

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	マイクロ電解反応器を利用する有機電解合成システムの開発
Title(English)	
著者(和文)	柏木恒雄
Author(English)	tsuneo kashiwagi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9304号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:跡部 真人,大坂 武男,北村 房男,富田 育義,稲木 信介,淵上 壽雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9304号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学 専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of ()
学籍番号： Student ID Number		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	跡部 真人
学生氏名： Student's Name	柏木 恒雄	指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は全六章に渡りマイクロ電解反応器の利用によって初めて実現可能となる電解反応システムの開発について論述した。

第一章「序論」ではマイクロ反応器の特徴に着目し、マイクロ電解反応器の有する様々な利点やそれらを応用した有機合成システムについて紹介した上で、本研究の意義と目的について論述した。すなわち、マイクロ反応器の有する様々な利点と有機電解合成の利点の双方を兼ね備えるマイクロ電解反応器の有用性を強調し、かつ未だこのマイクロ電解反応器が合成化学研究に応用されている例が極めて少ないことを踏まえた上で、この研究では従来のバッチ式反応器では決して実現し得ない電解反応システムを、マイクロ電解反応器によって実現することを目的とした。

第二章「BDD 陽極上におけるフェノールとアレーンの C,C クロスカップリング反応」ではヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) 中、ホウ素ドーパダイヤモンド電極 (BDD) 電極上でのフェノールとアレーンの陽極 C,C クロスカップリング反応について述べた。まずマイクロ電解反応器を用いることで通常の電解反応セルを用いた場合と同等の収率と選択性で所望の反応が進行することを確認した。次にマイクロ電解反応器を用いることで一つの反応条件の検証にかかる時間を短縮することで、迅速な反応条件の検討が可能であることを示した。

第三章「酸性溶媒中でのフェノールとアレーンの C,C クロスカップリング反応」では第二章の知見を元に、高価で環境負荷が高い HFIP の代替となる溶媒の探索を行った。その結果、酸性メタノール溶媒中、またはメタノールを含むギ酸や酢酸中で所望の反応が進行することを見出した。また、反応に及ぼすメタノールの効果を電気化学測定により明らかにした。

第四章「連続的レドックス反応によるジアリールエーテル誘導体の合成」では、マイクロ電解反応器の有する極めて狭い電極間距離を利用することで、基質であるジクロロフェノール誘導体の酸化カップリングとそれに続く還元反応を一挙に行い、所望のジアリールエーテル誘導体が合成できることを示した。マイクロ電解反応器を用いた場合、中間体であるジェノン-アリールエーテルの生成が行われなかった。一方でバッチ式反応器を用いた場合ではジアリールエーテルの生成が起らず、ジェノン-アリールエーテルのみが得られた。

第五章「 σ -ベンゾキノンの発生を経由する多段階反応システム」ではマイクロ電解反応器を用いることによって、これまで有機合成反応に用いることが難しかった短寿命な分子として知られる σ -ベンゾキノンの容易に取り扱えることを示した。具体的には、カテコールの陽極酸化による σ -ベンゾキノンの発生と、続く 4-イソプロピルベンゼンチオールとのマイケル付加反応を実施した。実験には、電解反応部分でカテコールの電解酸化を行い、その下流に 4-イソプロピルベンゼンチオールを導入できるようなマイクロ電解反応器を設計し採用した。その結果、 σ -ベンゾキノンの分解を回避して所望の反応が高い収率で進行することを見出した。一方、バッチ式反応器を用いてこの反応を行った場合、その収率は低いものとなった。また、種々のベンゼンチオール誘導体を用いて反応を行い、それらの求核性やカテコールとの酸化電位の違いが収率に及ぼす影響について検討した。得られた結果は電気化学測定により裏付けを行った。

第六章「総括」では本論文を総括し、今後の展望について論述した。

以上、本論文では、電気化学マイクロリアクターが提供する微小空間での電極反応を活用することで、全く新しい電解反応システムが構築できることを実証実験を交えて論述した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学 専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of (Engineering)
学籍番号 : Student ID Number		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	跡部 真人
学生氏名 : Student's Name	柏木 恒雄	指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis has been demonstrated the practical applications of an electrochemical microreactor to electroorganic synthesis in order to establish an integrated system for cleaner and characteristic organic synthesis. The proposed novel systems can be carried out only by using the electrochemical microreactor, which cannot be performed by conventional batch type reactors. This thesis consists of six chapters.

In Chapter 1, general introduction for microreactor technology, electroorganic synthesis and their synergy as well as outline of this thesis are described.

In Chapter 2, anodic phenol-arene C,C cross-coupling reaction on boron-doped diamond (BDD) electrode in hexafluoro-2-propanol (HFIP) has been described. At first, the reaction was performed using electrochemical microreactor in order to guarantee that the microreactor provide a comparable performance to batch type reactor. Next, it was shown that the microreactor is capable of reaction condition screening due to its short-reaction time and small reaction scale.

In Chapter 3, with the results of Chapter 2 in mind, exploring an alternative solvent for HFIP has been performed because HFIP has significant cost and its environmental footprint is dramatic. As results, it was found that the reaction can be carried out in acetic acid and formic acid containing methanol. Furthermore, the roll of methanol addition was investigated by using electrochemical measurements.

In Chapter 4, redox-combined reaction system for a synthesis of diaryl-ether structure has been demonstrated. The extremely narrow electrode distance of the microreactor enables to proceed this sequential redox reaction to give desired product in moderate yield. In contrast, this reaction system could not be achieved by using a conventional batch type reactor and only the dienone-aryl ether as an intermediate was observed.

In Chapter 5, multistep-reaction via *o*-benzoquinone generation has been demonstrated. The use of the microreactor enabled to handle *o*-benzoquinone as a short-lived molecule easily. First of all, generation of *o*-benzoquinone from anodic oxidation of catechol and following reaction with 4-isopropylbenzenethiol was performed using the microreactor. As a result, the microreactor gave better yield than that using batch type reactor. Subsequently, the effect of anode material, catechol concentration, flow rate, and current density for *o*-benzoquinone generation and following reaction were investigated. In addition, electrochemical measurements were conducted in order to analyze the results obtained.

In Chapter 6, the summary and further aspects of this work are described.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).