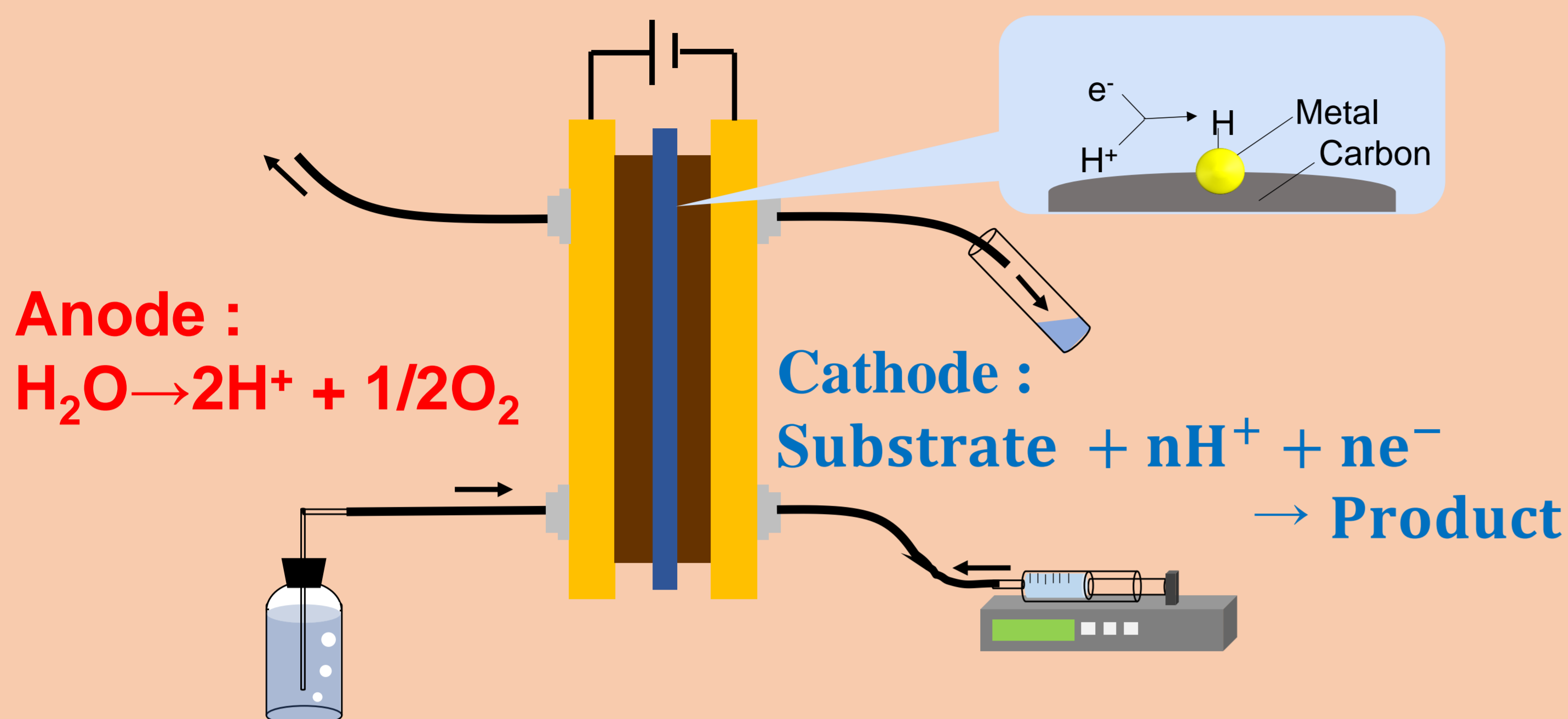


有機電解合成は電極と有機基質間の直接電子移動による酸化還元プロセスに基づいていることから、重金属などを含む酸化還元剤を必要としない環境調和型電子移動プロセスであると言える。また、常温・常圧といった温和な条件下で実施できる上、反応の駆動・停止をスイッチのON・OFFだけで行える優れた反応制御性も兼ね備えている。このような特長から、有機電解合成はグリーン・サステナブルケミストリー(GSC)の一翼を担うものとして脚光を浴びている。跡部研究室では、従来の有機電解合成では為し得なかった反応制御の精密化およびGSCへの更なる貢献を指向し、新しい概念と原理・手法に基づく電気化学リアクターの開発を行ってきた。

PEM (Proton Exchange Membrane) 型リアクター

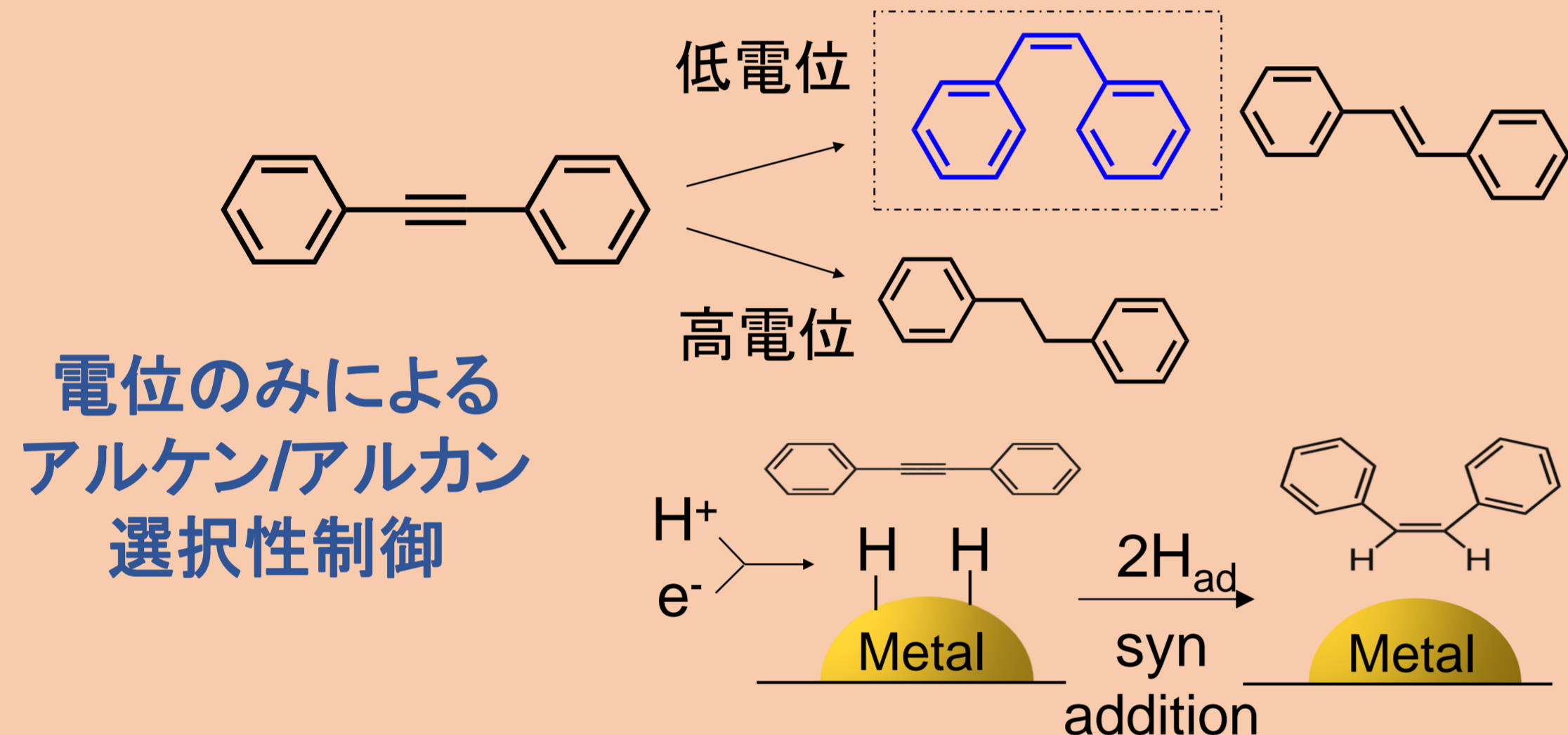


PEM型リアクターとは、既に商用化されている燃料電池セルを転用した固体高分子電解質電解ユニットであり、隔膜にプロトン交換膜(Proton Exchange Membrane)を用いる。PEM型リアクターの使用により、以下の特長を有する革新的な電解合成プロセスが実現される。

- ・ 隔膜中のプロトン移動を利用することで、**支持電解質の添加が不要**となる。
- ・ 触媒担持多孔質カーボン陽陰極とすることで、**反応場が三次元化**される。
- ・ 陽陰極がPEMによってのみ隔てられるため、**溶液抵抗のないエネルギー効率に優れた電解合成が可能**となる。
- ・ **規模による効率損失が少なく**、風力や太陽光などの再生可能エネルギー導入を見越した**起動停止の追従性にも優れる**。

PEM型リアクターによる選択的電解水素化反応

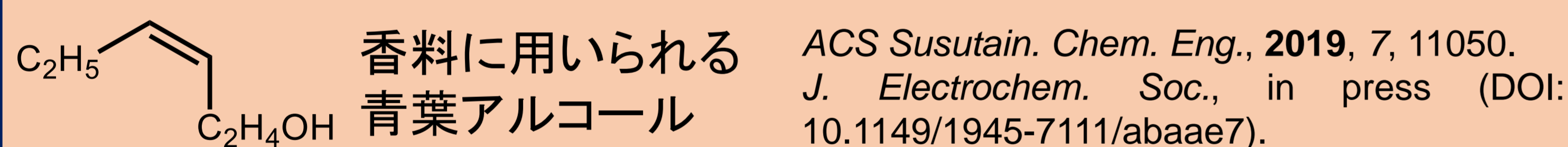
Z-アルケンへの選択的水素化反応



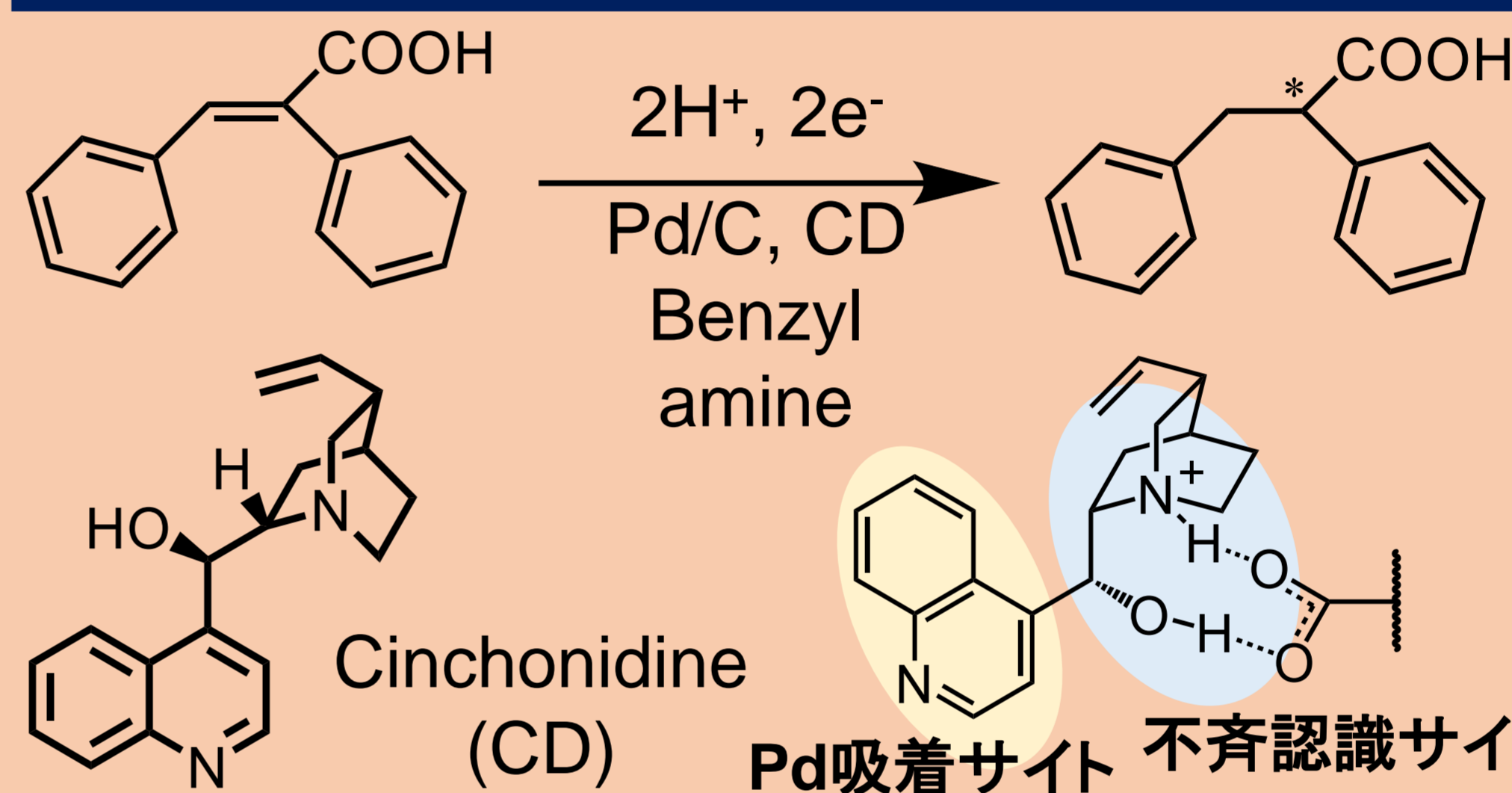
Pd金属触媒上において電気化学的に生成した活性水素が基質にsyn付加し、電位の制御により**Z-アルケンを高選択的に得られる**。

本反応は電位のみによるアルケン/アルカン選択性を実現するものであり、有毒な鉛化合物などを使用する**Lindlar触媒プロセス等の代替プロセス**としての確立を目指している。

本反応は末端アルケンや青葉アルコールの合成にも適用可能である。



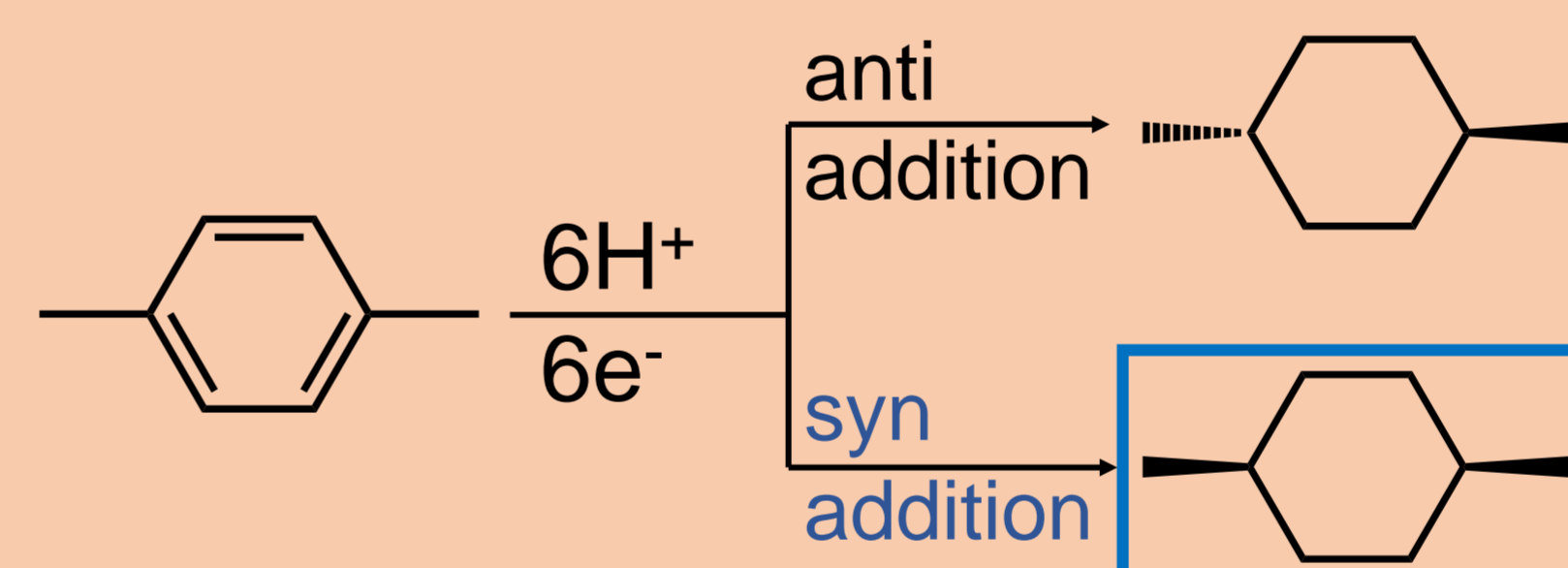
不斉水素化反応



不均一系反応場での電解不斉水素化により**50%ee以上の不斉収率**で目的のカルボン酸が得られることを見出している。

Electrochem. Commun., 2020, 115, 106734.

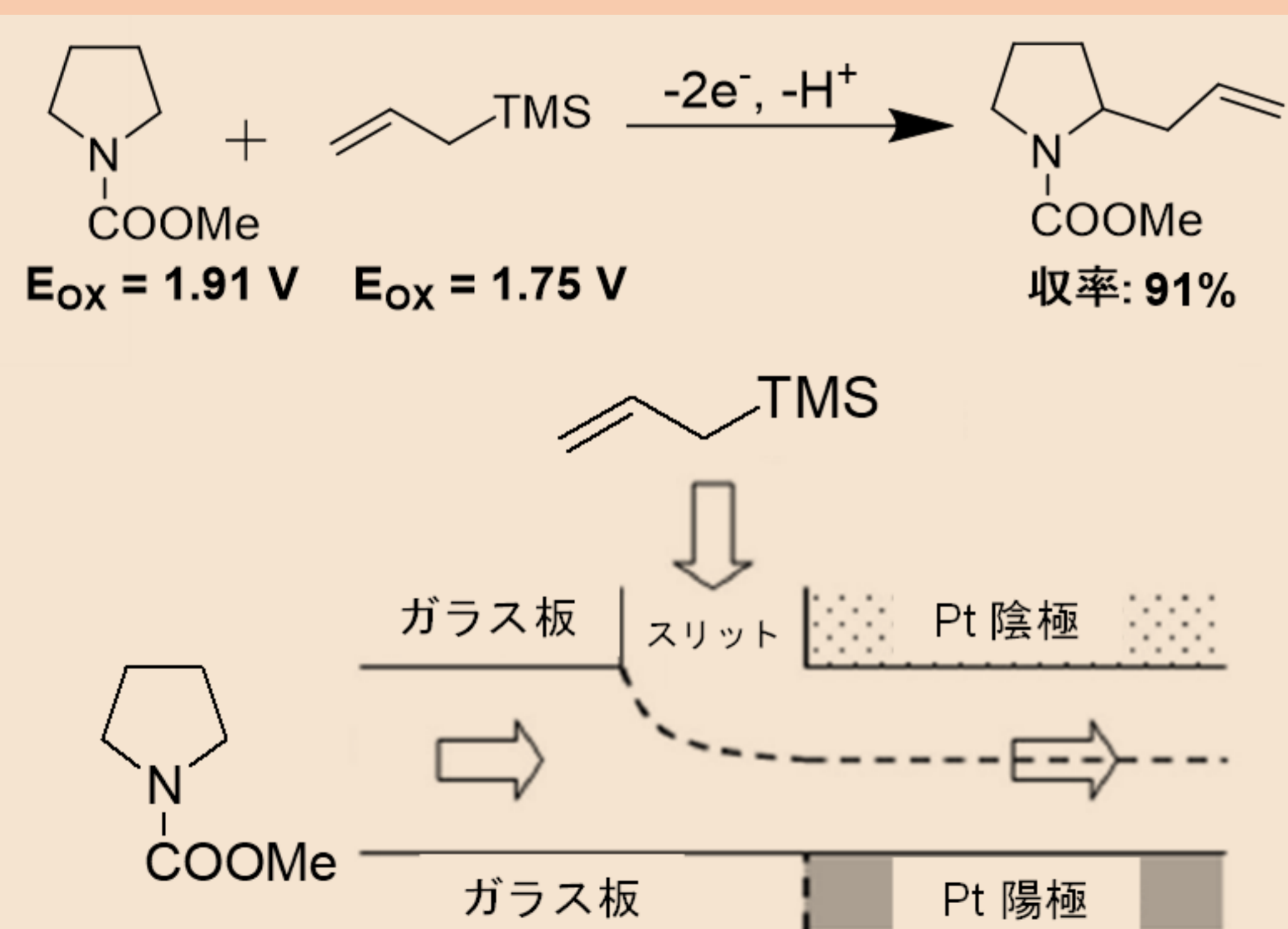
芳香族化合物の立体選択的水素化反応



Ru触媒を用いて芳香環を水素化すると、活性水素種のsyn付加により、**cis/trans = 89/11の選択率**でシクロヘキサン環を合成することができる。トルイジン等の含窒素芳香族化合物にも適用可能である。

Chem. Lett., 2016, 45, 1437.

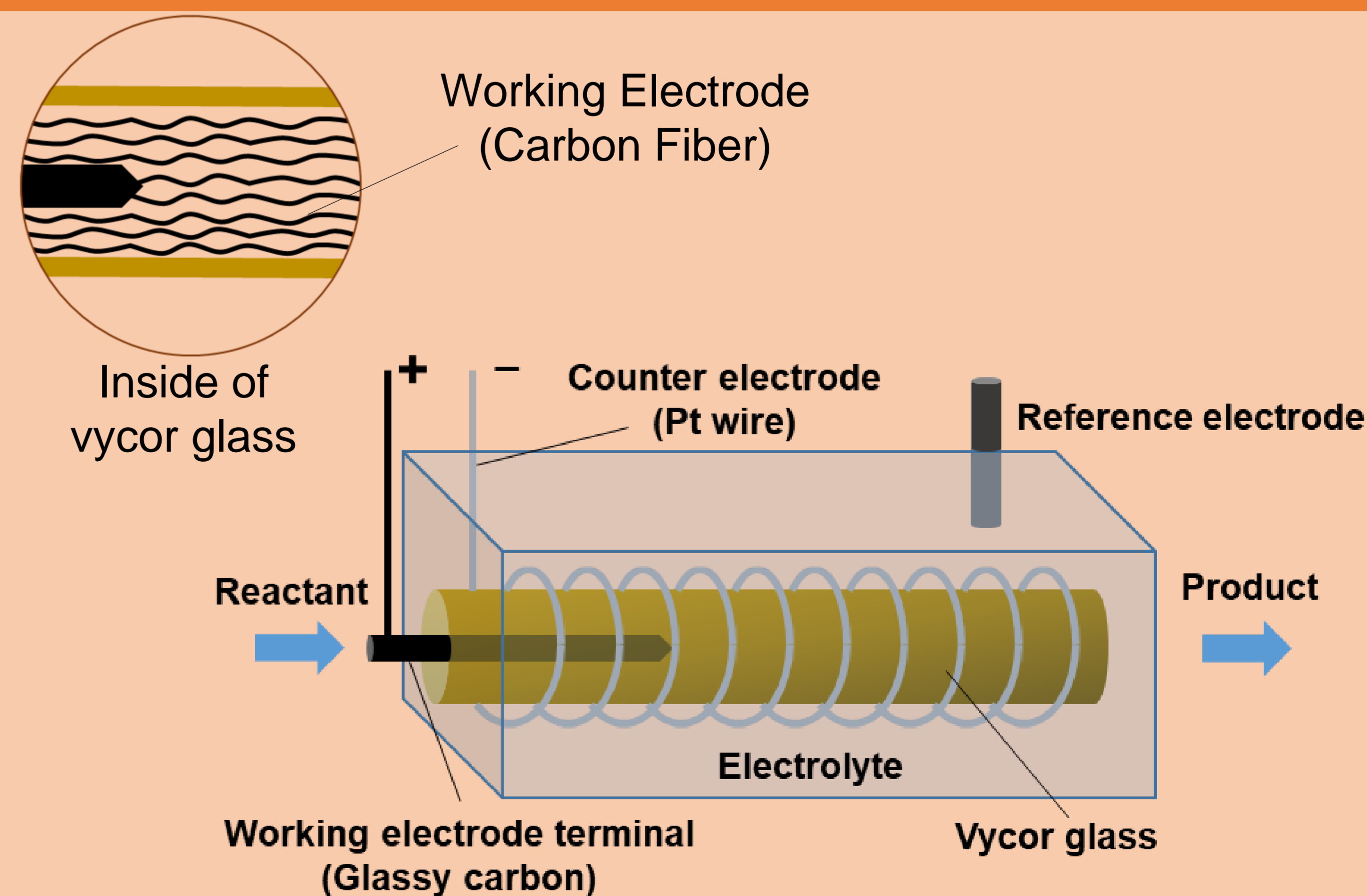
液-液平行流フローマイクロリアクター



J. Am Chem. Soc. 2007, 129, 11692.
Chem. Eur. J. 2008, 14, 10382.
Chem. Commun. 2010, 46, 2730.
Org. Biomol. Chem. 2011, 9, 4256.
Chem. Commun. 2015, 51, 4891.

2液導入型の電気化学マイクロリアクターを利用することで、所望の陽極置換反応を高効率に進行させることができる。すなわち、レイノルズ数の小さいリアクター内へ2方向から溶液を導入することで**液-液平行流**を形成させ、基質のみを含む電解液の層流を陽極側に、求核剤のみを含む電解液の層流を陰極側とすることで、図のような**求核剤の方が酸化されやすいモデル反応においても基質のみを優先的に酸化**させることができる。しかも、リアクター内の流路は非常に微小であることから、生じた高活性なカチオン中間体は分解することなく求核剤にまで到達することができ、結果として**目的の陽極置換体が高収率で得られる**。

カラム型フロー電解リアクター



容積2 mLのカラム電極に含まれる炭素繊維の総表面積は約3,000 cm²にも及び、**電極反応場が拡張され、さらに流通型とすることで連続した効率的な電解酸化が実施できる**。これらの利点を活かし、炭素繊維への**TEMPOや金触媒粒子の修飾**を行うことで、アルコール類の選択的電解酸化反応が実現された。

Unpublished results.