

自己評価報告書

平成23年 3月 31日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20350046

研究課題名（和文） 微小空間を活用する有機電解プロセスのブレークスルー

研究課題名（英文） Breakthrough of Organic Electrosynthesis Using Tiny Space

研究代表者

跡部 真人 (ATOBE MAHITO)

横浜国立大学・環境情報研究院・教授

研究者番号：90291351

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：反応場、有機電解合成

1. 研究計画の概要

本研究は反応場が微小空間であるマイクロリアクターの特徴を活用した全く新しい電解合成反応や電解システムの構築を目指すものであり、具体的には以下の4つのテーマを展開する。

- 1) 支持電解質を必要としない環境調和型電解合成システムの開発
- 2) 液-液平行流を活用した求核剤の電位に影響されない陽極置換反応システムの開発
- 3) 微小空間を活用した電解発生活種同士のカップリング反応
- 4) 両極での反応を活用するラセミアルコールのデラセミ化反応の創製

2. 研究の進捗状況

(1)「支持電解質を必要としない環境調和型電解合成システムの開発」に関する研究ではフロー式薄層電解セルをベースとする反応システムを試作し、メタノールや酢酸をを溶媒とする各種有機化合物のメトキシ化反応やアセトキシ化反応を支持塩を加えずに実施したところ、いずれも高収率で目的化合物を得ることに成功した。

(2)「液-液平行流を活用した求核剤の電位に影響されない陽極置換反応システムの開発」に関する研究では、2方向から電解液を混層できるマイクロリアクター型の電解セルを試作し、基質にN-カルボメトキシピロリジン（酸化電位：1.91 V vs. Ag/AgCl）を、求核剤にアリルトリメチルシラン（酸化電位：1.75 V vs. Ag/AgCl）を用いた陽極置換反応に当該システムを適用したところ、求核剤の陽極での酸化は抑制され、目的の陽極置換反応が90%以上もの高収率で進

行することがわかった。

(3)「微小空間を活用した電解発生活種同士のカップリング反応」に関する研究においても、2方向から電解液を混層できるマイクロリアクター型の電解セルを試作し、電解カルボアシル化反応のような活性種同士のクロスカップリング反応を高効率に進行させることに成功した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

上述のように当初計画した4つのテーマのうち3つについては既に遂行し、いずれも予想通りの結果が得られている。

4. 今後の研究の推進方策

4つめのテーマ「両極での反応を活用するラセミアルコールのデラセミ化反応の創製」については残り1年の研究期間内に実施し、本研究課題をまとめたいと考えている。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕（計16件）

- ① Fumihito AMEMIYA, Keishi FUSE, Toshio FUCHIGAMI, Mahito ATOBE, Chemoselective Reaction System Using a Two Inlets Micro-flow Reactor: Application to Reductive Carbonyl Allylation, *Chem. Commun.* **46**, 2730-2732 (2010), 査読有.
- ② John D. WATKINS, Fumihito AMEMIYA, Mahito ATOBE, Philip C. BULMAN-PAGE, Frank MARKEN, Liquid | Liquid Biphasic Electrochemistry in Ultra-turrax Dispersed Acetonitrile | Aqueous Electrolyte Systems,

Electrochim. Acta, **55**, 8808-8814 (2010), 査読有.

- ③ Mahito ATOBE, Kengo ISHIKAWA, Ryosuke ASAMI, Toshio FUCHIGAMI, A New Approach to Size-Controlled Synthesis of Conducting Polymer Microspheres Using Pulsed Sonoelectrochemical Polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6069-6072 (2009), 査読有.
- ④ Daisuke HORII, Fumihiko AMEMIYA, Toshio FUCHIGAMI, Mahito ATOBE, A Novel Electrosynthetic System for Anodic Substitution Reactions Using Parallel Laminar Flow in a Micro-Flow Reactor, *Chem. Eur. J.*, **14**, 10382-10387 (2008), 査読有.
- ⑤ Fumihiko AMEMIYA, Daisuke HORII, Toshio FUCHIGAMI, Mahito ATOBE, Self-supported Paired Electrosynthesis Using a Micro-flow Reactor without Intentionally Added Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, E162-E165 (2008), 査読有.

[学会発表] (計 30 件)

- ① Mahito ATOBE, Electrosynthetic Processes Using Unique Fields and Methods, 1st German-Japanese Symposium on Electrosynthesis., 2010 年 10 月 2 日, Bonn, Germany.
- ② Mahito ATOBE, Fumihiko AMEMIYA, Daisuke HORII, Toshio FUCHIGAMI, A Novel Electrosynthetic System Using Parallel Laminar Flow in a Micro-Flow Reactor, The 61st Annual Meet. of Inter. Soc. Electrochem., 2010 年 9 月 30 日, Nice, France.
- ③ Mahito ATOBE, Shintaro IKARI, Fumihiko AMEMIYA, Ryosuke ASAMI, Toshio FUCHIGAMI, Environmental-Friendly Emulsion Electrosyntheses Using Acoustic Emulsification, 217th Electrochem. Soc. Meet., 2010 年 4 月 26 日, Vancouver, Canada.
- ④ Fumihiko AMEMIYA, Toshio FUCHIGAMI, Mahito ATOBE, Development of Chemoselective Microflow Reactor: Application to Regioselective Cathodic Carbonyl Allylation, 215th Electrochem. Soc. Meet., 2009 年 10 月 4 日, Viena, Austria.
- ⑤ Fumihiko AMEMIYA, Daisuke HORII, Toshio FUCHIGAMI, Mahito ATOBE, Development of a Self-Supported Paired Electrosynthetic System using a Micro-flow Reactor, 214th Electrochem. Soc. Meet.,

2008 年 10 月 13 日, Honolulu, USA.

[図書] (計 2 件)

- ① 跡部真人, 逢坂哲弥, 加納健司, 桑畑 進, 立間 徹, 門間聰之, みみずく書房, Q&A で理解する電気化学測定法, 2009 年, pp. 1-208.
- ② 跡部真人, 丸善, イオン液体 (第 10 章), "カーク・オスマー 化学技術・環境ハンドブック", 2009 年, pp. 221-272 (第 1 巻).

[その他]

- ① 研究室ホームページ
<http://www.atobe-lab.ynu.ac.jp>
- ② **Highlights in Chemical Science** 誌に論文が紹介
(*Highlights in Chemical Science*, April 2010, Volume 7, Issue 4)
Chemoselective Reaction System Using a Two Inlet Micro-flow Reactor: Application to Carbonyl Allylation
Amemiya, F.; Fuse, K.; Fuchigami, T.; Atobe, M. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2730-2732.