OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電解重合を用いるBINOL修飾ポリチオフェンの合成と応用
Author(s)	草場, 未来
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82015
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　（　草場　未来　）	
論文題名	電解重合を用いるBINOL修飾ポリチオフェンの合成と応用

論文内容の要旨

電解反応は酸化剤や還元剤を用いずに酸化還元反応を行えるため、環境低負荷な反応の一つとして知られている。この反応では求核剤存在下、高活性な化学種であるカチオンやラジカルを反応中間体として発生させ、反応系中で発生させた中間体と求核剤を反応させられるものの、位置選択性や過剰反応などの制御が難しい。そこで私は、電極表面に機能性物質を固定した修飾電極を用いる電解反応の制御を試みた。修飾電極の研究は1970年代から行われており、様々な修飾方法が報告されている。特に、電極表面に機能性物質を化学的に結合させる手法は、調製した電極の再利用や、反応系における分子認識が可能となるため、有用な修飾法である[1]。そこで、安価で実用的なフッ素ドープ酸化スズ（FTO）を電極として用い、その表面上に導電性高分子のポリチオフェン類縁体を被膜することで新規機能性電極の開発を行った。尚、FTOを有機電解合成に用いた例は、私が調べた限り1例のみである[2]。

本研究では、同一の分子内にチオフェンとBINOLを併せ持つ化合物として、Figure 1に示すチエニル-BINOLを合成し、これをモノマーとして用いて電解酸化重合によるFTO電極上へのBINOL修飾ポリチオフェンの薄膜調製を試みた。また、得られた修飾電極を用いて、電解酸化への応用も試みた。

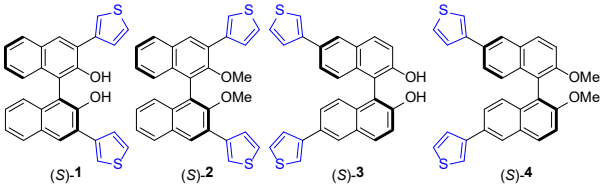


Figure 1. チエニル-BINOL

まず、Figure 1に示す4種類のチエニル−BINOLの合成を行った。次に、合成したチエニル−BINOLで電解重合による薄膜調製を行った。陽極にFTO電極、陰極に白金電極、電解質に過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）を用いて、ジクロロメタン・アセトニトリル混合溶媒中、定電流（1 mA）で1時間処理したところ、(*S*)-**1**および(*S*)-**3**のようにBINOLのヒドロキシ基を有する化合物では、薄膜が形成しなかったものの、ヒドロキシ基をメチル基で保護した(*S*)-**2**や(*S*)-**4**では、黒色の薄膜が電極上に形成した(Figure 2)。形成した薄膜は、有機溶媒に対する溶解性が低いため、固体NMR、MALDI/TOFMS、IR、エネルギー分散型X線分析（EDS）などを用いて解析行い、目的の薄膜形成を支持する結果を得た。例えば、Figure 3に示すように、EDSによる分析結果から薄膜中に硫黄が含まれていることが分かった。最後に、Figure 4に示すように、BINOL修飾ポリチオフェン薄膜で被膜された電極を用いてスルフィドの不斉酸化を検討した。陽極に(*S*)-**5**で被膜したFTO電極、陰極に白金電極、電解質にテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボラート（*n*-Bu_4NBF_4）を用いて、アセトニトリル溶媒中、定電流（1 mA）で16時間処理したところ、56%収率でスルホキシド**7**が得られたものの、不斉は発現しなかった。しかしながら、反応終了後も、薄膜は電極上に固定されており、被膜されたFTO電極も、被膜されていないFTO電極と同様に電極として作用する知見が得られた。

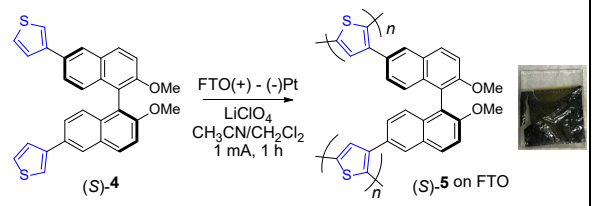


Figure 2. 薄膜調製

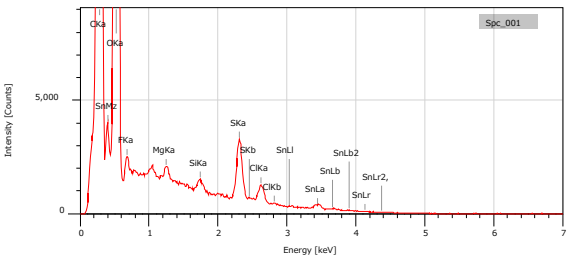


Figure 3. EDSスペクトル

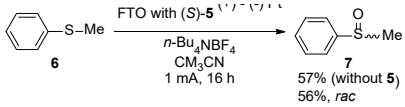


Figure 4. スルフィドの不斉酸化

参考文献

1) Kashiwagi, Y. *Yakugaku Zasshi*, **2007**, *127*, 1047.　2) Zhang, L.; Hu, X. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10786.

Form 3

Abstract of Thesis

Name (Kusaba Miki)	
Title	Preparation of BINOL tethered polythiophene using electropolymerization and its application (電解重合を用いるBINOL修飾ポリチオフェンの合成と応用)

Abstract of Thesis

Electrochemical reaction is known as one of the environmentally benign process because it causes redox reactions without using any oxidant or reductant. Although electrochemical reaction can generate cation or radical *in situ*, control the reactivity of the intermediates is an unsolved task. To overcome this problem, one of the solutions would be using a chemically modified electrode for selective synthesis. These researchers have been intensively examined from 1970s. Among them, electrodes functionalized by chemical modification attracted much attention due to the higher reusability and molecular recognition character[1]. I studied the modification of F-doped tin oxide (FTO) as an electrode, which is recently used in material sciences[2].

In this research, I designed and synthesized several kinds of thienyl-substituted BINOL derivatives as monomer units as shown in Figure 1.

Although the monomers bearing free hydroxy groups did not give the corresponding polythiophene film, (*S*)-**2** and (*S*)-**4** bearing methoxy groups gave the film on the electrode (Figure 2). Namely, thin film formation was observed when the monomers (*S*)-**2** and/or (*S*)-**4** were treated under 1 mA current for 1 hour using FTO as an anode and platinum as a cathode, and lithium perchlorate ($LiClO_4$) was used as an electrolyte in mixed solvent of acetonitrile and dichloromethane. To clarify and identify the prepared film structure and properties, solid-state NMR, MALDI/TOFMS, IR, and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses are performed, and these data indicated the formation of polythiophenes. For example, EDS spectra indicated that the film including sulfur element as show in Figure 3. Finally, the polymer-coated electrode was applied to an asymmetric oxidation of sulfide derivative **6** (Figure 4). Although racemic sulfoxide **7** was formed by the electrochemical reaction, the polythiophene film was stable under the reaction conditions and moderate to good yield of sulfoxide derivative was produced.

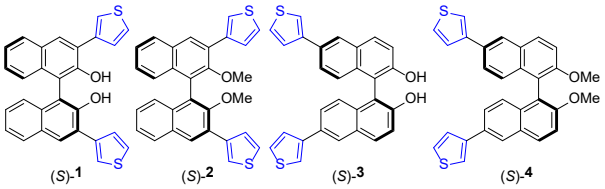


Figure 1. thienyl-BINOL monomers

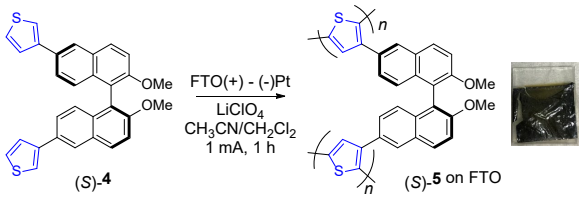


Figure 2. preparation of modified electrode **5**

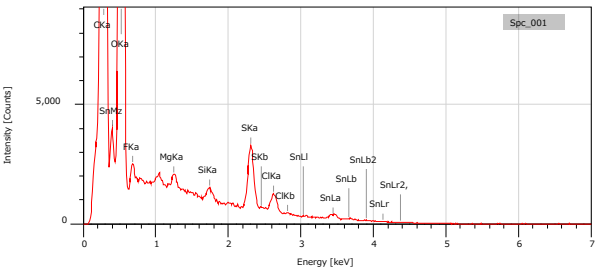


Figure 3. EDS spectra

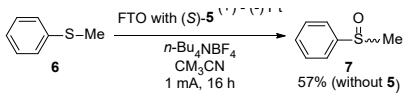


Figure 4. Asymmetric oxidation

references

1) Kashiwagi, Y. *Yakugaku Zasshi*, **2007**, *127*, 1047.

2) Zhang, L.; Hu, X. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10786.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　草場　未来　）	
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教授	笹井　宏明
	副 査　教授	深瀬　浩一
	副 査　教授	鈴木　孝禎
	副 査　准教授	鈴木　健之
	副 査　准教授	滝澤　忍

論文審査の結果の要旨

本学位申請者は、同一の分子内にチオフェンとビナフトール(BINOL)を併せ持つチエニル-BINOLを合成し、これをモノマーとして用いて電解酸化重合によるフッ素ドープ酸化スズ（FTO）電極上への BINOL 修飾ポリチオフェンの薄膜調製を行った。また、得られた修飾電極を用いて、電解酸化への応用を検討した。電解反応は酸化剤や還元剤を用いずに酸化還元反応を行えるため、環境低負荷な反応の一つとして知られているものの、キラルな修飾電極の創製は極めて困難である。

申請者は、4 種類のチエニル-BINOL を合成し、これを用いて電解重合による薄膜調製を行った。陽極に FTO 電極、陰極に白金電極、電解質に過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）を用いて、ジクロロメタン・アセトニトリル混合溶媒中、定電流（1 mA）で 1 時間処理したところ、BINOL のヒドロキシ基を保護しない化合物では、薄膜が形成しなかったものの、ヒドロキシ基をメチルエーテルとして保護した化合物では、黒色の薄膜が電極上に形成した。形成した薄膜は、有機溶媒に対する溶解性が低いため、固体 NMR、MALDI/TOFMS、IR、エネルギー分散型 X 線分析（EDS）などを用いて解析行い、目的の薄膜形成を支持する結果を得ている。また、電解合成における修飾電極として機能することを確認している。この結果は、新規な BINOL 修飾ポリチオフェンの合成であるとともに、キラルな修飾電極の創製に FTO が利用できることを初めて示したものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。