

高温高圧の水及びシクロヘキサノール中における
ナフタセンキノンと関連カルボニル化合物の還元

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, 日大理工 岩村秀

[緒言] 多くの有機反応は、一般に目的生成物の収率・選択率向上のため有機溶媒を使用している。しかし、使用されて有機溶媒には、炭化水素系、エーテル系および含塩素系溶媒等の揮発性のものが多く、人体や環境に及ぼす影響を考慮すると理想的なプロセスとは言い難い場合がある。

近年、これらの課題解決にむけて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(374.15 °C, 22.12 MPa)近傍の高温高圧水は、有機物質に対する高い溶解性や水の解離による酸・塩基触媒効果が期待できることから、水のみを用いた無触媒有機合成や変換反応が可能になる。また、超臨界アルコールの特性に着目し、反応溶媒として利用した有機合成反応に関する研究¹⁾が報告されていることから、水やアルコールを反応溶媒として用いることでグリーンケミストリーの概念に適合した環境調和型新規反応プロセス実現の可能性が生まれる。

本研究室では、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ディスプレイ等など、有機半導体の原料となるポリアセンに注目している。ポリアセンは、通常、ポリアセンキノンにLiAlH₄を用いて合成²⁾されるが、我々は、既に水溶媒のみを用いて、ポリアセンキノンの合成に成功している³⁾。

本研究では、溶媒に水およびアルコールを用いて、高温高圧領域を反応場とした場合におけるポリアセンキノンおよび関連カルボニル化合物の

還元について検討を行ったので結果を報告する。

[実験] 実験は、SUS316 製回分式反応器(内容積: 10 cm³)を用いた。実験では、回分式反応器に所定量の水また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仕込み、あらかじめ所定の反応温度に設定した金属溶融塩浴に投入し反応を開始させた。所定時間経過後、反応器を冷水浴に浸することで反応を停止させた。反応条件は、反応温度 400 °C, 反応圧力 30 MPa(水密度 0.35 g/cm³ から換算), 反応時間 3 h(昇温時間 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、還元剤、水の物質量比は 1 : 0.25~10 : 1000 である。還元剤には、シクロヘキサノールおよび L-(+)-アスコルビン酸を用いた。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、シクロヘキサノールの物質量比は 1 : 100~500、反応時間は 1 min ~360 min 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た。

また、還元反応で得られた 5,12-ジヒドロナフタセンを原料に酸化反応を行い、ナフタセンへの合成を行った。実験方法および実験条件は還元反応と同様であり、酸化剤には過酸化水素、ベンゼン、1,4-シクロヘキサンジオンおよび p-ベンゾキノンを用いた。生成物の定性・定量方法には、GC-FID, GC-MS を使用した。

[結果・考察] 初めに、反応溶媒に水、還元剤とシクロヘキサノールを用いた場合の生成物は、

Reduction of 5,12-Naphthacenequinone and Carbonyl Compound Concerned

in Hot-Compressed Water and Cyclohexanol

Shu NAKAYAMA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI and Hiizu IWAMURA

GC-MSによる定性分析の結果、ナフタセンであることを確認した。次に、還元剤をかえて実験を行った。その結果を図1に示す。結果より、シクロヘキサノール使用時が最も還元反応が進むことがわかった。しかし、シクロヘキサノールの物質量比を増加させた場合では、5,12-ジヒドロナフタセンは増加する傾向を示したが、ナフタセンの組成比に顕著な変化はみられなかつた。これらの結果から5,12-ナフタセンキノンの還元反応は反応式1に示す機構であると考えている。

この傾向はその他の還元剤でもほぼ同様な結果であることから還元反応は、還元剤の物質量比に依存して反応が進行し5,12-ジヒドロナフタセンまで還元するが、ナフタセンの組成比増加には関与しないことが示唆された。

一方、超臨界シクロヘキサノール(臨界点352°C, 3.7 MPa)を用いた還元反応では、反応時間30 minで組成比が98%で5,12-ジヒドロナフタセンを得た。これらの結果から、超臨界シクロヘキサノール使用時では、超臨界水よりも短時間

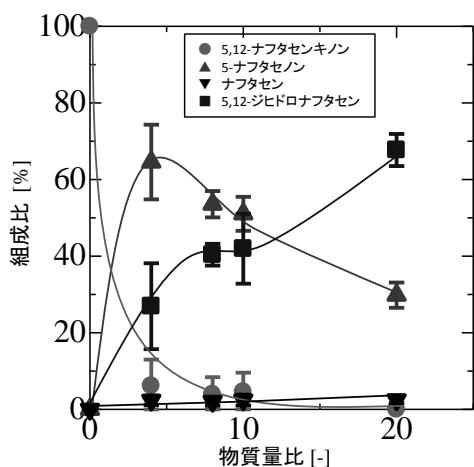
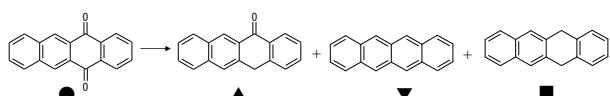


図1 ナフタセンキノンに対する還元剤の物質量比変化(水中400°C, 反応時間3 h)



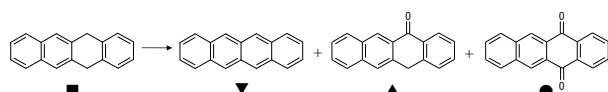
反応式1 ナフタセンキノンの還元反応式

で還元反応が進行し、ナフタセンを超えて5,12-ジヒドロナフタセンまで還元されることが示唆された。この要因としては、シクロヘキサノールは水と比較して芳香族化合物の溶解度が高く、かつナフタセンキノンとの衝突頻度が大きいことに起因していると考えている。

また、超臨界シクロヘキサノールを用いてナフタセンキノン以外でのカルボニル化合物で実験を行った。その結果、6,13-ジヒドロペンタセンを収率79%で得ることがわかった、他の化合物を用いた場合でも還元反応が進行することを確認した。

次に、生じた5,12-ジヒドロナフタセンの脱水素反応でナフタセンを合成する条件を探索した。GC-MS, 1H-NMR, FT-IRによる生成分析の結果を反応式2に示す。酸化剤として過酸化水素、水素受容体としてベンゼン、シクロヘキサンジオンおよびp-ベンゾキノンを用いた。その結果、p-ベンゾキノンが最もナフタセンの組成比(35%)が増加することがわかった。

今後は、様々な酸化剤を用いて5,12-ジヒドロナフタセンの酸化反応を行い、ナフタセンの収率向上、反応条件の最適化およびナフタセンノンから5,12-ジヒドロナフタセンへの反応機構の解明を行う予定である。



反応式2 ジヒドロナフタセンの酸化反応式

[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.