

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15289

研究課題名(和文)環形成過程を含む触媒的ポリチオフェン合成法の提案と実証

研究課題名(英文)Catalytic [2+2+1] Annulation of Elemental Sulfur and Diynes for Synthesis of Polythiophenes

研究代表者

荻原 陽平(Ogiwara, Yohei)

東京都立大学・理学研究科・特任准教授

研究者番号：00734394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：触媒的な[2+2+1]環化による新機軸のポリチオフェン合成法創出を目指し研究を行った。まず、基質であるジインの簡便かつ一般的な合成法開発を行ない、市販の汎用試薬から1-2工程で種々のジイン誘導体を合成した。この合成法を用いて、立体的あるいは電子的性の異なる様々なジイン類の合成に成功した。合成した種々のジイン類を用いて単体硫黄との[2+2+1]環化付加反応を調査したところ、いくつかの触媒条件において、想定通りのチオフェン形成反応が進行することが明らかになった。特に、鉄錯体触媒を用いた特定の条件下では、最高収率約70%で対応するチオフェンが生成することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果によって、新しいチオフェン合成法の選択肢を有機合成化学分野に提供できた。反応効率や触媒安定性、基質適用範囲など、解決すべき課題は残されているものの、今後更なる最適化や触媒条件の調査によって、実利用可能なチオフェン合成法へと発展させていきたい。研究期間内には達成できなかったが、本手法は有機電子材料に含まれるポリチオフェン骨格の構築にも原理的には応用可能であるため、将来的には社会に還元できる合成手法になりうる基盤研究としての意義がある。

研究成果の概要(英文)：Catalytic cyclization of elemental sulfur and diynes has been conducted for the construction of thiophene structures, which could be potentially applicable to a novel and effective synthetic method for polythiophenes. We initially prepared the starting diyne substrates from commercial reagents. Simple and general methods were applicable for the synthesis of diynes in one or two steps, we could obtain a variety of diynes with different steric and electronic properties in high yields. By using the diynes, [2+2+1] cycloadditions with elemental sulfur, S<sub>8</sub>, were next examined, and it was found that the thiophene formation reaction proceeded under several catalytic conditions. In particular, an iron complex showed good catalytic activity for the desired cyclization, the corresponding thiophene was formed in up to about 70% yield.

研究分野：有機合成化学

キーワード：チオフェン 鉄触媒 ジイン 単体硫黄 環化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チオフェン骨格同士が連結したポリチオフェンは、導電特性や発光特性を有しているため、有機電子材料として利用できる有用な物質である。しかしポリチオフェンを合成するためには、あらかじめ構築されたチオフェン骨格同士をカップリングなどによって連結する手法に限られており、廃棄物の副生は原理的に避けることができない(図1)。また合成戦略多様性の観点からも、従来とは本質的に異なるポリチオフェン骨格構築法開発は、有機合成化学分野発展のために意義のある研究課題といえる。

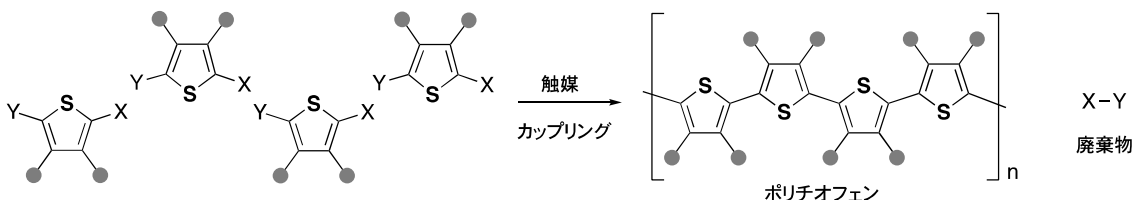


図1. チオフェン環を“つなぎながら”合成(従来法)

2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ、チオフェン環同士を「つなぎながら」重合する既存の原則から脱却し、チオフェン環を「つくりながら」重合するポリチオフェン合成の新手法を発想した。すなわち、1,3-ジインと単体硫黄( $S_8$ )の[2+2+1]付加環化を連続的に進行させることで、原子効率100%でポリチオフェンを形成できると考えた(図2)。このアイデアを実証するため、本研究では、その素反応であるアルキン2分子と単体硫黄の触媒的[2+2+1]付加環化反応の開発を目的とした。

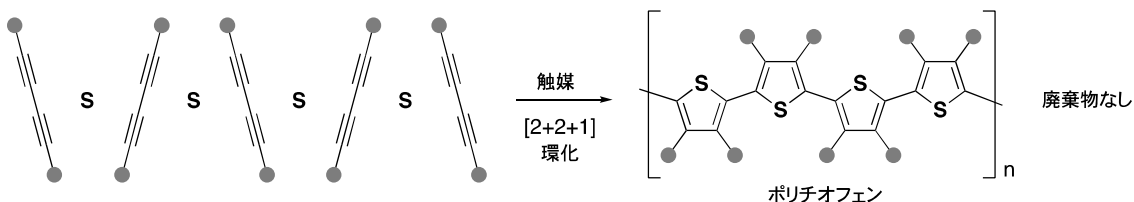


図2. チオフェン環を“つくりながら”合成(研究目的)

3. 研究の方法

目的とする[2+2+1]付加環化反応は、文字通り3つの要素(ふたつの三重結合、ひとつの硫黄原子)が関与する三成分反応である。「アルキン2分子」と「単体硫黄」の3分子による反応の場合、それらの位置や向きなどをすべて制御する必要があるため、望まない副反応や、望まない選択性での反応併発などにより、適切な触媒探索研究が阻害されることが予想された。実際、本研究の予備検討でも、目的の反応は進行するものの、他にも多くの副生成物が観測されたため、反応の評価や解析が困難であった。そこで、研究推進効率化のため「1,6-ジイン」と「単体硫黄」の二成分系に次元を落とす反応を設計した(図3)。これによって反応収率や選択性が向上し、解析も容易になることが期待できるため、より効率的に触媒系の探索研究が実行できると考えたからである。

本研究では「(1) 1,6-ジイン合成」と「(2) 1,6-ジインを用いた環化反応」ふたつの項目について、順を追って展開した。

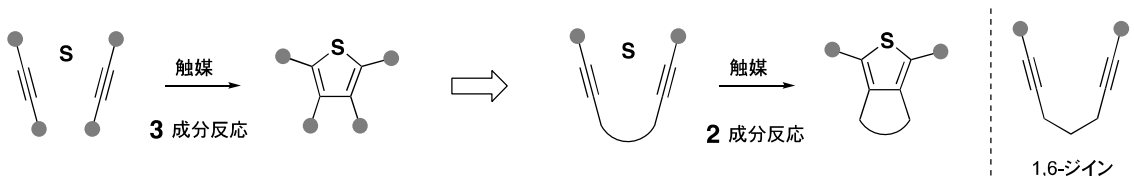


図3. 三成分反応(左)から二成分反応(右)へ

## 4. 研究成果

### (1) 1,6-ジイン合成

マロン酸エステルなどの活性メチレン化合物に対して、塩基条件下、過剰量の臭化プロパルギルを作用させることで、対応する 1,6-ジイン前駆体を合成した。この分子の末端アルキン部分を、ハロゲン化アリールとの菌頭-蒜原クロスカップリングによって内部アルキンへと誘導した。この合成法を中心として、種々の 1,6-ジイン誘導体を得ることに成功した (図 4)。



図 4. 1,6-ジインの合成

### (2) 環化反応の検討

合成したジインのひとつをモデル基質として選択し、単体硫黄との反応によりチオフェン形成反応が進行するか調査した。触媒、添加剤、溶媒、反応温度などの探索・最適化を実施したところ、鉄触媒条件において、最高収率約 70% で目的のチオフェンが合成できることを見出した (論文未発表につき、詳細は未記載)。本手法を項目(1)で合成した各種 1,6-ジインに適用したところ、収率に改善の余地はあるものの、いくつかの基質の場合に期待する環化反応が進行し、対応するチオフェンが生成した (図 5)。

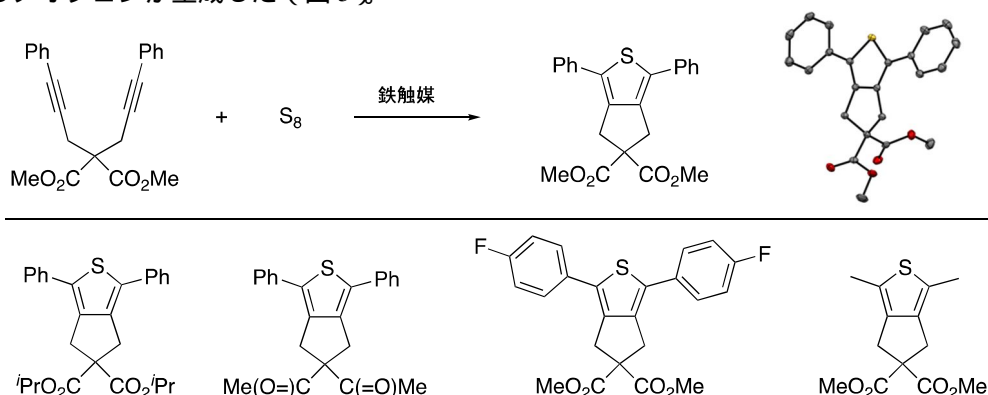


図 5. 鉄触媒による 1,6-ジインと単体硫黄の[2+2+1]付加環化反応

本手法を、硫黄と同族のセレンを用いたセレンフェン合成に展開した。チオフェン形成反応の条件を踏まえ、各種検討を行なった結果、同様の鉄触媒を用いた条件で期待する環化反応が進行し、中程度の収率で対応するセレンフェンへと誘導することができた (図 6)。

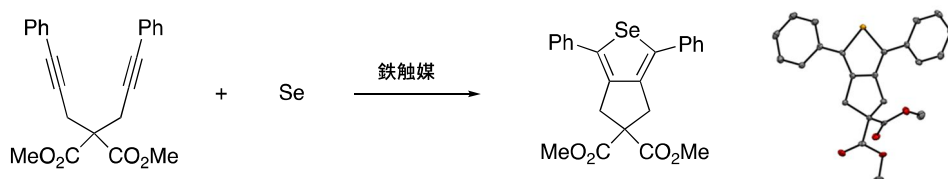


図 6. セレンフェン合成への展開

本成果によって、新しいチオフェン合成法の選択肢を有機合成化学分野に提供できた。反応効率や触媒安定性、基質適用範囲など、解決すべき課題は残されているものの、今後更なる最適化や触媒条件の調査によって、実利用可能なチオフェン合成法へと発展させていきたい。研究期間内には達成できなかったが、本手法はポリチオフェン骨格の構築にも原理的には応用可能であるため、重合への展開も実施していく。また、硫黄と同族のセレンからセレンフェンが得られたことも、本研究成果の潜在性を示すものである。ポリセレンフェンも次世代の機能性材料として注目されているが、一般的な合成法が確立されていないため、その理解はほとんど進んでいない。従って今後は、本手法を様々なポリヘテロール類の独自合成法として進化させ、将来的には新奇な機能性材料創出につなげていきたい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sato Kazuya, Ogiwara Yohei, Sakai Norio	4. 巻 93
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed [5 + 1] Annulation of Salicylic Acid Derivatives and Propargylic Carbonates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1595 ~ 1602
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20200199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鈴木皓大、佐藤和哉、荻原陽平、坂井教郎
2. 発表標題 パラジウム触媒を用いた炭酸プロパルギルエステル類とサリチル酸誘導体との分子間環化反応
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荻原陽平、佐藤和哉、鈴木結衣、坂井教郎
2. 発表標題 パラジウム触媒を用いたプロパルギル化合物の環化反応による複雑な複素環形成
3. 学会等名 第49回複素環化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 印南朱里蘭、荻原陽平、石田健人、坂井教郎
2. 発表標題 1,6-ジインと単体硫黄を用いたFe触媒によるチオフエン合成法
3. 学会等名 第51回複素環化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 印南朱里蘭、萩原陽平、石田健人、坂井教郎
2. 発表標題 1,6-ジインと単体硫黄の[2+2+1]付加環化反応による触媒的チオフェン合成法
3. 学会等名 第 84 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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