

Title	電解発生化学種を活用した有機電解反応の開発
Sub Title	Electro-organic synthesis utilizing electrogenerated species
Author	山本, 崇史(Yamamoto, Takashi)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2022
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2021.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>本研究課題では、電極表面での酸化還元反応によって生成する電解発生化学種を活用した有機電解反応を開発することを目的とした。電解発生化学種は高い反応性を示すことから、一般的な有機合成では難しいとされる、不活性（安定）な分子を変換することが期待できる。以上の観点から、工業上、極めて重要な芳香族炭化水素（例：トルエンやキシレン、クメン）の直截的酸化反応をターゲットとした。</p> <p>さまざまな反応系において酸化反応が検討されているクメンを基質として選択した。クメンを酸化することによって得られるクメンヒドロペルオキシドは、酸性条件下での加水分解反応を経てフェノールとアセトンへと変換される（クメン法の第2段階と第3段階）。現行の工業プロセスでは触媒や高温・高圧条件が必要であることから、サステナビリティに課題がある。一方、電解発生化学種を活用した有機電解反応においては触媒が不要であり、常温・常圧下でも十分に反応が進行することが期待できる。実際に、反応溶媒、支持電解質、印加電流密度、通電量、電極材料といったパラメーターを系統的に検討した結果、電極材料としてダイヤモンド電極を用いることによって良好に反応が進行し、主生成物としてアセトフェノンが得られた。反応の経時変化を追跡することによって、主生成物であるアセトフェノンはクメンヒドロペルオキシドを経由して生成していることがわかった。ダイヤモンド陽極上でクメンが二電子酸化されて生成するカチオン種に対し、ダイヤモンド陰極上で酸素が一電子還元されて生成するスーパーオキシドが付加することによって反応が進行する機構が推定された。さらに、バッチセルではなく、フローセルを用いて同様にクメンを酸化したところ、クメンヒドロペルオキシドの単離収率が増加した。現在、主生成物としてクメンヒドロペルオキシドが得られる反応条件を探索中である。</p> <p>This research project was aimed at the development of electro-organic reactions utilizing electrogenerated chemical species produced by redox reactions on electrode surfaces. Since electrogenerated species are highly reactive, they can even convert inert (stable) molecules, which are considered difficult in general organic synthesis. From this viewpoint, I focused on a straightforward oxidation reaction of aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene, and cumene. Cumene was chosen as a substrate, because oxidation reactions of cumene have been extensively investigated in various reaction systems. Cumene hydroperoxide obtained by oxidation of cumene, is converted to phenol and acetone via hydrolysis reactions under acidic conditions (i.e. steps 2 and 3 of the cumene method). Since the current industrial processes require catalysts and relatively harsh conditions, development of a sustainability process is challenging. On the other hand, electro-organic reactions utilizing electrogenerated chemical species do not require a catalyst and proceed sufficiently even under ambient temperature and pressure. As a result of the systematic investigation of reaction parameters such as solvent, supporting electrolyte, applied current density, amount of charge, and electrode material, the reaction proceeded well when diamond electrodes were used, and acetophenone was obtained as the main product. By tracing the time course of reaction, acetophenone was converted from cumene hydroperoxide. The mechanism of the reaction was postulated to be the addition of superoxide formed by one-electron reduction of oxygen on the diamond cathode to the cationic species formed by the two-electron oxidation of cumene on the diamond anode. Furthermore, when cumene was oxidized in the same manner using a flow cell instead of a batch cell, the isolated yield of cumene hydroperoxide increased. I am currently investigating reaction conditions where cumene hydroperoxide can be obtained as the main product.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2021000003-20210063

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究代表者	所属	理工学部	職名	専任講師	補助額	1,000 (特A)千円
	氏名	山本 崇史	氏名 (英語)	Takashi Yamamoto		
研究課題 (日本語)						
電解発生化学種を活用した有機電解反応の開発						
研究課題 (英訳)						
Electro-Organic Synthesis Utilizing Electrogenerated Species						
1. 研究成果実績の概要						
<p>本研究課題では、電極表面での酸化還元反応によって生成する電解発生化学種を活用した有機電解反応を開発することを目的とした。電解発生化学種は高い反応性を示すことから、一般的な有機合成では難しいとされる、不活性(安定)な分子を変換することが期待できる。以上の観点から、工業上、極めて重要な芳香族炭化水素(例:トルエンやキシレン、クメン)の直截的酸化反応をターゲットとした。</p> <p>さまざまな反応系において酸化反応が検討されているクメンを基質として選択した。クメンを酸化することによって得られるクメンヒドロペルオキシドは、酸性条件下での加水分解反応を経てフェノールとアセトンへと変換される(クメン法の第2段階と第3段階)。現行の工業プロセスでは触媒や高温・高圧条件が必要であることから、サステナビリティに課題がある。一方、電解発生化学種を活用した有機電解反応においては触媒が不要であり、常温・常圧下でも十分に反応が進行することが期待できる。実際に、反応溶媒、支持電解質、印加電流密度、通電量、電極材料といったパラメーターを系統的に検討した結果、電極材料としてダイヤモンド電極を用いることによって良好に反応が進行し、主生成物としてアセトフェノンが得られた。反応の経時変化を追跡することによって、主生成物であるアセトフェノンはクメンヒドロペルオキシドを経由して生成していることがわかった。ダイヤモンド陽極上でクメンが二電子酸化されて生成するカチオン種に対し、ダイヤモンド陰極上で酸素が一電子還元されて生成するスーパーオキシドが付加することによって反応が進行する機構が推定された。さらに、バッチセルではなく、フローセルを用いて同様にクメンを酸化したところ、クメンヒドロペルオキシドの単離収率が増加した。現在、主生成物としてクメンヒドロペルオキシドが得られる反応条件を探索中である。</p>						
2. 研究成果実績の概要 (英訳)						
<p>This research project was aimed at the development of electro-organic reactions utilizing electrogenerated chemical species produced by redox reactions on electrode surfaces. Since electrogenerated species are highly reactive, they can even convert inert (stable) molecules, which are considered difficult in general organic synthesis. From this viewpoint, I focused on a straightforward oxidation reaction of aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene, and cumene.</p> <p>Cumene was chosen as a substrate, because oxidation reactions of cumene have been extensively investigated in various reaction systems. Cumene hydroperoxide obtained by oxidation of cumene, is converted to phenol and acetone via hydrolysis reactions under acidic conditions (i.e. steps 2 and 3 of the cumene method). Since the current industrial processes require catalysts and relatively harsh conditions, development of a sustainability process is challenging. On the other hand, electro-organic reactions utilizing electrogenerated chemical species do not require a catalyst and proceed sufficiently even under ambient temperature and pressure. As a result of the systematic investigation of reaction parameters such as solvent, supporting electrolyte, applied current density, amount of charge, and electrode material, the reaction proceeded well when diamond electrodes were used, and acetophenone was obtained as the main product. By tracing the time course of reaction, acetophenone was converted from cumene hydroperoxide. The mechanism of the reaction was postulated to be the addition of superoxide formed by one-electron reduction of oxygen on the diamond cathode to the cationic species formed by the two-electron oxidation of cumene on the diamond anode. Furthermore, when cumene was oxidized in the same manner using a flow cell instead of a batch cell, the isolated yield of cumene hydroperoxide increased. I am currently investigating reaction conditions where cumene hydroperoxide can be obtained as the main product.</p>						
3. 本研究課題に関する発表						
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)			
T. Yamamoto, T. Saitoh	Electro-Organic Synthesis	Diamond Electrodes: Fundamentals and Applications	March 16, 2022			
M. Kitano, T. Yamamoto, S. Nishiyama, Y. Einaga	Development of Oxidation Reaction of Cumene Utilizing Diamond Electrodes	The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021)	December 21, 2021 (Virtual)			
T. Yamamoto	Electrosynthesis Using Boron-Doped Diamond Electrode	The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021)	December 21, 2021 (Virtual)			
山本崇史, 栄長泰明	第II編: 合成手法・応用, 第23章: ダイヤモンド電極を用いた有機電解合成	有機電解合成の新潮流	2021 年 9 月 18 日			
北野麻奈, 山本崇史, 齊藤毅, 西山繁, 栄長泰明	ダイヤモンド電極を活用したクメン酸化反応の開発	第45回有機電子移動化学討論会	2021 年 6 月 24 日 (オンライン)			