

触媒無添加での高温高压水中におけるジベンゾペンタセンキノンの合成

日大生産工(院) ○近藤 俊雄, 日大生産工 日秋 俊彦, 日大理工 岩村 秀

【緒言】

現在の有機合成プロセスでは、炭化水素系、エーテル系および塩素系溶媒等の有機溶媒並びに酸・塩基触媒が目的物質の収率や選択率向上に大きく貢献している。しかし、次世代型の有機合成プロセスを提案していくには、地球環境を考慮し、省エネルギーかつグリーンプロセスでなければならない。

近年、この課題解決にむけて高温高压流体(亜臨界および超臨界を含む)が注目されている。高温高压流体は、温度・圧力操作により、反応や相の平衡および反応速度の制御が可能となる。例えば、環境流体である水を用いた場合では、有機物に対する高い溶解性(低誘電率)や酸・塩基触媒効果(水の解離)が期待でき、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ことから、従来法に代わる新規有機合成反応プロセスの開発が期待できる。

本研究では、これまでに有機 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低分子有機半導体であるポリアセン類及びその誘導体に注目し、高温高压水を反応溶媒として用いた無触媒有機合成反応について検討を進めた結果、ポリアセンの誘導体である 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⁾。しかし、さらなる高機能化にむけて置換基を導入したポリアセンキノンの研究は報告されているものの、収率は 20%程度²⁾であることから、さらなる収率向上にむけた反応プロセスの開発が重要となる。

そこで本研究では、新規な 1,2,8,9-ジベンゾペンタセン-6,13-キノンおよび 1,2,10,11-ジベンゾペンタセン-6,13-キノンの合成に焦点をあて、置換基にベンゼンを選択し、高温高压水の特長を利用した無触媒有機合成プロセスについて検討を行ったので結果を報告する。なお、高温高压水中における反応は、以下のような反応式である。

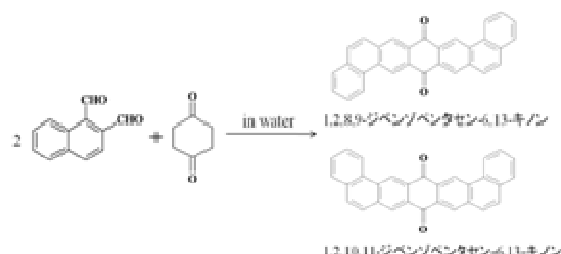


図 1 高温高压水中におけるジベンゾペンタセンキノンの反応式

【実験】

1. 原料合成 まず、原料となる 2,3-ナフタレンジアルデヒドの合成を行った。既往の研究³⁾を参考として、1-ブロモ-2-メチルナフタレンを出発原料とする合成を行った。反応式を以下に示す。

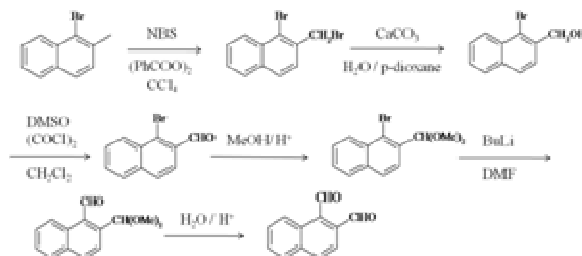


図 2 2,3-ナフタレンジアルデヒドの合成経路

Synthesis of Dibenzopentacenequinones in Pressurized Hot Water in the Absence of Added Catalysts

Toshio KONDOH, Toshihiko HIAKI, and Hiizu IWAMURA

出発物質である 1-ブromo-2-メチルナフタンからの 2,3-ナフタレンジアルデヒドへの収率は約 6 %であった。

2. 高温高压中での反応

実験には、1/2 inch SUS316 製チューブ(o.d. 12.7 mm, i.d. 8.5 mm)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: 5 cm³)を用いた。実験では、原料である 2,3-ナフタレンジアルデヒド、1,4-シクロヘキサジオンおよび水を物質質量比 2:1:400 として反応器に仕込み、あらかじめ所定の反応温度に設定した金属熔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ことで反応を停止させた。反応条件は、反応温度 250, 300 および 400 °C、反応圧力は 400 °Cでは 30 MPa(水密度 0.35 g/cm³ から換算)とし、水の臨界点以下(水の臨界点:374 °C, 22.1 MPa)の場合では飽和蒸気圧であることから、3.9 MPa(250 °C)および 8.6 MPa(300 °C)である。

力が適切でなかったことが挙げられる。誘電率の溶媒効果やイオン積での触媒効果が期待できる条件を考え、ジベンゾペンタセンキノンの生成を目指したい。

また、2,3-ナフタレンジアルデヒドと 1,4-シクロヘキサジオンが反応する際に、8 位に存在する水素が立体障害を起こしている可能性も考えられる。本研究室では、ベンゼン環が直鎖に並んでいる 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。今までの反応と今回の反応の違うところは置換基が導入されている位置である。

今回の条件ではジベンゾペンタセンキノンの生成は確認できないので、様々な角度から検討しジベンゾペンタセンキノンの生成を目指したい。

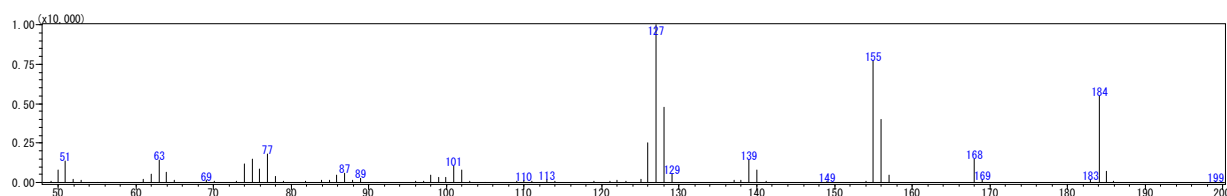


図3 2,3-ナフタレンジアルデヒドのMSスペクトル

反応時間は 3~30 min(昇温時間を含む)である。生成物の定性・定量には GC-FID, GC-MS, ¹H NMR を使用した。

【結果及び考察】

得られた 2,3-ナフタレンジアルデヒドの構造を MS 及び ¹H-NMR スペクトルで確認した後、高温高压水での反応を行った。

反応温度 300 °C 10 min の条件では目的生成物であるジベンゾペンタセンキノンの生成を確認することが出来なかった。その原因として考えられるのは反応条件である反応温度と圧

【参考文献】

- 1) T. Sawada, et al, *Green Chem*, 2009, **11**, 1675-1680
- 2) G. W. Gribble, et al, *Tetrahedron Letters*, 1977, **33**, 2857-2860
- 3) J. G. Smith, et al, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 3762-3768