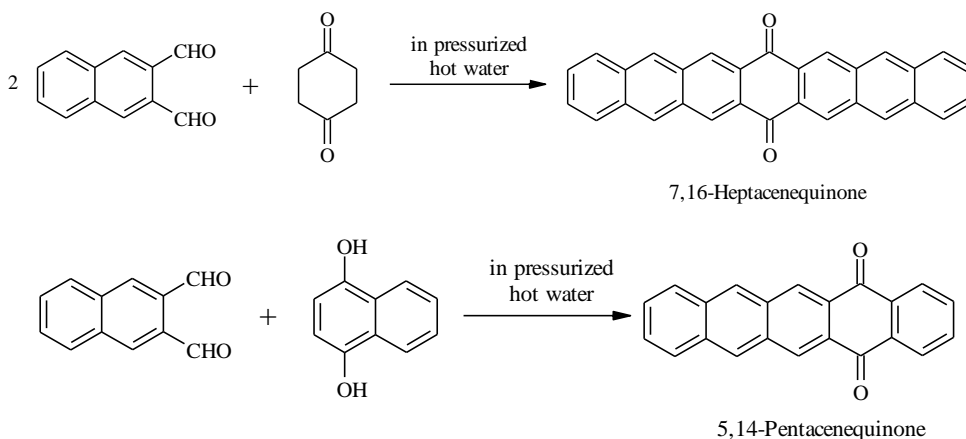
Scheme 1 2,3-ナフタレンジカルボキシアルデヒドの合成経路

2. ポリアセンキノンの合成

実験には, SUS316 製 1/2 inch チューブおよび SUS316 製 1/2 inch キャップにより作製した SUS316 製回分式反応器(内容積 10 cm³)を用いた。実験では, 原料である 2,3-ナフタレンジカルボキシアルデヒド, 1,4-シクロヘキササンジオンおよび水の物質質量比を 2:1:400 および 2,3-ナフタレンジカルボキシアルデヒド, 1,4-ジヒドロキシナフタレンおよび水の物質質量比を 1:1:400 とし, 反応器に仕込み, 反応温度に設定した金属塩溶液に投入して反応を開始させた。所定の反応時間経過後, 冷水浴に浸すことで反応を停止させた。反応温度 250 °C および 300 °C, 反応圧力 3.9-8.6 MPa(飽和蒸気圧), 反応時間 60-180 min で行った。回収した生成物の定性分析には GC-MS および ¹H-NMR を使用した。

Synthesis of polyacene precursor by The aldol reaction in Hot-Compressed Water and
reduction in supercritical cyclohexanol

Sho MATSUMOTO, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI, and Hiizu IWAMURA



Scheme 2 高温高压水中におけるポリアセンキノンの合成

3. 超臨界シクロヘキサノール中での還元

ポリアセンキノンの還元は、上記のSUS316製回分式反応器および本研究で合成したポリアセンキノンをを用いて行った。ポリアセンキノンのおよびシクロヘキサノールの物質質量比を1:300とし、反応温度400℃、反応時間30minで行った。実験操作は上述と実験と同様である。

【結果および考察】

1. ポリアセンキノンの合成

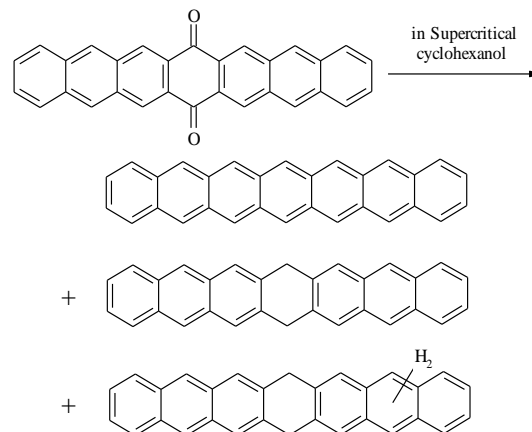
これまでに得た実験結果を参考¹⁾にし、同様の反応条件で行った結果、7,16-ヘプタセンキノンを最高収率56.8%得た。また、5,14-ペンタセンキノンの合成では、反応温度250℃、反応時間60minの時、最高収率73.2%が得られた。ポリアセンキノンの反応温度250℃および300℃の時に、高収率で得られた原因としては、250℃および300℃では、水の誘電率が、従来法⁵⁾で用いられるエタノールの誘電率24と近い値になること、さらに、水のイオン積が250-300℃付近で、最大値 $10^{-11} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ になることに起因していると考えられる。このことから、高温高压水中では、対称・非対称関係なく交差アルドール反応が進行することを確認した。

2. ポリアセンキノンの超臨界シクロヘキサノール中での還元

反応温度400℃、反応時間30minで行った結果、還元反応が進行していることを確認したが、主生成物としてジヒドロ体より水素が2つ多い物質が生成した。これは、シクロヘキサノールが高温だと高い還元性を示し、また、芳香族化合物への溶解度が高いため、ヘプタセンキノンの還元反応が進行しすぎた

と考えている。

今後は、反応条件(反応温度、反応時間)を低く設定することで還元反応の進行を制御し、目的物質であるジヒドロ体のポリアセン前駆体への還元、さらに、ジヒドロ体のポリアセン前駆体をDiels-Alder反応させ、これを熱分解(逆Diels-Alder反応)させることでポリアセンの合成を検討していく予定である。



Scheme 3 7,16-ヘプタセンキノンの超臨界シクロヘキサノール中での還元反応

【参考文献】

- 1) T. Sawada et al., *Green Chem.*, 2009, 11, 1675-1680.
- 2) 平成22年度 日本大学修士論文 中山宗
- 3) C. F. Wilcox, Jr et al., *J. Org. Chem.*, 1986, vol. 51, No. 7, 1093.
- 4) R. G. Carlson et al., *J. Org. Chem.*, 1986, vol. 51, No. 21, 3981.
- 5) Y.-L. Chen et al., *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 1257-1260.