

日大生産工(院) ○中山宗・日大生産工 佐藤敏幸・岡田昌樹・日秋俊彦
日大総研大学院 岩村秀

[緒言] 多くの有機反応は有機溶媒を使用し、これらは目的生成物の収率・選択率向上に不可欠であるが、炭化水素系、エーテル系、含塩素系溶媒には揮発性のものが多く、人体や環境への影響を考慮すると理想的なプロセスとは言い難い。そこで、近年、環境調和型の新規反応場として超臨界流体に注目が集まっている。臨界点を越えた超臨界水は、有機溶媒と同程度の誘電率を示すことから、水のみを用いた無触媒有機合成あるいは変換反応が可能となる。一方、最近の研究で、超臨界アルコールの特性に注目しこれを溶媒とする新規有機合成プロセスも報告されている。¹⁾

そこで、我々は、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の確立を目的として、近年、需要が増えつつある太陽電池や有機 EL ディ스플레이等など、有機半導体の原料となるポリアセンに注目した。ポリアセンは、通常、ポリアセンキノンの LiAlH_4 を用いて合成される²⁾。我々は、既に、環境調和型反応溶媒である水のみを用いて、ポリアセンキノンの合成に成功している³⁾。そこで、本研究では、高温高压領域を反応場として、溶媒に水およびアルコールを用いて、ポリアセンキノンの還元について検討を行ったので結果を報告する。

[実験] 実験では、SUS316 製回分式反応器（内容積: 10 cm^3 ）に、所定量の水又はシクロヘキサノール、還元剤（水の場合のみ）および 5,12-ナフタセンキノンを反応器に仕込み、あらかじめ所定の反応温度に加熱した金属熔融塩浴に投入することで反応を開始させ、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。反応条件は、反応温度 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反応圧力 30 MPa （水密度 0.35 g/cm^3 から換算）、反応時間 3 h （昇温時間の 1 min を含む）とした。溶媒に水を用いた時の 5,12-ナフタセンキノンの還元剤、水の物質質量比は $1 : 0.25 \sim 10 : 1000$ とした。還元剤には、L-(+)-アスコルビン酸およびクエン酸を用いた。また、溶媒にシクロヘキサノールを用いた時の 5,12-ナフタセンキノンの還元剤、シクロヘキサノールの物質質量比は $1 : 500$ とした。

反応終了後、メタノール溶液を用いて反応器内の生成物の回収を行い、固体生成物はジクロロメタンで溶解させ、島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)、(カラム: Agilent Technologies 社製 DB-5MS(内径 0.25 mm , 膜厚 $0.25 \text{ }\mu\text{m}$, 長さ 30 m))により、生成物の定性分析を行った。

[結果・考察] 初めに、反応溶媒に水、還元剤として L-(+)-アスコルビン酸を用いたときの生成物は、GC-MS による定性分析の結果、図 1 に示すようにナフタセンの純物質と生成物のスペクトル開裂様式が一致していることから、ナフタセンへの還

還元剤として L-(+)-アスコルビン酸を用いたときの生成物は、GC-MS による定性分析の結果、図 1 に示すようにナフタセンの純物質と生成物のスペクトル開裂様式が一致していることから、ナフタセンへの還

The Reduction of 5,12-Naphthacenequinone in Hot-Compressed Water and Alcohol

Shu NAKAYAMA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA,

Toshihiko HIAKI and Hiizu IWAMURA

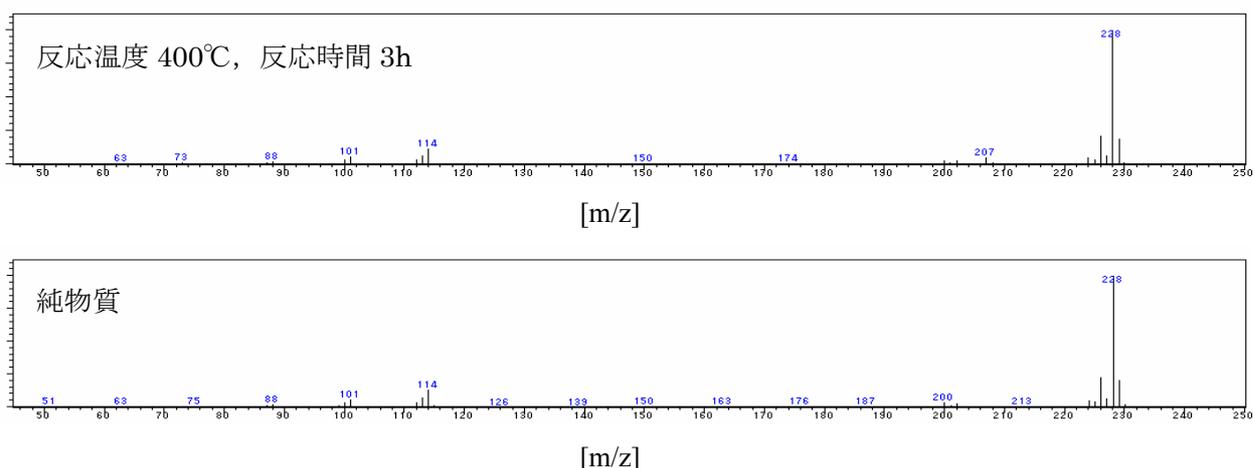


図1 ナフタセンのMSスペクトル

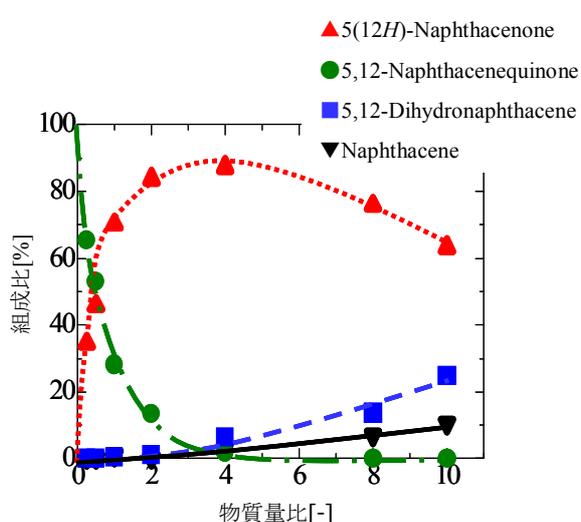


図2 ナフタセンキノンに対する還元剤の物質比変化(水中 400 °C、時間 3h)

元に成功していることがわかる。次に、L-(+)-アスコルビン酸の物質比を増加させると(図2), 初めは 5(12H)-ナフタセンの組成比が増加するものの、物質比4以上になると減少する。ナフタセン及び 5,12-ジヒドロナフタセンの組成比は増加していくことがわかる。このことから脱酸素の進行は、物質比に依存していることが考えられる。また、結果から 5,12-ナフタセンキノンの還元反応式は図3に示す通りである。還元剤にクエン酸を用い、物質比を10として固定した時の実験結果を比較してみると、ナフタセンの組成比は、L-(+)-アスコルビン酸を用いた時の約10%に対して、クエン酸を用いた時では約6%となった。こ

のことから、L-(+)-アスコルビン酸のほうが、クエン酸より、5,12-ナフタセンキノン還元するのに適していることがわかった。

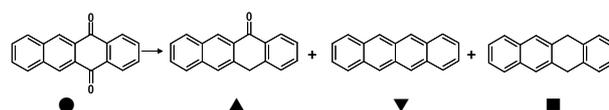


図3 ナフタセンキノンの還元反応式

次に、反応溶媒にシクロヘキサノールを用いて、還元を行った結果、生成物の組成比は 5,12-ジヒドロナフタセンが約99%、ナフタセンが約1%という結果となり、シクロヘキサノールが水中のL-(+)-アスコルビン酸より還元作用が強いことがわかった。しかし、ナフタセンを越えて還元が進むという結果になった。

シクロヘキサノール中では、反応時間の短縮、亜臨界状態での反応を詳細に制御する必要がある。今後は、その他種々のアルコールを用いて 5,12-ナフタセンキノンの還元を、様々な反応温度および反応時間において行い、ナフタセンの収率向上、反応条件の最適化および反応機構の解明を行う予定である。

[参考文献] 1)B. Hatano, *et al.*, *Tetrahedron Letters*, 44, 2003, 6331–6333. 2)N. Vets, *et al.*, *Tetrahedron Letters* 45, 2004, 7287–7289. 3)T. Sawada, *et al.*, *Green Chem.*, 2009, 11, 1675–1680