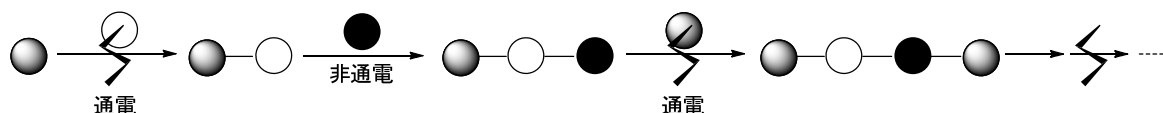


研究成果報告書

研 究 題 目		電気によって反応部位を制御するカップリング反応の開発と材料合成への応用	実 施 年 度
			平成 27~28 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学大学院自然科学研究科	
	氏 名	光 藤 耕 一	印

1. 研究の目的・背景

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。本研究の目的は「**電気のスイッチングにより任意の反応点を選択的に反応させ、高度に集積化された連続的カップリング反応**により、拡張 π 電子系分子を構築すると共に得られる拡張 π 電子系分子の構造と性質の相関を明らかにすること」である。



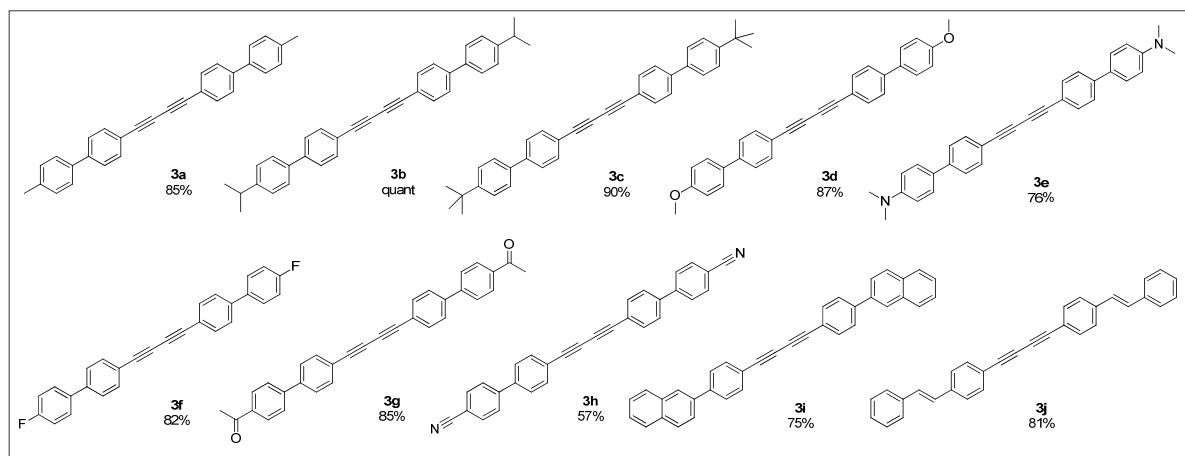
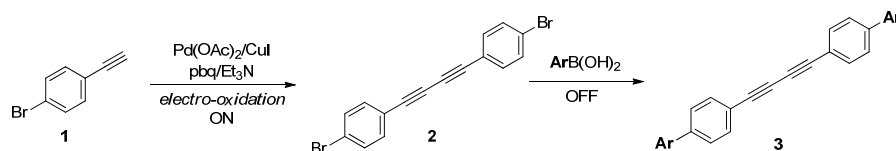
スイッチのオン/オフを繰り返すことで逐次的に分子を構築し、構造と物性の相関を明らかにする

これまでに我々是有機電気化学と有機金属の境界領域に着目し、電気化学的にカチオン性パラジウム錯体が合成可能であることを見出している。酢酸パラジウムを電解酸化すると Kolbe 型反応が進行してアセタート部位がラジカル中間体を経て脱炭酸して分解し、カチオン性パラジウム錯体が生成する。また、本プロセスを合成反応に組み込んで、系中で電気的に発生させた**活性パラジウム種**を触媒に用いた電気化学的 Wacker 型反応、ボロン酸のホモカップリング反応、酸化的 $sp-sp^2$ カップリング反応を開発している。これらの反応において、基質一般性良く高収率で生成物が得られることが分かっている。申請者の報告以降、電気化学と有機金属化学を組み合わせるとい同様のコンセプトに基づいた研究が他の研究者からもなされるようになり、今後のこの分野のますますの発展が期待される。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

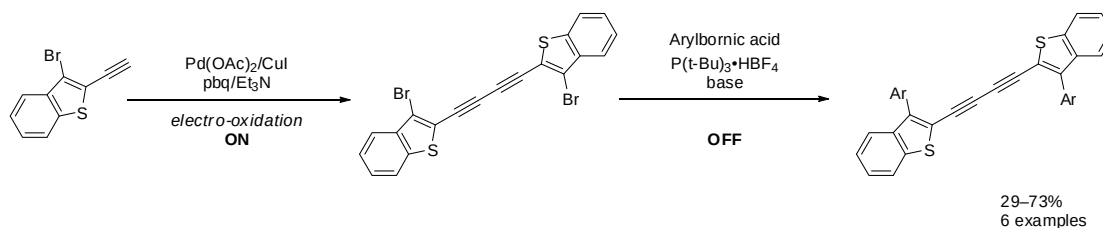
[1] 電気化学的な時間集積化による π 拡張ジイン誘導体の合成

まず、電気的スイッチングに基づいた π 拡張ジイン誘導体の合成をおこなった。触媒量の酢酸パラジウム、ヨウ化銅、*p*-ベンゾキノン (pbq)、トリエチルアミン存在下、*p*-ブロモフェニルアセチレン (**1**) を電気化学的にホモカップリングさせ、系中でビス(*p*-ブロモフェニル)ブタジイン (**2**) を発生させた(スイッチ ON)。その後、通電を止め、溶液に配位子、塩基、及びにアリールボロン酸を加え、加熱することで二段階目の反応を行い対応する π 拡張ジイン (**3**) を得た(文献 1-3)。本連続反応の基質一般性の結果を下に示す (式 2)。電子供与性置換基であるアルキル基やアルコキシ基、ジメチルアミノ基といった置換基を有するアリールボロン酸を用いると、いずれの場合も速やかに反応が進行し、対応する π 拡張ジイン誘導体 **3a-e** を良好な収率で与えた。また電子求引性の置換基を導入した場合も問題なく反応は進行した (**3f-h**)。また、ナフチル基やスチリル基といったより嵩高い置換基も導入可能であり高収率で目的のカップリング体 **3i, 3j** が得られた。



式 2. 電気的スイッチングに基づいた π 拡張ジイン誘導体合成

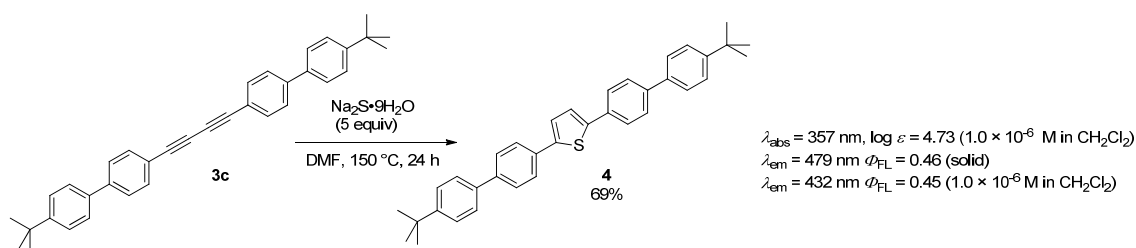
p-ブロモフェニルアセチレンに替えて 3-ブロモ-2-エチニルベンゾチオフェンを用いることで、ベンゾチオフェンを導入したジイン誘導体の合成にも成功した(表 3)。



式 3. 電気的スイッチングを利用した含ベンゾチオフェン π 拡張ジインの合成

得られたジインはいずれも容易にチオフェンへと誘導であった。例えば π 拡張ジイン **3c** に硫黄化ナトリウムを作用させたところ、速やかにチオフェン誘導体 **4** へと変換された (式 3)。**4** は固体および液体状態で強い蛍光発光を示した。

次にテトラアレーン合成を行なった。一段階目のハロゲンをも有するアリールボロン酸に電気化学的ホモカップリング反応(スイッチ ON)と、二段階目の鈴木-宮浦カップリング(スイッチ OFF)を連続的に行なうことでテトラアレーンを合成した。種々検討した結果、*p*-ブロモフェニルボロン酸、または *m*-ブロモフェニルボロン酸が本系に適用可能であり、高収率で一段階目が進行することが分かった。二段階目の反応はいずれの場合も速やかに進行し、それぞれ対応するテトラアレーンをまずまずから良好な収率で与えた。



式 3. π 拡張ジインのチオフェン誘導体への変換

[2] 電気化学的な時間的集積化による π 拡張ジイン誘導体の合成

また、一連のジイン誘導体を合成する過程において、分子両末端にジメチルアミノ基を有する π 拡張ジインが蛍光ソルバトクロミズムを示すことを見いだした (図 2)。

一般的に蛍光ソルバトクロミズムを示す分子としては、ドナーアクセプター型分子のような大きな双極子モーメントを有するものが知られており、本ジイン誘導体のように双極子モーメントを有さない分子が蛍光ソルバトクロミズムを示すのは極めて珍しい。幾つかの類縁体を合成し、その光学特性を精査した結果、ジメチルアミノ基の代わりにジアルキルアミノ基やジフェニルアミノ基を導入したジイン誘導体も蛍光ソルバトクロミズムを示した。なかでもジフェニルアミノ基を有する誘導体は高い量子収率を示した。X 線結晶構造解析と DFT 計算より、本蛍光ソルバトクロミズムの発現には N 上の非共有電子対が π 共役系と共役していることが重要であることが示唆された。



図 2. ジメチルアミノ基を有する π 拡張ジイン誘導体

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

当初データ解析用ソフトウェアとして IGOR とデータ解析用ノートパソコンを買う予定としていたが、反応経路解析ソフトウェア **Reaction Plus Pro** がキャンペーン中であつたため、データ解析は **Excel** とフリーソフトウェアで賄うこととし、**Reaction Plus Pro** とそのデータの可視化ソフトウェアである **GaussView** を購入することとした(400,000)。残りの経費は試薬購入と学会年会費に用いた。また、本研究の研究成果を国内学会にて発表したのて、成果発表費を計上した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今回我々は電気化学的に反応点制御を行なうことで従来では合成が煩雑・困難であつた分子を簡便かつ効率的に合成する手法を開発した。今回は本手法を π 拡張ジイン誘導体の合成に用いたが、本法は汎用的な合成手法であり、様々な分子への適用が可能である。今後の発展性としては、本法を応用することで、多様性を志向した合成プロセスへの展開が期待できる。ただし、実用化する上での様々な問題点もあきらかとなつてきた。特に連続反応へと展開するときには、前段階での反応の副生成物が後続反応に当初予想していたよりも大きな影響を与えることがわかつた。この問題の解決が実用化する上でのもっとも重要な課題となると思われる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

- 日本化学会 第 97 春季年会 慶應大学 日吉キャンパス 2017.3.16-19
1S1-05 特別企画講演 有機電解と有機金属の協奏的レドックス化学に基づく分子構築
○光藤耕一
- 第 12 回有機電子移動化学若手の会 新潟 2016.06.24-25
有機電子移動化学と有機金属化学を両輪とする有機合成（依頼講演）
○光藤耕一
- ECS 229th Annual Meeting San Diego, USA, 2016.05.29-06.03
Synthesis, Properties, and Theoretical Study of π -Extended Diynes and Their Analogs Bearing Two Amino Moieties
Koichi Mitsudo, Natsuyo Kamimoto, Nariaki Nakamura, Akina Tsutsumi, Seiji Suga
- The 12th International Symposium on Organic Reactions
SIL-12B Synthesis, Properties, and Theoretical Studies of π -Extended Diynes Bearing Two Amino Moieties（招待講演）
Koichi Mitsudo, Natsuyo Kamimoto, Seiji Suga

論文発表

- “Facile Synthesis of 1,4-Bis(diaryl)-1,3-butadiynes Bearing Two Amino Moieties by Electrochemical Reaction Site Switching, and Their Solvatochromic Fluorescence”
Kamimoto, N.; Nakamura, N.; Tsutsumi, A.; Mandai, H.; Mitsudo, K.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Hasegawa, J.; Suga, S *Asian J. Org. Chem.* **2016**, 5, 373–379.
DOI: 10.1002/ajoc.201500502
掲載巻の Inside Cover に選出された。