

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05588

研究課題名(和文) 溶液移動が可能な新規分離型電解セルを用いた含イオウ化合物の低環境負荷型両極合成

研究課題名(英文) Environment-friendly paired electro-synthesis of sulfur compounds using divided cell equipped with solution transfer

研究代表者

松本 浩一 (Matsumoto, Kouichi)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：60581741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：中央上部に三方コックを導入した分離型電解セルを用いた両極合成と溶液混合により、エノールシリルエーテルとチオフェノールから、アセトフェノンの 位への硫黄導入が低い収率ながら進行することを見出した。また陽極発生イミニウムイオンと陰極での in-situ 調製したアリルシランとの溶液移動を伴う結合形成反応や、含硫黄アリル化合物の合成などにも成功した。その他、電解合成や非電解合成、あるいは計算化学による解明など、多くの成果を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気エネルギーそのものを試薬とする有機電解合成は、近年、環境調和型手法として世界的な注目を集めている。しかしながら分離型電解セルを用いた両極合成とその陽極、陰極溶液を用いた分子変換は、電解後の両方の溶液の混合がネックとなり、開発が遅れていた。本研究では、研究代表者がオリジナルな電解セルを開発して、従来開発されていなかった分子変換の検討を行った。合成した化合物のいくつかは、医薬品、薬理活性分子にも含まれる基本骨格であるので、基礎研究として社会的な意義は深いと考えている。

研究成果の概要(英文)：We have designed and developed the new type of divided cell, in which three-way cock was incorporated in the center position of the cell, which enables the electrolyzed cathodic solution to transfer into anodic chamber by using the balloon after the electrolysis. As the examples of the successful results, the electrolysis of enol silyl ether in the anode and PhSH in the cathode and the solution transfer gave the corresponding the PhS-contained product, despite of the low yields. The paired electrolysis of in-situ generated iminium cation and allylsilanes and the solution transfer gave the products of C-C bond formations. Besides, various successful results containing the electro- and non-electro- synthesis were obtained for 3 years.

研究分野：有機合成化学、有機電解合成、有機反応開発

キーワード：両極電解合成、有機活性種、分離型電解セル、溶液移動セル、結合形成反応、イオウ化合物、計算化学、アリルシラン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Figure 1 に記載の通り、有機電解合成は環境調和型手法として重要であるが、従来の電解合成では、隔膜の有無にかかわらず、片方の極(室)しか合成に利用されていなかった。両極合成はエネルギー効率の観点から魅力的であるが、分離型セルを利用した両極合成の研究はあまり多くなかった。

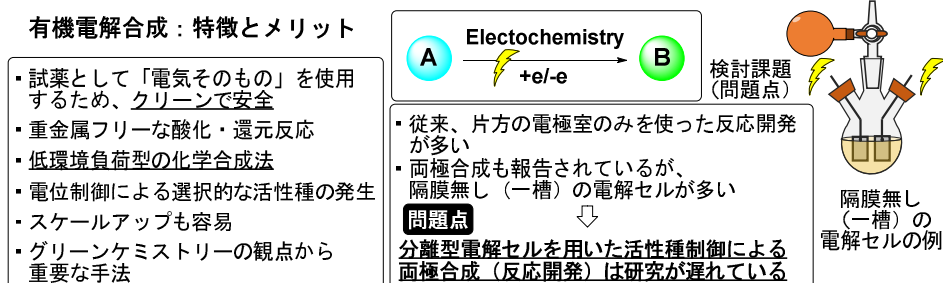


Figure 1. 有機電解合成の特徴とメリット(本科研費応募の申請書より引用)

Figure 2 は隔膜の有無にかかわらず、両極合成の分類を示したものである。形式(c)は陽極、陰極から生じる活性種を利用できるので、大変魅力的である。

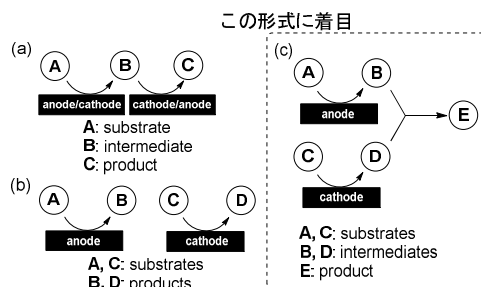


Figure 2. 両極合成の形式の分類(研究代表者の著書 DOI: 10.1002/9783527815678 より図を引用、改変)

2. 研究の目的

本研究では研究代表者が独自に開発した Figure 3 のような電解後に溶液移動を可能にする分離型電解セルを用いた新規反応開発を行い、硫黄を含む様々なヘテロ原子を有する有機化合物の合成手法の開発を目的に研究を行った。

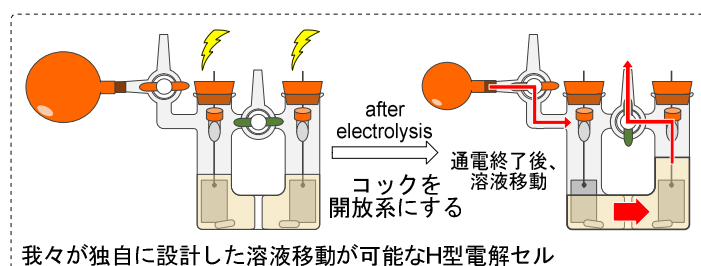


Figure 3. 当研究室で開発した溶液移動を可能とする分離型電解セル(コンセプト図)

3. 研究の方法

Figure 3 の中央上部に三方コックを有する分離型電解セルを用いて、いくつかの有機反応の設計と検討を行った。

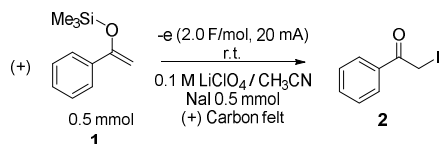
4. 研究成果

(1) 「エノールシリルエーテルからのアセトフェノンの α 位へのよう素化を鍵とする両極合成を経る置換反応」(研究補助者：谷岡達也、竹本大智)

初めに、アセトフェノンの α 位へのハロゲンの導入と置換反応による官能基導入を本両極合成で達成できないかと考え検討を行った。アセトフェノンそのものへの電解臭素化はうまく行かなかったが、Hilt らの論文 (*Org. Lett.*, 2020, 22, 5968.) を参考にすることで、エノールシリルエーテルをアセトフェノン等価体と活用する方針を見出した。Table 1 は条件検討の結果であり、

ヨウ素化体を良好な収率で得られることを見出した (entry 5, 79% yield)。

Table 1. エノールシリルエーテルを用いたヨウ素化の条件検討

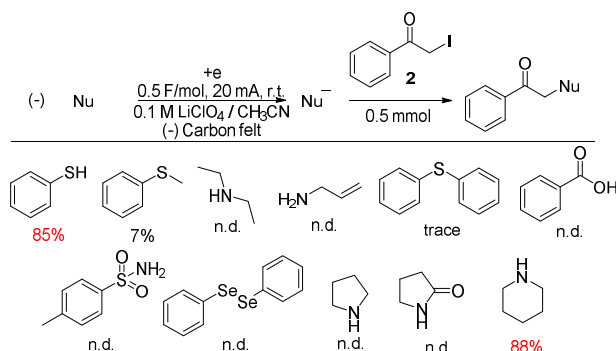


Entry	Alteration	% Yield ^a
1	none	63
2	10 mA, 15 mA, 25 mA	48, 61, 48
3	3.0 F/mol, 1.0 F/mol	51, 1
4	NaI 0.2 eq, NaI 0.5 eq, NaI 1.5 eq, KI 1.5 eq	10, 41, 27, 30
5	NaI 1.5 eq and 2.5 F/mol, NaI 1.5 eq and 3.0 F/mol, NaI 2.0 eq and 3.0 F/mol	79, 73, 45
6 ^c	none LiClO ₄ , 0.05 M LiClO ₄ , 0.3 M LiClO ₄ , 0.1 M Bu ₄ NBF ₄ , 0.3 M TBAB	0 ^b , 49, 38, 0, trace
7	open air	56
8	DMF 8.0 mL or THF 8.0 mL and 0.3 M LiClO ₄	trace, 7
9	0 °C, -40 °C	14, 1

^aNMR yield. ^bNo conductivity. ^cStandard condition was set to NaI (1.5 eq) and 2.5 F/mol.

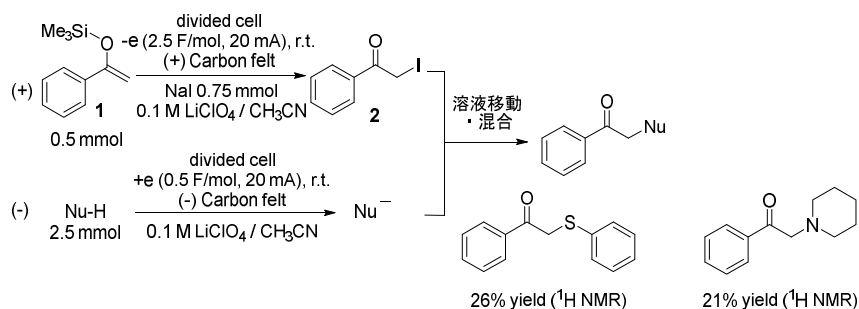
また Table 2 のように、別途調製した 2 と陰極に入れた Nu 前駆体を還元してプールした Nu⁻ (推定) との反応性の評価では、PhSH とピペリジンで対応する生成物が良好な収率で得られた。

Table 2. 陰極での求核剤候補の調査 (分離型電解セル) (NMR 収率)



以上の結果をもとに、Table 3 のように両極合成と溶液移動を検討したところ、低い収率ながら対応する硫黄化合物や窒素化合物が得られることを見出した。過去その他研究グループの先行研究より、2 と PhSH は相互作用により、徐々に 2 が分解することが示唆されていたため、Table 3 で低い収率の原因がそれにある可能性も示唆された。推定される機構としては Figure 4 の機構を考えている。

Table 3. 分離型電解セルでの両極合成と溶液移動による結合形成



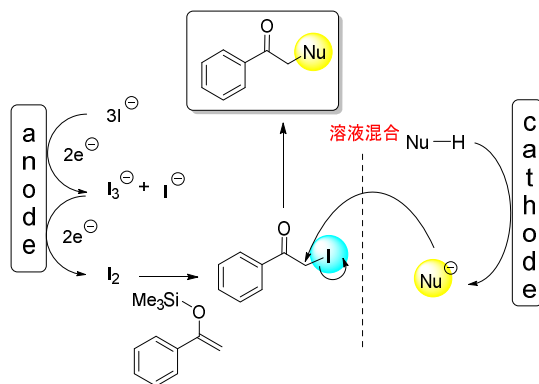
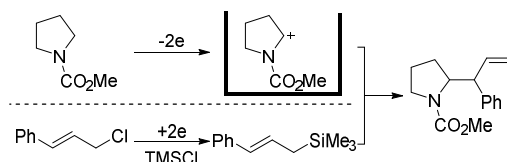


Figure 4. 推定反応機構

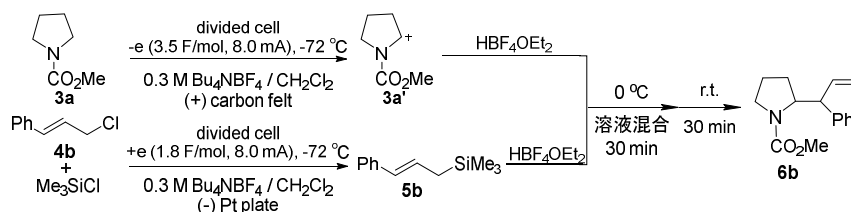
(2) 「両極合成によるイミニウムカチオンとアリルシランの *in-situ* 発生と溶液混合による炭素 - 炭素結合形成反応」(研究補助者 松本一真、山中 涼)

また、両極合成を利用した炭素 - 炭素結合形成への展開として、Scheme 1 のようなイミニウムカチオンプールとアリルシランとの炭素 - 炭素結合形成に取り組んだ。イミニウムカチオンプールは吉田、菅らにより確立されている技術である。Table 4 に記載のように、条件検討により対応するアリル化生成物を 60% 収率にて得ることに成功した。また Table 5 にあるように、適用範囲の調査を行い、本反応の有用性を評価した。



Scheme 1. 両極合成によるイミニウムカチオンとアリルシランの *in-situ* 発生と溶液混合による炭素 - 炭素結合形成反応

Table 4. 条件検討

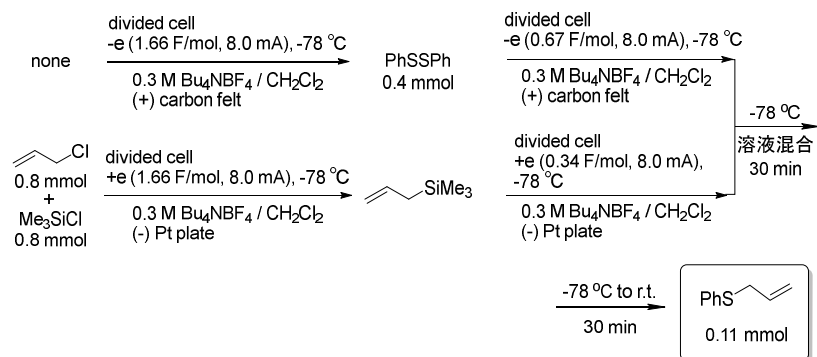


Entry	Variation from optimal conditions	% Yield ^b
1	none	54
2	2.5 F/mol, 5.0 F/mol instead of 3.5 F/mol	43, 11
3	-20 °C, -72 °C instead of mixing temperature 0 °C	25, 0
4	1 h instead of mixing time 0.5 h	52
5	6.0 mL instead of CH ₂ Cl ₂ 8.0 mL	36
6	10 mA instead of 8 mA	60
7	3.0 equiv instead of 4b 2.0 equiv	30

^aConditions: **3a** (0.4 mmol, 1.0 equiv.), **4b** (0.8 mmol, 2.0 equiv.), Me₃SiCl (2.0 mmol, 5.0 equiv.), Bu₄NBF₄ (2.4 mmol, 6.0 equiv.), CH₂Cl₂ (8.0 mL), 8.0 mA constant current, divided cell, ^bisolated yield.

(3) 「両極合成による硫黄カチオンとアリルシランの *in-situ* 発生と溶液混合による炭素 - イオウ結合形成反応」(研究補助者 松本一真)

同様に、含イオウ化合物の合成アプローチとして、PhSSPh とアリルクロライドの組み合わせにより Scheme 2 のような両極合成と溶液移動を行い、PhSSPh 0.4 mmol に対して、PhSCH₂CH=CH₂ 0.11 mmol (通電量は PhSSPh に対して 0.67 F/mol、全体の通電量の調整のために、陰極に先にアリルクロライドを投入して通電している)を得ることに成功した。現在、収率の向上ならびに本反応の適用範囲などの実験を展開している。



Scheme 2. 両極合成による硫黄カチオンとアリルシランの *in-situ* 発生と溶液混合による炭素 - イオウ結合形成反応

(4) その他の成果

本研究期間中、研究分担者を中心に、既に確立している系に関して反応機構に対する計算化学を用いた解明に取り組み、学会発表（ポスター）に結びついた。また、本研究期間中、各年度の実績報告に記載の通り、電解合成あるいは非電解合成に関する多数の研究成果を挙げる事ができた。

なお 2020 年度～2022 年度中の受賞歴（研究代表者）として以下のものがある。

- (1) 2022 年度 有機合成化学協会関西支部賞（第 20 回）（公益社団法人有機合成化学協会・関西支部）
- (2) 2021 年度 第 26 回（2021 年度）工学教育賞「奨励部門」（公益社団法人日本工学教育協会）
- (3) 2020 年度 有機電子移動化学奨励賞（公益社団法人電気化学会有機電子移動化学研究会）

Table 5. 基質の適用範囲の調査

Entry	Precursor of N-acyliminium ion	Precursor of allylic silane	Product	Silylating reagent	% Yield ^b
1 ^c				6a TMSCl	34%
2				TMSCl	60%
3				TESCl	trace
4				6b TMSCl	28%
5 ^d				TMSCl	n.r.
6				6c TMSCl	<31%
7				6d TMSCl	38%
8				6e TMSCl	33%
9				6f TMSCl	30%
10				6g TMSCl	<44%
11				6h TMSCl	30%
12 ^d				6i TMSCl	n.r.

^aConditions: **3** (0.4 mmol, 1.0 equiv.), allyl halide (0.8 mmol), Me₃SiCl (2.0 mmol), Bu₄NBF₄ (2.4 mmol, 6.0 equiv.), CH₂Cl₂ (8.0 mL), 10.0 mA constant current, divided cell, ^bIsolated yield, ^cAllyl chloride (2.0 mmol), ^dn.r. = no reaction, TMSCl = Trimethylsilyl Chloride. TESCl = Triethylsilyl Chloride.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Kouichi Matsumoto, Yuta Hayashi, Kengo Hamasaki, Mizuki Matsuse, Hiyono Suzuki, Keiji Nishiwaki, Norihito Kawashita	4. 巻 18
2. 論文標題 Electrogenerated base-promoted cyclopropanation using alkyl 2-chloroacetates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Beilstein J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 1116-1122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.18.114	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 -
1. 著者名 Kouichi Matsumoto,* Kazuhiro Yamashita, Yuuki Sakoda, Hinata Ezoe, Yuki Tanaka, Tatsuya Okazaki, Misaki Ohkita, Senku Tanaka, Yuki Aoki, Daisuke Kiriya, Shigenori Kashimura, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-Sowa, Takashi Okubo*	4. 巻 2021
2. 論文標題 Organic Thin-film Solar Cells Using Benzotrithiophene Derivatives Bearing Acceptor Units as Non-Fullerene Acceptors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4620-4629
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202100178	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 -
1. 著者名 Akira Nakamura, Kouhei Yamamoto, Ryo Murakami, Norihito Kawashita, Kouichi Matsumoto, Tomohiro, Maegawa*	4. 巻 53
2. 論文標題 One-Pot Synthetic Approaches for the Construction of Isochroman-4-ones and Benzoxazin-3-ones Using O,P-Acetals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 3862-3868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1523-1597	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 -
1. 著者名 Yoshiro Yamagiwa,* Nozomi Haruna, Hideki Kawakami, and Kouichi Matsumoto*	4. 巻 93
2. 論文標題 Improved and Practical Synthesis of the Integrastatin Core	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 1036-1042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200070	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 -

1. 著者名 Kouichi Matsumoto,* Hiroki Shima, Yuta Fujiki, Norihito Kawashita, and Shigenori Kashimura	4. 巻 88
2. 論文標題 Electro-Generated Acids Catalyzed Epoxyolefin Cyclizations via Cationic Chain Reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 262-264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.20-00032	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 -

1. 著者名 Kouichi Matsumoto,* Masahiro Matsumoto, Terumasa Hayashi, Masahiko Maekawa, Keiji Nishiwaki, and Shigenori Kashimura	4. 巻 88
2. 論文標題 Intermolecular Carbon-Carbon Bond Formation Followed by Intramolecular Cyclization of Electrochemically Generated Magnesium Anthracenes and Esters in the Presence of Chlorotrimethylsilane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 314-320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.20-00012	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16件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 ○鈴木ひよの、藤木裕太、菊澤純也、西脇敬二、川下理日人、中村光、前川智弘、桑原晶子、小林政史、松本浩一
2. 発表標題 テトラクロロエチレンを用いたジアリールアセチレン類の簡便合成
3. 学会等名 第11回 JACI/GSC シンポジウム、ポスター発表 (オンライン)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○鈴木ひよの、藤木裕太、菊澤純也、西脇敬二、川下理日人、中村光、前川智弘、桑原晶子、小林政史、松本浩一
2. 発表標題 テトラクロロエチレンを用いたジアリールアセチレン類の簡便合成
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023)、口頭 A講演 (対面)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ○松本一真、山中涼、谷岡達也、松本浩一
2. 発表標題 両極合成と溶液移動を組み合わせたイミニウムカチオンとアリルシランとの低環境負荷型炭素 - 炭素結合形成反応
3. 学会等名 第11回 JACI/GSC シンポジウム、ポスター発表（オンライン）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○濱崎健吾、若林知成、松本浩一
2. 発表標題 - クロロエステルの電解還元によるシクロプロパン形成反応に対するIR分光追跡
3. 学会等名 2022年度第3回関西電気化学研究会Webinar、ポスター発表（オンライン）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○金星優日、射場日有人、翁偉峻、大久保貴志、松本浩一
2. 発表標題 長鎖アルキル基を有するベンゾトリチオフェン誘導体の合成と物性評価
3. 学会等名 2022年度第3回関西電気化学研究会Webinar、ポスター発表（オンライン）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○Kouichi Matsumoto, Yuta Hayashi, Kengo Hamasaki, Mizuki Matsuse, Hiyono Suzuki, Keiji Nishiwaki, Norihito Kawashita
2. 発表標題 Electro-Generated Base Promoted Cyclopropanation Using Alkyl 2-Chloroacetates
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Organic Reactions、台湾、口頭発表（オンライン）（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○松本浩一、林勇汰、濱崎健吾、松瀬瑞季、鈴木ひよの、西脇敬二、川下理日人
2. 発表標題 電解発生塩基により促進される アルキル 2-クロロアセテート類からの シクロプロパン形成反応
3. 学会等名 日本化学会 第 103 春季年会 (2023)、口頭 A 講演 (対面)
4. 発表年 2023 年

1. 発表者名 ○金星優日、射場日有人、翁偉峻、大久保貴志、松本浩一
2. 発表標題 長鎖アルキル基を有するベンゾトリチオフェン誘導体の合成と物性評価
3. 学会等名 日本化学会 第 103 春季年会 (2023)、ポスター発表 (対面)
4. 発表年 2023 年

1. 発表者名 ○松本浩一
2. 発表標題 有機電子移動反応により生じる活性種に着目した合成化学
3. 学会等名 第 20 回 (2022 年度) 有機合成化学協会関西支部賞、受賞講演 (対面) (招待講演)
4. 発表年 2022 年

1. 発表者名 ○伊藤暖、真垣航大、中尾嘉秀、松本浩一、安東秀峰
2. 発表標題 Prins 環化反応の立体選択性と分子内相互作用の影響
3. 学会等名 第 25 回理論化学討論会、ポスター発表 (対面)
4. 発表年 2023 年

1. 発表者名 ○松瀬瑞季、濱崎健吾、岡山友樹、川下理日人、松本浩一
2. 発表標題 電解発生塩基をプールして開始する -クロロエステルからのシクロプロパン形成反応の検討
3. 学会等名 電気化学会第90回大会、口頭発表（オンライン）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ○松本一真、山中涼、谷岡達也、松本浩一
2. 発表標題 イミニウムカチオンプールとアリルシランの両極合成と溶液移動による炭素 - 炭素結合形成反応
3. 学会等名 第46回有機電子移動化学討論会、ポスター発表（オンライン）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○松本一真，山中 涼，谷岡達也，松本浩一
2. 発表標題 低温両極電解合成と溶液移動可能なセルに基づくイミニウムカチオンからのC-C結合形成反応
3. 学会等名 2021年度第3回関西電気化学研究会（ポスター、オンライン）（2021年12月）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ○松本 一真，山中 涼，谷岡 達也，松本 浩一
2. 発表標題 分離型電解セルを用いた両極合成によるイミニウムカチオンとアリルシランの発生と溶液移動による炭素 - 炭素結合形成反応
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022) （ポスター、オンライン）（2022年3月）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 浩一
2. 発表標題 電子移動反応に基づく低温ラマン測定、有機反応開発、および有機電子材料に関する研究
3. 学会等名 電気化学会第88回大会(2021年3月)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 悠希、山下 和大、江副 日菜多、前川 雅彦、黒田 孝義、松本 浩一、大久保 貴志
2. 発表標題 ベンゾトリチオフェン誘導体を用いた三元ブレンド有機薄膜太陽電池の作製と評価
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会(2021年3月)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 松本浩一、若林知成(分担執筆)(監修:淵上寿雄,跡部真人,稲木信介)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 340
3. 書名 (第7章 電解発生活性種を利用する有機電解合成)「有機電解合成の新潮流」	

1. 著者名 Matsumoto, K.; Nokami, T.	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Wiley-VCH, Weinheim, accepted	5. 総ページ数 15
3. 書名 'Paired Electrolysis' in 'Organic Redox Chemistry', Yoshida, J.; Patureau, F. W. Eds.	

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 D - ルシフェリン及びD - ルシフェリン誘導体、並びにこれら化合物の前駆体、並びにこれらの製造方法	発明者 松本浩一、小林政史	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許7194404	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

<p>教員・研究員紹介 https://www.kindai.ac.jp/science-engineering/education/teachers/detail/03_matsumoto_kouichi.html</p> <p>元素分析(Elemental Analysis: EA) https://www.spsj.or.jp/equipment/news/news_detail_53.html</p>

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
研究分担者	安東 秀峰 (Ando Hideo) (00754946)	山形大学・理学部・講師 (11501)	

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
---------	---------