

超臨界アルコールを用いた可溶性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
日大・理工 岩村 秀 日大生産工 日秋 俊彦

【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, 地球や人体へ負荷を掛ける物質が含まれるため, 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の開発が求められている。

近年, これらの課題解決に向けて超臨界から超臨界領域を含む高温高压流体が, 環境調和型の反応場として注目されている。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, 高温高压下のアルコールは極性が高く, 液体の時よりも大きな反応性と拡散性を持っており, 水よりも臨界点が高いことから, 温和な反応条件で行うことが可能となる。この特性に着目し, 超臨界アルコールを反応溶媒として利用した有機合成反応に関する研究¹⁾が活発に行われており, グリーンケミストリー概念に適合した環境調和型新規有機反応プロセスとして注目が集まっている。

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, 需要が増えている有機 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ところ, 水溶媒のみを用いて 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²⁾, シクロヘキサノールを溶媒として用いた場合に 5,12-ジヒドロナフタセンの合成に成功している³⁾。

本研究では, 超臨界アルコールを反応場と

し, ポリアセンキノンを原料とした Meerwein-Ponndorf-Verley(MPV)型還元反応による可溶性ポリアセン前駆体の合成を行った。

【実験】

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回分式反応器(内容積 10 cm³)を用いた。実験は, 反応温度 250~400 °C, 反応時間 10~120 min で行い, 反応溶媒にはシクロヘキサノールおよび 2-プロパノールを用いた。ポリアセンキノンおよびアルコールの物質質量比を 1:300 として反応器に仕込み, 反応温度に設定したサンドバスに投入し, 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停止させた。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。

【結果および考察】

1) ナフタセンキノンの還元

原料にナフタセンキノン, 溶媒に 2-プロパノール, 反応時間 30 min, 仕込み比ナフタセンキノン:水=1:300 で固定し, 原料と生成物の収率の温度依存性について検討した。その結果を図 2 に示す。反応温度 400 °C の時にジヒドロナフタセンを収率 98% で得られた。また, 反応温度の上昇にともない原料が減少していき, ジヒドロナフタセンが増加した。これは溶媒にシクロヘキサノールを用いた場合の結果²⁾と同様な傾向を示した。

2) ペンタセンキノンの還元

原料にペンタセンキノン, 溶媒に 2-プロパノールを用いて, 反応時間 30 min, 物質質量比 1:300 で固定し, その温度依存性について検討した。その結果を図 3 に示す。本条件では, ナフタセンキノンを用いた場合と同様に反応温度の上昇にともない還元反応が進行し, ジヒドロペンタセンが反応温度 400 °C の時に収率 98% で得られた。これは低温では, ア

Synthesis of soluble polyacene precursors using supercritical alcohol

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

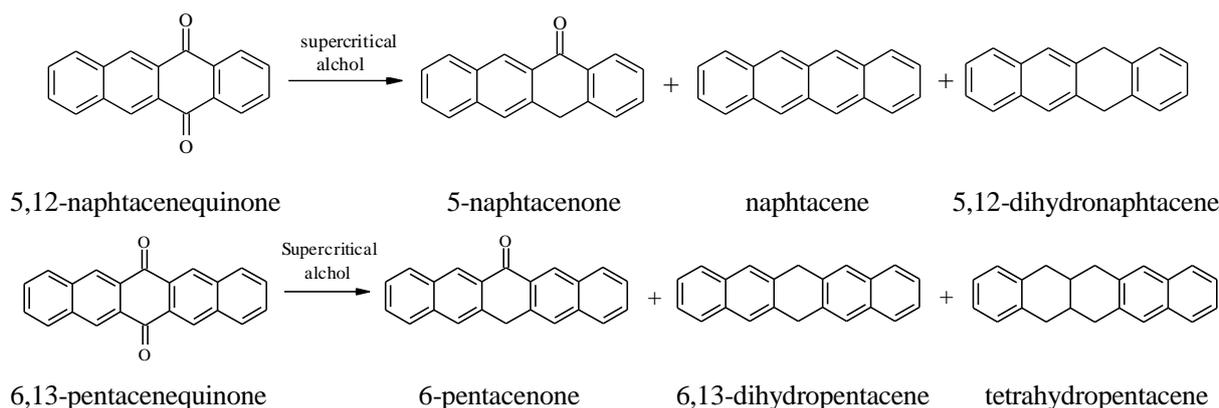


図1 超臨界アルコール中におけるポリアセンキノンの還元反応

ルコールの原料への溶解度が低いため、還元反応が進行しないが、超臨界状態になることで原料への溶解度が上昇し、還元反応が進行したと考えている。

また、反応温度 400 °C で固定した時の経時変化について検討した。その結果を図4に示す。反応時間が 5 min からジヒドロペンタセンの収率が増加し、30 min で最大となった。しかし、30 min 以降ではジヒドロペンタセンの収率が減少し、テトラヒドロペンタセンの収率が増加する傾向を示した。これは長時間、反応させることにより還元反応が進行しすぎた結果、ジヒドロペンタセンを超えてテトラヒドロペンタセンが生成されたと考えている。

また、ナフタセンキノンをを用いた場合と比較するとペンタセンキノンを原料に用いた場合にのみテトラヒドロ体の生成物が確認された。これはペンタセンキノンの方がベンゼン環の縮合度が高いため、反応の頻度因子が高くなり、テトラヒドロ体が検出できたと考えている。

上述の結果から、超臨界アルコールを用いることでカルボニル基からメチレン基まで還元させることに成功し、従来の方法⁴⁾では用いられているアルミニウムアルコキシドを使用しないMPV型還元を実現することができた。

【参考文献】

- 1) B. Hatano *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 6331-6333.
- 2) T. Sawada *et al.*, *Green Chem.*, 2009, 11, 1675-1680.
- 3) 中山 宗, 日本大学修士論文, 2011.
- 4) Meerwein, H *et al.*, *Justus Libigs Annalen der Chemie*, 1925, 444, 221-238.

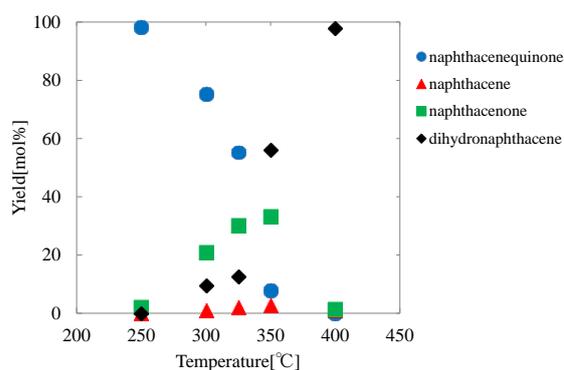


図2 ナフタセンキノンの生成物収率の温度依存性

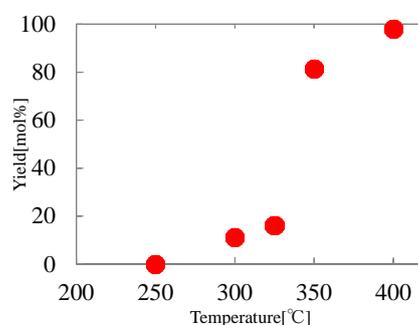


図3 ジヒドロペンタセン収率の温度依存性

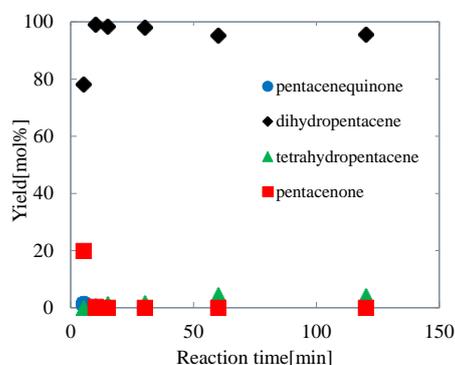


図4 ペンタセンキノンの生成物収率の経時変化