

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		活性点分離の概念に基づく新規炭素-炭素結合形成反応の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of novel carbon-carbon bond forming reactions based on the concept of site isolation			
研究氏 代 表 者	カナ CC	姓)タジマ	名)トシキ	研究期間 B	2008 ~ 2010 年
	漢字 CB	田嶋	稔樹	報告年度 YR	2010 年
	ローマ字 CZ	Tajima	Toshiki	研究機関名	東京工業大学 芝浦工業大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		芝浦工業大学工学部助教 (元東京工業大学グローバルエッジ研究院テニユア・トラック助教)			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>電解酸化法は有機化合物の炭素-水素結合を酸化的に活性化し、対応する炭素カチオンを不可逆的に生成する最も有力な手法の1つである。しかしながら、有機化合物の電解酸化により生成する炭素カチオンと炭素求核剤を直接反応させ、一段階で炭素-炭素結合形成反応を行うことは困難である。それは、反応系中に共存する炭素求核剤の方が目的とする有機化合物よりも概して酸化を受けやすいためである。</p> <p>一方、我々はこれまでに有機電解合成における活性点分離の概念を提唱するとともに、固体に固定化された試薬や触媒（厳密には、固体に固定化されたことで電気二重層内に拡散することができない試薬や触媒）は電解反応を受けないと定義した。すなわち、有機電解合成における活性点分離の概念とは、電極表面に形成される電気二重層と固体に固定化された試薬や触媒の固液不均一界面に形成される反応活性点の空間的分離に基づくものである。</p> <p>本研究では有機電解合成における活性点分離の概念を炭素求核剤に応用し、電解酸化を受けない炭素求核剤を創製することで上記の問題を克服することを主な目的とした。まず、シアン化物イオン、アセチリド、アセチルアセトン由来のアニオンを固体に固定化する方法を確立した。次に、固体に固定化したそれらの炭素求核剤の電気化学測定を行ったところ、いずれも電解酸化を受けないことが明らかになった。そこで、有機化合物の電解酸化により生成する炭素カチオンと固体に固定化した炭素求核剤との反応について検討を行ったところ、固体に固定化したシアン化物イオンとの反応が進行し、対応するシアノ化体が良好な収率で得られた。本手法は様々な炭素求核剤に応用可能であり、今後の更なる展開が期待される。</p>					
キーワード FA	活性点分離	炭素-炭素結合形成 反応	電解酸化	炭素求核剤	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	活性点分離の概念を利用する有機電解合成							
	著者名 ^{GA}	田嶋稔樹	雑誌名 ^{GC}	Electrochemistry					
	ページ ^{GF}	212 ~ 215	発行年 ^{GE}	2	0	1	0	巻号 ^{GD}	第78巻第3号
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

About 30 years ago, Cohen et al. demonstrated one-pot multistep reactions with the concept of site isolation, which was defined as that the attachment of opposing reagents to the respective insoluble polymers suppresses their mutual destruction. The concept may also be applied to the use of solid supported carbon nucleophiles in electrochemical generation of carbocations for direct oxidative carbon-carbon bond forming reactions, because site isolation between an anode and solid supported carbon nucleophiles would be achieved to suppress the oxidative destruction of carbon nucleophiles at the anode. With these facts in mind, we developed novel carbon-carbon bond forming reactions based on the concept of site isolation in this work.

First, we found that solid supported carbon nucleophiles are not subject to oxidative destruction at an anode. Then, we applied the solid supported carbon nucleophiles to direct oxidative carbon-carbon bond forming reactions. As a result, we achieved direct oxidative cyanation of organic compounds by using polymer supported cyanating reagent. The further applications of this new methodology are now under investigation.