

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	柏木 恒雄		
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	跡部 真人	連携教授	審査員	稲木 信介	講師
		大坂 武男	教授		淵上 寿雄	特命教授
	審査員	北村 房男	准教授			
		富田 育義	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は全6章にわたり「マイクロ電解反応器を活用した電解反応システムの開発」について論じているものである。

第1章「序論」では有機電解合成とマイクロ反応器の特徴を紹介した上で、本研究の意義と目的について論述している。すなわち、有機電解合成とマイクロ反応器がそれぞれ有する様々な利点の双方を兼ね備えるマイクロ電解反応器の有用性に言及し、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、この研究では有機電解合成とマイクロ反応器を相乗的に利用し、これまで報告されていなかった反応プロセスの開発を目的としたとしている。

第2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ている。この時、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かめている。また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ということを実証している。

第3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2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ている。実験の結果より、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ている。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ている。

第4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のカップリングとそれに続く還元反応を一つの反応器の中で行い、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ている。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のに対して、バッチ式反応器を用いた場合にはジアリールエーテルの生成が起こらず、ジェノン-アリールエーテルのみが得られている。

第5章「*o*-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 *o*-ベンゾキノロンが容易に取り扱えることを示している。この研究では電解反応部分でカテコールの電解酸化を行い、その下流に別の試薬を導入できるようなマイクロ電解反応器を設計し、カテコールの陽極酸化による *o*-ベンゾキノンの発生と、続くベンゼンチオールとのマイケル付加反応に援用している。実験の結果、バッチ式反応器を用いてこの反応を行った場合には反応の収率が低かったのに対し、マイクロ電解反応器を用いることで *o*-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実証している。また反応に及ぼす電解合成条件の影響を電気化学測定により明らかにしている。

第6章「総括」では本論文を総括し、今後の展望について論述している。

以上を要するに、本論文は有機電解合成とマイクロ反応器を相乗的に利用し、これまで報告されていなかった電解反応システムが構築できることを4つの電解反応システムの開発・実証実験を通して示したものであり、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があると認められる。