

高温高压水中におけるベンゾ縮合を持ったポリアセンキノンの合成とポリアセンへの還元

日大生産工(院) ○近藤 俊雄 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等の有機溶媒並びに酸・塩基をはじめとする各種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、亜臨界および超臨界状態の水が発現する特性が注目されている。このような環境下の水は、温度と圧力操作により、有機物に対する高い溶解性や酸・塩基触媒効果が期待できる。従って、水のみを用いた無触媒無添加有機合成や変換反応が可能となり、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始まっている。

本研究室では、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、高温高压水中を反応場とした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ポリアセンキノンの合成に成功した¹⁾。ポリアセンはポリアセンキノンを水素化アルミニウムリチウムで還元²⁾することで得られる。

本研究では、さらなる高機能化にむけて、折れ曲がりベンゾ縮合を持つポリアセンキノンの合成及びポリアセンへの還元を行い、高温高压水中での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。

【実験】

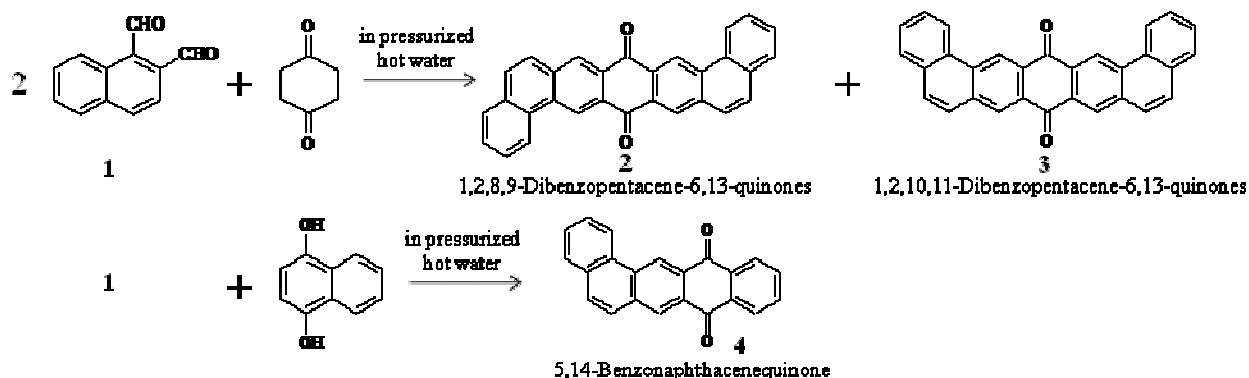
1. 原料合成 まず、既存の合成方法³⁾を参考として、原料となる 1,2-ナフタレンジアルデヒド (**1**)の合成を 1-ブロモ-2-メチルナフタレンを出発原料として合成を行った。出発物質である 1-ブロモ-2-メチルナフタレンからの **1** への収率は約 15 %であった。

2. ポリアセンキノンの合成 実験には、1/2 inch SUS316 製チューブおよび 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 5 cm³)を用いた。実験では、原料である **1**, 1,4-シクロヘキサジエンおよび水の物質質量比を 2:1:400 及び **1**, 1,4-ジヒドロキシナフタレン及び水の物質質量比を 1:1:400 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塩溶液に投入し反応を開始させた。所定の反応時間経過後、反応器を冷水浴に浸すことで反応を停止させた。実験は、反応温度 250, 300 および 400 °C, 反応圧力 30 MPa(400 °Cにおける水密度 0.35 g/cm³ から換算, それ以外の温度条件では飽和蒸気圧), 反応時間 10~60 min で行った。回収した生成物の定性・定量分析には、GC-FID, GC-MS および ¹H NMR をそれぞれ使用した。

3. ポリアセンへの還元 上記の実験で使用した SUS316 製回分式反応器を用いた。今回の実験で還元を使用するポリアセンキノンはナフタセンキノンをを用いた。今回の実験では今後、高温高压水中で行うため類似のプロセスであるシクロヘキサノールを選択した。還元剤及び

Synthesis of Cata-benzo-condensed Polyacenequinones and Reduction of Polyacenequinones
in Pressurized Hot Water

Toshio KONDOH, Toshiyuki SATOU, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI, and Hiizu IWAMURA



Scheme 1 The Synthesis of Cata-benzo-condensed Polyacenequinones

高温高压流体としてシクロヘキサノールを使用し、この還元反応を制御するために硫黄を添加した。実験では、ナフタセンキノン、硫黄及びシクロヘキサノールの物質質量比が 1:1:300 となるように仕込み反応させた。反応温度は 250 ~400 °C，反応時間 10~90 min，反応圧力は 400 °C で 6.9 MPa(圧力センサーによる実測値)である。実験操作は上記の実験と同様に行った。

【結果および考察】

1. ポリアセンキノンの合成 まず、折れ曲がりベンゾ縮合を二個有しているポリアセンキノンである 1,2,8,9-及び 1,2,10,11-ジベンゾペンタセン-6,13-キノン(2, 3)の各温度における収率の経時変化を Fig. 1 に示す。これまでの結果では最高収率は 250 °C の時、23 % である。酸塩基触媒効果を狙った 250 °C の反応と高温の 300 °C を比べると、反応の初速度は 300 °C の方が速いが、60 分後の収率は頭打ちとなっている。高温のため、原料が失われたか副反応が起こっているものと考えられる。250 °C の反応は初速度が遅い分、60 分後も生成反応は継続しており、現段階で反応の終了が確認できていない。

折れ曲がりベンゾ縮合を一個有している 5,14-ベンゾナフタセンキノン(4)については 250 °C，30 min の条件で生成が確認出来た。

これらのことから、直鎖型のポリアセンキノンだけではなく、折れ曲がりのベンゾ縮合環を有していても高温高压水中で交差アルドール

反応が進行することが確認出来た。従って、高温高压水中における合成の範囲を大きく誇張できることが示された。

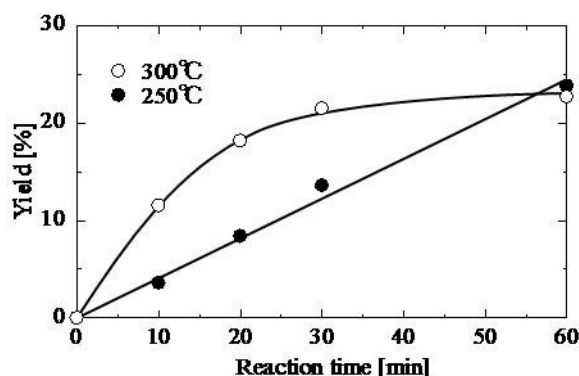


Fig. 1 The Yields of 2 plus 3 at Several Reaction Temperatures

2. ポリアセンキノンの高温高压溶媒中での還元 ポリアセンキノンのポリアセンへの還元をナフタセンキノンについて行った。反応温度 250 °C の時は還元反応が全く進まず、反応温度 400 °C，反応時間 60 min ではジヒドロナフタレンまで還元された。反応制御剤として加える硫黄の物質質量を増や等反応条件の最適化を検討中である。

【参考文献】

- 1) T. Sawada, et al, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1675-1680
- 2) N. Vets, et al, *Tetrahedron. Lett.*, 2004, **45**, 7287-7289
- 3) J. G. Smith, et al, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 3762-3768