

酸素還元反応を活用した電気化学的分子変換

(慶大理工¹・筑波大学国際統合睡眠医科学研究機構²) ○山本 崇史¹・斉藤 毅²・栄長 泰明¹

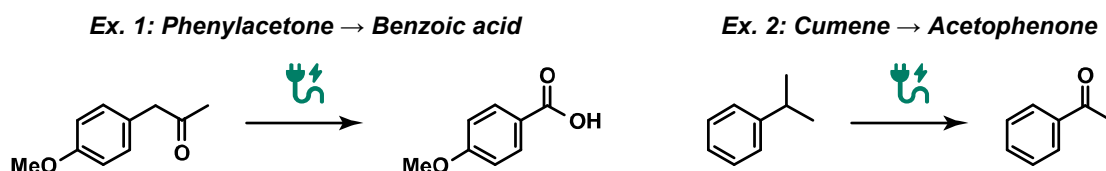
Electro-Conversion Utilizing Oxygen Reduction Reaction (¹*Faculty of Science and Technology, Keio University*, ²*Institute for Integrative Sleep Medicine, University of Tsukuba*,) ○Takashi Yamamoto,¹ Tsuyoshi Saitoh,² Yasuaki Einaga¹

Electro-organic synthesis, in which electrons act as a reagent, is regarded as a cost-efficient and sustainable green method because it does not require special reagents such as metal and chiral catalysts. In electro-organic synthesis, it is necessary to pay attention not only to a desired reaction at a working electrode, but also to a counter electrode reaction that plays a significant role in ensuring selectivity and efficiency. Here, we report electro-conversions utilizing oxygen reduction reactions on a boron-doped diamond cathode. When phenylacetone was used as a substrate, a corresponding carboxylic acid was afforded through an oxidative bond cleavage reaction. Furthermore, when cumene was used as a substrate, acetophenone was afforded through generation of cumene hydroperoxide and a subsequent electrochemical reaction.

Keywords : *Electro-Organic Synthesis; Diamond Electrode; Oxygen Reduction Reaction*

有機電解合成は電子を試薬として作用させることに加え、金属触媒などの特別な試薬を必要としないことから、低環境負荷型の合成手法として産学の両側面から大いに注目を集めている。実際に、有機電解合成では作用極で進行する所望の反応はもちろんのこと、選択性や効率を担保する役割を担う対極反応にも注意を払う必要がある¹⁾。本講演では、以上のような背景を踏まえた、ホウ素ドーパダイヤモンド陰極上で進行する酸素還元反応を活用する分子変換を報告する。

フェニルアセトン類を基質とした場合、対応する安息香酸が得られた²⁾。これは、ダイヤモンド陰極上での酸素還元によって生成したスーパーオキシドが活性種として作用し、アシル-炭素結合が酸化的に開裂する反応であると推定された。また、クメンを基質とした場合、アセトフェノンが得られた³⁾。これは、上述の分子変換と同様に、ダイヤモンド陰極上での酸素還元によって生成したヒドロペルオキシドアニオンが活性種として作用し、過酸化物であるクメンヒドロペルオキシドを経由する電解酸化反応であると推定された。



1) M. Klein, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204140.

2) Y. Zhang, T. Sugai, T. Yamamoto, N. Yamamoto, N. Kutsumura, Y. Einaga, S. Nishiyama, T. Saitoh, H. Nagase, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4194.

3) M. Kitano, T. Saitoh, S. Nishiyama, Y. Einaga, T. Yamamoto, *Beilstein J. Org. Chem.* **2022**, *18*, 1154.