

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月21日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550102

研究課題名（和文）

水中で機能するリサイクル可能な有機還元剤の設計とその利用

研究課題名（英文）

Development of Recyclable Organic Reductants in Aqueous Environment

研究代表者

黒星 学 (KUROBOSHI Manabu)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：30242316

研究成果の概要（和文）：

ビピリジニウム・ピリジニウム塩の骨格を有する化合物を電解還元して有機還元剤を発生し、炭素-炭素結合形成反応に用いることに成功した。ビピリジニウム塩に両親媒基を導入することにより、水中で利用することができることを見つけた。

- ① 両親媒性置換基であるポリエチレングリコール基を導入したビオロゲンを合成し、これを用いて水中でパラジウム触媒を用いるハロゲン化アールのホモカップリングによるビアールの合成を検討したところ、良好な収率で対応するビアールを得ることができた。現在、スルホン酸基・リン酸基・カルボキシル基を含む、より水溶性の高い有機還元剤前駆体が合成できたので、その炭素-炭素結合形成への検討を継続している。
- ② いくつかの4-置換ピリジニウム塩を合成し、有機還元剤前駆体として用いることを検討した。4-位にシアノ基やアルコキシカルボニル基などの電子求引基やフェニル基を有するピリジニウム塩は電解還元によりラジカルとなり、これが有機還元剤として機能した。4-置換ピリジニウム塩に両親媒基を導入し、水中でも利用できるように検討中である。
- ③ ①、②では有機還元剤前駆体を当量以上用いてあらかじめ還元して用いる方法をとっていたが、有機還元剤の回収率が低いなどの問題があった。これらの有機還元剤前駆体を触媒量用いて、系中で電解還元して再生しながら利用する「メディアータ」型の反応を検討したところ、Pd 触媒を用いる芳香族ハロゲン化物の還元的二量化反応が進行し、相当するビアール良好な収率で得られた。

研究成果の概要（英文）：

Organic reductants, prepared from electroreduction of bipyridinium and pyridinium derivatives, proceed C-C bond formation such as homo-coupling of aryl bromides and cross-coupling between aryl aldehydes and allyl bromides in the presence of transition metal catalysts. The organic reductants having amphiphilic substituents can promote the homo-coupling of aryl bromides in an aqueous environment. The C-C bond formation can be performed by using a catalytic amount of bipyridinium and pyridinium derivatives via in situ regeneration of the organic reductants by electroreduction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：有機還元剤・ビオロゲン・有機電解還元・パラジウム触媒・ホモカップリング・ビアリール・2,2'-ビピリジニウム誘導体

1. 研究開始当初の背景

地球環境にやさしい有機合成プロセスの開発においては、反応剤や溶媒を回収し再利用する「**完全クローズド型の反応系**」の構築はきわめて重要な課題である。水は安価・安全であり、また環境負荷の小さな理想的な溶媒である。水に可溶性な反応剤を用いて水を溶媒として反応を行うと、反応の後処理時に目的物を有機溶媒で抽出し、水(溶媒)・反応剤を容易に回収・再利用できる。さらに、申請者らの取り組んでいる有機電解によって、反応剤も再生することができれば「完全クローズド系」が構築できる。

2. 研究の目的

このプロセスを作り上げるうえで、解決すべき課題は、次の二つである。

- ① 水の中に保持できるリサイクル可能な反応剤を開発する。
- ② 基質が反応溶媒である水に溶けにくいという問題点を解決する。

この二つの課題を解決することを、本研究の目的とした。

3. 研究の方法

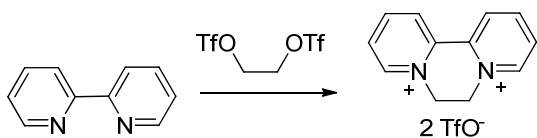
第一の課題について、申請者は**イオン性の還元剤前駆体であるビオロゲン**に注目した。ビオロゲンは水に容易に溶解し、電解還元により

よりキノイド型となり強力な還元剤として機能する。このキノイドは基質を還元して、自身はもとのビオロゲンへと可逆的に変換され、繰り返し利用することができる。ビオロゲンに溶媒との親和性を高めるグループを導入することにより、有機溶媒やイオン液体中でパラジウム触媒存在下、芳香族ハロゲン化物の還元的二量化反応が進行する

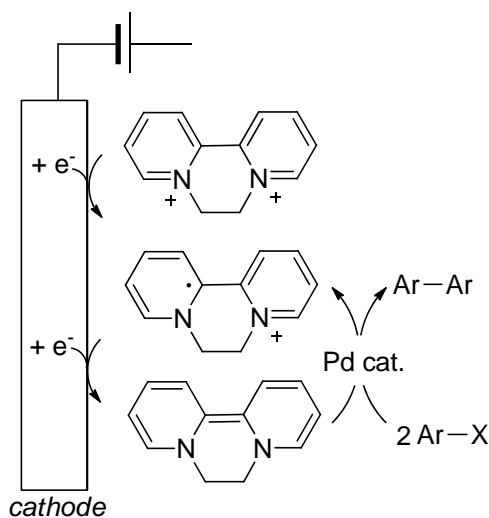
第②の課題についてはビオロゲンに両親媒性のポリエチレンオキシ基を導入することにより、ビオロゲンと基質とが相互作用して水中で**ナノエマルション**を形成して基質自身の水への溶解性を高めることにより解決することができる。

4,4'-ビピリジルのアルキル化によってさまざまな構造を有するビオロゲンを容易に合成することができるので、上記の知見をもとに一連のビオロゲン誘導体を合成して、水中で効率よく還元剤として機能し、またリサイクルが容易なものを設計する。

電解酸化におけるメディエータは、*N*-オキシルやトリアリールアミンなどいくつか知られているが、電解還元のためのメディエータとして効率よく働くものはほとんど報告されていない。これらの反応系が実現できれば、環境負荷の小さい水中で、触媒量の反応剤を用いて、電気を流すだけで還元的な分子変換

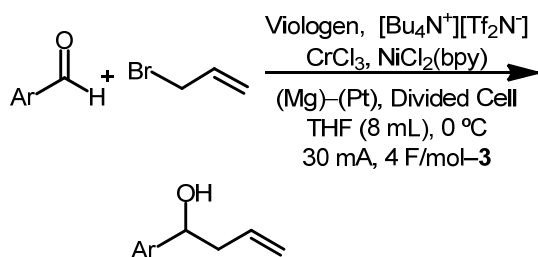


この化合物の電気化学的特性を測定することにより、4,4'-ビピリジニウム誘導体と同様の酸化還元挙動を示すことを明らかにした。また、実際に2,2'-ビピリジニウム誘導体を電解還元して有機還元剤を調製し、Pd触媒を用いるハロゲン化アールのホモカップリングが進行することを見つけた。



従来の4,4'-ビピリジニウム骨格だけでなく、有機還元剤前駆体の基本骨格のバリエーションが広がることによって、より安定で電子移動の効率の高い母核を設計する指針が得られた。

③ ビオロゲンを利用する新たな炭素-炭素結合形成反応として、芳香族アルデヒドと臭化アールとのクロスカップリングによるホモアリアルアルコールの合成を検討した。



本反応は Mg 陽極・Pt 陰極を付した分離型電解槽中で触媒量のビオロゲン、CrCl₃、NiCl₂(bpy) 存在下、支持塩 [Bu₄N⁺][Tf₂N⁻] を含む THF 中、0 °C で定電流電解することにより進行し、相当するホモアリアルアルコールが中程度～良好な収率で得られた。

24年度

24年度は ① 親水基を有する 4,4'-ビピリジニウム誘導体（ビオロゲン類縁体）の合成・電気化学的評価・利用、② 新しい骨格を有する有機還元剤前駆体の開発、③ 有機還元剤の触媒的利用を検討した。

① 22 年度に引き続き、両親媒性置換基であるポリエチレングリコール基を導入したビオロゲンを合成し、これを用いて水中でパラジウム触媒を用いるハロゲン化アールのホモカップリングによるビアールの合成を検討したところ、良好な収率で対応するビアールを得ることができた。本成果をまとめて、論文として報告した。

② 4-置換ピリジニウムを骨格とする化合物を有機還元剤前駆体として用いる検討を行った。4-位にシアノ基やアルコキシカルボニル基などの電子求引基やフェニル基を有するピリジニウム塩は電解還元によりラジカルとなり、これが有機還元剤として機能した。この成果をまとめて学会発表・論文発表した。現在、これに両親媒基を導入し、水中でも利用できるように検討中である。

③ これらの有機還元剤前駆体を触媒量用いて、系中で電解還元して再生しながら利用する「メディアータ」型の反応を検討したところ、Pd 触媒を用いる芳香族ハロゲン化物の還元的二量反応が進行し、相当するビアール良好な収率で得られた。この結果をまとめて学会発表・論文発表した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① M. Kuroboshi, T. Yamamoto, H. Tanaka, **Amphiphilic Viologen: Electrochemical Generation of Organic Reductant and Pd-Catalyzed Reductive Coupling of Aryl Halides in Water**, *Synlett*, 2013, 24, 197-200 (査読有).
- ② H. Tanaka, M. Kuroboshi, R. Kataoka, R. Suzuki, **Electro-reductive Homo-coupling Reaction of Aryl Bromides in PdCl₂(PPh₃)₂/Pyridinium Salt Double Mediator Systems**, *Electrochemistry*, 2013, 81, 356-358 (査読有)..
- ③ M. Kuroboshi, T. Shiba, H. Tanaka, **Viologen as Catalytic Organic Reductant. Electro-reductive Dimerization of Aryl Bromides in a Pd/Viologen Double Mediator System**, *Tetrahedron Letters*, 2013, 印刷中 (査読有).

[学会発表] (計5件)

- ① 田邊 豪・山本貴嗣・黒星 学・田中秀雄, 水中で機能する有機還元剤:両親媒性ビオロゲンの電解還元と炭素-炭素結合形成への展開, 日本化学会第90 春季年会, 2010.3.26-29, 近畿大学本部キャンパス
- ② 鈴木亮祐・黒星 学・田中秀雄, **4-置換ピリジニウム塩の電解還元による有機還元剤の調製**, 日本化学会第90 春季年会, 2010.3.26-29, 近畿大学本部キャンパス
- ③ T. Yamamoto, M. Kuroboshi, H. Tanaka, **Amphiphilic Viologen in Water: Electro-Generation of Organic Reductants**

in Water and Application to Reductive Coupling of Ar-X 217th ECS Meeting - Vancouver, Canada #804, 2010.4.25-30.

- ④ 芝 拓也, 近藤貴夫, 黒星 学, 田中秀雄, ビオロゲンをメディエーターとした電解還元的 C-C 結合生成反応: ハロゲン化アリーのホモカップリング反応, 日本化学会第 92 春季年会, 2012.03.25-28, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
- ⑤ 片岡隆慶・黒星学・田中秀雄, ピリジニウム塩/Pd 錯体ダブルメディエータ系を用いるハロゲン化アリーの電解還元的ホモカップリング反応, 日本化学会第 93 春季年会, 2013.03.22-25, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

[図書] (計0件)

[産業財産権] なし

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒星 学 (Kuroboshi Manabu)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 30242316