

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19685014
 研究課題名（和文） 固体塩基を用いる環境調和型新規電解反応システムの開発およびその応用展開
 研究課題名（英文） Development of a Novel Environmentally Friendly Electrolytic System Using Solid-Supported Bases and Its Application
 研究代表者
 田嶋 稔樹（TAJIMA TOSHIKI）
 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
 研究者番号：50361770

研究成果の概要（和文）：プロトン性溶媒や基質であるカルボン酸と固体塩基の酸塩基反応に基づく共役酸塩基対を支持塩とする、見掛け上支持塩を必要としない環境調和型新規電解反応システムの開発に成功した。さらに、固体塩基を用いる本電解反応システムを電解フローセルやパラレル電解合成へと応用展開することに成功した。また、一連の研究課程において固体塩基が陽極で酸化を受けないことを見出し、固体に固定化された試薬や触媒は電解反応を受けないという“有機電解合成における活性点分離の概念”を提唱した。

研究成果の概要（英文）：We have successfully developed a novel environmentally friendly electrolytic system based on the acid-base reactions between protic solvents or carboxylic acids as substrates and solid-supported bases. Furthermore, we have successfully applied the electrolytic system using solid-supported bases to a flow cell and parallel electrosynthesis. On the other hand, in the series of studies, we found that solid-supported bases are not oxidized at the anode. On the basis of the finding, we proposed the concept of site isolation in organic electrosynthesis. It can be defined as solid-supported reagents are not subject to electrochemical destruction at electrodes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	13,300,000	3,990,000	17,290,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	20,300,000	6,090,000	26,390,000

研究分野：有機電解合成

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：固体塩基、酸塩基反応、電解反応システム

1. 研究開始当初の背景

1994年の国連環境会議においてグリーンケミストリーの12箇条が採択されて以来、環境調和を指向した化学プロセスの開発は

世界中の化学者にとって急務であり、持続的発展が可能な社会づくりに貢献することが期待されている。グリーンケミストリーの12箇条中の「廃棄物を出してから処理ではなく

出さない」ことは環境調和を指向する上で最も本質的であると考えられ、廃棄物を排出しない化学プロセスを開発することは環境保護の観点からも社会的要請である。これに対し、有機電解合成は酸化剤や還元剤を必要とせず電極と反応基質間の直接電子移動に基づく酸化還元プロセスであるため、環境調和型有機合成プロセスとして近年注目を集めている。しかしながら、有機電解合成では有機溶媒にイオン伝導性を付与するために支持塩を必要とするが、反応終了後にはその支持塩を煩雑な操作により分離した後に廃棄物として排出する。この支持塩の問題に対し、工業的には電極間を狭めることで支持塩の低濃度化を実現したキャピラリーギャップセルと呼ばれる電解セルが主に用いられている。また、学術的には支持塩を必要としないマイクロフローセルや薄層電解セルなどが開発されているが、いずれの場合も特殊な電解セルが必要でありセル電圧が高くなるなどの欠点を有している。従って、研究開始当初、支持塩を必要としない有機電解反応システムの開発が強く求められていた。これに対し、我々は研究開始以前にプロトン性溶媒であるメタノールと固体塩基の酸塩基反応(式1)に基づく共役酸塩基対を支持塩兼求核剤として用いる、見掛け上支持塩を必要としない電気メトキシ化反応システムの開発に成功していた。



2. 研究の目的

本研究では、プロトン性溶媒や基質であるカルボン酸と固体塩基の酸塩基反応に基づく共役酸塩基対を支持塩とする、見掛け上支持塩を必要としない有機電解反応システムを様々な反応に適応することを主な目的とした。さらに、固体塩基を用いる有機電解反応システムを電解フローセルやパラレル電解合成に応用展開することで、その有用性を示すことを更なる目的とした。

3. 研究の方法

(1) プロトン性溶媒や基質であるカルボン酸と固体塩基の酸塩基反応について電気化学的に検証を行った。

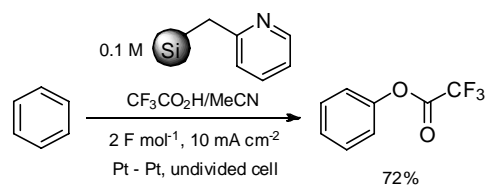
(2) プロトン性溶媒や基質であるカルボン酸と固体塩基の酸塩基反応に基づく共役酸塩基対を支持塩とする、見掛け上支持塩を必要としない有機電解反応システムを様々な反応に適応可能か検討を行った。

(3) プロトン性溶媒や基質であるカルボン酸と固体塩基の酸塩基反応に基づく共役酸

塩基対を支持塩とする、見掛け上支持塩を必要としない有機電解反応システムを電解フローセルやパラレル電解合成に応用展開を図った。

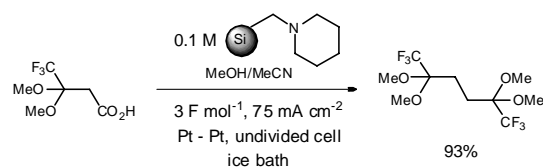
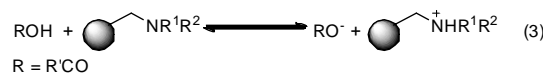
4. 研究成果

(1) プロトン性溶媒である酢酸やトリフルオロ酢酸と固体塩基の酸塩基反応(式2)に基づく共役酸塩基対を支持塩兼求核剤として用いる、見掛け上支持塩を必要としない電解アセトキシ化および電解トリフルオロアセトキシ化反応システムの開発に成功した。また、本電解反応システムを利用することで、ベンゼンのトリフルオロアセトキシ化を良好な収率で行うことに成功した(Scheme 1)。



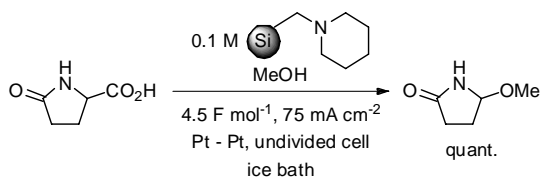
Scheme 1. 固体塩基を用いるトリフルオロアセトキシ化

(2) 基質であるカルボン酸と固体塩基の酸塩基反応(式3)に基づく共役酸塩基対を支持塩とする、見掛け上支持塩を必要としないコルベ電解反応システムの開発に成功した。また、本電解反応システムを利用することで、4,4,4-trifluoro-3,3-dimethoxybutyric acidのコルベ反応を高収率で行うことに成功した(Scheme 2)。



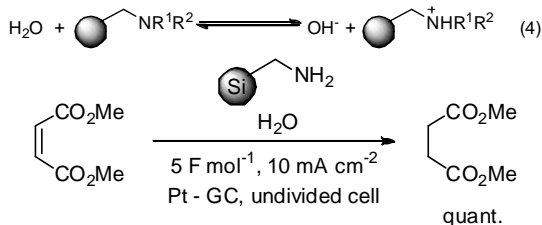
Scheme 2. 固体塩基を用いるコルベ反応

(3) 基質であるカルボン酸と固体塩基の酸塩基反応(式3)に基づく共役酸塩基対を支持塩とする、見掛け上支持塩を必要としない非コルベ電解反応システムの開発に成功した。また、本電解反応システムを利用することで、DL-pyroglyutamic acidの非コルベ反応を高収率で行うことに成功した(Scheme 3)。



Scheme 3. 固体塩基を用いる非コルベ反応

(4) プロトン性溶媒である水と固体塩基の酸塩基反応 (式 4) に基づく共役酸塩基対を支持塩とする、見掛け上支持塩を必要としない電解還元水素化反応システムの開発に成功した。また、本電解反応システムを利用することで、活性オレフィンの電解還元水素化反応を高収率で行うことに成功した (Scheme 4)。さらに、本電解反応システムを電解フローセルへと応用展開することに成功した (図 1, 2)。



Scheme 4. 固体塩基を用いる電解還元水素化反応

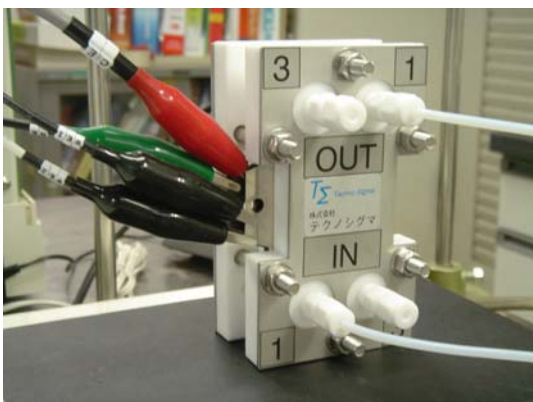


図 1. 固体塩基を用いる電解フローセル

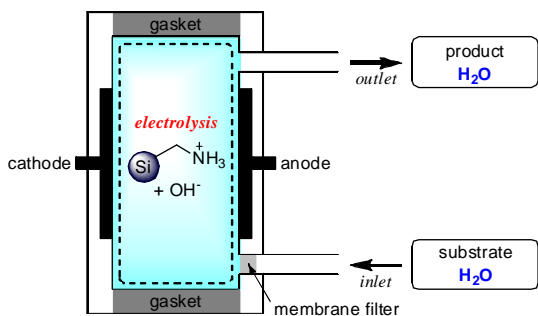


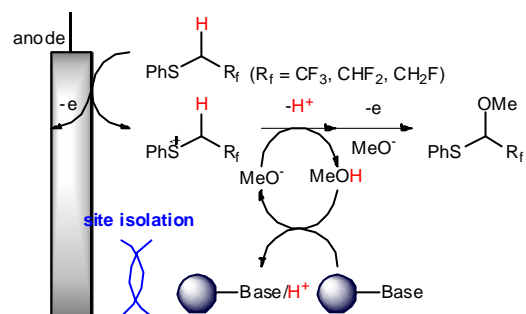
図 2. 水と固体塩基の酸塩基反応に基づく電解フローセル

(5) プロトン性溶媒であるメタノールと固体塩基の酸塩基反応 (式 1) に基づく共役酸塩基対を支持塩兼求核剤として用いる、見掛け上支持塩を必要としない電解メトキシ化反応システムを、パラレル電解合成へと応用展開することに成功した (図 3)。また、固体塩基を用いるパラレル電解合成により、種々のカルバメート類の電解メトキシ化を一度に高収率で行うことに成功した。



図 3. 固体塩基を用いるパラレル電解合成

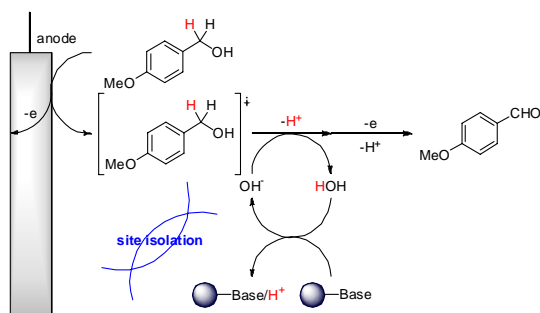
(6) (1)~(5)の研究過程において、固体塩基が陽極で酸化を受けないことを新たに見出した。この発見に基づき、“有機電解合成における活性点分離の概念”を提唱するとともに、固体に固定化された試薬や触媒 (厳密には固体に固定化されたことで電気二重層内に拡散できない試薬や触媒) は電解反応を受けないと定義した。さらに、有機電解合成における活性点分離の概念を利用し、電子求引基を有するスルフィド類の電解メトキシ化における脱プロトン化過程を陽極で酸化を受けない固体塩基を用いることで効率的に促進することに成功した (Scheme 5)。



Scheme 5. 電解メトキシ化における脱プロトン化過程の促進

(7) 有機電解合成における活性点分離の概念に基づき、*p*-methoxybenzyl alcohol の電解酸化反応における脱プロトン化過程を陽極で酸化を受けない固体塩基を用いること

で効率的に促進することに成功した (Scheme 6)。



Scheme 6. 電解酸化反応における脱プロトン化過程の促進

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① 田嶋稔樹, 活性点分離の概念を利用する有機電解合成, *Electrochemistry*, 78, 212-215, 2010, 査読有
- ② Toshiki Tajima, Yuichiro Kishi, Atsushi Nakajima, Anodic Acyloxylation Based on the Acid-Base Reactions between Acetic Acid or Trifluoroacetic Acid and Solid-Supported Bases, *Electrochimica Acta*, 54, 5959-5963, 2009, 査読有
- ③ Toshiki Tajima, Rieko Oba, Atsushi Nakajima, Electrochemical Investigation of the Behavior of Solid-supported Bases in Aprotic Organic Solvents Using Anodic Oxidation of *p*-Methoxybenzyl Alcohol as a Model Reaction, *Chemistry Letters*, 38, 164-165, 2009, 査読有
- ④ Toshiki Tajima, Atsushi Nakajima, Parallel Electrosynthesis of *N*-Acylium Ion Equivalents Using Silica Gel-supported Piperidine, *Chemistry Letters*, 38, 160-161, 2009, 査読有
- ⑤ Toshiki Tajima, Hitoshi Kurihara, Deprotonation in anodic methoxylation of fluoroethyl phenyl sulfides using site-isolated heterogeneous bases, *Chemical Communications*, 5167-5169, 2008, 査読有
- ⑥ Toshiki Tajima, Satomi Ishino, Hitoshi Kurihara, An Environmentally Friendly Electrolytic System Based on the Acid-Base Reaction between Water and Solid-supported Bases, *Chemistry Letters*, 37, 1036-1037, 2008, 査読有

- ⑦ Hitoshi Kurihara, Toshio Fuchigami, Toshiki Tajima, Kolbe Carbon-Carbon Coupling Electrosynthesis Using Solid-Supported Bases, *The Journal of Organic Chemistry*, 73, 6888-6890, 2008, 査読有
- ⑧ Toshiki Tajima, Hitoshi Kurihara, Toshio Fuchigami, Development of an Electrolytic System for Non-Kolbe Electrolysis Based on the Acid-Base Reaction between Carboxylic Acids as a Substrate and Solid-Supported Bases, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 6680-6681, 2007, 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① 田嶋稔樹, 有機電気化学における活性点分離の概念に関する考察, 電気化学会第76回大会, 2009年3月31日, 京都大学
- ② 田嶋稔樹, 固体塩基を用いるラクタム類の電解アルコキシ化, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月28日, 日本大学
- ③ 田嶋稔樹, 活性点分離の概念に基づく有機電解合成システムの開発, 電気化学会第75回大会, 2008年3月31日, 山梨大学
- ④ 田嶋稔樹, 活性点分離の概念に基づく有機電解合成, 日本化学会第88春季年会, 2008年3月28日, 立教大学
- ⑤ 田嶋稔樹, 固体酸・塩基を用いる新規電解反応システムの開発, 第31回有機電子移動化学討論会, 2007年6月15日, 鳥取大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田嶋 稔樹 (TAJIMA TOSHIKI)
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
研究者番号: 50361770

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし