

研究成果報告書

研 究 題 目	電気化学的な炭素－ヘテロ原子結合形成による機能性分子合成と機能解明		実 施 年 度
			令和4～5年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域	
	氏 名	光 藤 耕 一	印

1. 研究の目的・背景

背景：21世紀現在において持続可能な社会を構築するには、高エネルギー効率・高選択的な反応プロセスの開発が必要不可欠である。このような反応の一つとして近年注目されるのが電気で反応をおこなう有機電解合成である。有機電解反応においては陽極上で酸化反応、陰極上で還元反応が進行するので、酸化反応、還元反応の際に化学酸化剤、化学還元剤を必要としないという特徴を有する。そのため、化学酸化剤・還元剤に由来する副生成物も発生せず、本質的に極めてクリーンな反応である。さらには近年、従来の手法では効率の悪い反応が有機電解合成反応を用いることで高効率的に進行する系が報告されつつあり、注目を集めている。

ところで、近年これまでは無機材料が主流であったトランジスタや太陽電池の分野において有機半導体を活物質に用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池 (OPV) が強く注目を集めている。有機半導体は従来のシリコン等の無機半導体に比べ軽量、安価かつ曲げ耐性が期待できるので、例えば無機トランジスタを OFET に代替することができれば、安価・軽量かつ曲げて持ち運べる有機デバイスの作成が可能となる。そのような観点のもと、様々な有機半導体の合成と物性が盛んに研究されている。特に様々なヘテロ原子を導入したヘテロアセン類が OFET に有用な分子注目され、様々な誘導体報告されているが、最も広く研究されている有機半導体の一つが硫黄原子を初めとするヘテロ原子を導入したヘテロアセン類である。特に、硫黄元素を含むチオフェン環が二つ縮環したチエノチオフェン骨格を有する分子群は有用な有機半導体として知られるが、その合成の最終工程に遷移金属を用いると、その触媒の混入がしばしば問題となった。

目的：本研究の目的は「電気化学的反応により発生させる活性種を電位・電気量で制御し、反応性を制御する反応システムを構築し、太陽電池や有機トランジスタの活物質として重要な機能性分子であるヘテロアセンの合成に応用すること」である (Figure 1)。電気化学的に発生させる少量の活性種を電位・電気量で制御し、これを作用させることで効率的に炭素－ヘテロ原子結合を形成する新規ヘテロアセン合成法の開発をめざした (Scheme 1)。

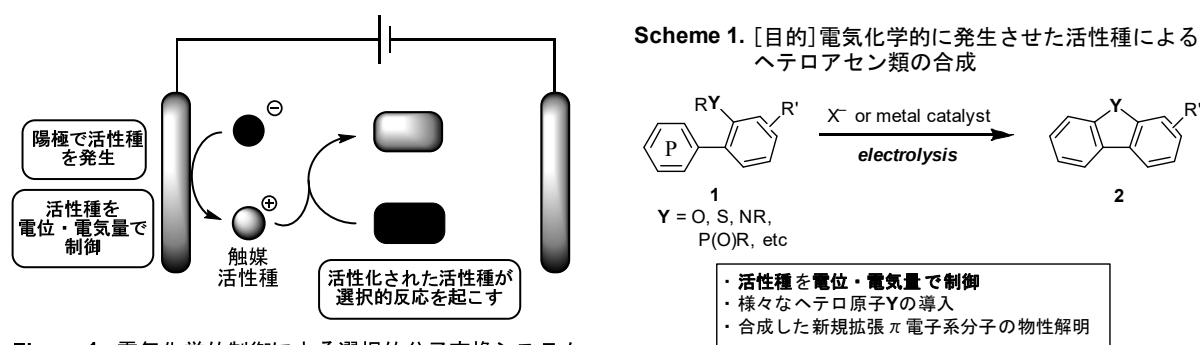


Figure 1. 電気化学的制御による選択的分子変換システム

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）

炭素-硫黄結合を形成する新たな反応の開発に成功し、ビアリールジスルフィド (**1**) から有用な機能性分子であるジベンゾチオフェン

誘導体 (**2**) を効率的に得る反応系の構築に成功した (Table 1)。本反応はハロゲン化物イオンを添加することと、溶媒としてニトロメタンを用いることが反応促進の為に重要な鍵となる。推定反応機構を Figure 2 に示す。まず、臭化物イオンが陽極で酸化されて $[\text{Br}^+]$ 種（実際には Br_3^- ）が発生し、これが基質と反応してジスルフィドの硫黄-硫黄結合を切断して中間体 **A** が発生し、その硫黄原子への分子内求核攻撃により、中間体 **B**

となり、続く脱プロトン化により生成物が生成していると考えられる。この反応機構については、種々のコントロール実験と分子軌道計算により、指示されている。本研究成果はアメリカ化学会の学術雑誌である *Organic Letters* 誌に掲載された (Koichi Mitsudo, Yuri Tachibana, Eisuke Sato, Seiji Suga *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8547–8552)。

また、複数の炭素-硫黄結合を連続的に形成して簡便な基質からチエノアセン類を合成す

Table 1. 電気化学的なC-S結合形成反応によるジベンゾチオフェン合成

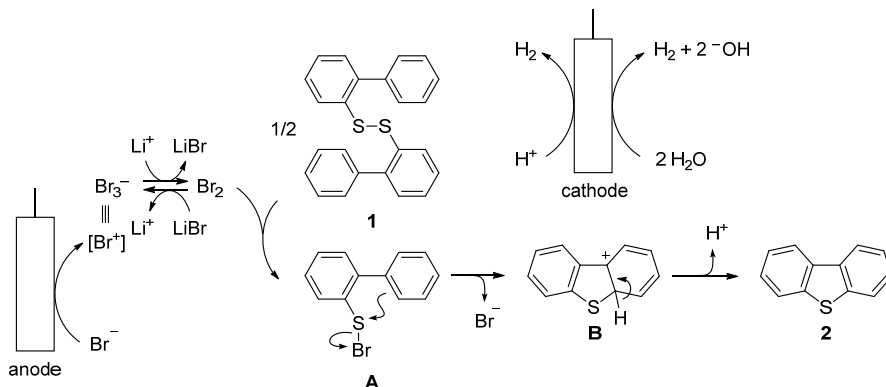
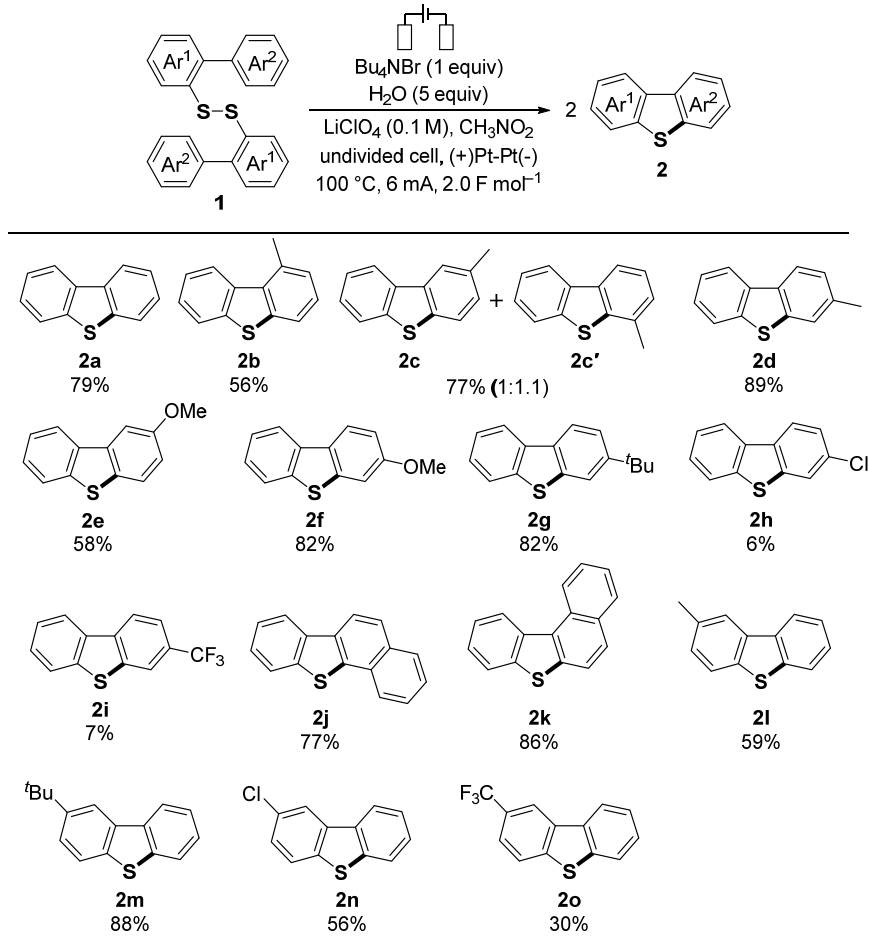


Figure 2. 推定反応機構

る反応についても優れた反応条件を見いだすことに成功した。より単純な骨格の原料から容易にチエノアセン誘導体へと変換可能となった。現在、論文投稿準備中である。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

基本的に執行計画に基づいて執行したが、当初設備備品費として、分子軌道計算ソフトウェアとして ADF のライセンスを計上していたが、ADF が大幅値上げされたので、代わりに分子軌道計算でよく用いられる Gaussian を用いることとした。Gaussian のバージョンアップに伴い、解析ソフトウェア GaussView のバージョンアップが必要となったため、こちらを経費に計上した。また、白金電極を計上していたが、昨今の円安と白金価格の高騰のために、購入を控えた。電子天秤と電解実験用の電源装置が壊れてしまったので、急遽、電子天秤 1 つ、電源装置 3 台を購入した。

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）

従来は遷移金属触媒を用いることが一般的であった炭素－ヘテロ原子結合形成反応による有機機能性分子合成において、適切な活性種を電気化学的に発生させることで遷移金属触媒を用いずとも炭素－ヘテロ原子結合形成反応が構築できることを明らかにした。これは、有機機能性分子合成の最終工程においてしばしば問題となっていた遷移金属の混入を解決する極めて強力な手法になる。本研究の成果により、炭素－硫黄結合の構築においては目的を達成できた。これを他の炭素－ヘテロ原子結合形成へと展開することで、様々な機能性分子のクリーンかつ実用的な合成法として発展していくと考えている。

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（一部抜粋）

- ・電気化学会第91大会 名古屋大学東山キャンパス 2024.03.14-16
電気化学的なラジカル発生を鍵とする含硫黄複素環化合物の合成（口頭発表）
○光藤耕一、奥村恭之、菅 誠治
- ・International Joint Symposium 2023 on Synthetic Organic Chemistry ~ISDigiTOS-2, ICAMS-3, & CREST-OS-FRIR~, 淡路夢舞台（兵庫） 2023.12.5-8
Synthesis of Sultone Derivatives via Electrochemical C(sp²)-O Bond Formation (poster)
Yasuyuki Okumura, Eisuke Sato, Koichi Mitsudo, Seiji Suga
- ・2023 ハロゲン利用ミニシンポジウム(第15回臭素化学懇話会年会 in 高知) 高知工科大学香美キャンパス 2023.12.01
ハロゲンメディエータを用いた有機電解反応による複素環化合物の合成（招待講演）
○光藤耕一
- ・The 15th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-15), リーガロイヤル京都（京都） 2023.11.20-23
Efficient Synthesis of Thienoacene Derivatives by Electrochemical C-S Bond Formation Using Halogen Mediator (poster)
Koichi Mitsudo, Ren Matsuo, Toki Yonezawa, Yuri Tachibana, Seiji Suga

論文発表

- (1) Electrochemical Synthesis of Dibenzothiophene S,S-Dioxides from Biaryl Sulfonyl Hydrazides
Yasuyuki Okumura, Eisuke Sato, Koichi Mitsudo,* Seiji Suga*
Electrochemistry **2023**, 91, 112007.
- (2) Electrochemical Synthesis of Sultone Derivatives via Dehydrogenative C-O Bond Formation
Koichi Mitsudo,* Yasuyuki Okumura, Kotaro Yohena, Yuji Kurimoto, Eisuke Sato, Seiji Suga*
Organic Letters **2023**, 25, 3476-3481.
- (3) Electrochemical Cross-Coupling Reactions between Arylboronic Esters and Aryllithiums Using NaBr as a Halogen Mediator
Koichi Mitsudo,* Keisuke Shigemori, Taro Shibata, Hiroki Mandai, Eisuke Sato, Seiji Suga*
Synthesis **2023**, 55, 2999-3004.
- (4) Electrochemical Synthesis of Dibenzothiophenes via Intramolecular C-S Cyclization with a Halogen Mediator
Koichi Mitsudo,* Yuri Tachibana, Eisuke Sato, Seiji Suga*
Organic Letters **2022**, 24, 8547-8552.