

機能性有機材料合成を指向した化学合成技術の開発(2)

材料技術課 山崎茂一

1. 緒言

有機化合物は分子構造の改変が容易であり、単純な構造の分子から複雑な構造の分子へと変換することで、様々な有用な化合物が生み出されてきた。医薬、農薬、香料や合成高分子（プラスチック）などは、身近に存在する有用な合成有機化合物である。

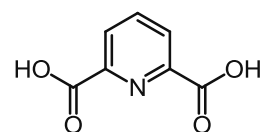
従来、電子デバイスは金属やセラミックを主体としてきたが、分子構造を自在に変えられる有機化合物を電子デバイスに応用しようとする研究が、近年活発に進められている。ピレンは Scheme 1 に示したように、ベンゼン環が 4 個縮合した平面状の構造をしており、その誘導体は機能性有機材料として注目され、有機 LED(OLEDs)、有機電界効果トランジスタ(OFETs)、有機太陽電池(OPVs)といった有機電子デバイスの研究に用いられている。

ピレンに酸素が結合したピレンジオンやピレンテトラオン (Scheme 1) は、より複雑な構造のピレン誘導体を合成するための中間体として重要な化合物であり、通常ピレンの酸化反応により合成されるが、市販品がないため研究で使用する際は自ら合成する必要があるものの、低収率や精製の困難さなど解決すべき課題が多い。

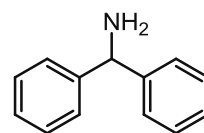
今回、合成ターゲットとして、有機電子デバイスの研究材料として頻用されているピレンジオンやピレンテトラオンを選択し、安価で資源的な制約のない鉄を触媒として用いて、その触媒的な合成方法について検討したので、その結果について報告する。

2. 実験

塩化鉄とピリジン-2,6-ジカルボン酸を *tert*-アミルアルコールに溶解した溶液をピレンの *tert*-アミルアルコール溶液に加え、さらにベンズヒドリルアミンを加えた。ここに 35%過酸化水素水溶液を加えて室温で 1 時間攪拌した。反応生成物はカラムクロマトグラフで精製し、NMR で分子構造を確認した。



ピリジン-2,6-ジカルボン酸

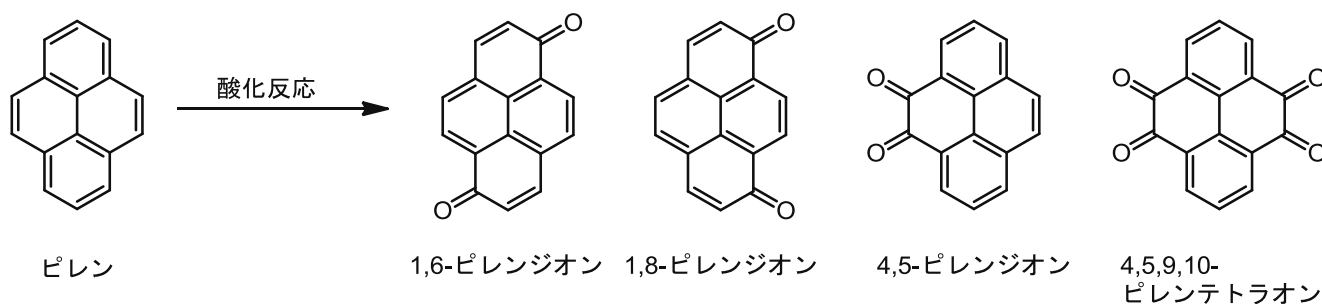


ベンズヒドリルアミン

Scheme 2

3. 結果と考察

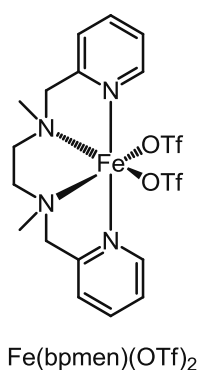
塩化鉄/ピリジン-2,6-ジカルボン酸/ベンズヒドリルアミンを触媒とし、過酸化水素を酸化剤とする触媒系が、フェノール類やアルキルベンゼン類のキノン類への酸化反応に有効であることを、以前報告した[1][2]。この酸化反応触媒系をピレンの酸化反応に適用したところ、基質のピレンに対し 5 mol%の触媒（塩化鉄/ピリジン-2,6-ジカルボン酸/ベンズヒドリルアミン=1/1/2）と 8 等量の過酸



Scheme 1

化水素を用いた反応で、1時間でピレンは消費され、TLC上に黄色い化合物の生成が確認できた。黄色生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、NMRで分子構造を調べたところ、ピレンの酸化生成物として考えられる4つの化合物 (Scheme 1)のうち、1,6-ピレンジオンと1,8-ピレンジオンの混合物であることがわかった。得られた混合物の収率は合計で29%であり、1,6-ピレンジオンと1,8-ピレンジオンの生成比はNMRから60:40であった。

最近、本報告とは異なる配位子を有する鉄錯体触媒を用いたピレンの過酸化水素酸化が報告された[3]。1,6-ピレンジオンと1,8-ピレンジオンが合計22%の収率で得られており、その生成比は65:35であり、今回の報告と非常に類似した結果が得られている。その報文では配位子として窒素原子が4配位した3種類の鉄錯体が検討されているが、そのうちの2種類では全く反応が進行せず、Scheme 3に示した1種類の鉄錯体 (Fe(bpmen)(OTf)₂)のみがピレンの酸化反応に有効であると報告されている。



Scheme 3

の酸化反応に有効であると報告されている。

今回の報告で使用した鉄錯体は、使用直前に鉄塩と配位子となる化合物を溶媒中で混合し調製したものであり、その分子構造は明確には決定できていないが、塩化鉄に対しピリジン-2,6-ジカルボン酸1分子とベンズヒドрилアミン2分子が配位していると考えられ、Fe(bpmen)(OTf)₂とはかなり異なっ

た分子構造をしている。

次に、同じ配位子を用い、塩化鉄の代わりに塩化ルテニウムを使って、同じ反応を検討してみた。その結果、鉄錯体の場合と同様、1,6-ピレンジオンと1,8-ピレンジオンの

混合物が合計収率33%、生成比53:47で得られて来た。また、ルテニウムを用いた場合、ベンズヒドрилアミンなしでも反応が進行し、1,6-ピレンジオンと1,8-ピレンジオンの混合物が得られることがわかった。

塩化ルテニウムを触媒とし過ヨウ素酸を酸化剤としてピレンを酸化すると、4,5-ピレンジオンと4,5,9,10-ピレンテトラオンが生成することが知られている。今回の結果は、ルテニウムを触媒とした場合でも配位子や酸化剤が異なると全く異なる生成物が得られることを示している。

1,6-ピレンジオンと1,8-ピレンジオンはTLC上で展開溶媒により、重なったり、近接しながらも分離したりする。しかし、これらの化合物は一般的な有機溶媒に対する溶解度が低く、カラムクロマトにより文献記載の展開溶媒により分離を試みたものの、試料量が多いとうまく分離できないことがわかった。これら2つのピレンジオンの分離精製法についても検討する必要がある。

4. まとめ

過酸化水素を酸化剤とし鉄錯体 (塩化鉄/ピリジン-2,6-ジカルボン酸/ベンズヒドрилアミン) を触媒とする触媒系により、ピレンから1,6-ピレンジオンおよび1,8-ピレンジオンが得られることがわかった。しかしながら収率は低く、有用な反応系とするためにはさらなる検討が必要である。

「参考文献」

- [1] 山崎ほか, 富山県工業技術センター研究報告, **2011**, 25, 41; **2012**, 26, 38.
- [2] 山崎, 第46回酸化反応討論会講演要旨集(つくば), **2013**, 103.
- [3] E. M. Pérez et al., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 9372.

キーワード：鉄触媒、過酸化水素、酸化反応、ピレン、ピレンジオン

Iron-Catalyzed Oxidation of Pyrene with Hydrogen Peroxide

Shigekazu YAMAZAKI

Iron-catalyzed oxidation of pyrene with hydrogen peroxide as the terminal oxidant has been found to afford the mixture of 1,6-pyrenedione and 1,8-pyrenedione in 29% total yield in a ratio of 6:4. Pyridine 2,6-dicarboxylic acid was an effective ligand in combination with benzhydrylamine as an additive. Ruthenium complex of the same ligand was also effective for this transformation.