

無給電電解反応の原理検証～電解重合反応を例に～

(東工大物質理工¹⁾) ○稲木 信介¹

Proof-of-Concept for Electrochemical Reactions without an Electrical Power Source - Case Study of Electropolymerization (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Shinsuke Inagi¹

Electrochemistry is a powerful tool for organic synthesis based on electron transfer-driven reactions at the substrate/electrode interface. The use of electricity for synthetic reactions without the need for hazardous chemical oxidants and reductants is recognized as a green and sustainable approach. We have recently developed a split bipolar electrode (s-BPE) system, in which the redox reactions can be driven in a low electrolyte concentration, with batch and flow cells. Herein, we report novel s-BPE system for organic electrosynthesis driven under a streaming potential condition with a pressure flow. As a proof-of-concept study on electrosynthesis without an electric power supply, electrochemical oxidative polymerization of aromatic monomers such as pyrrole successfully yielded the corresponding polymer films on an electrode surface at the upstream, which acted as an anode.

Keywords : Bipolar electrode; Electropolymerization; Sustainability; Redox chemistry

近年、グリーンで持続可能な合成手法として、有機電解合成が注目されている¹⁾。化学酸化剤・還元剤の代わりに電極電子移動により基質の酸化・還元種を発生させることに加え、印加するエネルギーの精密制御が可能であるため、合成手法として大きな魅力がある²⁾。化学合成を電解合成に置き換える、“Electrifying Synthesis”をスローガンに、世界中で新しい電解合成手法が開発されている³⁾。我々は、陽極・陰極が同時に発現するワイヤレス電極であるバイポーラ電極を利用する電解システムに関する研究を推進している⁴⁾。本講演では、電解合成における電解質の削減、さらには給電を必要としない電解反応系など、サステナブル合成への挑戦について紹介する。

図1aに示すバイポーラ電気化学系では、低電解質濃度条件を用いるため、外部駆動電極に印加された電圧は電解液中に電場を発生させる。電源に接続されていない状態で設置された導体(分割バイポーラ電極)は、電場の影響により両端に界面電位差(ΔV_{BPE})を生じ、それが系中に存在する酸化還元種の電位差よりも大きい場合、バイポーラ電極上において酸化・還元反応が駆動する⁵⁾。分割バイポーラ電極間に電流計を接続することにより、バイポーラ電極を流れるファラデー電流を測定することができる。我々は、分割バイポーラ電極を用いて、バッチ式・フロー式電解合成法により、有機化合物の電解フッ素化に成功している⁶⁻⁸⁾。

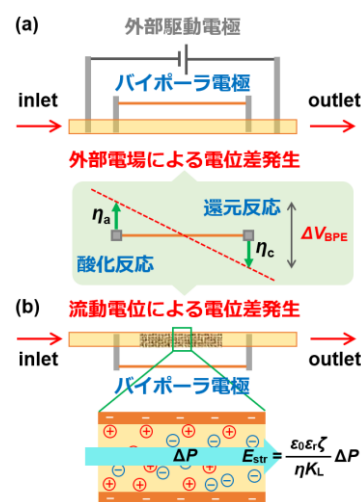


図1. (a) 外部電場、(b) 流動電位駆動のバイポーラ電極

特筆すべきは、電解質濃度を 1 mM まで下げても十分に反応が進行することであり、通常の電解反応では高濃度 (> 0.1 M) の電解質濃度を必要とするため、本手法では電解質使用量を大幅に削減することに成功した。

分割バイポーラ電極の発展型として、マイクロ流路への送液により生じる電位差 (流動電位) を用いて、バイポーラ電極を発現できることが知られている (図 1 b)⁹⁾。これは駆動電極を必要とせず、本質的に給電を必要としない電気化学系と言える。そこで、フロー式バイポーラ電解セルの技術を応用し、電場の発生源を外部駆動電極から流動電位へと変更して、無給電方式のバイポーラ電解反応システムの原理検証を行った。図 2 に示す電解セルを作製し、まず、電極間に電圧計を接続することにより、流動電位を観測した。電解液組成や流速を変化させて流動電位発生の最適化を図ったところ、2 V 以上の流動電位を観測した。次に、電流計を接続し、分割バイポーラ電極を駆動させた。ピロールの電解重合をモデル反応として、送液により無給電電解反応を検討したところ、上流側の電極表面にポリピロール膜が析出した。これは、上流側の電極が陽極として駆動し、その表面でピロールの電解酸化重合が進行したことを示唆している。その他、3,4-エチレンジオキシチオフェンの電解酸化重合にも成功しており、無給電方式のバイポーラ電解反応システムの原理検証に成功した¹⁰⁾。将来的には、給電が困難な極限環境においても駆動できる電解反応システムとして発展が期待される¹¹⁾。

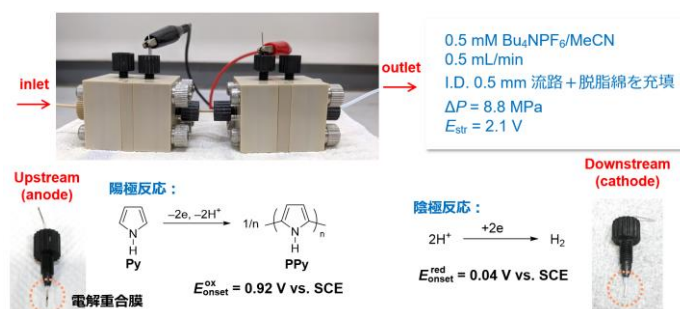


図 2. 無給電式電解セルによるピロールの電解酸化重合

1. Sustainable and Functional Redox Chemistry, S. Inagi (ed.), Royal Society of Chemistry, **2022**.
2. *Chem. Rev.*誌 (2017 年～2019 年) や、*Acc. Chem. Res.*誌 (2019 年～2020 年) で有機電解合成の特集が組まれている。
3. S. D. Minter, P. Baran, *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 545.
4. N. Shida, Y. Zhou, S. Inagi, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 2598.
5. S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, R. M. Crooks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10438.
6. K. Miyamoto, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *ChemElectroChem* **2019**, 6, 97.
7. N. Shida, E. Villani, M. Sanuki, K. Miyamoto, A. Gotou, T. Isogai, A. Yamauchi, T. Fuchigami, I. Tomita, S. Inagi, *Electrochemistry* **2021**, 89, 476.
8. H. Sakagami, H. Takenaka, S. Iwai, N. Shida, E. Villani, A. Gotou, T. Isogai, A. Yamauchi, Y. Kishikawa, T. Fuchigami, I. Tomita, S. Inagi, *ChemElectroChem* **2022**, 9, e202200084.
9. I. Dumitrescu, R. K. Anand, S. E. Fosdick, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4687.
10. S. Iwai, T. Suzuki, H. Sakagami, K. Miyamoto, Z. Chen, M. Konishi, E. Villani, N. Shida, I. Tomita, S. Inagi, *Commun. Chem.* **2022**, 5, 66.
11. JST・東工大プレスリリース「給電せずに電気化学反応を駆動」
<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20220527/index.html>