

平成23年 4月 1日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750080

研究課題名 (和文) カチオン性錯体の電気化学的合成法の開発と有機合成への応用

研究課題名 (英文) Electrochemical Synthesis of Cationic Transition-metal Complexes and Application to Organic Syntheses

研究代表者

光藤 耕一 (MITSUDO KOICHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：40379714

研究成果の概要 (和文) : 本研究の目的は“クリーンなエネルギーである電気を用いてカチオン性有機金属錯体を合成する方法を確立すること”と“その有機金属錯体生成プロセスを組み込んだ有用な反応の開発”である。三年間の間に電気化学的なカチオン性パラジウム錯体、ニッケル錯体の合成法を確立できた。また、パラジウム種生成プロセスを組み込んだワッカー型反応やカップリング反応を開発すると共に、我々の合成した新規カチオン性ニッケル種がマイケル付加に優れた触媒活性を示すことも見出した。

研究成果の概要 (英文) : The two objectives of our research are “the development of the methodologies for the electrochemical synthesis of cationic organometal complexes” and “integration the processes into organic reactions”. In the three years, we have established the electrochemical methods to synthesize cationic palladium complexes and cationic nickel complexes, which were integrated into electrochemical Wacker-type reactions and coupling reactions. We also found that electrochemically generated cationic nickel complexes are effective catalysts for Michael additions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
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：触媒設計・反応、電解錯体合成、カップリング反応、カチオン性錯体

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年の有機合成化学の急成長は、有機金属化学の発展を抜きには語ることができない。様々な遷移金属触媒を用いた、多種多様な分子変換反応が次々と発表されている。一方、化学反応の本質である電子の移動を直接的に制御する有機電気化学は、分子変換の強力なツールであり、グリーンケミストリーの観点からも非常に興味深い研究分野である。この二分野はいずれもレドックスが重要な役割を果たす領域であり、この二つの研究分野を組み合わせ融合することで、有機合成上有用なパラダイムが生まれることは容易に想像できるが、国内外双方において、この二分野の境界領域における有機合成化学的な研究はほとんどなかった。

(2) 錯体化学の分野においては、新規合成した錯体のサイクリックボルタンメトリー (CV) 等の電気化学的な測定が一般的に行われているにもかかわらず、電気化学的な触媒活性化プロセスの触媒反応への組み込みを行った例は皆無である。また、電気化学的な錯体合成プロセスとしては、ハロゲン化金属種の電解還元によるナノパーティクル・ナノクラスターの合成は知られているが、有機金属錯体を合成した例はほとんどなく、特に電解酸化反応を利用した錯体合成の報告は皆無である。

(3) 遷移金属触媒は中心金属のみならず、配位子によっても大きくその性質を変化させるため、様々な遷移金属錯体が合成されているが、なかでも近年、かさ高い対アニオン ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  等) を有するカチオン性遷移金属触媒がその特異な触媒活性のため注目を集めている。しかし、これらのカチオン性錯体は比較的不安定なものが多く、また系中で発生させるた

めには、量論量の銀塩や酸化剤等を加える必要があった。

## 2. 研究の目的

(1) 電気化学的なカチオン性錯体合成法の確立

有機金属化学と有機電気化学を融合させ、これまでに例のない電気化学的な酸化を利用した錯体合成の確立を目的とした。科学的に意義深い試みであるだけでなく、反応剤を用いずに電気化学的に合成できれば低コストな反応プロセスが構築できる。

(2) 有機金属錯体生成プロセスを組み込んだ分子変換反応の開発

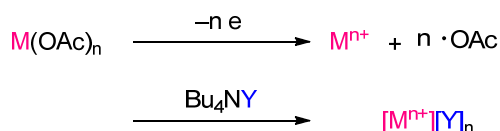
カチオン性錯体発生プロセスを組み込んだ分子変換反応の開発を目的とした。電気化学的に発生させた高活性なカチオン性錯体を触媒種とする反応プロセスを構築できれば、従来にない高い反応性が期待される。

## 3. 研究の方法

(1) 種々のカチオン性遷移金属錯体の合成

錯体の合成には Kolbe 型の酸化反応を用いる。Kolbe 反応はカルボキシラートを電解酸化によりラジカル化し、脱炭酸を経て二量化させる反応であり、有機電気化学の先駆けとなった反応である。本反応を金属カチオン発生プロセスへ応用する。申請者は最近、酢酸パラジウムを電解酸化することによるカチオン性パラジウム錯体の合成法を見出している。本反応はアセタートイオンが Kolbe 型反応を経てエタンと炭酸ガスに分解され、残った  $\text{Pd}^{2+}$  は支持電解質の陰イオン部分に対アニオンとして安定化し、カチオン性錯体を与えていると考えられる。そこで、本法をカチオン性金属種の合成へと応用し、様々な遷移

金属錯体を合成する。



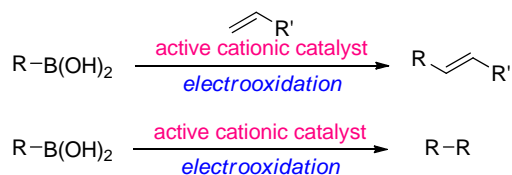
(2) 有機金属錯体生成プロセスを組み込んだ分子変換反応の開発

#### ①Wacker型反応への展開

Wacker型の分子変換反応は数多く報告されており、有機合成上広く用いられている。本電解システムがWacker反応へ適用できることは申請者が明らかにしているため、更なる展開として、分子内Wacker型反応、オレフィンのアルコキシ化反応やアセトキシ化反応等への応用を試みた。

#### ②ボロン酸を用いたホモカップリング反応及びクロスカップリング反応

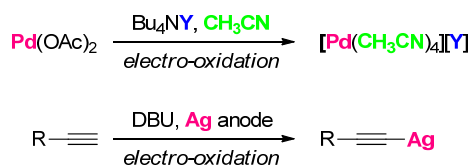
ボロン酸上の置換基の二価パラジウムへのトランスメタル化を利用した反応として酸化的Heck反応、ボロン酸二量化反応等への応用を試みた。



### 4. 研究成果

#### (1) 種々のカチオン性遷移金属錯体の合成

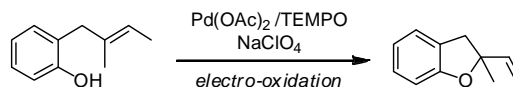
カチオン性の錯体としてパラジウム、ニッケルを中心金属とするカチオン性錯体を電気化学的に合成した。また、カチオン性ではないが、銀アセチリド錯体の電気化学的合成にも成功した。



(2) 有機金属錯体生成プロセスを組み込んだ分子変換反応の開発

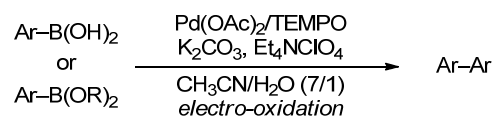
#### ①Wacker型環化反応への展開

従来のWacker型反応を更に展開し、分子内のWacker型反応へと応用した。従来、分子間で行っていた電気化学的Wacker型反応に比べより大量のメディエータを必要とするものの収率よく目的の環化体が得られた。



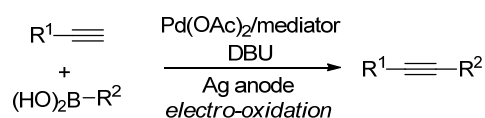
#### ②アリールボロン酸のホモカップリング反応

パラジウム触媒を用いたアリールボロン酸及びアリールボロン酸エステルの電気化学的ホモカップリング反応の開発に成功した。従来、アリールボロン酸のホモカップリング反応は基質の適用範囲に制約のあることが多いが、本反応系は電子供与性基・求引性基いずれを有する基質を用いても速やかに反応が進行し、対応するカップリング生成物を収率よく与えた。なお、アリールボロン酸に比べて反応性の低いアリールボロン酸エステルを用いても反応は問題なく進行した。



#### ③アリールボロン酸を用いるクロスカップリング反応の開発

銀板を陽極に用いることでアリールボロン酸とアルキンの電気化学的クロスカップリング反応が進行することを見出した。このような酸化的菌頭型反応は基質適用範囲に制約があったが、本系では電子求引性基、供与性基いずれを有するアリールボロン酸、アルキンを用いても速やかに反応が進行し目的物が高収率で得られた。



### 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 7 件)

① “Electrochemical generation of silver acetylides from terminal alkynes with a Ag anode and integration into sequential Pd-catalysed coupling with arylboronic acids”

Mitsudo, K.; Shiraga, T.; Mizukawa, J.; Suga, S.; Tanaka, H. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9256–9258. 査読有り

② “Design of Redox-Mediatory Systems for Electro-organic Synthesis”

Tanaka, H.; Kuroboshi, M.; Mitsudo, K. *Electrochemistry* **2009**, 77, 1002–1009. 査読有り

③ “Synthesis and oxidative polymerization of dialkyl fluorene-9,9-dicarboxylates”

Zhang, Y.; Tu, S.; Mitsudo, K.; Tanaka, H.; Shunzo S.; Machida, K.; Horii, D.; Ishimoto, S.; Tamamitsu K. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6057–6059. 査読有り

④ “Pd/TEMPO-Catalyzed electrooxidative synthesis of biaryls from arylboronic acids or arylboronic esters”

Mitsudo, K.; Shiraga, T.; Kagen, D.; Shi, D.; Becker, J. Y. Tanaka, H. *Tetrahedron* **2009**, 65, 8384–8388. 査読有り

⑤ “Pd/TEMPO Double-mediatory Electro-oxidative Wacker-type Cyclizations”

Mitsudo, K.; Ishii, T.; Tanaka, H. *Electrochemistry* **2008**, 76, 859–861. 査読有り

⑥ “Preparation of a cationic bisoxazolinic nickel pincer catalyst and its applications to Michael addition and Mizoroki–Heck reaction”

Mitsudo, K.; Imura, T.; Yamaguchi, T.; Tanaka,

H. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 7287–7289. 査読有り

⑦ “Electrooxidative homo-coupling of arylboronic acids catalyzed by electrogenerated cationic palladium catalysts”

Mitsudo, K.; Shiraga, T.; Tanaka, H. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6593–6595. 査読有り

[学会発表] (計 5 4 件)

① Pacificchem2010 (2010/12/15–20) Convention Centre, Honolulu, Hawaii, USA 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies #ENVR112 Pd-catalyzed electro-oxidative coupling of arylboronic acids with terminal alkynes

Koichi Mitsudo, Takuya Shiraga, Jun-ichi Mizukawa, Hideo Tanaka, Seiji Suga

② ISIS-6 (2010/10/23–24) Maiko Villa Kobe

The Sixth International Symposium on Integrated Synthesis P3 Integration of Electrooxidative Pd Catalyst Generation and Pd/TEMPO Double-Mediatory Electrooxidative Wacker-type Reactions

Koichi Mitsudo, Takashi Kaide, Eriko Nakamoto, Tooru Ishii, Takuya Shiragami, Satoshi Fukunaga, and Hideo Tanaka

③ 第 57 回有機金属化学討論会 中央大学多摩キャンパス 2010/09/16–18

02–08 Pd 触媒を用いたアルキンとアリールボロン酸のクロスカップリング反応

○光藤耕一・白神卓也・水川 純一・田中 秀雄・菅 誠治

④ 第 57 回有機金属化学討論会 中央大学多摩キャンパス 2010/09/16–18

P1C-11 カチオン性 pincer 型 Ni 触媒によるアザ Michael 付加反応

○山口貴史・光藤耕一・田中秀雄・菅誠治

⑤ 平成 22 年度第 1 回「有機金属若手研究者の会」(招待講演) 東京大学 2010/09/15 電気化学的な触媒活性化プロセスをくみこんだ触媒反応の開発

光藤 耕一

⑥ 第 26 回若手化学者のための化学道場(鳥取 2010) 山紫苑 2010/09/06–07

師範講演③ 電気化学的に発生させた活性パ

ラジウム種を触媒とするカップリング反応  
の開発  
光藤 耕一

⑦ECS 217th Annual Meeting (2010/04/25-30) Vancouver, Canada  
#819 Pd/TEMPO-Catalyzed Electrooxidative Coupling of Arylboronic Acids and Terminal Alkynes  
K. Mitsudo, T. Shiraga, J. Mizukawa and H. Tanaka (Okayama University)

⑧電気化学会第 77 回大会 富山大学五福キャンパス 2010/03/29-31  
2J07 PEG-Pd リサイクル反応場を用いた電解酸化反応  
○藤田智也, 福永悟史, 光藤耕一, 田中秀雄

⑨日本化学会第 90 春季年会 近畿大学本部キャンパス 2010/03/26-29  
1F1-13 カチオン性 pincer 型 Ni 触媒を用いたアザマイケル付加反応  
○山口貴史・井村龍彦・光藤耕一・田中秀雄

⑩日本化学会第 90 春季年会 近畿大学本部キャンパス 2010/03/26-29  
1G1-32 電解酸化によるカチオン性 Pd 種の合成及び Pd/TEMPO ダブルメディエータを用いた分子変換反応への応用  
○光藤耕一・賀出貴史・白神卓也・田中秀雄

⑪ ICOMC2008 (2008/07/13-18)  
University of Rennes 1, Rennes, France  
The 23rd International Conference on Organometallic Chemistry  
IC12 (Invited Communication)  
Electrochemical Generation of Cationic Pd Catalysts and Application to Electrooxidative Wacker-type Reactions  
Koichi Mitsudo, Takashi Kaide, Eriko

Nakamoto, and Hideo Tanaka

⑫第 32 回有機電子移動化学討論会  
(2008/06/26-27) 近畿大学本部キャンパス  
(東大阪市)  
08 電解活性化された Pd 触媒を用いた分子間および分子内 Wacker 型反応  
○光藤耕一、賀出貴史、石井 徹、田中秀雄

⑬第 32 回有機電子移動化学討論会  
(2008/06/26-27) 近畿大学本部キャンパス  
(東大阪市)  
P13 Pd/TEMPO 複合メディエータ系を用いたアールボロン酸のホモカップリング反応  
○白神卓也、光藤耕一、田中秀雄

⑭ECS 213<sup>th</sup> Annual Meeting (2008/05/18-22) Phoenix, Arizona, USA  
#511 Pd/TEMPO Double-Mediatory Electrooxidative Wacker-Type Cyclization  
Koichi Mitsudo, Toru Ishii and Hideo Tanaka

[その他]  
ホームページ等  
<http://achem.okayama-u.ac.jp/reacting/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

光藤 耕一 (MITSUDO KOICHI)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教  
研究者番号：40379714

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし