

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15241

研究課題名(和文) 配位化学的視点に基づくチオフェン類のレドックス挙動の理解と機能性分子デザイン

研究課題名(英文) Understanding the redox behavior of thiophenes from a coordination chemistry perspective and designing functional molecules

研究代表者

信田 尚毅 (Shida, Naoki)

横浜国立大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：20839972

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：チオフェンは、硫黄と炭素からなる芳香族化合物であり、有機電子材料をデザインする上で汎用されるビルディングブロックである。チオフェン環は一般に電子豊富であり、電子を奪われる反応、すなわち酸化反応を受けやすい。チオフェンの酸化を利用した高分子合成、有機合成はこれまでに数多く報告されており、またデバイス機能の鍵過程にチオフェン骨格の酸化還元が関与することも多々ある。本研究は、チオフェンの酸化という非常にありふれた現象において、周辺に存在する分子が非常に大きな影響を与えるという独自の仮説を検証した。またそのような新たな視座に基づくことで新たな機能性有機材料の創出を行なった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、硫黄を含む5員環芳香族化合物であるチオフェンの酸化反応において、溶媒やアニオンといった周辺分子が与える影響を調査した。本研究を通じ、対アニオンの配位がチオフェンの多電子酸化を誘起していることが実証され、それに伴う特異な分子変換を達成した。チオフェンの酸化は、含チオフェン系の有機材料の合成過程や、デバイス駆動における鍵課程として利用される極めて重要な反応であり、本研究はチオフェン酸化における一般性の高い重要概念を提唱するものである。すなわち、本研究は有機材料合成・設計に新たな指針を提供するものであり、学術的新知見に加え、実社会への価値還元に資するものである。

研究成果の概要(英文)：Thiophene is an aromatic compound composed of sulfur and carbon, and is a versatile building block in the design of organic electronic materials. Thiophene rings are generally electron-rich and susceptible to oxidation reactions. Various polymer- and small molecular materials have been synthesized by the oxidation of thiophenes, and the redox of the thiophene backbone is often involved in key processes of device functionality. This study verified the original hypothesis that the molecules, such as solvent and electrolyte, have a significant impact on the oxidation process of thiophenes. Based on this new perspective, we have successfully synthesized various thiophene-based organic molecules.

研究分野：有機電解合成

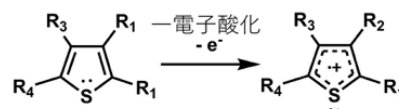
キーワード：電解合成 チオフェン 有機電子移動化学 芳香族化合物 機能性分子

1. 研究開始当初の背景

硫黄を含む5員環芳香族化合物であるチオフェンは、有機エレクトロニクス分野において中心的な役割を果たしてきたビルディングブロックである。チオフェン環は一般に電子豊富であるため外圍型電子移動による酸化が容易であり、これによって生じる(ラジカル)カチオン性チオフェンを経由する分子変換や高分子合成が多数報告されてきた。また、このような電子移動過程は、有機ELやクロミック材料など様々な有機材料において重要な素過程である。

芳香族化合物であるチオフェンを一電子酸化した場合、カチオンやスピンはπ共役系に非局在化すると考えられている (Figure 1)。このようなチオフェンのラジカルカチオンの生成や反応性の議論においては、周辺に存在する溶媒や対アニオンの影響が考慮されることはほとんどない。しかし、例えばπ電子系が非常に広い分子においては(ラジカル)カチオンがより多くの原子で共有されるため周辺分子の影響は少ないが、π電子系が小さくなるほど(ラジカル)カチオン性のチオフェン環の求電子性が増し、アニオンや溶媒の配位の影響が顕著になることが想像できる。

そこで、本研究では「チオフェン類の酸化挙動と酸化後の状態に対してアニオンや溶媒の配位はどのような影響を与えるのか」を中心的な命題とし、その検証を行った。また、得られた知見をもとに、電解質の配位を能動的に利用する酸化的分子変換反応の開発にも挑戦した。



チオフェン類の酸化を鍵とする有機反応、デバイス
 有機合成 材料科学
 酸化的カップリング反応 電極活物質
 芳香族求核置換反応 有機EL材料
 高分子合成 エレクトロクロミズム
 電解重合 アクチュエータ

Figure 1. Redox behavior of thiophenes

2. 研究の目的

本研究では「溶媒やアニオンといった周辺分子がチオフェンに配位することで、チオフェンの酸化挙動と酸化後の化学種が変化する」という仮説を検証することを目的とする (Figure 2)。この仮説の根拠として、我々は既にテルルを含む5員環芳香族化合物であるテルロフェンの酸化反応においてはアニオンや溶媒の配位が強く影響し、酸化過程や生成物を変化させることを見出し、発表している (Shida et al. *Communications Chemistry*, 2019, 2, 124.)。

配位化学的な視点に基づくチオフェンの酸化反応の理解

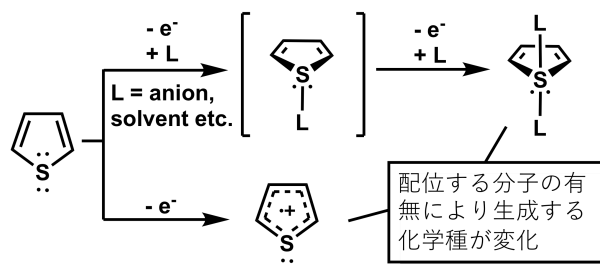


Figure 2. Concept of this work

本研究においては、配位性のアニオンや溶媒が存在する場合には周辺分子が配位し、それが補助することで2電子酸化が誘起されるに対し、配位性の分子が存在しない場合には古典的解釈と同様にラジカルカチオンが生成すると予想した(図2)。一電子酸化反応と二電子酸化反応は、通常電気化学的な酸化電位が大きく変わるため、同じ電位で電解酸化を行う場合には反応メデアによって反応電子数の変化を想定することはほとんどない。しかしながら、本仮説が正しければ、例えば電解酸化において、同程度の電位を印加しているにも関わらず配位する分子が存在するか否かで反応電子数が変化するという挙動が期待できる。

3. 研究の方法

Figure 2 に示す概念を検証するにあたり、様々なチオフェン誘導体を調査した結果、2,5-ジアリールチオフェン類 (ArTh) において期待された酸化還元挙動が観測される可能性が示唆されたため、本研究は ArTh 類を中心として検証を行なった。また、研究後期においてはベンゾチオフェン類に対しても同概念を適用可能であることを見出したため、詳細な調査を行なった。

ArTh の酸化還元に伴う溶媒や対イオンの影響を観測するため、電気化学的な分析手法を利用した。具体的には、さまざまな溶媒/電解質の組み合わせでサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定、分光電気化学測定 (Spectroelectrochemistry, SCE) 測定を行うことで電気化学的酸化還元挙動を網羅的に調査した。また、合成化学的なスケールでも同様の挙動がみられることを確認するため、2室型電解セルを用いた電解反応を行い、得られた化合物を紫外可視 (UV-Vis) 吸収スペクトル測定、核磁気共鳴分光 (NMR) 測定、電子スピン共鳴 (EPR) 測定により評価した。

4. 研究成果

4-1. ArPTh の CV 測定、SCE 測定

まず、2,5-diphenylthiophene (PTh) の CV 測定および SEC 測定を行なった。CV 測定では、作用極にグラッシーカーボン (GC) 電極 ($\phi = 3.0$ mm)、対極に白金板 (10 mm \times 10 mm)、参照電極に飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。電解溶液は溶媒に DCM もしくは MeCN、支持電解質にドナー性の異なる 0.1 M の Bu_4NX ($X = \text{BAr}^{\text{F}_4}, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{TfO}^-$) ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$) もしくは LiOTf 、基質に 5 mM の ArTh ($R = \text{H}, \text{iPr}, \text{MeO}, \text{CN}, \text{CF}_3$) を調製し用いた。SEC 測定では、作用極に網目状白金板、対極に白金線、参照電極に銀線を用いた。電解溶液は CV 測定と同様の溶媒/支持電解質とし、基質は ArTh ($R = \text{H}$) を 1 mM に調製し用いた。

まずフェニル基を有する PTh の CV 測定を行なった (Figure 3)。ドナー性が小さい $\text{Bu}_4\text{NBAr}^{\text{F}_4}$ を支持電解質に用いた場合では PTh は可逆的な酸化還元挙動を示した。一方、支持電解質のドナー性が大きくなるに従い酸化電流の増大と対応する還元波の減少が観測され、 Bu_4NOTf 条件では還元波が完全に消失した。SEC 測定では、全ての条件で基質由来の吸収波長の減少を確認する一方、ドナー性が小さい支持電解質 ($\text{Bu}_4\text{NBAr}^{\text{F}_4}$ もしくは Bu_4NPF_6) では 490 nm および 770 nm、ドナー性が高い支持電解質 (Bu_4NClO_4 もしくは Bu_4NOTf) を用いた場合では 430 nm および 690 nm、中間のドナー性を示す Bu_4NBF_4 では上記 4 つの吸収帯の出現を確認した (Figure 4)。この結果から PTh を電解酸化する際、支持電解質のドナー性に従い発生する化学種が変化することが明らかとなった。

これらの結果より、PTh の電解酸化過程が電解質の影響を強く受けていることが明らかとなった。すなわち、弱配位性電解質を用いた場合では一電子酸化を経て PTh ラジカルカチオン種が発生する一方、ドナー性の高い電解質を用いると多電子酸化過程を経ていることが示唆された。

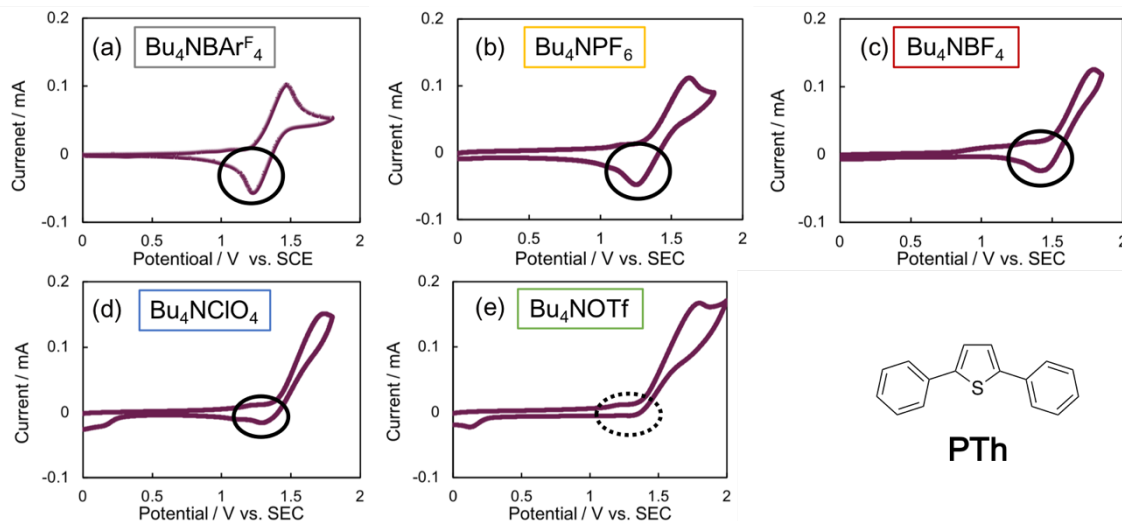


Figure 3. CVs of 5 mM PTh in DCM with 0.1 M of various supporting electrolytes at a scan rate of 0.1 V/s. (a) $\text{Bu}_4\text{NBAr}^{\text{F}_4}$, (b) Bu_4NPF_6 , (c) Bu_4NBF_4 , (d) Bu_4NClO_4 , (e) Bu_4NOTf in DCM.

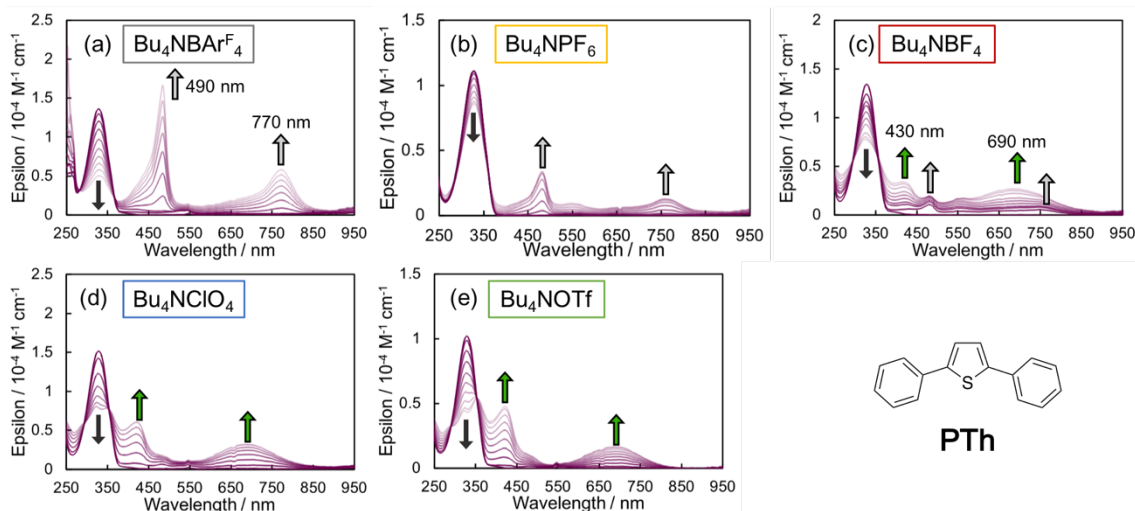


Figure 4. SEC measurement of 1 mM PTh in DCM with 0.1 M of various supporting electrolytes under the application of at 1.8 V/ (vs. Ag wire). (a) $\text{Bu}_4\text{NBAr}^{\text{F}_4}$, (b) Bu_4NPF_6 , (c) Bu_4NBF_4 , (d) Bu_4NClO_4 , (e) Bu_4NOTf .

4-2. バルク電解

PTh の分光電気化学測定により、弱配位性条件にて可逆的な酸化還元が観測され、EPR 測定では 490 nm および 770 nm の特徴的な吸収帯を有する化合物の生成を確認した。これらは弱配位性条件における ArTh ラジカルカチオン種発生を示唆している。そこで、同化学種のバルクスケールでの発生を試みた。ArTh ラジカルカチオン種を合成するにあたり、モデル化合物である PTh を用いて弱配位性条件にて電解酸化を行なった。また、対照実験として配位性条件にて電解酸化させた結果も合わせて報告する。

電解合成は、作用極に白金板(25 mm × 40 mm)、対極に白金板(20 mm × 20 mm)、参照電極に銀線、H 型隔離セルを用いて、電流を 10 mA に定め不活性雰囲気下 (N₂ フロー) で 1.0 F/mol 通電させた。溶媒にジクロロメタン、支持電解質に 0.1 M の Bu₄NBAr^F₄ もしくは Bu₄NOTf、基質として 5 mM の PTh を用いて電解液を調製した。

バルク電解により得られた電解液を希釈し UV-vis 測定を行ったところ、SEC 測定で観測した際と同様のスペクトルが観測され、同様の化学種の発生を確認した(Figure 5a)。また EPR 測定結果(Figure 5b,c)から、弱配位性条件で 1.0 F/mol 酸化させ得られた化学種は EPR シグナルを確認した一方、配位性条件で 1.0 F/mol 酸化させた化学種はシグナルを与えなかった。

この結果より、PTh の電解酸化過程において弱配位性条件では、電解溶液中に存在する溶媒や支持電解質は関与せず、一電子酸化を経た PTh ラジカルカチオン種が発生することを明らかにした。本実験において、PTh ラジカルカチオンは室温で発生しているが、ラジカルカチオンはさらに反応することなく安定に蓄積可能であった。これはすなわち、PTh の構造中で正電荷とラジカルが π 電子系で非局在化により安定化し、分子間 C-C 結合形成といった後続反応を誘起しないことを示唆している。一方、配位性条件においては 1.0 F/mol の通電で電解を停止したにも関わらず EPR シグナルが得られなかったことから、電解質配位により二電子酸化が促進され、ラジカルカチオン経由では観測されなかったさらなる反応が引き起こされていることが示唆された。

また、¹PrPTh を配位性条件 (0.1 M LiOTf in MeCN) において 1.0 F/mol の通電させた。得られた化学種を ¹H NMR 測定で解析した結果、非対称な構造を有する閉殻な化合物を与えていることが明らかとなった (Figure 10)。この結果から、配位性の溶媒やアニオンが存在することにより多電子酸化と後続化学反応が誘起されていることが明らかとなった。

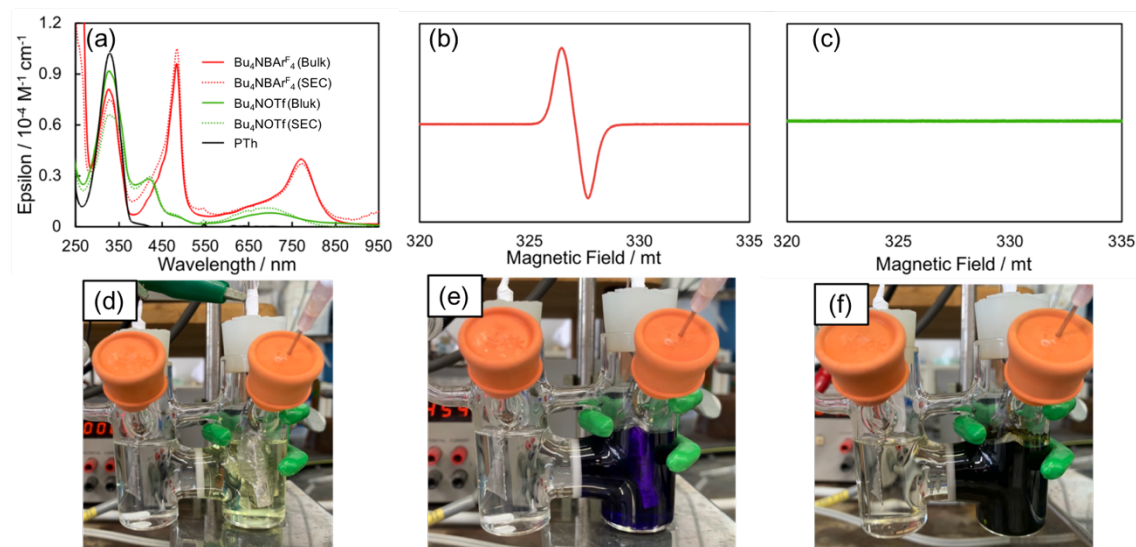


Figure 5. (a) UV-vis measurement of PTh oxidized species in various electrolytes. (b, c) ESR spectrum of the post-electrolysis product with using 0.1 M electrolyte (b) Bu₄NBAr^F₄, (c) Bu₄NOTf in DCM. Photographs of PTh (d) before electrochemical oxidation (e) radical cation (in weakly-coordinating electrolyte) (f) homocoupling species (in coordinating electrolyte).

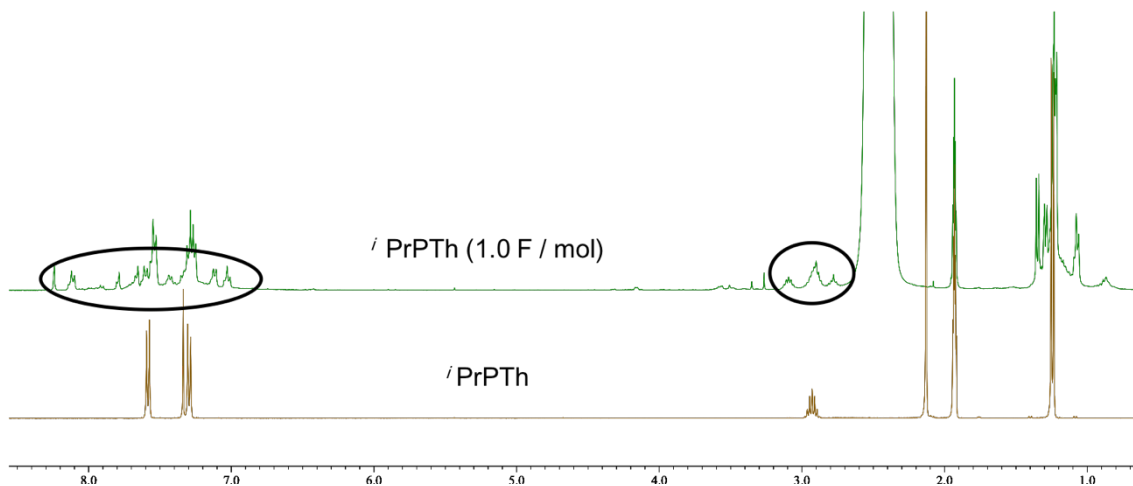


Figure 6. ^1H NMR spectra (399.78 MHz, CD_3CN , 25°C) of $(i\text{PrPTh})_2\text{OTf}$ (top) and $i\text{PrPTh}$ (bottom)

4-3. 配位性電解条件における多電子酸化体の合成と解析

続いて、配位性条件における ArTh 電解酸化により得られる化学種の構造および反応機構解析を行なった。同化学種を合成するため、ArTh を配位性条件にて電解酸化した。電解合成は、作用極に白金板 (25 mm × 40 mm)、対極に白金板 (20 mm × 20 mm)、参照電極に銀線、H 型隔離セルを用いて、電流を 10 mA に定め基質に対して 2.0 F/mol の通電を行なった。溶媒に MeCN、支持電解質に 0.1 M LiOTf、基質は 10 mM の ArTh (R = H, $i\text{Pr}$, CF_3 , CN) を用いて電解液を調製した。得られた化学種の質量分析および各種 NMR 解析から、配位性条件においては ArTh の 2 量体 $[(\text{ArTh})_2\text{OTf}]$ が得られていることが明らかとなった。例として、 $[(\text{PTh})_2\text{OTf}]$ の ^1H NMR スペクトルを示す (Figure 7)。

$[(\text{ArTh})_2\text{OTf}]$ の構造は特徴的な thiophenium 塩骨格を含んでいる。Thiophenium 塩は合成報告例が少ない化合物であるが、本手法は容易に入手可能な原料から 1 段階で簡便に thiophenium を合成可能であり、thiophenium 塩の合成化学における重要な知見が得られた。

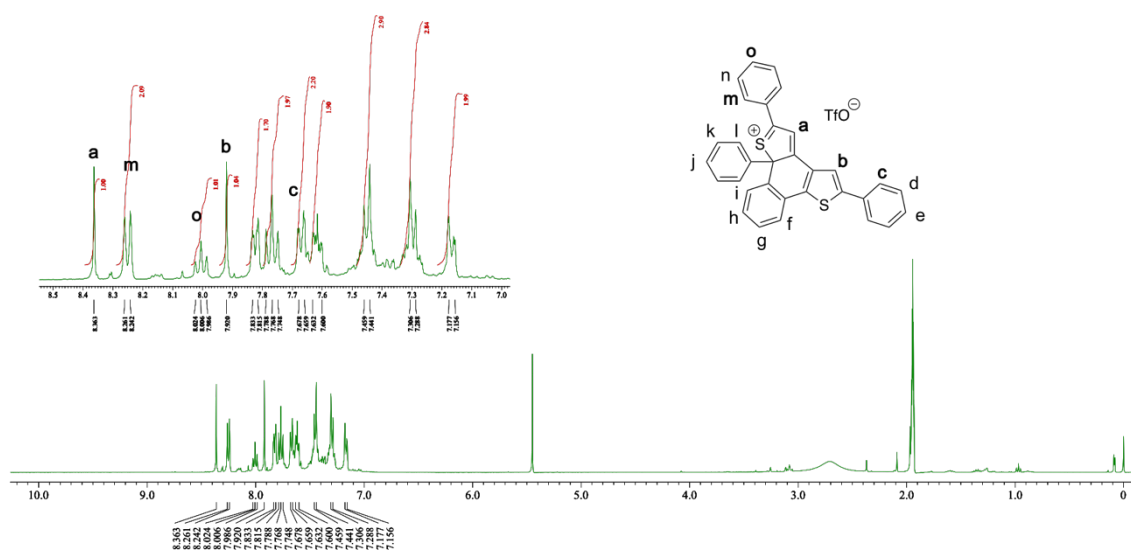


Figure 7. ^1H NMR spectrum (399.78 MHz, CD_3CN , 25°C) of $(\text{PTh})_2\text{OTf}$.

4-4. まとめと今後の展望

2,5-ジアリールチオフェンを用いた検討から、チオフェン類の酸化過程には溶媒や対アニオンのドナー性が極めて大きな影響を与えることが明らかとなった。特に、配位性電解液を用いることによって多電子酸化が促進され、thiophenium 塩を簡便に合成可能であるという重要な知見を得た。同様の挙動はベンゾチオフェン類においても見出だされており、本概念の一般性が明らかとなりつつある。今後は、本概念の更なる拡張により電解質の配位に着目した電解反応系の設計、材料設計へと展開することで、社会的価値の高い研究成果へと昇華することが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 前川 拓磨、信田 尚毅、富田 育義、稲木 信介
2. 発表標題 チオフェン類の電解酸化過程における電解質の配位挙動の考察と電気化学的ホモカップリング反応への応用
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 信田 尚毅、前川 拓磨、富田 育義、稲木 信介
2. 発表標題 電解質配位に基づく2,5-ジアリールチオフェンの電気化学的多電子酸化とそれに続く二量化反応によるスルホニウム塩形成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Shida
2. 発表標題 Electrochemical Redox Chemistry of Tellurophenes
3. 学会等名 8th German Japanese (Global Joint) Symposium on Electrosynthesis (GJSE-8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ

<https://atobelabynu.wixsite.com/atobelab/naoki-shida>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------