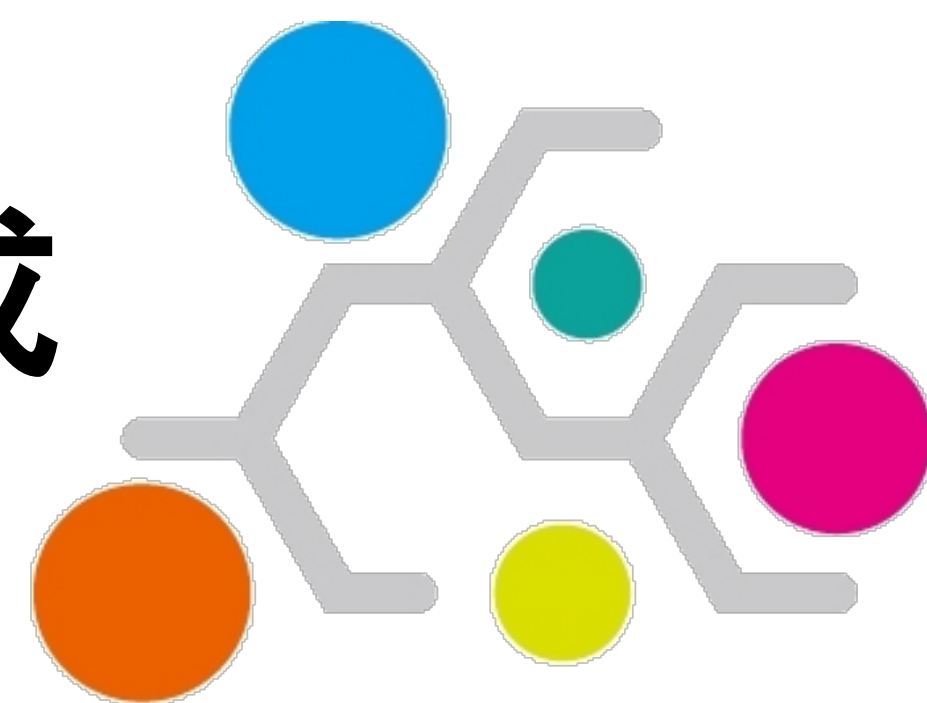


A03-19 電極で発生させた高活性プロモータを用いる有機合成

(岡山大院自然) 菅 誠治

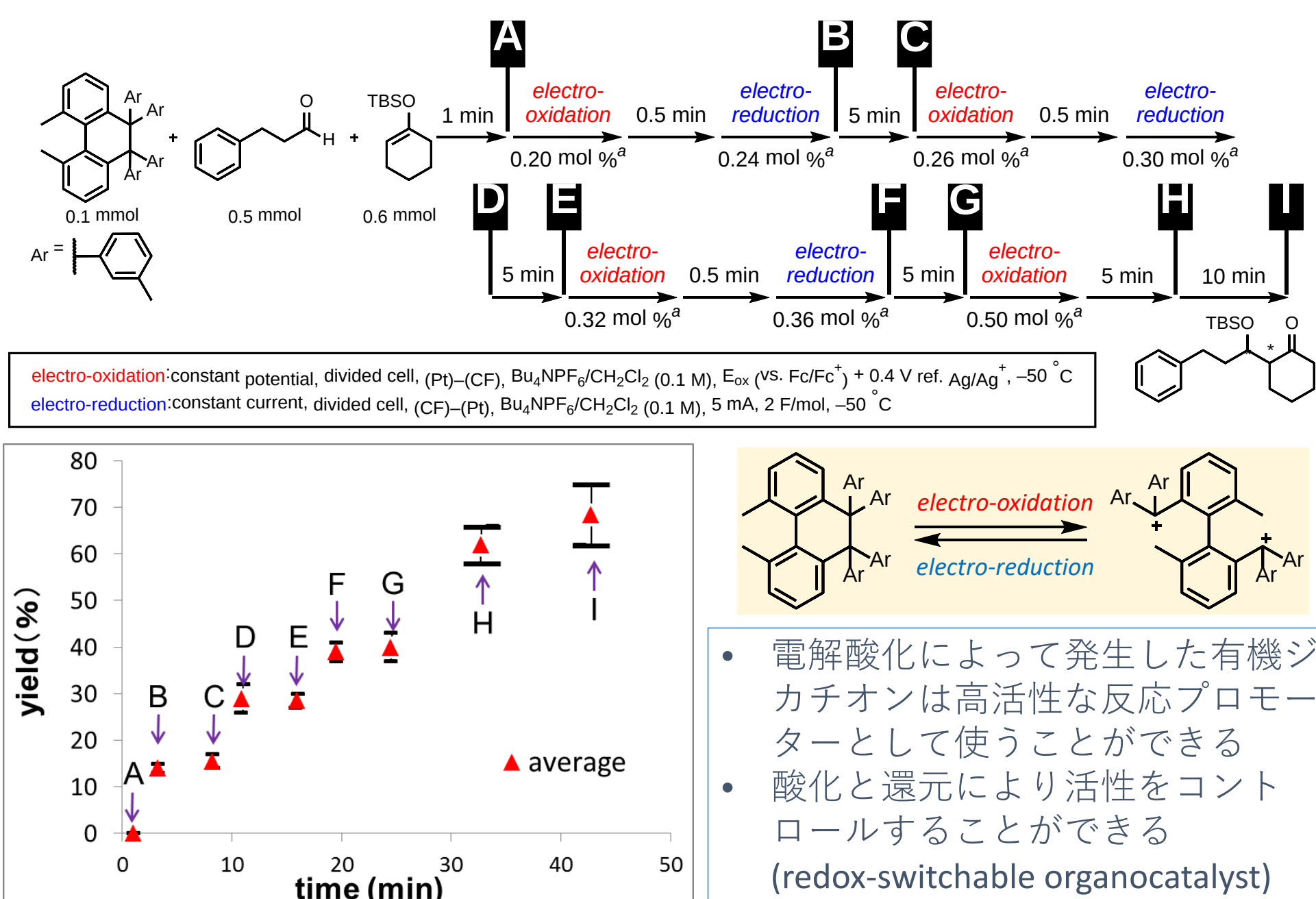


反応集積化を指向して、高活性な反応プロモータを電極反応で発生させる方法について研究を行いました。

1. 電極発生反応プロモータを用いた反応スイッチング

Redox-switchable organocatalystを用いた Mukaiyama Aldol reactionの反応制御

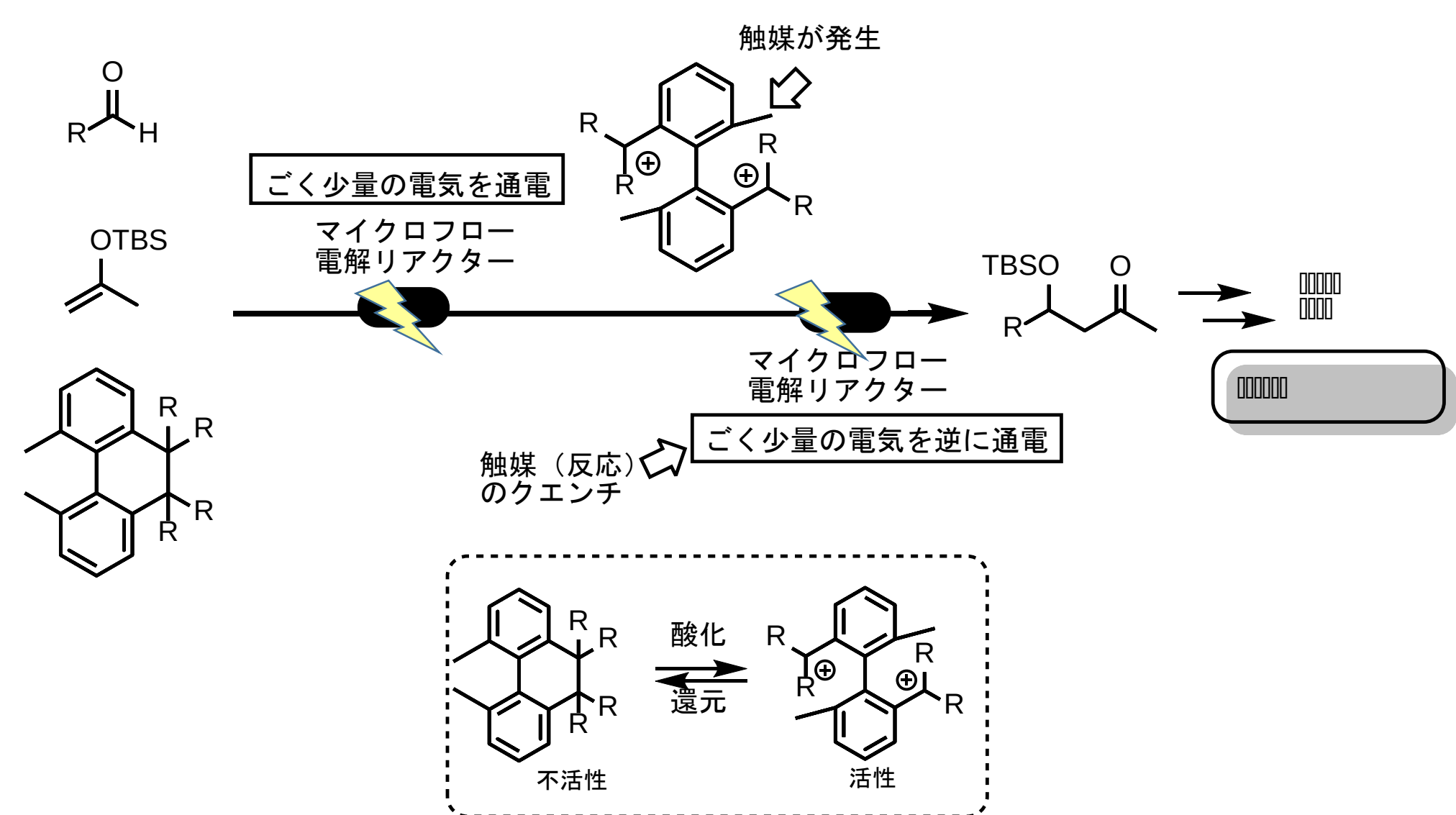
バッチ系：



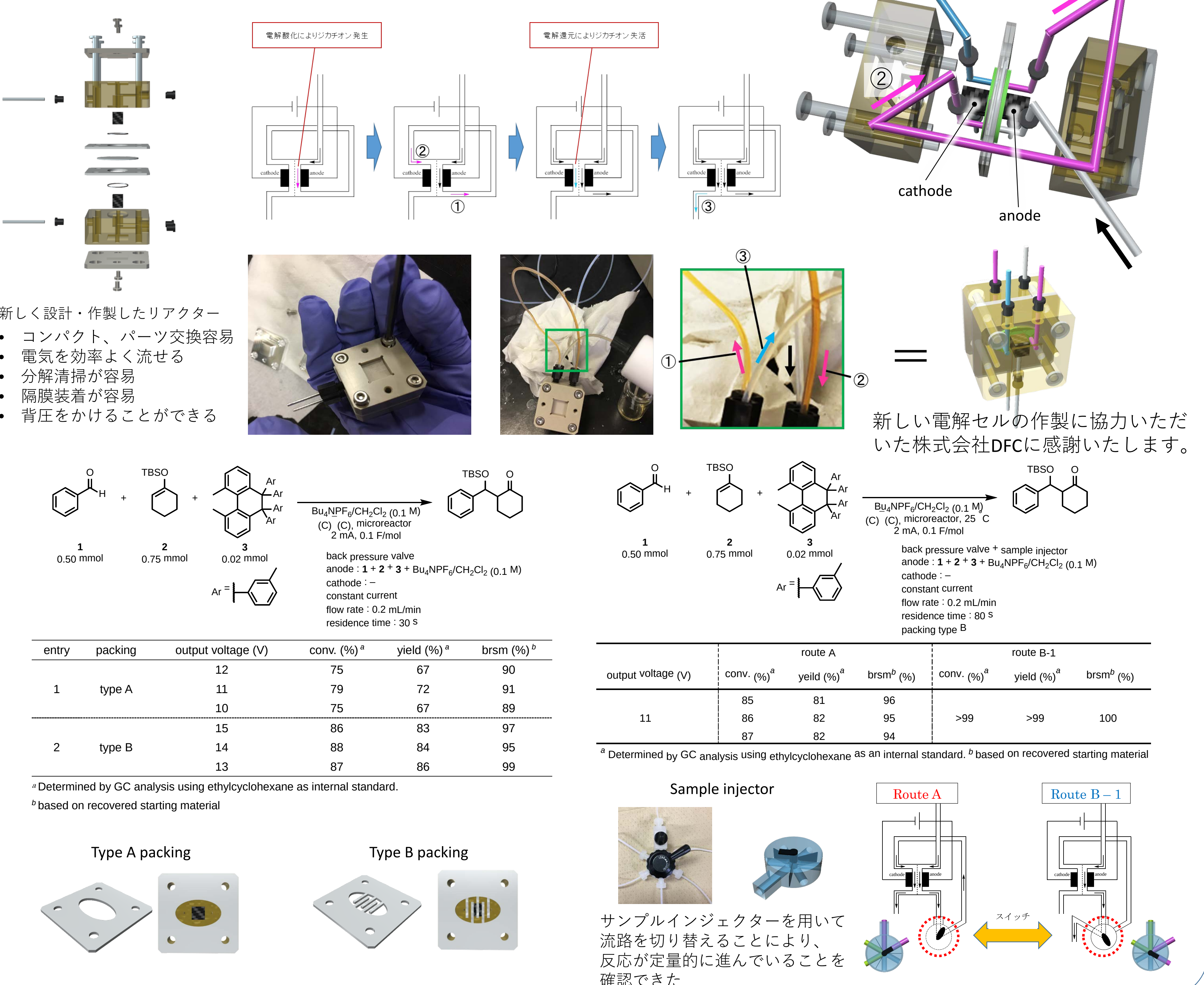
有機ジカチオン： Okajima, M.; Suga, S.; Itami, K.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6930-6931.
触媒量の電気量で進む反応： Suga, S.; Shimizu, I.; Ashikari, Y.; Mizuno, Y.; Maruyama, T.; Yoshida, J. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1008-1009.
Matsumoto, K.; Suga, S.; Yoshida, J. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2586-2596.

フロー系：

マイクロフロー系による、高活性触媒の発生とクエンチングによる反応集積化手法の開発



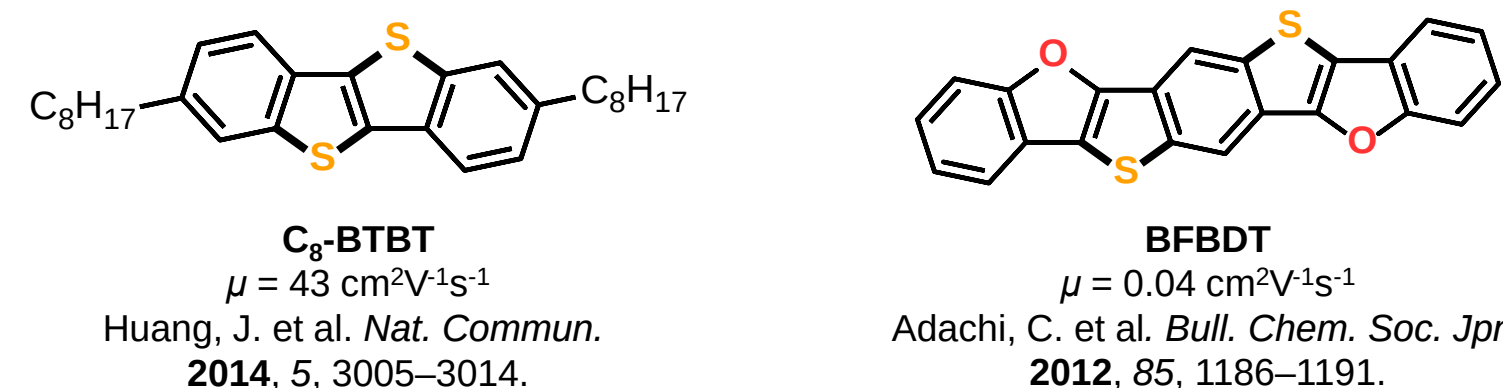
研究結果： 新しいマイクロフロー電解リアクターを作製し、反応の開始と停止が効率よくできるフロー系を実現した



2. 電極発生反応プロモータを用いたチエノフランおよびチエノチオフェン誘導体の合成

研究目的：

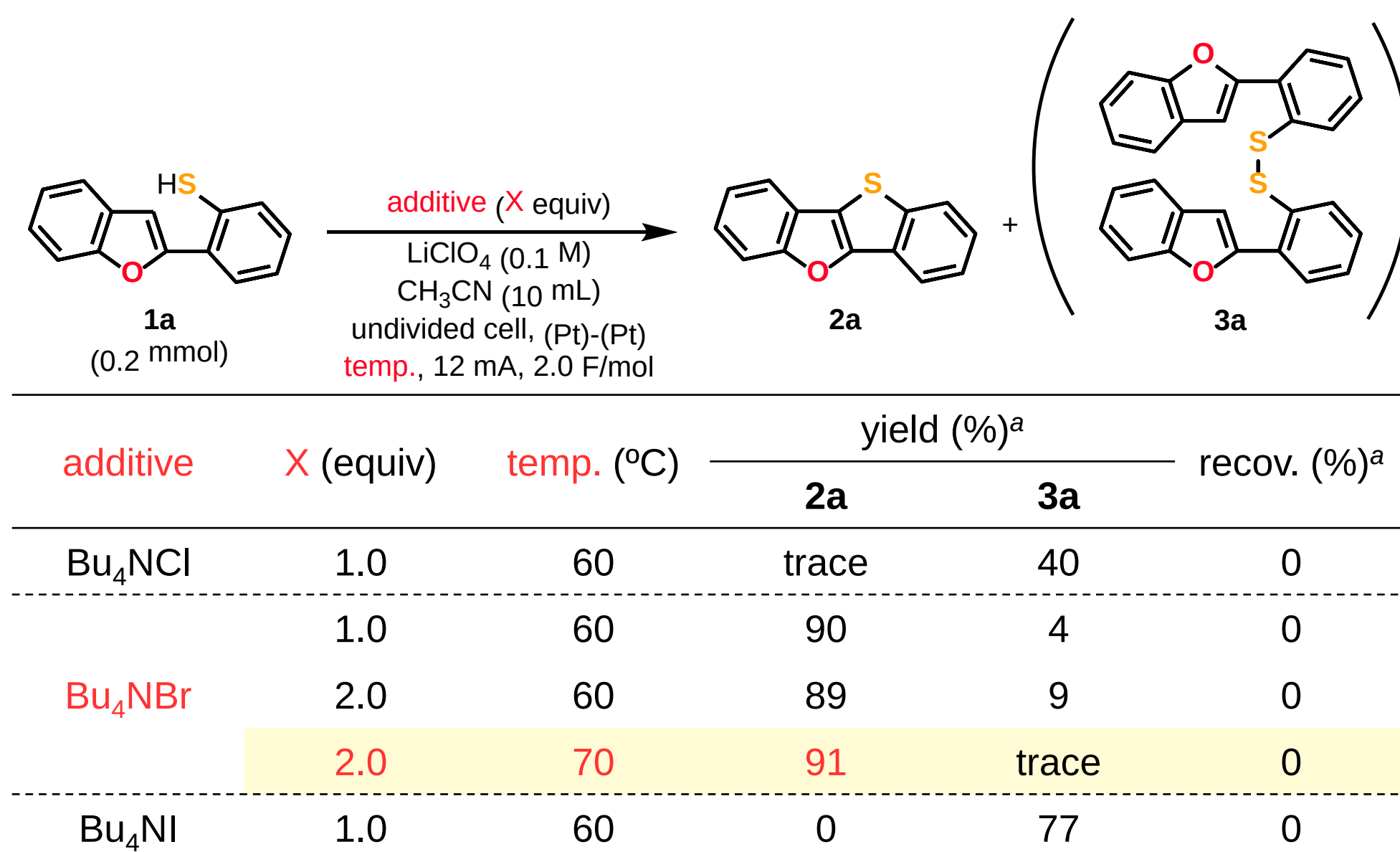
チエノフランおよびチエノチオフェン誘導体はOFETの活性物質として非常に有用



電解発生プロモータを使って効率的な合成ができないか？
とくに、臭化物イオンを電解酸化することにより発生させたプロモータに着目した

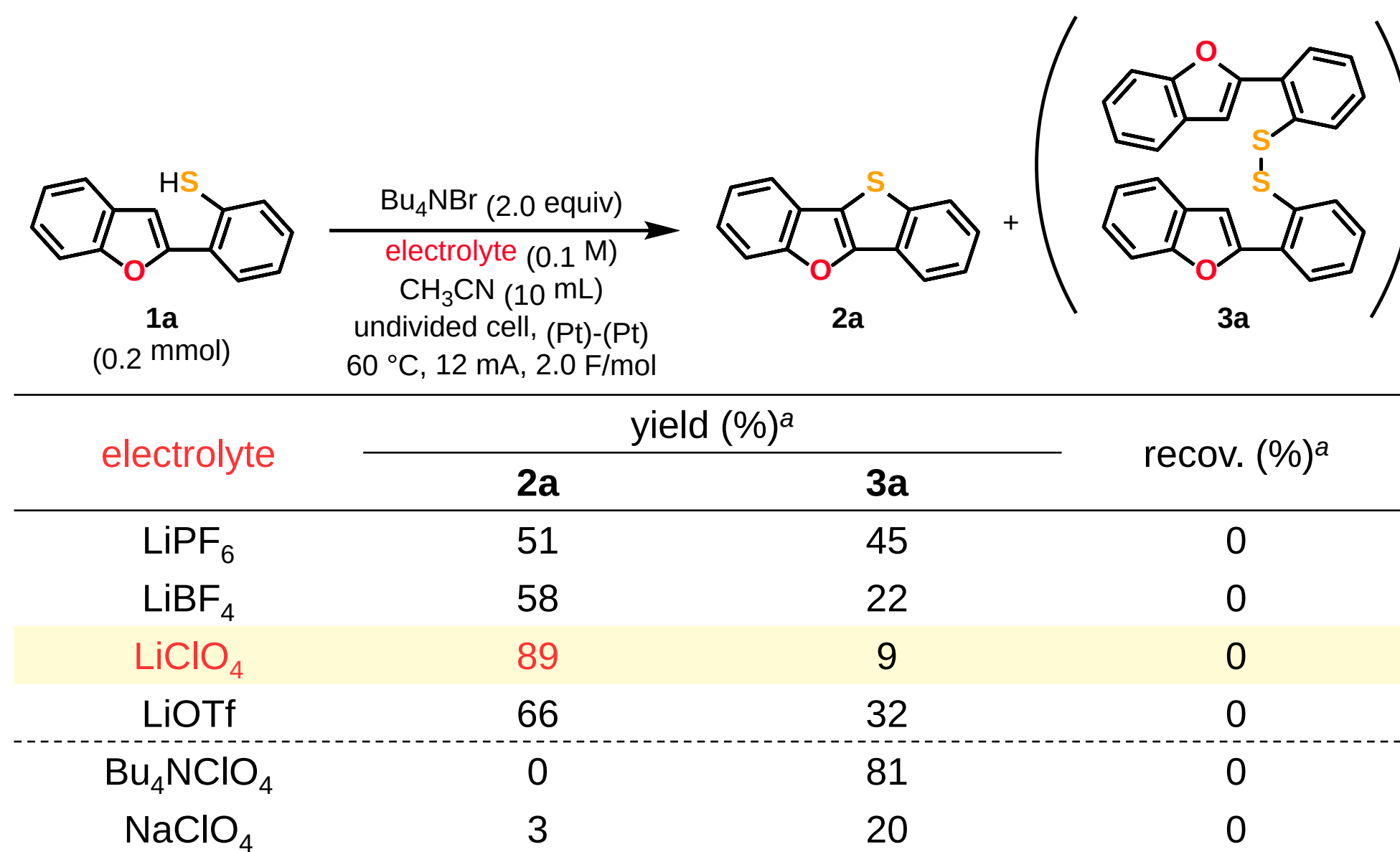
研究結果：

添加物の効果



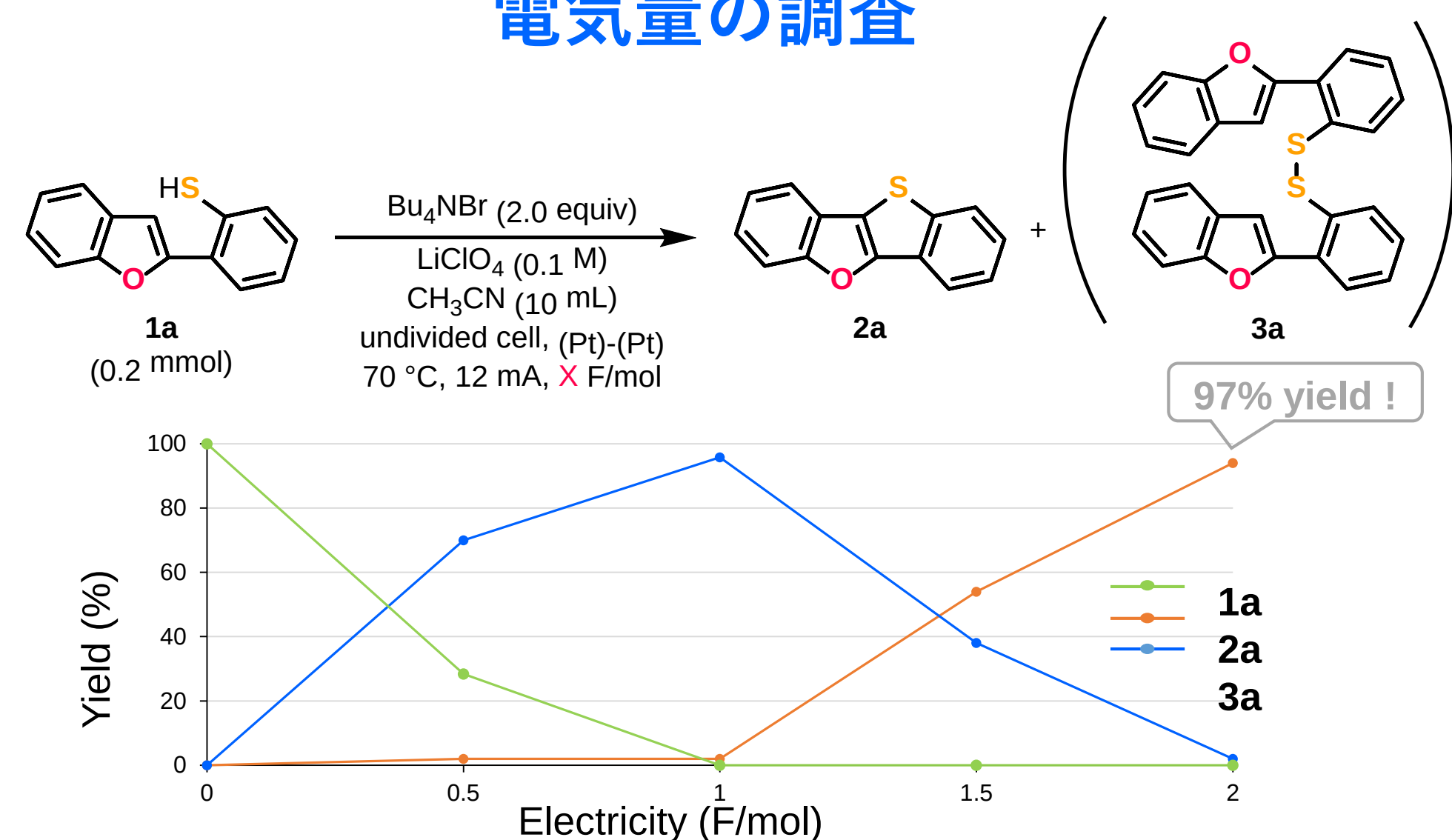
Bu₄NBrを添加した場合に著しく反応が効率化

支持電解質の影響



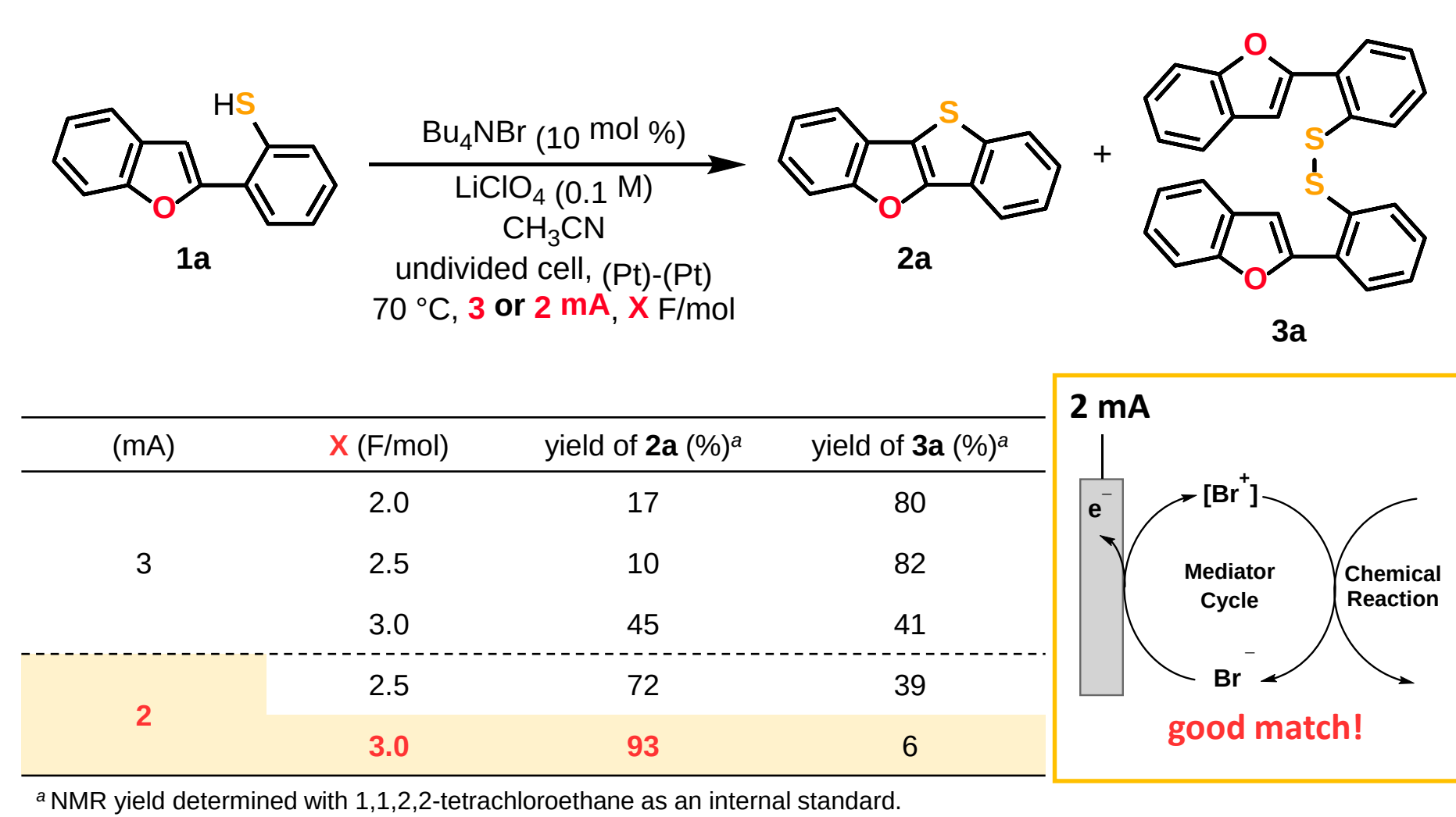
LiClO₄が最も良い結果を与えた

電気量の調査

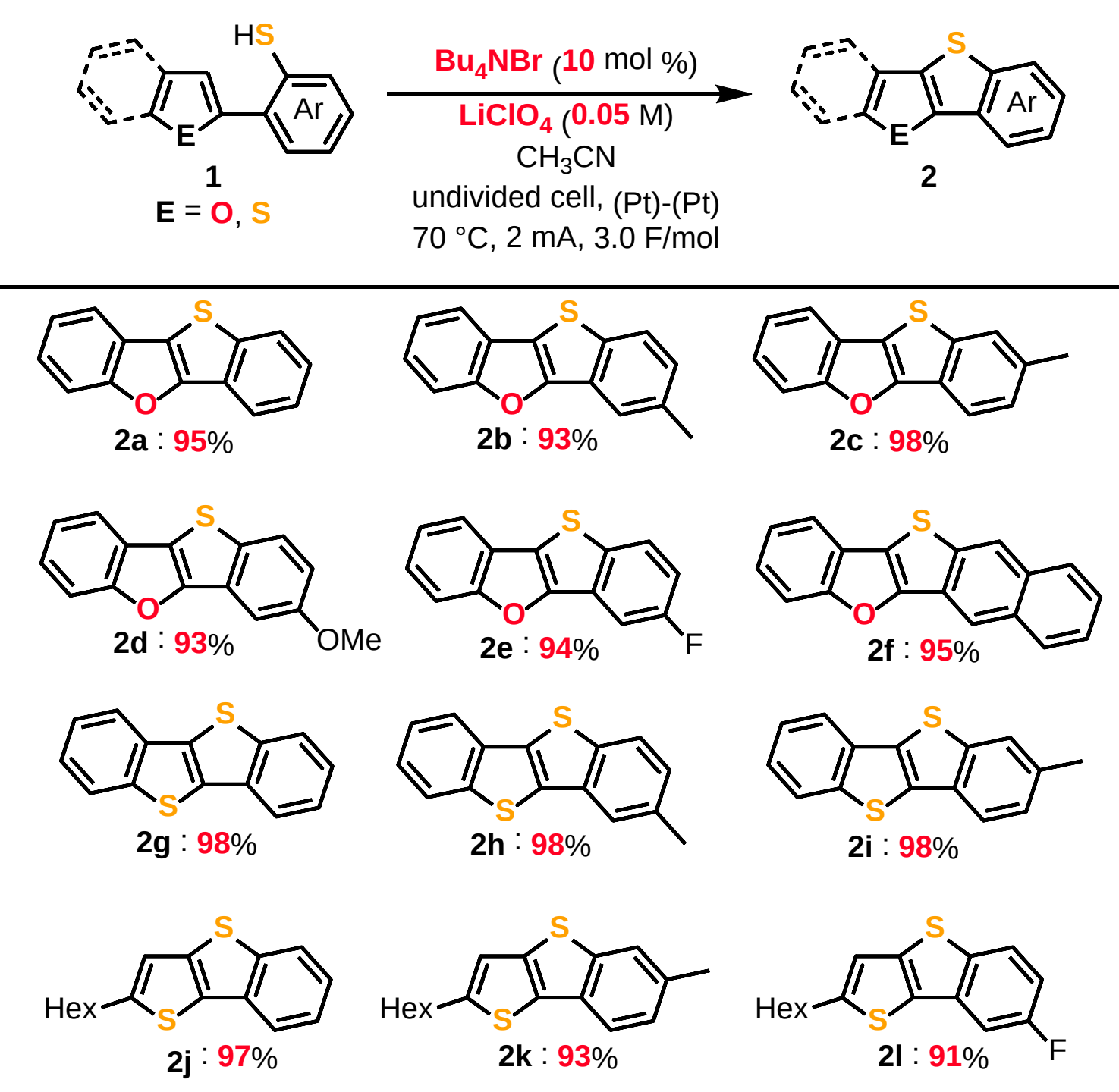


1 F/mol電流を流したところではジスルフィド3aが選択的に得られたことから、反応は3a経由で段階的に進行しているものと考えられる

Bu₄NBrの触媒量化



電解反応による活性種[Br[•]] (実際の活性種はBr₃[•]と考えられる)の発生と化学反応(環化)の速さを同期させることでBu₄NBrの量を触媒化することが可能



多様な化合物の合成が可能になりました