

# 機能性有機材料合成を指向した化学合成技術の開発 (1)

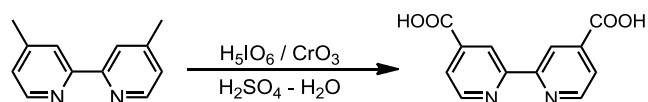
材料技術課 山崎茂一 機械電子研究所 横山義之

## 1. 緒言

ピリジン、ビピリジン、テルピリジンなどのピリジン系化合物は、金属錯体の配位子として重要である。その中で、ピリジン環にカルボキシ基が置換したビピリジンやテルピリジンは、近年、色素増感太陽電池用の金属錯体色素の配位子として多用されるなど、特に重要な化合物群のひとつと考えられる。

これらは、一般的にはピリジン環上のメチル基のクロム化合物による酸化で合成されている。例えば、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンを二クロム酸カリウムやクロム酸で酸化すると、ジカルボン酸が 80~90%の収率で得られる。一方、4,4',4''-トリカルボキシ-2,2':6',2''-テルピリジンは、4,4',4''-トリメチル体あるいはトリエチル体の二クロム酸カリウムあるいはクロム酸の酸化による方法が報告されており[1]、トリメチル体からは 41%で、トリエチル体からは 36%の収率でトリカルボン酸が得られている。これらの反応では量論量のクロム化合物が酸化剤として用いられており、ビピリジンの場合で 6 当量以上、テルピリジンの場合では 9 当量以上のクロム酸が必要であり、実験操作、後処理が煩雑であるだけでなく、環境負荷も高い。この反応を触媒量のクロム酸で進行させることができれば、環境負荷の低減、実験操作の簡素化などが期待できる。

今回、過ヨウ素酸 ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) を酸化剤とし、クロム酸 ( $\text{CrO}_3$ ) を触媒とした 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンの 4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジンへの酸化反応 (Scheme 1) などについて検討したのでその結果について報告する。



Scheme 1

## 2. 実験

過ヨウ素酸およびクロム酸を溶媒 (濃硫酸または濃硫酸+水) に溶解後、基質を加え室温で攪拌した。所定の反応時間の後、反応混合物を氷水に攪拌下注ぎ込むと白色沈殿が生成した。沈殿を濾別し、水でよく洗浄後、引

き続きメタノールで洗浄した。得られた沈殿物を真空乾燥後、秤量し収率を求めた。生成物の分子構造は NMR により確認した。

## 3. 結果と考察

クロム酸を触媒とする酸化反応として、アセトニトリル中過ヨウ素酸を酸化剤とする方法が報告されている。その中に、トルエン類の安息香酸類への酸化反応があり [2]、この反応がジメチルビピリジンの酸化に適用できないか、検討を加えた。その結果を Table 1 にまとめた。

基質に対し 6 当量の過ヨウ素酸と 1 当量のクロム酸を用い、濃硫酸を溶媒として室温で 24 時間反応を行ったところ、定量的にジカルボン酸が得られた。クロム酸の量を 0.8 当量、0.5 当量と減らしてゆくと生成物の収率は低下していった。また、過ヨウ素酸の量を 5 当量、4 当量と減らしていても生成物の収率は低下していった。

次に、溶媒を濃硫酸に水を加えたもので、反応を検討した。すると、濃硫酸/水 = 2 / 1 の場合でも、室温 24 時間の反応で定量的にジカルボン酸が得られた。濃硫酸/水 = 1 / 1 とさらに水の量を増やすと反応速度は低下し、24 時間後のジカルボン酸の収率は 62%であったが、長時間反応させると収率は 94%まで上昇した。また、クロム酸を 0.5 当量とし、濃硫酸と濃硫酸/水 = 2 / 1 で反応を比較すると、濃硫酸の場合は 24 時間後で反応はほとんど停止しており、反応時間を長くしてもジカルボン酸の収率は 50%程度であったのに対し、濃硫酸/水 = 2 / 1 の場合は 24 時間後の収率は 64%と濃硫酸のみの場合より高く、さらに長時間反応を続けると収率は向上し 72 時間後に 81%となった。この様に、濃硫酸自体を反応溶媒とするよりも、濃硫酸/水 = 2 / 1 を溶媒とした方が良好な結果が得られることがわかった。

この反応を 10g スケールで行った。過ヨウ素酸 6 当量、クロム酸 1 当量、濃硫酸/水 = 2 / 1 の条件下、室温で 24 時間反応させたところ、1 mmol スケールの場合と同様、定量的にジカルボン酸が得られた。

5,5'-ジメチルおよび 6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジンにつ

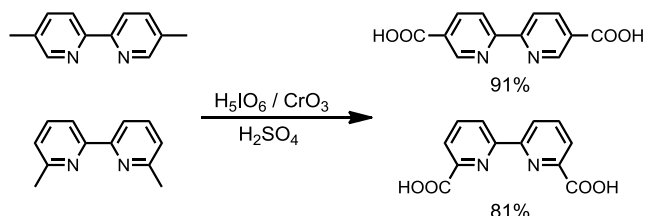
**Table 1.** CrO<sub>3</sub>-catalyzed oxidation of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine with H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>[a]

H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> (mmol)	CrO <sub>3</sub> (mmol)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL) / H <sub>2</sub> O (mL)	Yield (%) [b]
6	1	20 / 0	99
6	0.8	20 / 0	86
6	0.5	20 / 0	49
5	1	20 / 0	89
4	1	20 / 0	74
6	1	10 / 5	99
6	1	10 / 10	62 (94)[c]
6	0.5	20 / 0	49 (53)[c]
6	0.5	10 / 5	64 (81)[d]

[a] 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine 1 mmol, at RT for 24h.

[b] Isolated yield. [c] At 140h. [d] At 72h.

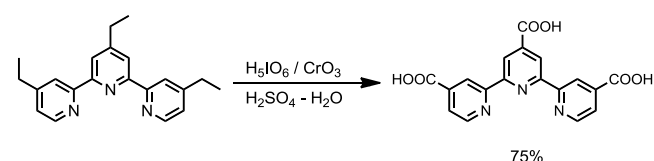
いても同様に検討した。5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジンからは室温24時間の反応で91%の収率でジカルボン酸が得られた。6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジンの場合は反応が遅く、3日間の反応で63%、6日間の反応で81%でジカルボン酸が得られた。さらに反応時間を長くしても収率の向上は見られなかった。



次にジエチルビピリジンについても反応を検討した。ジエチルビピリジンの場合、濃硫酸中ではジカルボン酸の収率はわずかに22%であった。これを濃硫酸/水=2/1中で行うと、生成物の収率は大きく向上し、89%となった。さらに過ヨウ素酸を7当量にすることで93%まで

向上した。また、量論量のクロム酸を用いて濃硫酸中で反応させたところ94%の収率でジカルボン酸が得られた。

最後に、4,4',4''-トリエチル-2,2':6',2''-テルピリジンの触媒的酸化反応について検討した。過ヨウ素酸を10.5当量、クロム酸を3当量用い、濃硫酸/水=2/1中、室温で24時間反応を行うと、75%の収率で対応するトリカルボン酸が得られた。高収率を得るためには、クロム酸はジメチルビピリジンの場合より多めに必要であった。ちなみに報告されている量論量の二クロム酸カリウムを用いる反応では、トリカルボン酸の収率はわずかに36%であるが[1]、今回報告した方法によりその2倍の収率で目的物が得られることがわかった。



#### 4. まとめ

過ヨウ素酸を酸化剤とし、クロム酸を触媒とする触媒系により、ジメチルビピリジン類やジエチルビピリジンから90%以上の収率でジカルボキシビピリジンが得られた。また、トリエチルテルピリジンからはトリカルボキシテルピリジンが75%の収率で得られたが、これは量論量のクロム酸化剤を用いる場合の2倍の収率である。またこの反応により、クロム酸の使用量を1/6~1/3に減らすことができた。

#### 「参考文献」

- [1] M. Grätzel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1613.  
 [2] S. Yamazaki, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 2129.

キーワード：クロム酸、過ヨウ素酸、酸化反応、ジアルキルビピリジン、ビピリジンジカルボン酸

### Chromium Oxide-Catalyzed Oxidation of Dimethyl- and Diethyl-2,2'-bipyridines

Shigekazu YAMAZAKI and Yoshiyuki YOKOYAMA

Chromium (VI) oxide-catalyzed oxidation of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and 4,4'-diethyl-2,2'-bipyridine with periodic acid as the terminal oxidant in sulfuric acid has been found to afford 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine in over 90% yield. Under the similar conditions, 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine was obtained from 4,4',4''-triethyl-2,2':6',2''-terpyridine in higher yield than that of stoichiometric potassium dichromate oxidation.