

# 論 文 概 要

○ 論文題目 ホウ素ドーパダイヤモンド電極を活用したフェニルアセトン類の電解還元反応

○ 指導教員

人間総合科学研究科 生命システム医学専攻 長瀬 博 教授

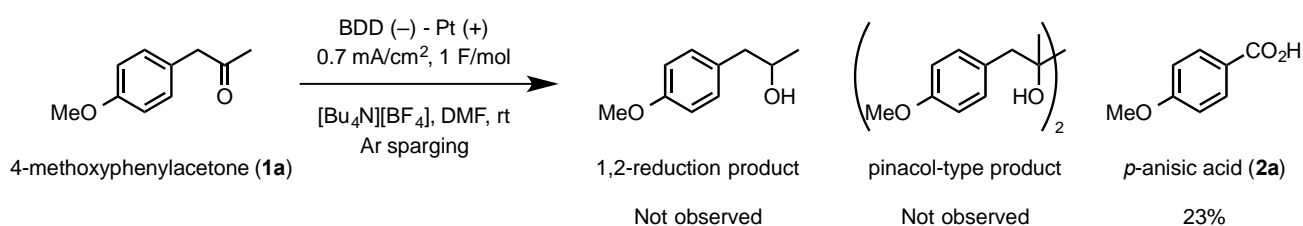
(所 属) 筑波大学大学院人間総合科学研究科 生命システム医学 専攻

(氏 名) 張 岩

**目的:** 有機電解反応は、電子を試薬として用いる環境低負荷な有機合成手法であり、グリーンケミストリーの分野で長年注目を集めている。しかし最近では、貴金属や重金属電極の使用が制限される傾向にあり、電極材料を炭素へと置換する研究が活発になされている。ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 電極は、ダイヤモンドの構造中に微量のホウ素を含有する導電性ダイヤモンドであり、高い化学安定性と広い電位窓を有する。これらの特性を活用し、近年数多くの BDD 電極を用いた陽極酸化反応が報告され、金属代替電極としての可能性が示されてきた。一方で、BDD 電極を用いた陰極還元反応については未だその例は少ない。そこで筆者は、BDD 電極を用いる還元反応の更なる応用拡大を目指し、ケトン基を有する基質の電解還元反応、特にフェニルアセトンを経験として用いた反応について検討を行った。

**対象と方法:** 対象となるフェニルアセトンとして、容易に入手できる 4-methoxyphenylacetone (**1a**) を使用し、電解液 (0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/DMF) に溶解させることで反応液を調製した。電解槽は、陰極で発生した活性種の失活を防ぐために、両極槽をガラスフィルターで隔てた U 字型分離槽を作成し、用いた。陰極として BDD 電極を用い、対極には白金コイルを使用した。また、BDD 電極の特性を見出すために、比較用の対象電極として白金 (Pt)、銅 (Cu)、グラッシーカーボン (GC) 電極を使用した。電流の印加は、ポテンシostat/ガルバノスタットを用いて行った。

**結果:** BDD 電極を陰極として用いて **1a** の電解還元反応を検討したところ、ケトン基の還元反応が進行した生成物は確認されず、アシル-炭素結合が酸化的に開裂した *p*-anisic acid (**2a**) が収率 23%で得られることを見出した (Scheme 1)。また、電気化学的条件および溶媒、支持塩の最適化を行ったところ、0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>]/DMF 中、電流密度  $j=2.1 \text{ mA/cm}^2$ 、通電量  $Q=3 \text{ F/mol}$  を通電することで、52%まで収率が向上することが分かった。また、電極材料の検討を行ったところ、Pt, Cu, GC 電極を用いた場合には、BDD 電極に比較して顕著に収率が低く、本反応は BDD 電極で特異的に進行していることが示唆された。



Scheme 1. 4-Methoxyphenylacetone (**1a**) の電解還元反応

続いて、見出した新規アシル-炭素結合開裂反応の反応機構を解明すべく、酸化反応を媒介する活性種の同定を試みた。まず、溶存する気体の影響を調査したところ、溶媒に微量に溶存する酸素が本反応に関与することを明らかにした。また、電極からの電子移動過程を解明するために、酸素および **1a** の電気化学分析を行ったところ、**1a** の還元電位が酸素の還元電位よりも低いことが判明した。続いて、酸素の還元により発生する反応活性種の捕捉実験を行ったところ、superoxide anion (SOA) の生成が確認された。電極材料の比較では、BDD 電極では酸素の可逆な還元酸化波が確認された一方で、Pt, Cu, GC 電極では不可逆な波形が得られており、BDD 電極が SOA の発生に特異性を有していることが分かった。

最後に、本反応の基質適用範囲の探索を行った。フェニルアセトンのアシル基上の置換基の許容性は高く、ケトンの他にエステルやアミドでも反応が進行することが分かった。一方で、芳香環上の置換基の検討では、溶存酸素量が不十分だと一部の基質で結合開裂反応が進行せず、酸素供給下で反応を行うといずれの基質においても反応が進行することがわかった (Figure 1)。この差異を検討するために電気化学分析を行った結果、-1.0 から -2.2 V の間に還元電位を有する基質においては基質自体の還元反応が進行し、それよりも低い還元電位を有する基質では結合開裂反応が進行していることがわかった。

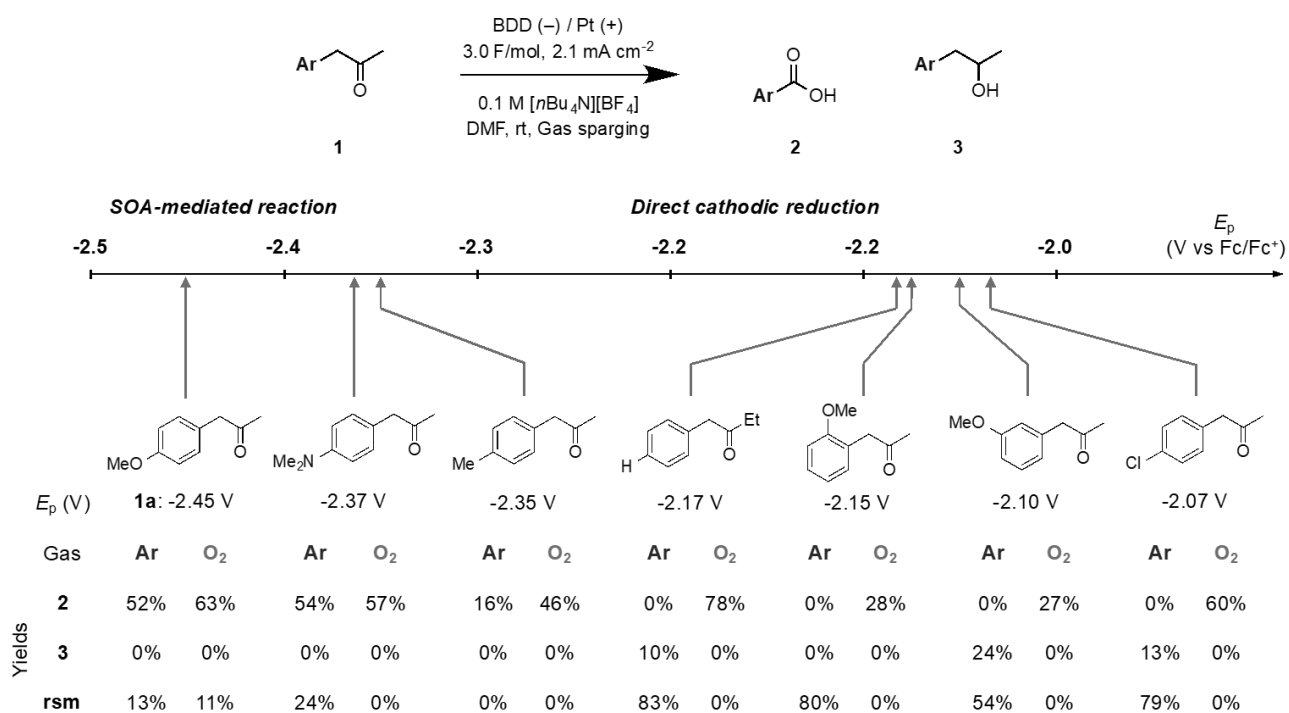


Figure 1. 酸素及びアルゴン下での種々のフェニルアセトン **1** の電解還元反応

**考察：**本結合開裂反応の電気化学分析の結果から、**1a** の還元電位が酸素の還元電位よりも低かったことがわかり、本反応ではまず陰極上で酸素が電子移動反応を起こしていると考えられる。また、反応活性種の捕捉実験から、酸素が一電子還元されることで生じる活性種は SOA であることがわかり、SOA が **1a** と反応することでアシル-炭素結合が開裂して **2a** を与えるという反応機構が推察された。基質適用範囲の探索では、アシル基上の置換基よりも芳香環上の電子状態が反応に特に大きな影響を与えていた。反応基質の電気化学分析の結果から、基質の還元電位が大きい場合には、酸素の還元と基質の還元が競合することで結合開裂反応が妨害され、基質の還元電位が十分に小さい場合には酸素の還元が優先して結合開裂反応が進行しているものと考察された。また、本反応は BDD 電極を用いた際に、特に高い収率で進行していた。これは、BDD 電極の有する電極特性が、より選択的に溶存酸素を還元し、また発生した SOA を安定的に存在させるために役立っているものと考えられる。

**結論：**本研究で見出した新規結合開裂反応は、BDD 電極と酸素の組み合わせのみを用いることで、多様な  $\alpha$  アリールカルボニル化合物のアシル-炭素結合を開裂することが可能であることが分かった。本反応は、単純かつ持続可能で、有毒で危険な試薬や金属を用いないことからグリーンケミストリーの観点からも優れた反応であると考えられる。また、電解発生した SOA を用いる有機合成反応は、一般に白金や炭素、水銀で達成されてきたが、これまでに電極の特異性について議論されたことは無く、本研究を通して初めて各種電極と有機溶媒中の溶存酸素の反応性の関係を明らかにすることが出来た。