

博士論文

PEM 型リアクター中での  
電解水素化反応に関する基礎研究  
“Fundamental study on electrochemical  
hydrogenation in a PEM reactor”

横浜国立大学大学院 理工学府

化学・生命系理工学専攻

深澤 篤

Atsushi Fukazawa

2021 年 3 月

## 目次

### 第1章 序論

1.1. 緒言	1
1.2. 地球温暖化とエネルギー問題	3
1.3. 有機電解合成反応の特徴と課題	6
1.4. SPE 電解技術	9
1.5. PEM(Proton Exchange Membrane)型リアクター	11
1.6. 本論文の概要	16
1.7. 参考文献	22

### 第2章 PEM型リアクターを用いたトルエンの電解水素化反応における貴金属触媒種の効果

2.1. 緒言	
2.1.1. 水素エネルギー	25
2.1.2. エネルギーキャリア	27
2.1.3. 有機ハイドライド法	29
2.1.4. 本章の概要	32
2.2. 実験及び実験操作	
2.2.1. 装置	33
2.2.2. 試薬	35
2.2.3. 電極・膜接合体 (MEA) 作製方法	36
2.2.4. 電解水素化	39
2.2.5. 電解生成物の分析	40
2.2.6. 電気化学測定	40
2.2.7. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定	41
2.2.8. 水素流通下昇温還元測定(H <sub>2</sub> -Temperature-programmed reduction : H <sub>2</sub> -TPR)	41
2.3. 結果および考察	
2.3.1. 貴金属触媒種の検討	42
2.3.2. 反応メカニズムの推定	47
2.3.3. 貴金属触媒担持量の検討	52
2.3.4. 副生成物の考察	55
2.3.5. アノード水電解プロセスの適用	57
2.4. 結言	58

2.5. 参考文献	59
-----------	----

### 第3章 PEM型リアクターを用いた安息香酸類の電解水素化反応

3.1. 緒言	
3.1.1. 安息香酸類の水素化反応の工業的価値	63
3.1.2. 安息香酸類の水素化手法	64
3.1.3. 本章の概要	66
3.2. 実験及び実験操作	
3.2.1. 装置	66
3.2.2. 試薬	67
3.2.3. 電極・膜接合体 (MEA) 作製方法	68
3.2.4. 電解水素化	69
3.2.5. 電解生成物の分析	69
3.2.6. 電気化学測定	70
3.3. 結果および考察	
3.3.1. 安息香酸の電解水素化における貴金属触媒種の検討	71
3.3.2. リニアスイープボルタンメトリーによる金属触媒の活性評価	73
3.3.3. 基質濃度の検討	75
3.3.4. 基質汎用性の検討	76
3.3.5. 立体選択性における貴金属触媒種の検討	83
3.3.6. アノード水電解プロセスの適用	84
3.4. 結言	85
3.5. 参考文献	86

### 第4章 シンコナルカロイドを不斉修飾剤とする PEM型リアクター中での $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸類の電解不斉水素化反応

4.1. 緒言	
4.1.1. 光学活性物質	89
4.1.2. 光学活性物質調整法	90
4.1.2.1. キラルプール法	90
4.1.2.2. 光学分割法	91
4.1.2.3. 不斉合成法	91
4.1.2.3.1. ジアステレオ選択的不斉合成	92
4.1.2.3.1. エナンチオ選択的不斉合成	92
4.1.3. 不斉水素化反応	93
4.1.4. 電解不斉水素化反応	96

4.1.5. 本章の概要	97
4.2. 実験及び実験操作	
4.2.1. 装置	98
4.2.2. 試薬	99
4.2.3. 電極・膜接合体 (MEA) 作製方法	101
4.2.4. 基質合成	101
4.2.5. 電解水素化	102
4.2.6. 電解生成物の分析	103
4.2.7. 電気化学測定	104
4.3. 結果および考察	
4.3.1. 触媒前処理の検討・アミン添加効果の検討	105
4.3.2. 電流密度の検討	107
4.3.3. 不斉修飾剤の検討	110
4.3.4. 基質汎用性の検討	112
4.3.5. ラセミ化の有無の検討	113
4.3.6. アノード水電解プロセスの適用	114
4.4. 結言	115
4.5. 参考文献	116

## 第5章 キラルならせんポリアミドを不斉源とする PEM 型リアクター中での イタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応

5.1. 緒言	
5.1.1. イタコン酸類の不斉水素化反応	120
5.1.2. キラルらせんポリアミド修飾 Pt 反応場を用いた不斉水素化反応	120
5.1.3. キラル修飾電極・キラル金属電極による不斉合成反応	121
5.1.4. 本章の概要	122
5.2. 実験及び実験操作	
5.2.1. 装置	123
5.2.2. 試薬	124
5.2.3. 電極・膜接合体 (MEA) 作製方法	125
5.2.4. 分子量測定	126
5.2.5. FT-IR 解析	127
5.2.6. UV・CD 解析	127
5.2.7. 電解水素化	127
5.2.8. 電解生成物の分析	128
5.2.9. 電気化学測定	128

5.3. 結果および考察	
5.3.1. キラルらせんポリアミドのキャラクタリゼーション	130
5.3.2. キラルポリアミド修飾 Pd を用いたイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応	133
5.3.3. パルス電解不斉水素化	137
5.3.4. アノード水電解プロセスの適用	139
5.4. 結言	140
5.5. 参考文献	141

## 第 6 章 総括

総括	143
社会貢献性・事業性	146
報文	154
学会発表・受賞歴	155
謝辞	159

# 第 1 章

## 序論

## 第1章 序論

### 1.1. 緒言

温室効果ガスの継続的な排出により地球温暖化が進行している。これを抑制するために、2015年に開催されたCOP21において気候変動問題に関する国際的枠組みであるパリ協定が採択された。パリ協定は脱炭素化社会の実現を目指し、先進国、途上国の区別なく温室効果ガスの削減努力を義務づけた歴史上初めての枠組みであることから、世界全体の地球温暖化に対する関心が高まっていることを示している。この中には2050年までには80%の二酸化炭素を削減することが言及されているが、これまでの技術の延長では到底達成し得ない目標値である。したがって、温室効果ガス排出量の削減を実現するためには様々な産業において抜本的な技術革新が必要不可欠である。日本でもこのパリ協定を受けて「エネルギー・環境イノベーション戦略」が2016年に取りまとめられた。この戦略の中では、エネルギー多消費型産業からの脱却を目指し、革新的生産プロセスの構築が掲げられている。つまり、エネルギーを大量に消費するような高温高压プロセスに代わる革新的な生産プロセスの構築が求められることになるが、この要求に応え得る手法の一つとして有機電解合成法が挙げられる。

近年、有機電解合成は環境調和型な有機合成プロセスとして注目されている。常温常圧下であっても通常の有機合成反応に用いる熱エネルギーと桁違いのポテンシャルエネルギーを持ち、1.3 Vの電位差は10000°Cにも相当する。このように、有機電解合成は常温常圧といった穏和な条件下でも電位を制御するだけで化学反応を進行させることができ、生産プロセスにおける熱消費の大幅な削減に貢献できると考えられる。また、有機電解合成は、反応基質と電極間の直接的な電子移動により進行することから、一般的に有害とされる重金属などを含む酸化還元剤を用いる必要がない。更には、再生可能エネルギー由来の電力を利用した電解合成を行うことで持続可能な社会の構築においても大きく貢献することが期待される。

しかしながら、有機電解合成を実用化プロセスに導入する際に、後述するいくつかの課題が残されている。これら課題解決のために、本研究では固体高分子型燃料電池に採用されているプロトン交換膜(PEM: Proton Exchange Membrane)型リアクターの利用を着想した。

以上の背景から本博士論文では、PEM 型リアクター中での新規有機電解合成システムの構築を見据えて種々の電解水素化反応について検討を行った。具体的には水素貯蔵のための有機ヒドライドの電解合成をはじめ、ファインケミカルズ合成を指向した安息香酸類の電解核水素化反応や不飽和カルボン酸類の電解不斉水素化反応の確立を目指した。



## 1.2 地球温暖化とエネルギー問題

2015年に開催されたCOP21においてパリ協定が採択された。その中では、地球温暖化の進行を抑制するために、大幅な温室効果ガスの削減が謳われている<sup>1</sup>。しかしながら、世界全体で抜本的なイノベーションを取り入れない限り、莫大な量の温室効果ガスを削減することは到底不可能と言える。2050年までに80%の二酸化炭素を低減することを目標に、我が国では「エネルギー・環境イノベーション戦略」が取りまとめられ、「省エネルギー」、「蓄エネルギー」、「創エネルギー」を推進する有望な革新技术の創出に対して重点的に取り組むことが盛り込まれている。その中において「省エネルギー」を推進するものとして「高温高压プロセスを伴わない革新的な生産技術の構築」が謳われている<sup>2</sup>。Figure1-1よりエネルギー消費量を産業別に見たとき、化学産業が突出していることがわかる<sup>3</sup>。化学産業が発展してきたことで私たちの暮らしが豊かになったわけだが、化学品の製造プロセスでは、莫大なエネルギーを消費する熱や圧力などを利用したものが大半である。したがって、豊かな生活を維持しながらも温室効果ガス排出量の大幅な削減を実現するためには、エネルギー消費を大幅に低減できる化学プロセスの抜本的改革が必要であると考えられる。

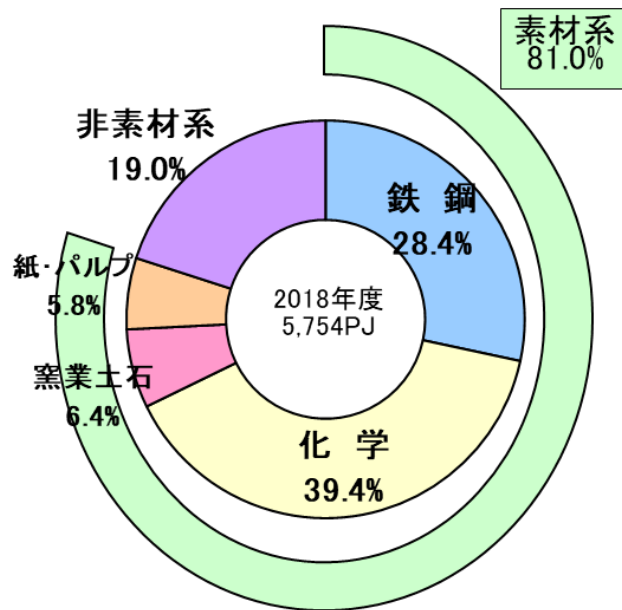


Figure 1-1. Comparison of energy consumption in each industry<sup>3</sup>.

一方で、日本国内におけるエネルギー供給源の内訳をみると、化石燃料に大きく依存しており、これに由来する温室効果ガスが多く排出されている。Figure1-2 に我が国におけるエネルギー供給源の内訳を示す（資源庁のデータに基づき作成）<sup>4</sup>。2010 年の場合は約 7 割、2017 年の場合は約 8 割が化石燃料によって占められている。一方で、大きく異なる点は原子力エネルギーの割合である。2010 年以降、東日本大震災の影響により原子力エネルギーを減らしていく方針がとられたため、2017 年の段階においては 3.1%にまで低減された。二酸化炭素を排出しないという点では優れたエネルギーではあるが、リスクを考えたときに今後普及していくことはかなり厳しいことが予想される。そこで、注目されているのが再生可能エネルギーの導入である。

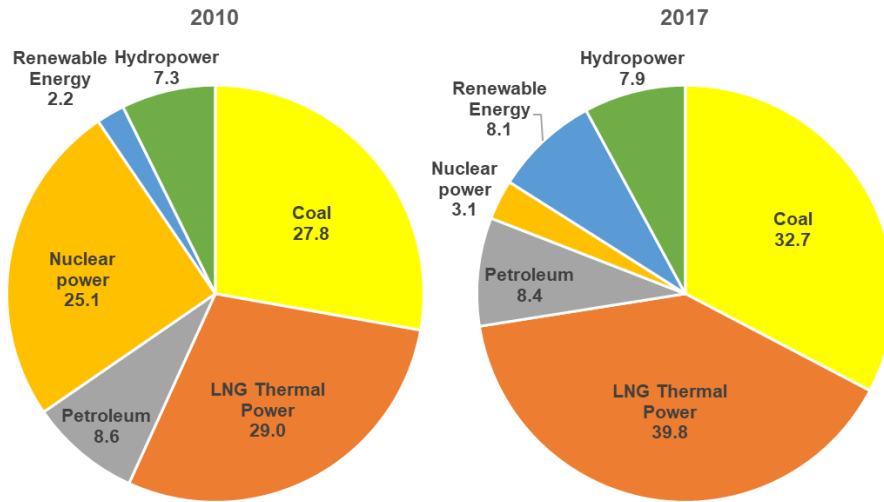


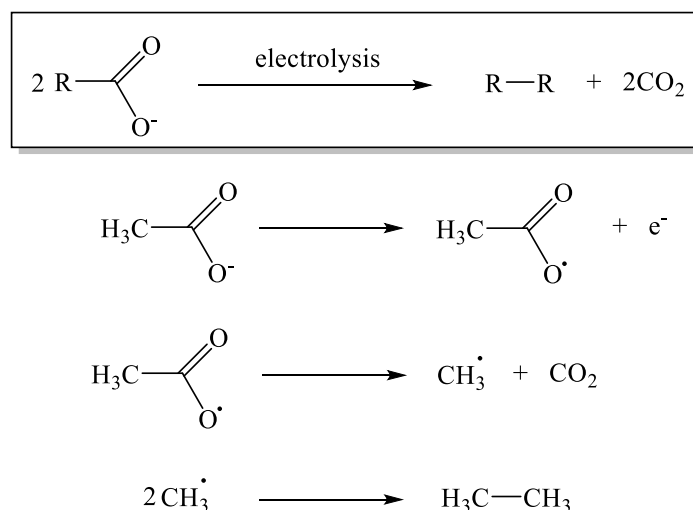
Figure 1-2. Changes in primary energy in Japan<sup>4</sup>.

風力発電や太陽光発電などは環境や時間帯によって発電量に大きな差が生じる変動電源であるため安定したエネルギー供給が難しく、火力発電などと比べると発電コストが高くなってしまいます。また、設備費用なども莫大にかかる点も課題となっている。このような問題点により再生可能エネルギーの大幅な導入が未だに達成されていない。したがって、今後しばらくはこれまでのエネルギー供給を支えてきた化石燃料と再生可能エネルギーとのエネルギーミックスによって社会を支えていく必要がある。

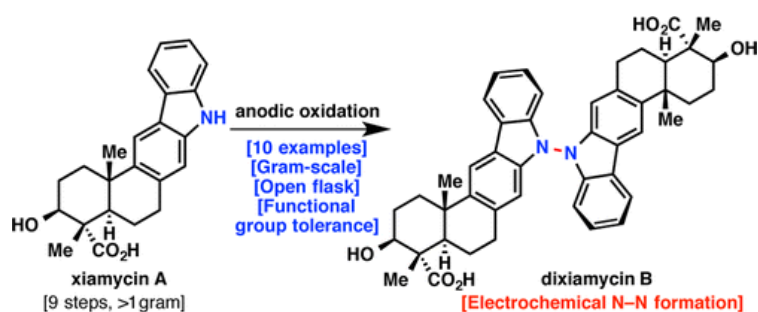
以上をまとめると温室効果ガスを低減した抜本的な社会システムのイノベーションに向けて、化学産業においては革新的な生産プロセスの構築が求められており、エネルギー産業においては再生可能エネルギーの大量導入が今後の課題として挙げられる。

### 1.3 有機電解合成法の特徴と課題

有機電解合成法はこれまでに環境調和型な合成手法として、とりわけグリーンケミストリーの観点から注目を集めてきた<sup>5-8</sup>。当該合成法は1848年にコルベ酸化(Scheme 1-1)<sup>9</sup>が報告されたように歴史は長く、古くから知られているものではあるが、近年、P. BaranらがDixiamycin Bの全合成において電解反応を用いて以来、有機電解合成の研究領域はさらに活気づいており、多くの研究者が参入しはじめている<sup>10</sup>。

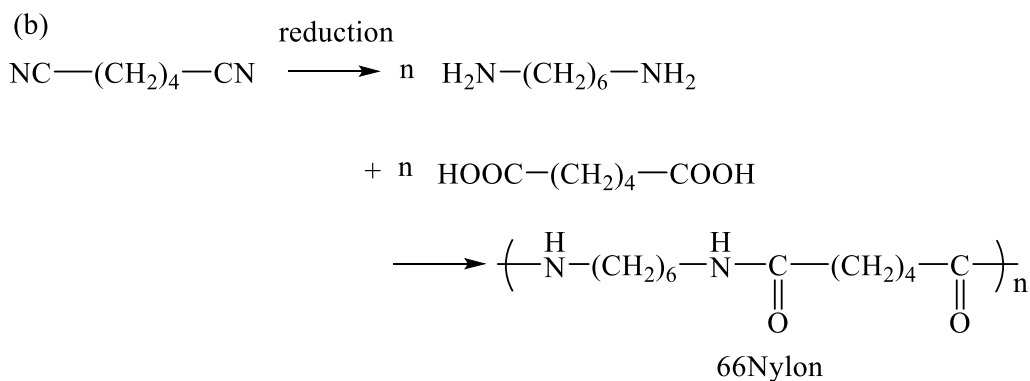
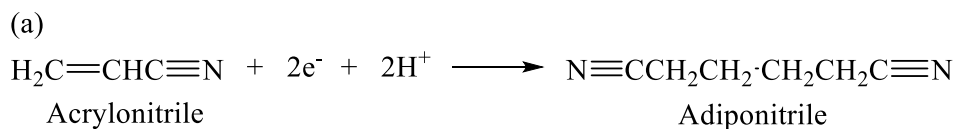


**Scheme 1-1.** General scheme for the Kolbe decarboxylation and radical-radical coupling reaction<sup>9</sup>.



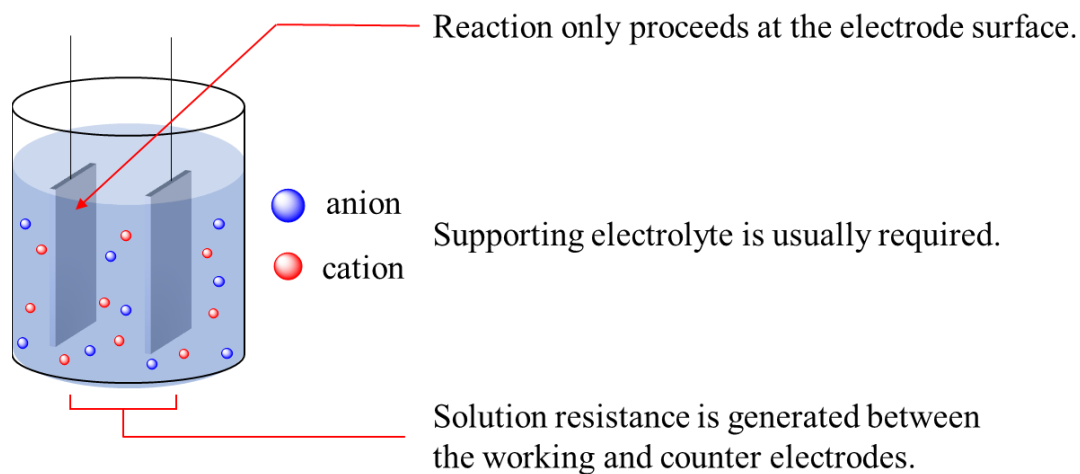
**Scheme 1-2.** Synthesis of Dixiamycin B by Electrochemical N-N formation reaction<sup>10</sup>.

ところで、有機化学反応をポテンシャルエネルギーの観点から考えると、化学反応が進行するためには反応基質分子が活性化エネルギーを越えなければならない。適切な触媒を用いることで活性化エネルギーを低減させることはできるが、前述したように多くの化学プロセスでは熱や圧力を利用して効率的に反応を進めている。一方、有機電解合成法は基質と電子の直接的な授受によって反応が進行する。例えば、1.3 V は 10000°C にも相当するため、常温常圧といった穏和な条件下でも電解合成は多くの有機合成反応と比較して桁違いのポテンシャルエネルギーを持つ<sup>11</sup>。したがって、有機電解合成は穏和な条件下で実施可能であり、熱に弱い有機化合物なども分解等を起こすことなく目的反応を進行させることができる。また、当該合成手法は電極と反応基質との間で直接電子授受を行い、電子そのものを反応試薬として用いることから酸化還元剤などの試薬を必要としない。つまり、反応後に化学反応剤由来の廃棄物を出さないことから環境調和型のプロセスとしてみなされる。また、電圧/電位や電流の制御を適切に行うことでファインケミカルズなどの精密合成においても優位性を発揮すると考えられる。更に原理的には、再生可能エネルギー由来の電力を反応の駆動力として利用することも可能であり、持続可能な社会の構築に繋がる技術としても有機電解合成法に大きな価値を見出すことができる<sup>12</sup>。実際に 1965 年にモンサント社によってアクリロニトリルの電解還元二量化によるナイロン 66 の中間原料であるアジポニトリルの合成(Scheme1-3)<sup>13</sup> が工業化されて以降、現在に至るまでいくつかの工業化の事例がある。代表的な工業化事例として、BASF 社によるフタリドと芳香族アルデヒドの両極電解合成なども挙げられる<sup>14</sup>。



**Scheme 1-3.** Reaction scheme for (a) Electrochemical synthesis for adiponitrile from acrylonitrile (b) polymerization of hexamethylenediamine and adipic acid.

前述において有機電解合成の優位点を述べてきたが、一方で有機電解合成を工業プロセスに展開する場合には、いくつかの課題が残されている(Figure1-3)。通常の有機合成では全ての反応物質が溶解した三次元のバルク溶液が反応場となる一方で、電解反応では二次元の電極表面のみが反応場となるため生産性の面で一般的な有機合成と比較して劣る<sup>15</sup>。また、電解反応では溶液にイオン電導性を付与するため、溶液に支持電解質を溶解・解離させる必要があり、所望の反応に悪影響を与えない支持電解質の選定やこのものの反応後における分離、また再利用が課題となる<sup>16-18</sup>。それに伴って、使用できる溶媒に制限が生じ、基質適用範囲が狭められてしまう点も問題となる。更には、電極間に溶液抵抗が生じることで、両極間に印加する電気エネルギーのロスも生じる。したがって、有機電解合成法を信頼性の高い高度な合成手法としてより広く工業化するためにはこれらの課題を克服することが求められる。



**Figure 1-3.** Disadvantages of conventional electrochemical synthesis.

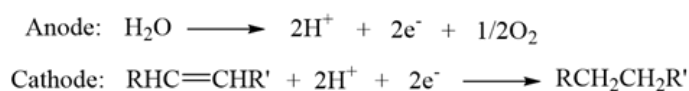
#### 1.4 SPE 電解技術

前述した有機電解合成の工業化における課題解決に応えるものとして固体高分子電解質（SPE: Solid Polymer Electrolyte）電解技術が挙げられる。SPE 電解とは、固体高分子電解質膜と電極とを圧着して一体化した膜電極接合体を用いた電解法である。固体電解質膜がイオン電導の役割を担うため、外部から支持電解質の添加が不要であり、イオン電導性を持たないガス状物質や無極性の反応媒体を用いることができる<sup>17</sup>。したがって、基質適用範囲が大幅に拡充される。また、電極は密着した構造になっているため、電極間の溶液抵抗を大幅に低減したエネルギー効率に優れた電解合成が可能となる<sup>19</sup>。更には、カソード側、アノード側にナノ粒子化された金属触媒が担持された多孔質カーボンを電極基体を利用することで、電極を 3 次元化することも可能であり、加えて、フロー系で反応を行うことでスケール収率の大幅な向上が期待できる。また、SPE 電解は低温条件で稼働することが可能であり、規模による効率損失が少なく、変動電源である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ていることから、オンデマンド、オンサイトでの化学品合成の可能性も秘めている。

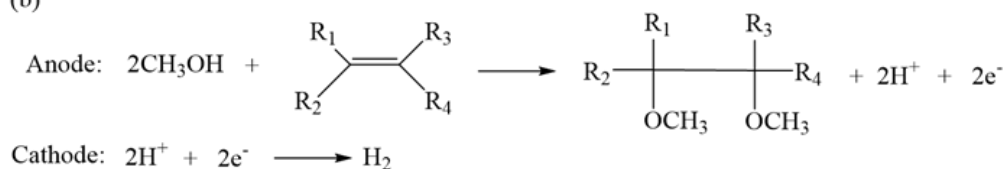
そのため、生産性の向上、安全性の確保や輸送コストの削減、一極集中型から分散型を実現する社会構築にも貢献することが期待される。つまり、SPE 電解技術が社会に普及することによって再生可能エネルギーの大量導入の契機に繋がることも予見される。将来におけるエネルギー供給システムとして、分散型電源の利用が想定されているため<sup>20</sup>、技術の融合を図ることで化学産業とエネルギー産業の双方に技術革新をもたらすことが期待される。

ところで、SPE 電解を用いた有機電解合成研究の報告は古く、1981 年の小久見・吉沢らのオレフィン類の電解還元反応(Scheme 1-4(a))に適用したものにまで遡る<sup>16</sup>。後に Raoult らによる電解メトキシ化反応(Scheme 1-4(b))、更には Jörissen によりアルコール類の電解酸化反応(Scheme 1-4(c))が報告されている<sup>21,22</sup>。SPE 電解技術に関する報告はそれらを境に見られなくなったが、一方で固体高分子型燃料電池の高性能化、商用化により SPE 電極の劣化や膜の汚染による効率の低下の影響が少なくなり、これを水電解に転用する技術が注目を集めている。特に固体高分子電解質膜にプロトン交換膜を用いたものは PEM(Proton Exchange Membrane)型リアクターと呼ばれている。

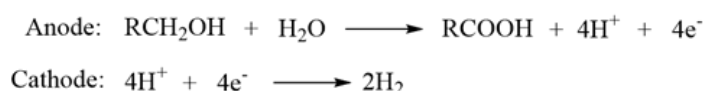
(a)



(b)



(c)

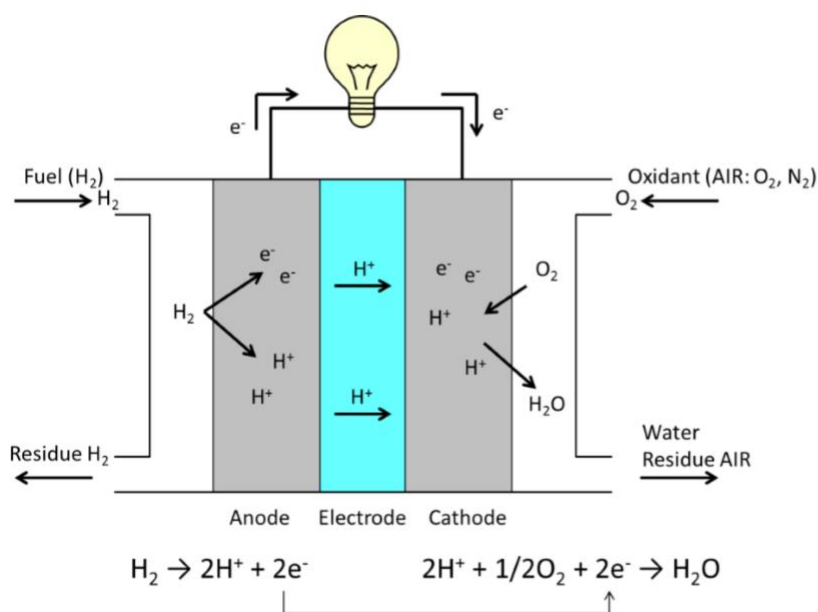


**Scheme 1-4.** Electrochemical (a) hydrogenation of olefin (b) methoxylation of olefin and (c) oxidation of alcohol using SPE method.



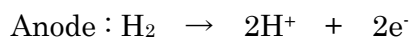
## 1.5. PEM(Proton Exchange Membrane)型リアクター

PEM 型リアクターとは SPE 電解技術に用いられるリアクターの中でも固体高分子電解質膜にプロトン交換膜を用いたリアクターのことを指す。プロトン交換膜は一般的な支持電解質と比較して、固体であるため電解質の散逸の問題がなく、扱いが容易である。まず、Figure 1-4 に固体高分子型の燃料電池の概念図を示す<sup>23</sup>。



**Figure 1-4.** Schematic principle image of a polymer electrolyte fuel cell<sup>23</sup>.

燃料電池の作動原理について述べる。アノード側に水素を流通・酸化することによりプロトンと電子が発生する。プロトンは固体高分子電解質膜を通過してカソード側に移動し、電子は外部回路を經由してカソード側へと移動する。カソード触媒上においてプロトンと電子、及び酸素が反応して水が生成する。以下に各電極での反応式を示す。



この両極での反応の組み合わせにより、電気エネルギーを外部に取り出すことが可能である。固体高分子型燃料電池は小型化が可能であり常温で作動するため、非常に取り扱い易い特徴を有している。本研究ではこの固体高分子型燃料電池に用いられる PEM 型リアクターを転用して種々の電解水素化反応を検討した。

次に実験に用いた PEM 型リアクターの概略図を Figure 1-5 に示す。

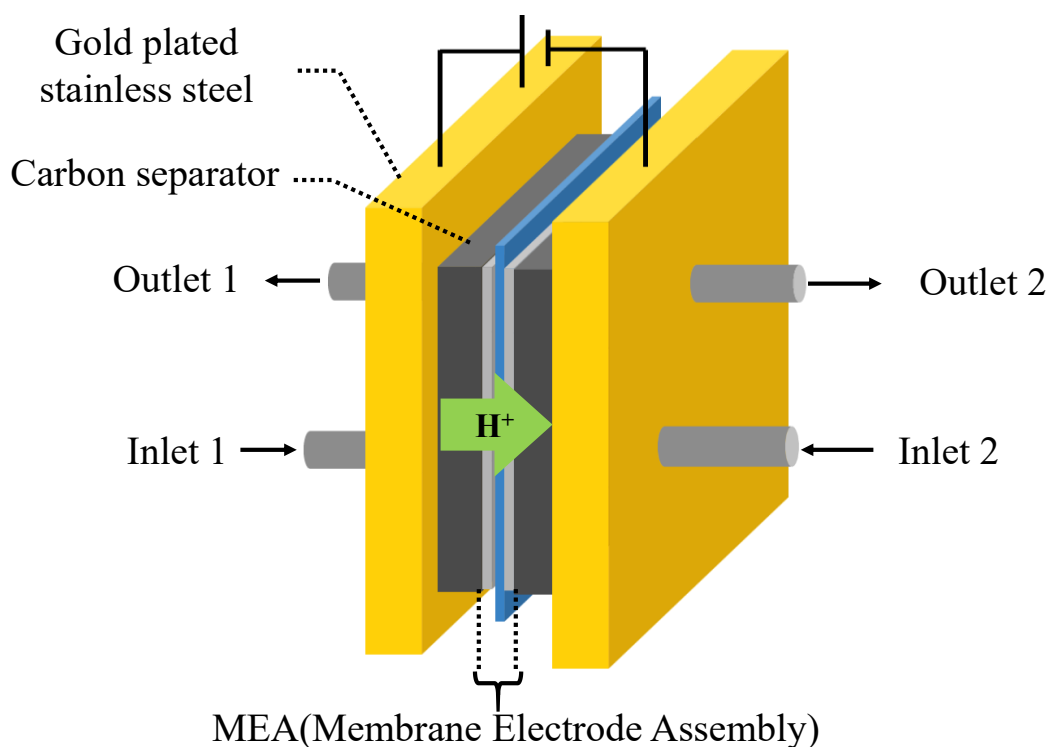


Figure 1-5. Schematic image of a PEM reactor.

PEM 型リアクターによる有機化合物の電解水素化反応では、アノード側で水素が酸化され発生したプロトンが膜を通過して対極に移動し、カソード側において原子状の活性水素種に還元されることで基質と反応する仕組みとなっている。ところで、アノード側は水の電解酸化反応でもプロトンと電子が生じるため、原理的には同様に電解反応が進行する。工業化の際には水素ガスを用いることは、安全性などの面から好ましくないため、水電解を適用させることが想定される。一方で、従来の化学プロセスでは水蒸気

改質などにより生成した水素ガス等を用いて接触水素化反応が行われてきたが、水素生成プロセスの中には二酸化炭素排出が含まれている。これに対し、水電解によって反応活性種を生成することができる PEM 電解技術はプロセス全体を通じても CO<sub>2</sub> 発生を伴わないものであり、環境調和型な合成手法と言える。

次に PEM 型リアクターに内蔵されている電極について説明する。PEM 型リアクター内の電極は膜電極接合体 MEA(Membrane Electrode Assembly)と呼ばれており、MEA はカーボン拡散層と触媒層ならびに固体高分子電解質膜から構成されている。Figure 1-6 に MEA の構成を示す。多孔質カーボン担体に担持された金属触媒、アイオノマー、基質溶液の 3 者から成るいわゆる三相界面において効率的な電解反応が実現できる。

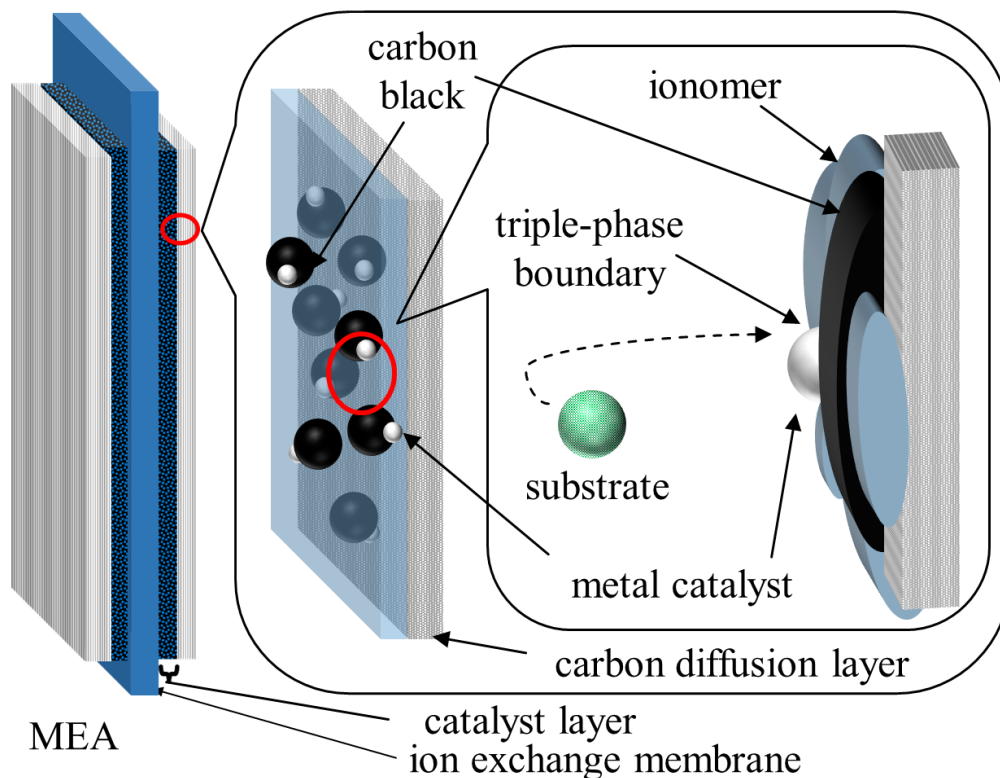
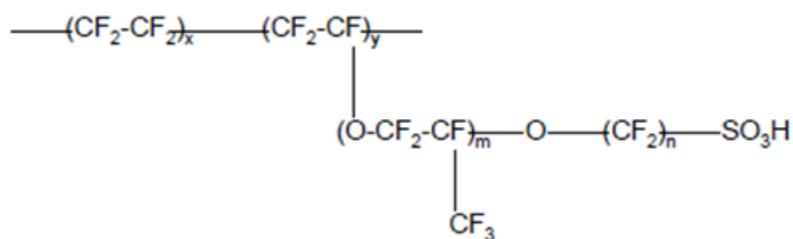


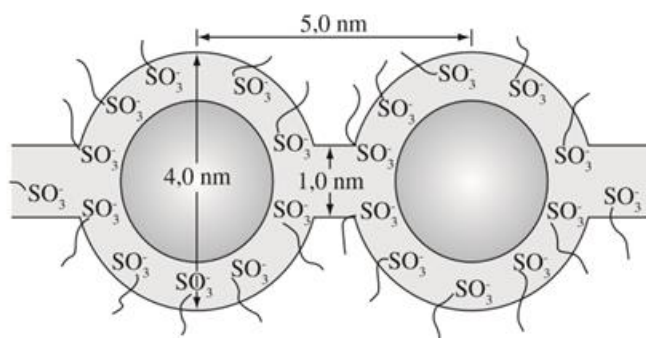
Figure 1-6. Schematic structure of membrane electrode assembly.

ここで、固体高分子電解質膜について詳細を述べる。固体高分子電解質としてはパーフルオロカーボンスルホン酸をユニットに含む高分子体が主に用いられており、Du Pont 社製の Nafion®、Dow Chemical 社製の Dow 膜などが知られている。中でも現在、Nafion®膜が幅広く用いられている<sup>24,25</sup>。以下の Figure 1-7 に Nafion®の構造を示す。



**Figure 1-7.** Chemical structural formula of Nafion®<sup>24,25</sup>.

このポリマーはパーフルオロアルキル鎖によって形状が保たれているが、非架橋のため側鎖にあるイオン交換基は架橋された炭化水素と比較して自由度が大きい。よって、イオン化した状態において疎水性の強い主鎖部分と親水性の交換基が共存し、交換基は会合して以下の Figure 1-8 に示すようなクラスタ構造を形成している<sup>26,27</sup>。



**Figure 1-8.** Cluster structure of Nafion®<sup>26</sup>.

パーフルオロ酸高分子膜中において、プロトンや水は、このクラスタネットワークを通して移動すると考えられている<sup>27</sup>。プロトンの移動形態は大きく分けて以下の2種類が存在する<sup>28</sup>。

#### (1)Grotthuss 型<sup>28</sup>

プロトンは水分子が存在すると不対電子からの電子供与を受けオキソニウムイオンとなる。したがって、水分子が十分に隣接して存在する場合はプロトンが隣の水分子にホッピングすることが可能となる。このように水分子を介してホッピングしながら伝導する機構のことを **Grotthuss 型**と呼ぶ。この機構の場合は、並進運動のエネルギーを要さないため、低い活性化エネルギーでのプロトン伝導が可能となる。

#### (2)Vehicle 型<sup>29</sup>

プロトンが水分子の不対電子からの供与を受けオキソニウムイオンとなり、そのイオンのまま並進運動によりプロトンが伝導する機構である。このように、ホッピングを伴うことなく、集団となり伝導する機構を **Vehicle 型**と呼ぶ。並進運動を伴うため、比較的大きな活性化エネルギーを要する。

## 1.6. 本論文の概要

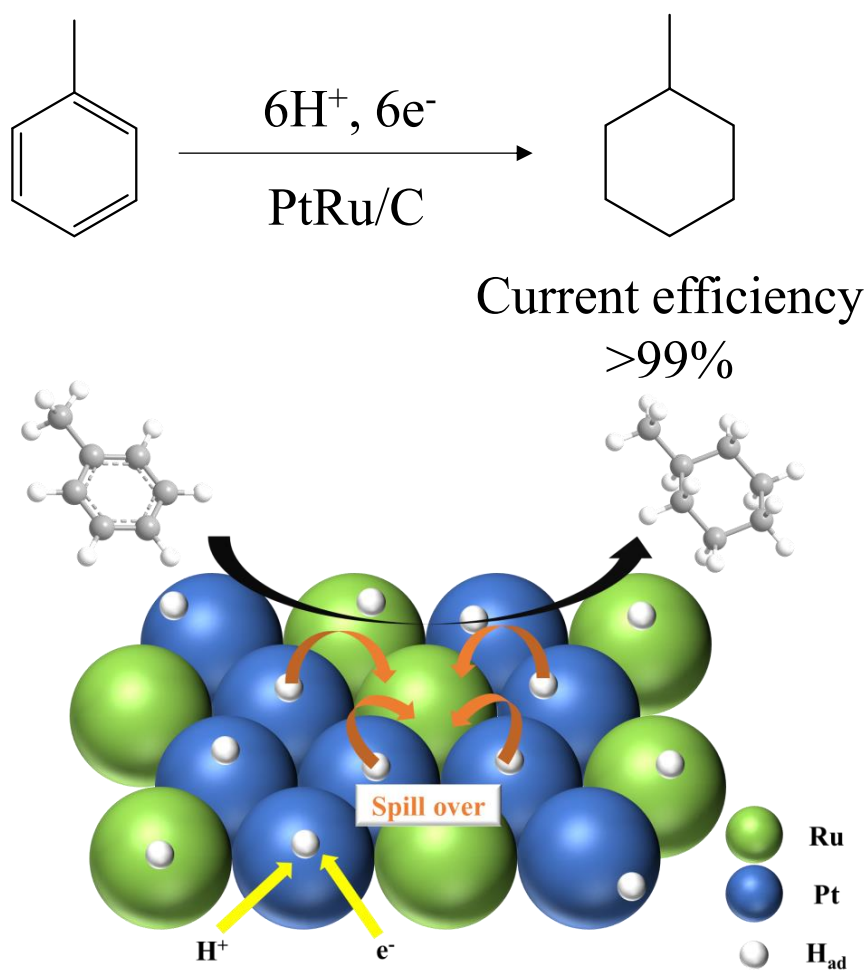
エネルギーを大量に消費するような高温高压プロセスに代わる革新的な生産プロセスの構築を念頭に、本研究では PEM 型リアクターを用いた種々の電解水素化反応について検討を行った。これまでに、PEM 型リアクターを用いたバルク製品並びにファインケミカルズ製品の合成が実用化された例は未だ皆無である。そこで、本論文では実用化を意識した種々の水素化反応をモデルに選定し、それらに対する基礎的な反応の検討を行った。

以下に本論文の概要を記し、本章を締めくくることとする。

### 第二章「PEM 型リアクターを用いたトルエンの電解水素化反応における貴金属触媒種の効果」

水素社会の実現に向けて水素ガスの貯蔵・運搬技術を確立する上で、水素ガスの取り扱いの難しさが課題として残されている。具体的には、体積当たりの密度が小さい点や爆発性を有している点から取り扱いが困難である点が挙げられる。これらの問題を解決する手法として水素ガスを他の物質に変換して貯蔵を行うものとして有機ハイドライド法が期待されている。具体的にはトルエンを水素化してメチルシクロヘキサンへと変換し、常温常圧で液体として取り扱いの容易な物質に変換する手法である。水素を利用する際には脱水素化反応により水素を得る。水素化過程に関して化学的な水素化反応では発熱過程を含むため、近年では水電解とトルエンの水素化を組み合わせた PEM 電解技術の開発が進められてきている。その中で、電解水素化に用いる貴金属触媒の検討や反応機構の解析が未だ十分に行われていない。そこで、本章では PEM 型リアクターを用いたトルエンの電解水素化システムに関して、貴金属触媒の種類を検討を行い反応の効率を調査するとともに、反応機構の解明を行った。その結果、PtRu 合金触媒が検討

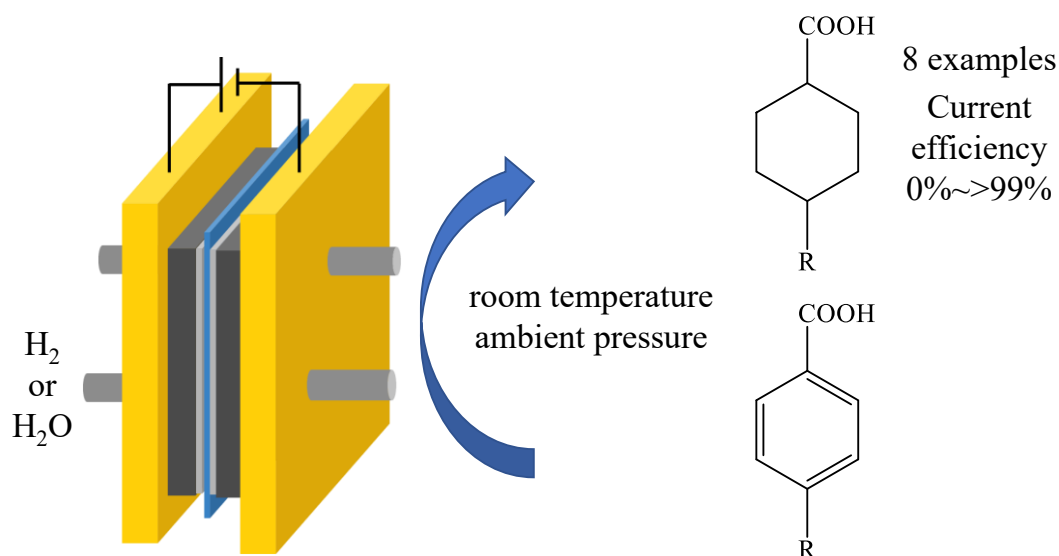
した触媒の中で最適であることが明らかとなった。各金属触媒の特性から Pt 触媒は活性吸着水素を効率的に生成し、Ru 触媒が基質であるトルエンを強吸着することで効率的な水素化が進行していることを推定した。すなわち、これまでに PEM 電解において合金触媒を用いた際に水素原子のスピルオーバーモデルが提唱されていることから、本反応系においても、合金化により金属間での活性吸着水素のスピルオーバーが起こり、電解水素化が効率的に進行していることが示唆された (Figure 1-9)。



**Figure 1-9.** Electrocatalytic hydrogenation of toluene using PtRu cathode catalyst in a PEM reactor.

### 第三章「PEM型リアクターを用いた安息香酸類の電解水素化反応」

前章では水素貯蔵媒体としてのメチルシクロヘキサンの電解合成に関する研究であったが、本章以降ではファインケミカルズ合成を指向した電解水素化反応の検討を行った (Figure 1-10)。本章では具体的に安息香酸類の電解水素化反応の検討を行った。安息香酸を水素化して得られるシクロヘキサンカルボン酸は医農薬中間体として重要な化合物である。一般的な合成法としては金属触媒を用いた水素ガスによる接触水素化反応であるが、様々な過酷な反応条件を必要としている。例えば、超臨界二酸化炭素といった特殊な高压反応場での水素化反応や高温下において熔融した安息香酸を基質とし、金属触媒により水素化する手法等が報告されている。そこで本章においては、PEM型リアクターを用いて、常温常圧といった穏和な条件下において、安息香酸を効率的に水素化する検討を行った。種々の金属触媒をカソード触媒に用いてマクロ電解を行った結果と電気化学測定の結果から、PtRu合金触媒が検討した触媒の中において、最も触媒活性が高いことを明らかにした。更に、安息香酸のパラ位に種々の置換基を導入した基質についても同様に検討を行い、反応性が置換基サイズに依存していることを見出した。



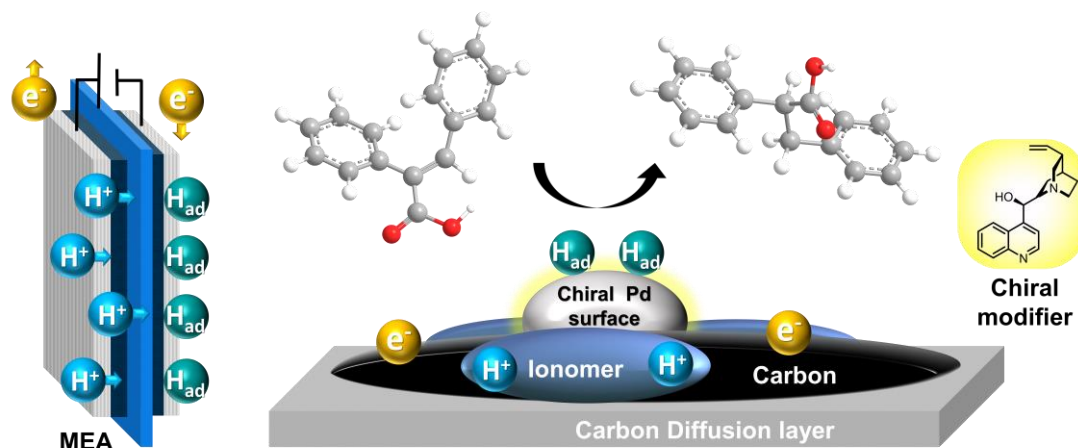
**Figure 1-10.** Electrocatalytic hydrogenation of benzoic acids using PtRu cathode catalyst in a PEM reactor.



#### 第四章「シンコナルカロイドを不斉修飾剤とする PEM 型リアクター中での $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸類の電解不斉水素化反応」

不斉水素化反応は医薬品中間体を合成する手法として有力な反応である。不斉合成反応を大別すると均一系反応と不均一系反応に大別される。一般的には均一系反応によってキラルな化合物を高選択的に得る反応が多いが、高価な貴金属錯体触媒を用いる点や触媒のリサイクルが困難な点、更には後処理が煩雑な点が課題として挙げられる。それに対し、不均一系反応では固体触媒を用いるため、ろ過により容易に触媒を分離することが可能である。ところで、杉村らは化学的な水素化手法によりシンコナルカロイドを不斉修飾剤とした不均一系反応場で  $\alpha$ -フェニル桂皮酸を 80%ee に及ぶ不斉収率で水素化することに成功している。PEM 型リアクター中において不斉水素化が達成されれば不均一系反応であることに加え、水素ガスを利用しない水電解を組み合わせた水素化プロセスの構築も可能になるため、設備面においても安全かつコンパクトなシステム構築が図れる。また、これまでに電気化学的にアルケンの不斉水素化を行う研究は古くから行われているが、50%ee 程度の不斉収率でとどまっている。したがって、更なる検討の余地が大いに残されている研究分野である。以上を背景とし PEM 型リアクター中での  $\alpha$ -フェニル桂皮酸類の電解不斉水素化の検討を行った (Figure 1-11)。まず、本検討においては電流密度を小さな値から大きな値に変化させていくにつれて反応の電流効率が低下していく傾向が確認された。一方で、不斉収率は中程度の電位で極大値(50%ee)をとり、さらに電解時の電位が卑側に大きくなると不斉収率が低下する結果が得られた。既往の研究知見に基づき、これらは不斉修飾剤として加えられたシンコニジンの吸着状態が電位に対して変化した結果であることが示唆された。さらに、種々の不斉修飾剤の検討を行った結果、シンコニジンを用いた場合に最大の不斉収率・電流効率を示すことを明らかにした。また、様々な置換基を有する基質を用いて検討を行ったところ  $\alpha$  位にフェニル基を有している場合に、良好な不斉収率で反応が進行した。また、不斉収率の

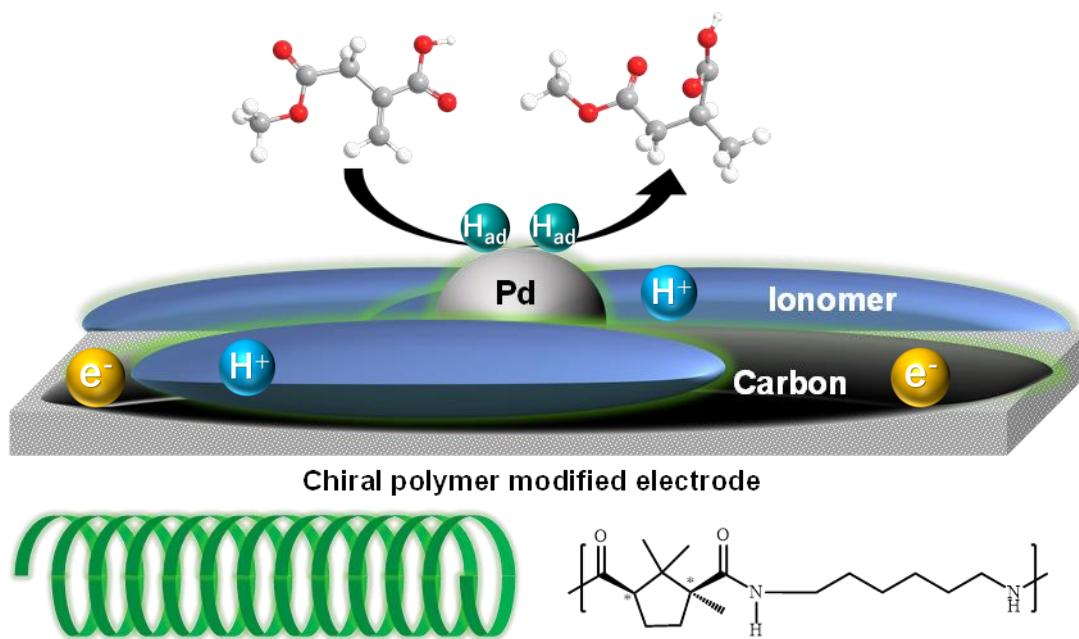
向上においては、基質の電子的な効果よりも立体的な効果が重要であることも示唆された。



**Figure 1-11.** Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated acids using cinchona-modified palladium cathode catalyst in a PEM reactor.

#### 第五章「キラルならせんポリアミドを不斉源とする PEM 型リアクター中でのイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応」

本章では不斉源を電極上に固定化させることで、より理想的な不斉反応場の構築が可能になると着想し、Sharma らが報告しているキラルならせんポリアミドを不斉源として採用した。本検討においては、不飽和カルボン酸であるイタコン酸モノメチルを基質として電解不斉水素化反応の検討を行った (Figure 1-12)。不斉源であるキラルポリアミドの電極に対する担持量によって、大きく不斉収率が変化することが見出された。具体的には担持量が中程度の量の場合、最大の不斉収率が得られることが明らかとなった。電極上の Pd 表面で反応が進行していることが予想され、キラルユニットの数と Pd の物質量的関係を見るとキラルポリアミドが十分量存在する場合に不斉認識能が向上することが明らかとなった。これはキラルポリアミドを Pd 表面に対して物理的な混合によって被覆しているため、多くのキラル源が必要であることが理由として考えられる。本反応系では 20%ee を超える不斉収率で目的の水素化体を得ることに成功した。



**Figure 1-12.** Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of monomethyl itaconate with helical chiral polyamide-modified Pd in a PEM reactor.

## 第六章 総括

二章、三章、四章、五章に示した PEM 型リアクター中における有機電解合成について意義を述べた。併せて、本研究の社会的な貢献や事業性に関して考察を行った。

## 1.7. 参考文献

1. 経済産業省 資源エネルギー庁, 今さら聞けない「パリ協定」～何が決まったのか? 私たちは何をすべきか?~, 2020年6月4日アクセス.  
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/tokushu/ondankashoene/pariskyotei.html>.
2. 内閣府 エネルギー・環境イノベーション戦略(NESTI2050), エネルギー・環境イノベーション戦略に関するロードマップ, 2020年6月4日アクセス.  
<https://www8.cao.go.jp/cstp/nesti/suishin/nestiroadmap.pdf>.
3. 資源エネルギー庁, 製造業業種別エネルギー消費, 「エネルギー白書 2020」
4. 資源エネルギー庁, 総合エネルギー統計, 2020年6月4日アクセス.  
[https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total\\_energy/](https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/)
5. M. Yan, Y. Kawamata, P.S. Baran, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230.
6. J.-I. Yoshida, A. Shimizu, R. Hayashi, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4702.
7. T. Fuchigami, T. Tajima, *Electrochemistry*, **2016**, *74*, 585.
8. M. Yan, Y. Kawamata, P.S. Baran, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, *57*, 4149.
9. Kolbe, H. *Ann.* **1848**, *64*, 339.
10. B. R. Rosen, E. W. Werner, A. G. O' Brien, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5571.
11. 渡辺正; 金村聖志; 益田秀樹; 渡辺正義, 基礎化学コース 電気化学. 丸善: 2001.
12. J.A. Lopez-Ruiz, U. Sanyal, J. Egbert, O.Y. Gutiérrez, J. Holladay, *A.C.S. Sustain, Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 16073.
13. D.E. Blanco, A.Z. Dookhith, M.A. Modestino, *React. Chem. Eng.*, **2019**, *4*, 8.
14. 淵上寿雄, 有機電解合成の新展開, シーエムシー出版, 2014.
15. A.A. Folgueiras-Amador, T. Wirth, *J. Flow Chem.*, **2017**, *7*, 94.

16. D. Horii, M. Atobe, T. Fuchigami, F. Marken, *Electrochem. Commun.*, **2005**, *7*, 35.
17. Z. Ogumi, K. Nishio, S. Yoshizawa, *Electrochim. Acta.*, **1981**, *26*, 1779.
18. K. Otsuka, I. Yamanaka, *Appl. Catal.*, **1986**, *26*, 401.
19. D. Pletcher, X. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, *36*, 15089.
20. pwc, 2050年日本の都市の未来を再創造するスマートシティ, 2020年11月9日アクセス。  
<https://www.pwc.com/jp/ja/knowledge/thoughtleadership/2020/assets/pdf/smart-city2050.pdf>
21. E. Raoult, J. Sarrazin, A. Tallec, *J. Appl. Electrochem.*, **1984**, *14*, 639.
22. J.Jörissen, *Electrochim. Acta*, **1996**, *41*, 553.
23. 村田成亮, 博士論文, 燃料電池用電極構造に関する研究 「垂直配向カーボン・ナノチューブを用いた電極構造制御」, 2015.
24. 工藤徹一著, 燃料電池 熱力学から学ぶ基礎と開発の実際技術, 内田老鶴圃, 2005.
25. 多田智之, 横浜国立大学 博士論文, 燃料電池用電極触媒に関する研究 「触媒の耐久性調査と白金ルテニウム触媒の検討」, 2009.
26. 電気学会 燃料電池運転性調査専門委員会編, 燃料電池発電, コロナ社, 1994.
27. Carlos E. PERLES, *Polímeros*, **2008**, *18*, 281.
28. 高分子学会燃料電池材料研究会編著, 燃料電池と高分子, 共立出版, 2005.
29. 有山裕介, 横浜国立大学 博士論文, 固体高分子型燃料電池の無加湿運転手法に係る研究 「プロトン伝導膜の研究とシステム運用への反映」, 2005.

## 第 2 章

# PEM 型リアクターを用いたトルエンの電解 水素化反応における貴金属触媒種の効果

## 第2章 PEM型リアクターを用いたトルエンの電解水素化反応における貴金属触媒種の効果

### 2.1. 諸言

#### 2.1.1. 水素エネルギー

水素をエネルギー源として利用した場合に、後から生じるものは水のみであり二酸化炭素の排出が全く起こらないことから、低炭素化社会を実現する上で水素に大きな期待が寄せられている。東日本大震災及びそれに伴う福島原発の事故を機に、我が国においても水素エネルギーの重要性が再確認された<sup>1</sup>。水素は様々な一次エネルギーから多様な方法で製造され、気体、液体、固体というあらゆる形態で貯蔵・輸送が可能であるため、使い方次第では高いエネルギー効率、非常時対応などの効果も期待できる。このような背景から「水素社会」の実現に向けて、水素を本格的に活用するための政策が進められている<sup>2</sup>。水素技術利用について纏めたものを Figure 2-1 に示す。家庭用燃料電池(エネファーム)や水素自動車は既に商用化されており、水素社会の実現が具現化され始めているといえる。



Figure 2-1. Schematic images of applying to hydrogen energy<sup>2</sup>.

しかしながら、水素エネルギーを安全に利用するためには次の課題が残されている。まず、水素は燃えやすく、非常に軽くて拡散速度が速いといった特徴を有しているため、取り扱いが難しい。また、水素は体積当たりのエネルギー密度が低いことから（天然ガスの 1/3 程度）、これをどのような手段で高い密度に維持しつつ、安全に輸送・貯蔵するかが課題となっている。以下に代表的な水素輸送・貯蔵技術の特徴及び課題点を述べる。

### 1) 高圧ガス

水素を高圧に圧縮し、ボンベなどを利用して輸送・貯蔵する技術であり、既に実用化されている。例えば、20 MPa であれば常圧の状態と比べて 1/200 の体積に圧縮することが可能である。課題点としては圧縮するのに一定のエネルギーが必要であること、圧縮機や高圧で貯蔵するタンクなどについては低コスト化が必要であること、高圧であるため取り扱いに十分な注意が必要であることが挙げられる<sup>2)</sup>。

### 2) 液化水素

液化水素の技術はすでに実用化されている。水素は $-253^{\circ}\text{C}$ で液化することが可能であり、1/800 の体積にまで圧縮されるため、高圧ガスよりも貯蔵・輸送効率は高い。しかしながら、液化には大規模な設備を要するため設備コストが高くなってしまいう点、液化にエネルギーを要する点が課題として挙げられる。さらに、液体水素は一定の割合で気化(ボイルオフ)してしまうため、気化を防ぐような断熱容器の技術開発が求められる<sup>1)</sup>。

### 3) 水素吸蔵合金

水素吸蔵合金を用いた貯蔵・輸送技術は研究段階である。水素吸蔵合金は可逆的に水素の出し入れが可能である。液化水素と比較して水素原子密度が高いことから、将来的には車両や定置式エネルギー貯蔵装置などの狭いスペースでの利用が期待されている。し



かし、体積当たりの水素吸蔵量は大きいですが、合金自体が重いため重量当たりの吸蔵量が小さいのが課題点である。この課題を克服するものとして近年、軽量なアルミニウム-銅合金などが開発されている<sup>4</sup>。

### 2.1.2. エネルギーキャリア

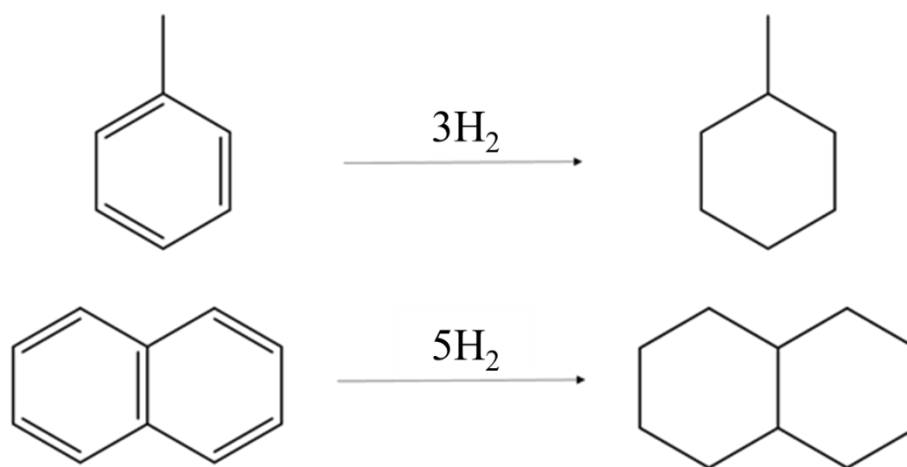
水素は常温常圧下で気体であり拡散性が高く、取り扱いが困難であることから、水素を取り扱いの容易なものに変換する取り組みがされている。このようにエネルギー源を他の媒体に変換したものをエネルギーキャリアと呼ぶ。水素社会の実現に向けて様々なエネルギーキャリアに関する研究がこれまでに行われている<sup>5</sup>。水素についてはエネルギーキャリアの代表例として、水素吸蔵合金<sup>6,7</sup>、有機ハイドライド<sup>8-10</sup>、アンモニア<sup>11,12</sup>などが挙げられる。水素吸蔵合金が水素キャリアの候補となっているのは前述した通りである。アンモニアが候補として挙げられているのはアンモニア 1 分子中に 3 つの水素原子を有しており水素含有率が高く、液化も約 $-33^{\circ}\text{C}$ で起こるためである。しかしながら、アンモニアの合成方法はハーバー・ボッシュ法（水素と窒素を鉄触媒下で 10~25 MPa、 $570\sim 820^{\circ}\text{C}$ で反応させる）が主であり、高温高压下での反応が必要となるため、エネルギー消費が多くなってしまふことが欠点として挙げられる。さらに、アンモニアは安定な物質であることから、水素を取り出すのが困難である。近年、先の課題に対して研究開発が進み、解決されてきている部分も多い<sup>11,12</sup>。さらに、アンモニアをエネルギーキャリアとして用いる際の課題としては次の 2 点が挙げられる<sup>4</sup>。

- (1) 蒸気圧が高く、刺激臭があると同時に強アルカリ性を有しているため、漏洩時に人の皮膚や粘膜に悪影響を及ぼす可能性がある。
- (2) 水素中にアンモニアが 1 ppm レベルで含まれていると燃料電池を劣化させてしまうため、水素の脱離・精製に高い精度が求められる。

したがって、アンモニアをエネルギーキャリアとして用いる場合にはこれらの課題を解

決するための技術開発が必要となる。

一方で、常温常圧下で液体として貯蔵を可能とするエネルギーキャリアが有機ハイドライドである。有機ハイドライドとは芳香族化合物を水素化して得られる脂環式化合物のことであり、候補としてはシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンなどが挙げられている。以下に水素化反応の例を示す。



**Scheme 2-1.** Hydrogenation of aromatic hydrocarbons to organic hydrides.

有機ハイドライドは常温・常圧で液体であるものが多く、取り扱いが容易であるとともに、石油・灯油系と同様の区分で管理することができるため、既存のインフラをそのまま活用できるといったメリットがある。

水素技術を基盤とした社会を実現するにあたって、**Figure2-3**に示すように、水素吸蔵合金や有機ハイドライド、アンモニアといったエネルギーキャリアのうちいずれかの貯蔵技術のみを確立させて利用するのではなく、用途に応じて組み合わせながら有効活用することが求められる。

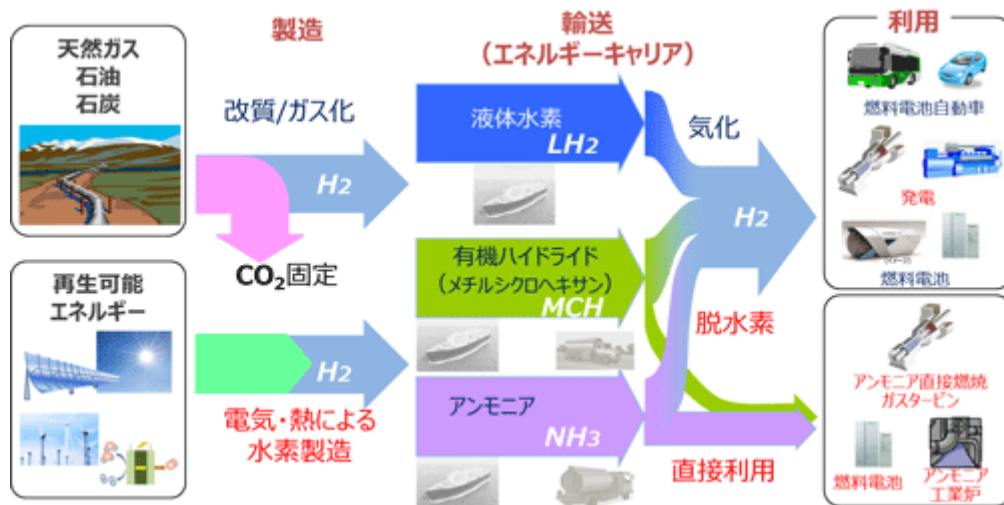


Figure 2-2. Schematic of hydrogen energy system in the future<sup>13</sup>.

### 2.1.3. 有機ハイドライド法

有機ハイドライド法とは芳香族化合物とそれに対応する環状シクロアルカン、いわゆる有機ハイドライドとの間での水素の出し入れに基づいて水素を貯蔵・利用するものである。有機ハイドライドは常温・常圧で液体であるものが多く、気体状態の水素よりも取り扱いが格段に容易になる。Table 2-1 に示すように有機ハイドライドの候補は数種類挙げられるが、その中でもトルエン-メチルシクロヘキサン系が有望視されている<sup>13</sup>。この組み合わせが水素キャリアとして適している理由は、 $-90\sim 100^{\circ}\text{C}$ の広範な温度域で液体であるため、あらゆる環境においても溶剤を用いることなく液体状態を保てること、および安価であるため大量に調達可能であることが挙げられる<sup>2,14</sup>。また、本組み合わせの場合は管理方法として既存のインフラをそのまま活用でき、石油系燃料と同等レベルにまでリスクを低減できる。さらには、1/500以下にまで水素を圧縮可能である。

有機ハイドライド法を実用化するにあたって、トルエンの水素化及びメチルシクロヘキサンの脱水素化を効率的に行うことが求められる。有機ハイドライド法は1980年代

Table 2-1. Characteristics of the organic hydrides <sup>13</sup>

芳香族化合物	水素化物	質量貯蔵密度		容積貯蔵密度		毒性	融点		入手容易さ	総合評価
		評価	wt%	評価	kg/m <sup>3</sup>		評価	℃		
ベンゼン	シクロヘキサン	◎	7.7	◎	0.76	×	△	5.5	◎	×
トルエン	メチルシクロヘキサン	○	6.6	○	0.63	○	◎	-95.0	◎	○
<i>o</i> -キシレン	1,2-ジメチルシクロヘキサン	△	5.7	△	0.56	○	○	-25.2	◎	△
<i>m</i> -キシレン	1,3-ジメチルシクロヘキサン	△	5.7	△	0.55	○	○	-47.9	◎	△
<i>p</i> -キシレン	1,4-ジメチルシクロヘキサン	△	5.7	△	0.55	○	△	13.3	◎	△
ナフタレン	デカリン	◎	7.9	◎	0.84	○	×	80.5 (固体)	◎	×
1-メチルナフタレン	1-メチルデカリン	○	7.1	○	0.8	○	○	-30.6	×	×
2-メチルナフタレン	2-メチルデカリン	○	7.1	○	0.79	○	△	34.6	×	×

に実施されたユーロ・ケベック計画で既に提案されている方法ではあるが、当時は脱水素化触媒の開発が未熟であったため実用化には至らなかった。近年、脱水素化過程に関して研究が盛んに行われており、従来の触媒性能を凌駕するものが現れ始めている。従来法としては 670 K ほどの高温条件においてメチルシクロヘキサンをトルエンへと変換するものだが、触媒の分解により触媒上にコークスが堆積し触媒の耐久性が低下することが課題となっていた。岡田らは細孔を制御したアルミナ担体に白金とカリウムを担持した触媒を開発し、3000 時間にわたって触媒の脱水素化能が低下しないことを見出している<sup>14</sup>。また、伊藤らはパラジウム膜リアクターを用いたベンゼンの脱水素化システムの構築に成功している<sup>15</sup>。このように効率的な脱水素化触媒の開発も着実に進められている。

一方で、トルエンの水素化手法について、Figure 2-4 に従来の化学的な手法と直接電解水素化手法の比較を示す。従来法では二つのステップに分けられてトルエンの水素化が行われている。まず、再生可能エネルギー由来の電力を利用して水の電気分解により水素を製造し、タンク中で水素を保存する。次いで、得られた水素を用いてトルエンの化学的な水素化を行う。この方法では、水素貯蔵タンクが必要であることからコストの面で負担が大きくなるだけでなく、トルエンの水素化反応が発熱反応であるため、熱エネルギーのロスも生じる。これらの問題を解決するものとして、固体高分子型燃料電池に採用されている PEM 型リアクターの電解技術を利用した、水電解とトルエンの水素化を同時に行う手法が検討されている<sup>10-13</sup>。電気化学的な手法では穏和な条件下で反応を進めることが可能であり、スイッチのオン/オフで反応を制御できるといったメリットがある。更には、水素ガスを経由することなく水素化反応を実施できるため安全性の面でも優れている。また、この電解プロセスでは水の理論分解電圧である 1.23 V よりも低い 1.08 V での電解合成が可能となりエネルギーのロスを抑制できることからエネルギー的にも優位である(Figure 2-5)。加えて、再生可能エネルギー由来の電力を組み合わせることで CO<sub>2</sub> フリー水素としての利用が可能となり、持続可能な社会の構築においても、大きく貢献することが期待される。以上の理由から、本研究では PEM 電解技術に基づくトルエンの電解水素化反応に関して検討を行った。

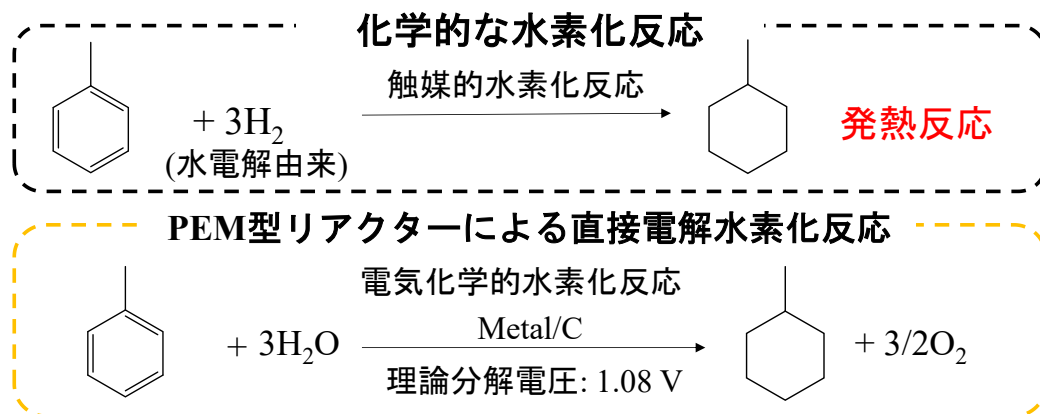
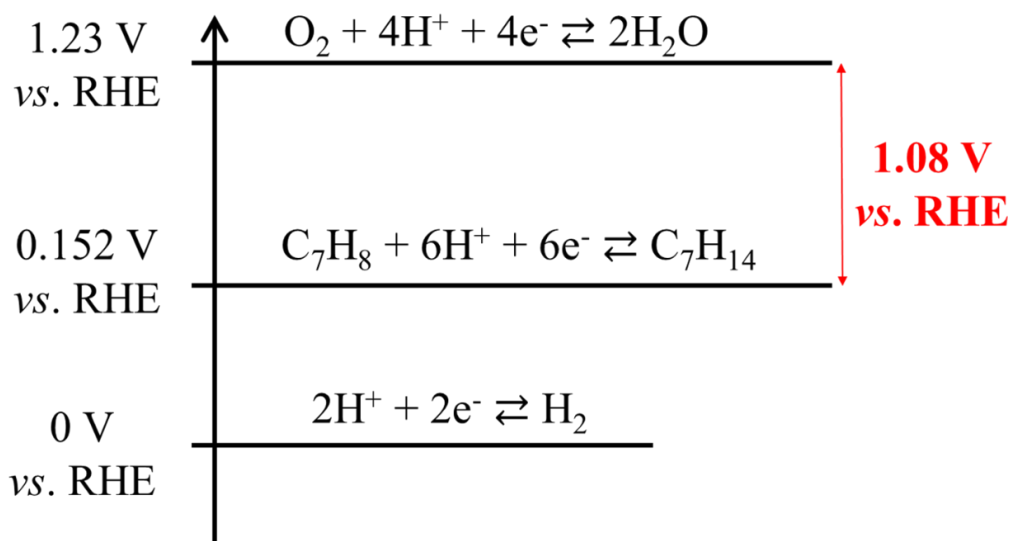


Figure 2-3. Comparison of chemical and direct electrocatalytic hydrogenation of toluene.



**Figure 2-4.** Energy diagram of direct electrocatalytic hydrogenation of toluene.

#### 2.1.4. 本章の概要

先に述べた PEM 型リアクター中でのトルエンの電解水素化反応において、貴金属触媒の検討や反応機構の解析が未だ十分に行われていない。そこで、本研究では PEM 型リアクターを用いたトルエンの電解水素化反応に関して、貴金属触媒の種類の検討を行い反応の効率を調査するとともに、反応機構の解明を行った。加えて、貴金属担持量が反応に対してどのような影響を及ぼすのかについても副生成物生成の面から考察を行った。貴金属種についてはこれまでの先行研究から PtRu 合金系が有力であることが知られており<sup>16,18-20</sup>、PtRu 合金触媒並びに Pt、Ru の単体金属を用いて検討を行った。

## 2.2. 実験及び実験操作

### 2.2.1. 装置

本章において用いた実験装置を以下に示す。

- ・ 直流電源

PK-80M、松定プレジジョン

- ・ マイクロセラムポンプ

MSP101-00、山善株式会社

- ・ ガスクロマトグラフィー

GC-2014、島津製作所（カラム: HP-1 Agilent, キャリアガス: 窒素）

- ・ ガスクロマトグラフィー/ 質量分析

GCMS-QP2010、島津製作所（カラム: DB-5MS Agilent, キャリアガス: ヘリウム）

- ・ 実験用遊星回転ポットミル

LP-1、伊藤製作所

- ・ ホットプレス機

MEA 製作用、株式会社ミックラボ

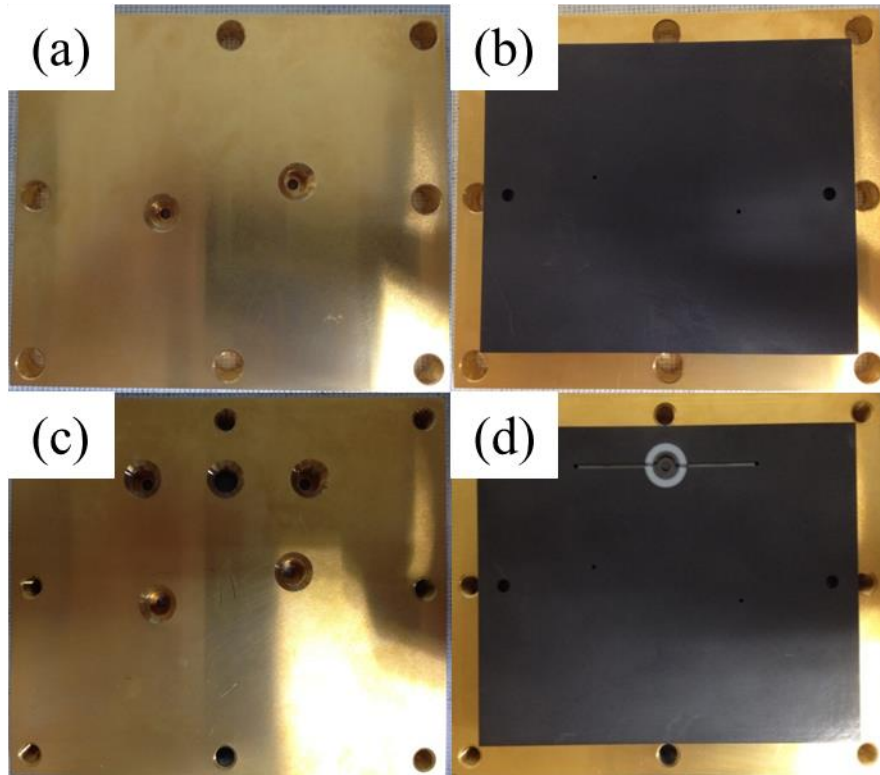
- ・ 触媒自動分析装置

BELCAT II、MICROTRAC MRB

- ・ X線光電子分光分析装置 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Quntera SXM、ULVAC-PHI

ここで、リアクターを構成するエンドプレート、セパレーターの実物の写真を Figure 2-6 に示す。



**Figure 2-5.** Exploded and general view of PEM reactor : (a) cathode end plate, (b) cathode separator, (c) anode end plate, (d) anode separator.



### 2.2.2. 試薬

本章において、目的とする反応及び、分析時に用いた試薬を以下に記す。

- ・反応基質・分析に使用した試薬

Toluene 関東化学株式会社

Methylcyclohexane 東京化成工業株式会社

Heptane 東京化成工業株式会社

Hexane 関東化学株式会社

- ・MEA 製作にあたり、用いた試薬・材料

燃料電池用触媒、TEC10E50E (Pt 45.9 wt.%)、田中貴金属株式会社

燃料電池用触媒、TECRu(ONLY)E30 (Ru 27.0 wt.%)、田中貴金属株式会社

燃料電池用触媒、TEC61E54(Pt 30.1 wt.%, Ru 23.4 wt.): Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1.5</sub>、田中貴金属株式会社

燃料電池用触媒、TEC66E50(Pt 32.6 wt.%, Ru 16.9 wt.): Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>、田中貴金属株式会社

燃料電池用触媒、TEC62E58(Pt 27.2 wt.%, Ru 28.7 wt.): Pt<sub>1</sub>Ru<sub>2</sub>、田中貴金属株式会社

(カーボン担体はすべてケッチェンブラック EC300J)

Nafion<sup>®</sup> perfluorinated membrane、Nafion<sup>®</sup> NRE 212、SIGMA - ALDRICH

Nafion<sup>®</sup> perfluorinated resin solution (5 wt.% in mixture of lower aliphatic and water) Nafion<sup>®</sup> DE 521、SIGMA - ALDRICH

1-Propanol 東京化成工業株式会社

Carbon paper、GLD35BC、SIGRACET

### 2.2.3. 電極・膜接合体 (MEA) 作製方法

MEA の作成方法を以下に示す。本研究では貴金属触媒として Pt(45.9 wt.%), Ru(27.0 wt.%), PtRu(Pt 30.1 wt.%, Ru 23.4 wt.%)触媒を用いた。担体はカーボンの中でも比表面積の大きなケッチェンブラック EC300J を用いた。金属触媒担持量を  $0.01\sim 0.5\text{ mg cm}^{-2}$ 、Nafion®とカーボンの比を 0.8 と設定した上で必要量の試薬を量り取り、触媒ペーストを作製した。Figure 2-7 に触媒ペーストの作成について概略図を示した。以下に代表的な実験手順の一例を示す。

100 mL ビーカーにケッチェンブラックに担持させた貴金属触媒を電子天秤で 0.2928 g 量りとった。さらにパスツールピペットを用いて純水 1.1724 g、5%Nafion® 溶液 0.6360 g、1-PrOH 3.8988 g をそれぞれ量り取った。混合時に触媒とアルコールが直接接触すると発火する恐れがあるため、純水を加えてからアルコールを入れるように注意した。混合溶液を 80 mL テフロン容器に移し、2.5 mm  $\phi$  のジルコニアボールを 10 個投入して実験用遊星回転ポットミル(LP-1、伊藤製作所)を用いて、200 rpm で 20 分間混合することにより均一な触媒ペーストを得た。

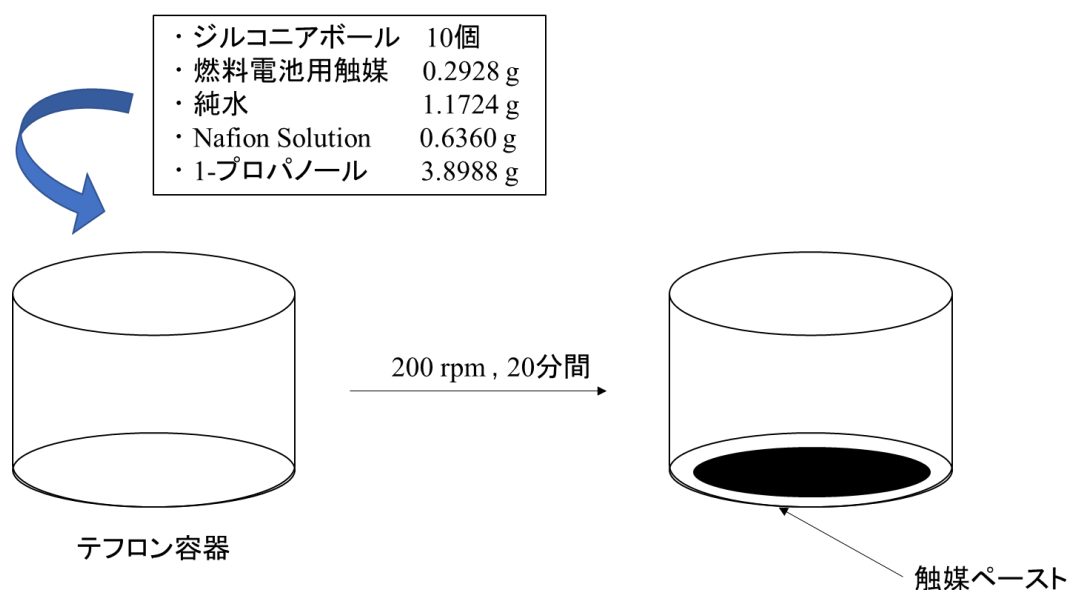


Figure 2-6. Preparation of catalyst paste by ball mill.

カーボンペーパーを 2 cm×5 cm に切り取ったものを 2 枚用意して、電子天秤にて重量を測定した。次いで、1 cm×4 cm の切り抜き部分がある金型をカーボンペーパーの中央に配置し、ずれないようにセロハンテープで固定した。作製した触媒ペーストを金型の切り抜き部分より手前に適量のせて、テフロン製のへらを用いてカーボンペーパー上に塗布した。その後、60°Cで 10 分間乾燥させた。次いで、カーボンペーパーと触媒ペーストを密着させるために Nafion®のガラス転移温度(約 100°C)を上回る温度 120°C、0.4 MPa の条件で 1 分間ホットプレスした。再度、電子天秤を用いて触媒ペーストが塗布されたカーボンペーパーの重量を測定し、重量差から金属担持量を計算し、所望の金属触媒担持量になるまで塗布操作を繰り返した。アノード用触媒層は Pt のみを用いており、Pt 担持量が 0.5 mg cm<sup>-2</sup>になるようにした。一方、カソード用触媒層は Pt、Ru、PtRu 合金を用いており、担持量が 0.01~0.5 mg cm<sup>-2</sup>となるようにした。

作製した触媒層について、アノード側とカソード側の 2 枚を用意し、反応面積に相当する 1 cm×4 cm に切り取った。他方で 8 cm×10 cm に切り取った Nafion®膜の中央にこれを挟み込むようにして 120°C、0.4 MPa の条件で 1 分間ホットプレスすることにより MEA を得た。Nafion®の密着性を高めるためにガラス転移温度(約 100°C)を超える温度でのホットプレスを行った。作成時のフローチャートを Figure 2-8 に示す。

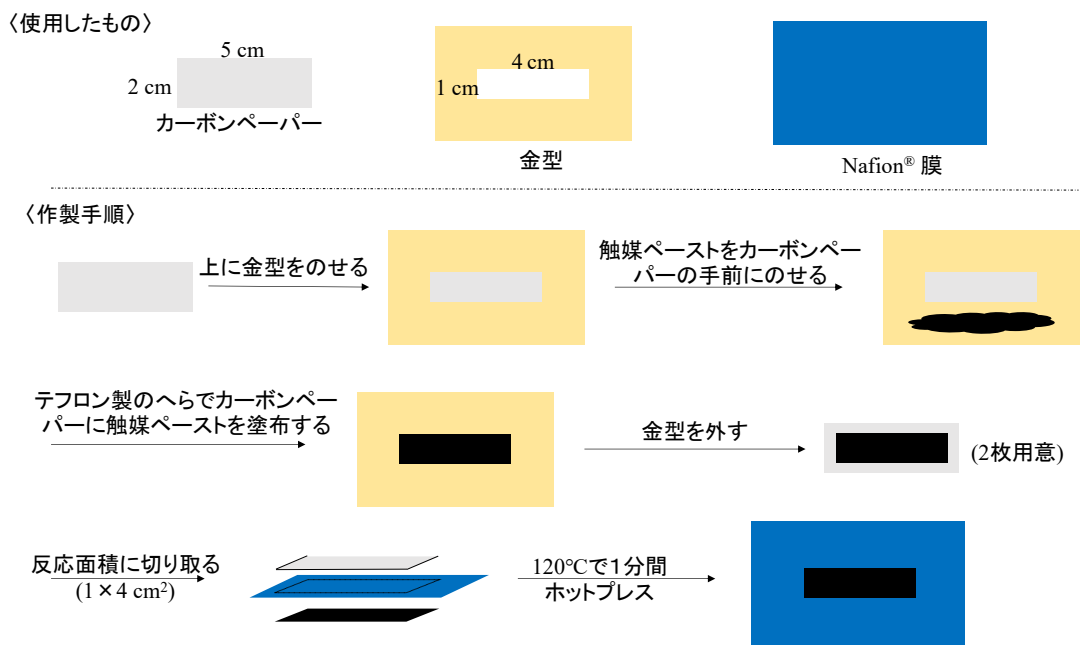


Figure 2-7. Flow chart of preparation of MEA.

最後に作製したMEAをリアクター内に組み込んだ。エンドプレートとセパレーター、テフロンパッキン及びMEAを以下のFigure 2-9のように組み合わせて、M6サイズのねじで8か所締め付けた。締め付ける際はトルクレンチを用いて均等に力がかかるように締めつけ、 $2.0 \text{ N} \cdot \text{m}$ となるようにした。

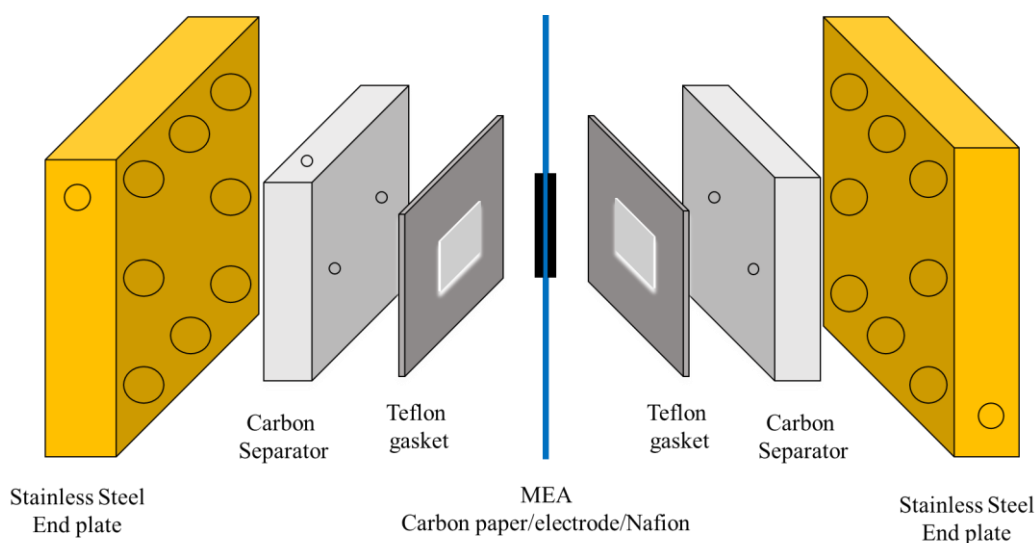


Figure 2-8. Schematic image of a PEM reactor.

#### 2.2.4. 電解水素化

Figure 2-10 に実験概要の図を示す。マイクロセラムポンプ(山善株式会社)を用いて、基質であるトルエン 5 mL をカソード側に 20 分ほど循環させたのちに、電流密度  $12.5 \text{ mA cm}^{-2}$  で 3 時間電解水素化を行った。カソード側で副反応として発生した水素は系外に排出した。また、基質の流速は  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$  に設定した。電流密度・トルエンの流速は先行研究の結果に基づき設定している<sup>10</sup>。本検討ではアノード側に水または水素を供給して電解水素化を実施した。アノード側に加湿水素を流通させた場合には水素電極兼擬似参照極としての機能をアノードに兼備させることができる。また、アノード側に水を流通させて電解を行う場合にはカーボンの燃焼が起こらないように、チタンプレートを用いた。

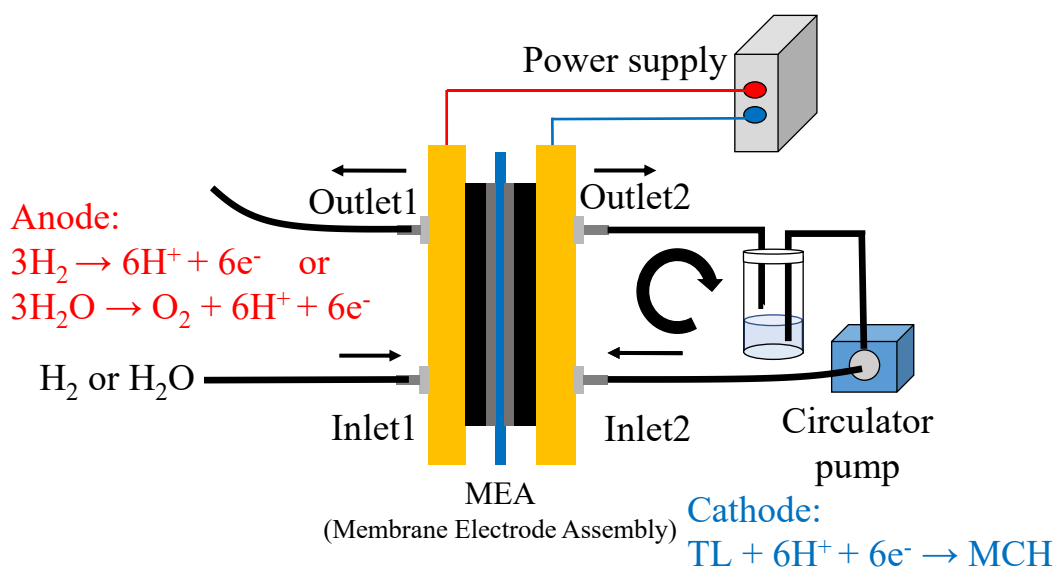


Figure 2-9. Schematic image of PEM reactor assembly using circulation-flow operation for electrocatalytic hydrogenation of toluene.

### 2.2.5. 電解生成物の分析

電解水素化後の試料は内部標準法を用いてガスクロマトグラフィーにより定量分析を行った。生成する物質はメチルシクロヘキサンであるため、定量対象物質をメチルシクロヘキサン、内部標準物質を *n*-ヘプタン、溶媒として *n*-ヘキサンを用いた。定量分析には GC-2014、キャピラリーカラムは HP-1(Agilent 製)を使用した。また、試料の定性分析として GC-MS による分析も行い、副生成物の有無についても確認を行った。

### 2.2.6. 電気化学測定

まず、アノード側に加湿水素を、カソード側には加湿窒素を流通させて 1 時間ほどリアクター内の膜を加湿した。加湿操作後、交流インピーダンス測定を下記の条件で行い、Nafion®膜の抵抗を見積もった。

交流インピーダンス測定条件

- ・初期電位: -0.1 V
- ・周波数: 0.1~100000 Hz
- ・振幅: 0.005 V

得られた Bode 線図を Nyquist Plot に変換して高周波側の切片から膜抵抗を算出した。この値をリニアスイープボルタンメトリー測定時の IR 補正に用いた。等価回路は燃料電池の評価に用いる回路と同じものを用いた。具体的には抵抗成分一つに対して抵抗と電気二重層(キャパシタンス)を並列に組み合わせた回路を直列につないだ回路となる。得られた直列成分の抵抗値を膜抵抗成分とし、IR 補正を行った。リニアスイープボルタンメトリー測定についても加湿水素・加湿窒素を 1 時間流通後、基質をカソード側に 20 分間流通させてから実施した。

### 2.2.7. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定

PtRu の合金触媒に関して、カーボン担体に担持された Pt および Ru が合金化されて金属同士が近接しているかどうかを確かめるために XPS 測定を行った。装置は ULVAC-PHI 製 Quntera SXM を使用した。金属触媒粉末を AUX Platen に充填し、イントロフォークを用いて測定部に移した。X 線源は Al K $\alpha$ とし、測定したスペクトルは全て C1s(表面汚染炭素)のピークトップを 284.8 eV として帯電補正を行った。

### 2.2.8. 水素流通下昇温還元測定(H<sub>2</sub>-Temperature-programmed reduction: H<sub>2</sub>-TPR)

標記測定には MICROTRAC MRB 製 BELCAT II を使用した。触媒サンプルは約 100 mg を使用した。前処理として Ar ガス 100 mL min<sup>-1</sup>流通下で 150°Cまで 10 °C min<sup>-1</sup>で昇温、30 min 保持した。Ar 流通下で 40°Cまで降温し、その後、10% H<sub>2</sub>(Ar 希釈)ガス 50 mL min<sup>-1</sup>流通下で、400°Cまで 3 °C min<sup>-1</sup>で昇温した。水素の消費を TCD シグナルとして出力し、酸化被膜の還元挙動を調べた。

## 2.3. 結果及び考察

### 2.3.1. 貴金属触媒種の検討

まず、PEM 型リアクター中でのトルエンの電解水素化におけるカソード触媒種の検討を行った。本検討では貴金属触媒として Pt, Ru, Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1.5</sub> 合金の 3 種類を用いた。Table 1 に電解水素化の結果を示す。どの触媒を用いた場合においても目的物質であるメチルシクロヘキサンが良好な電流効率で得られた。一方で、部分水素化体である 1-methyl-1-cyclohexene(1-ene)の生成も少量確認された。表中の 1-ene 選択性は以下の式①に基づいて算出している。

$$\text{1-ene selectivity}(\%) = \frac{\text{Yield}(\text{1-ene})}{\text{Yield}(\text{total})} \times 100 \quad \dots \text{①}$$

PEM 型リアクターを用いたトルエンの電解水素化反応において検出された副生成物は主に 1-ene であり、Ru 触媒を用いた場合に限り 3-methyl-1-cyclohexene(3-ene)や 4-methyl-1-cyclohexene(4-ene)の生成も微量ながら認められた。続いて、各種金属触媒それぞれにおける詳細な考察を以下に行う。Pt 触媒を用いた場合には他の触媒と比較し

**Table 2-2.** Current efficiency for MCH and 1-ene and selectivity for 1-ene in the electrocatalytic hydrogenation of toluene using various cathode catalysts<sup>a</sup>

Entry	Cathode catalyst	Current efficiency for MCH <sup>b</sup> (%)	Current efficiency for 1-ene <sup>b</sup> (%)	Selectivity for 1-ene <sup>c</sup> (%)
1	Pt/C	81	0.1	0.1
2 <sup>d</sup>	Ru/C	93	5.6	5.0
3	PtRu/C	>99	0.3	0.3

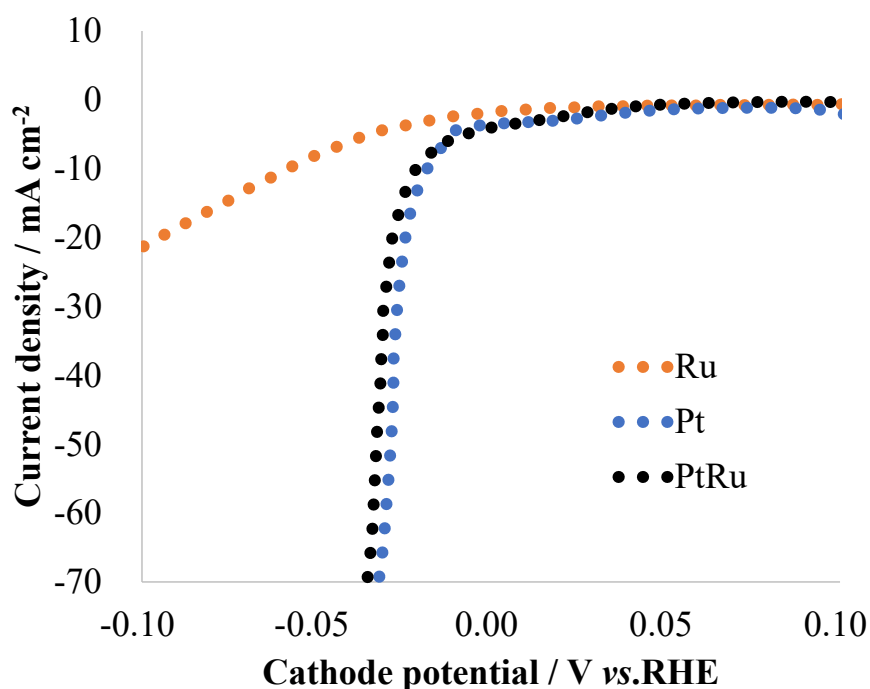
<sup>a</sup>Experimental conditions: anode, Pt (loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>); cathode, metal loading was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>; current density, 12.5 mA cm<sup>-2</sup>; cell temperature, r.t.; flow rate of toluene, 0.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 30 mL min<sup>-1</sup>; reaction time, 3 hours.

<sup>b</sup>Determined by GC. <sup>c</sup>Selectivity for 1-ene = (yield of 1-ene / total yield) x 100 (%). <sup>d</sup>3-Methylcyclohexene (3-ene) and 4-methylcyclohexene (4-ene) were also detected by GC-MS analysis.



て 1-ene の生成は極めて少量であった。Pt 触媒は水素化反応の活性が非常に高いことが知られているため、完全に水素化されたメチルシクロヘキサンが効率的に得られたと考えられる<sup>21</sup>。一方で、1-ene の生成量に関しては Ru 触媒を用いた場合に最高値を示した。更には、3-ene や 4-ene などの部分水素化体も GC-MS 分析により微量検出された。金属と水素原子の結合の強さについて、Pt と Ru で比較すると Pt-H > Ru-H であることが知られている<sup>22</sup>。つまり、Ru 上に生成した水素原子の吸着力は比較的弱いため、Ru 表面に生成する活性吸着水素原子の量が少なくなることで相対的に多くの部分水素化体が副生したと考えられる。化学的な水素化反応においても Ru 触媒を用いた場合に部分水素化体が生成しやすいことが知られている<sup>23,24</sup>。一方で、Table 1 の Entry3 にみられるように PtRu 合金触媒を用いた場合に、最も良好な電流効率でトルエンをメチルシクロヘキサンへと変換することに成功した。更には、部分水素化体の生成もかなり抑制されているため、本系においては有力な触媒であることが分かった。以下、PtRu 合金触媒が電解水素化に適している理由について述べる。合金化された金属触媒において、構成金属各々の特性が残ることが知られていることから、Pt と Ru それぞれの触媒としての特性を基に考察する<sup>25</sup>。

まず、Pt の役割について考察する。PEM 型リアクター中において、100%のメチルシクロヘキサンを流通させたときのリニアスイープボルタンメトリー測定の結果を Figure2-11 に示す<sup>20</sup>。この場合、還元される有機物が含まれていないため、各種金属触媒のプロトン還元能を評価することが可能である。Ru を用いた場合にはプロトン還元過電圧が大きくなった一方で、Pt を用いた場合には過電圧が大幅に低減されたことが分かる。したがって、合金化した場合には Pt サイトにおいて活性吸着水素が効率的に生成することが推定される。また、合金化した触媒に関して、プロトン還元過電圧



**Figure 2-10.** Linear sweep voltammograms in neat methylcyclohexane at Pt and Ru cathode catalysts: scan rate,  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; cell temperature, r.t.; flow rate of methylcyclohexane,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ ; flow rate of hydrogen,  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement.

は Pt のそれと同等にまで低減されていることから Pt 上において活性吸着水素が生成していることが示唆された。

次に、Ru の役割について考察していく。Ru はトルエンを強く吸着する役割を担っていると考えられる。その理由を以下で述べる。まず、我々のグループの先行研究ではトルエンの類縁体である  $\sigma$ -xylene の電解水素化を PEM 型リアクター中において検討している。Ru 触媒を用いた場合に生成物の立体は *cis* 体のみが得られることが既に明らかとなっている<sup>26</sup>。一方で、西村らはキシレン類の化学的な水素化に関して、金属触媒に基質が吸着した後に、水素化を受けて中間体が一度脱離を伴って反転した場合に *trans* 体が生成する反応メカニズムを報告している<sup>27</sup>。したがって、西村らの報告に基づけば、PEM 型リアクター中での  $\sigma$ -xylene の電解水素化において *cis* 体のみが選択的に得られたことから、類縁体であるトルエンについても Ru 金属表面に強く吸着した状

態で核水素化が進行することが示唆される。また、これまでに Pt と Ru 金属に対してアレーンを吸着させた際の吸着エネルギーを計算化学により求められており、どの場合も Ru への吸着の方が強く吸着することが分かっている<sup>28-30</sup>。

続いて、各種金属を合金化する効果について検討を行うために、Pt と Ru の混合触媒を用いた電解水素化を実施した (Table 2-2)。本検討では電流効率の差が分かりやすいように担持量を  $0.3 \text{ mg cm}^{-2}$  に統一して比較検討を行った。Pt 触媒と Ru 触媒の混合触媒を用いた場合には目的物質であるメチルシクロヘキサン生成の電流効率は低い値となった。ここで得られた結果より、Pt 原子と Ru 原子が近くに存在していることが反応を高効率化の上では重要であることが示唆された。

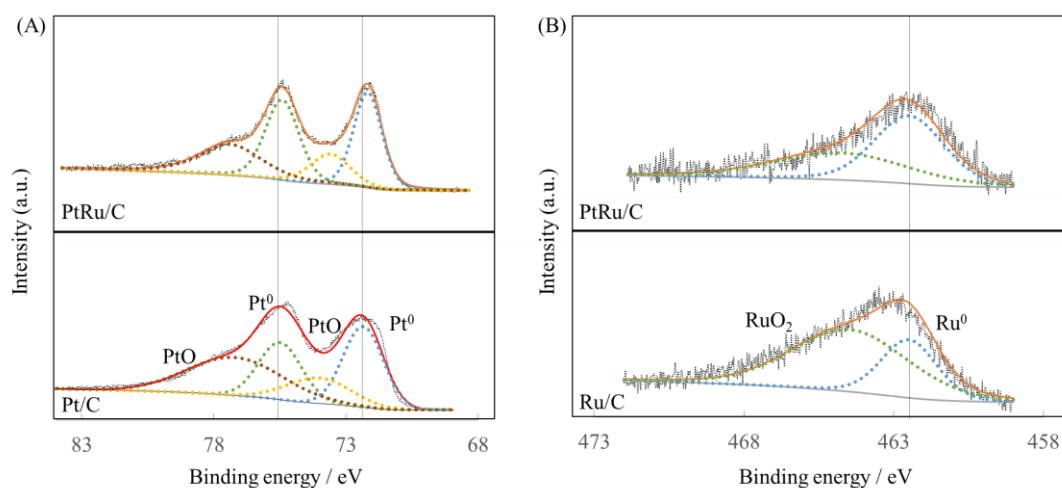
**Table 2-3.** Current efficiency for MCH and 1-ene and selectivity for 1-ene in the electrochemical hydrogenation of toluene using Pt, Ru, PtRu alloy, or mixture cathode catalysts<sup>a</sup>

Entry	Cathode catalyst	Current efficiency for MCH <sup>b</sup> (%)	Current efficiency for 1-ene <sup>b</sup> (%)	Selectivity for 1-ene <sup>c</sup> (%)
1	Pt/C	21	0.1	0.5
2	Ru/C	75	3.8	5
3	PtRu alloy/C	87	0.4	0.5
4	Mixture of Pt/C and Ru/C	32	n.d.	-

<sup>a</sup>Experimental conditions: anode, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode, metal loading amount was  $0.3 \text{ mg cm}^{-2}$ ; current density,  $12.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; cell temperature, r.t.; flow rate of toluene,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ ; flow rate of hydrogen,  $30 \text{ mL min}^{-1}$ ; reaction time, 3 hours.

<sup>b</sup>Determined by GC. <sup>c</sup>Selectivity for 1-ene = (yield of 1-ene / total yield) x 100 (%).

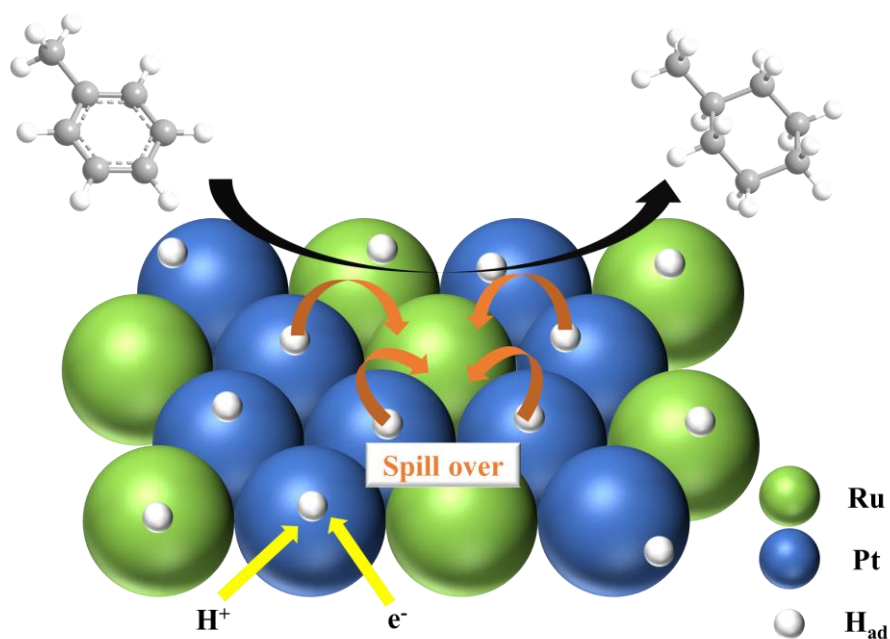
加えて Figure 2-12 に各触媒の XPS 測定結果を示す。Pt 4f ピークについて Pt/C (Pt f<sub>47/2</sub>: 72.34, Pt f<sub>45/2</sub>: 75.49)と比較して PtRu/C(Pt f<sub>47/2</sub>: 72.17, Pt f<sub>45/2</sub>: 75.41)では低エネルギー側へシフトした。また、Ru 3p<sub>2/3</sub> ピークについて Ru/C (Ru 3p<sub>2/3</sub>: 462.45)と比較して PtRu/C (Ru 3p<sub>2/3</sub>: 462.49)では高エネルギー側へのピークのシフトがみられる。このことから、Pt と Ru は互いに相互作用が働き、近接していることが明らかである。XPS 測定から用いている PtRu 触媒は合金化されており、近接していることがこれらの結果から支持された。



**Figure 2-11.** XPS spectra of Pt 4f (A) and Ru 3p<sub>2/3</sub> (B) for PtRu/C catalyst.

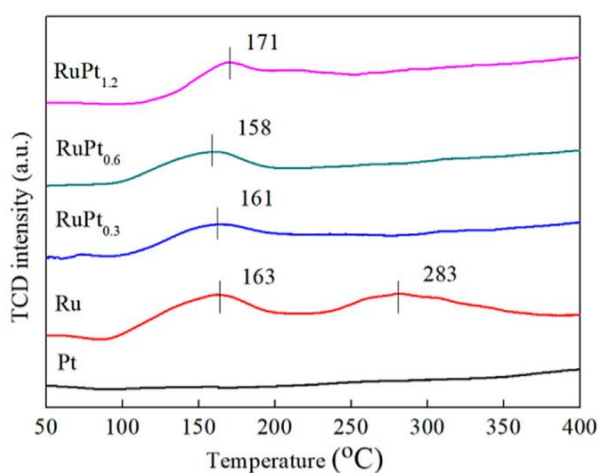
### 2.3.2. 反応メカニズムの推定

ここまでの検討結果に基づく、PtRu 合金触媒を用いたときの PEM 型リアクター中でのトルエンの電解水素化のメカニズムは次のように考えられる。Pt サイト上において活性吸着水素が生成し、生成した活性吸着水素はトルエンが強く吸着している Ru サイトへとスピルオーバーすることで効率的な電解水素化が実現したものと考えられる(Figure 2-13)。このような効率的なスピルオーバーが起こるためには Pt と Ru は合金化されている必要があると結論付けられる。更に、スピルオーバーメカニズムを裏付けるための検討を以降で行った。



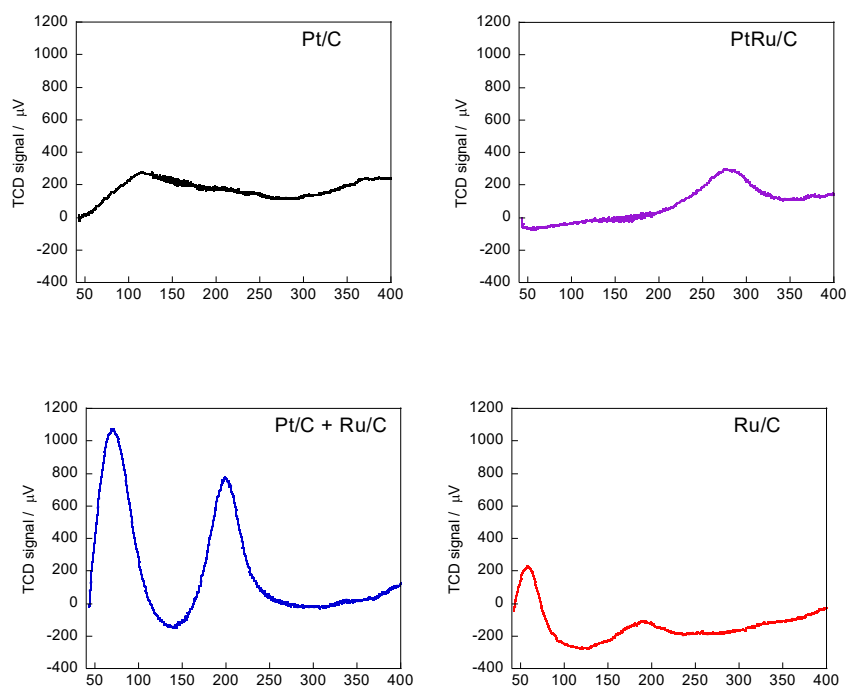
**Figure 2-12.** Conceptual diagram of the reaction model for the electrocatalytic hydrogenation of toluene to methylcyclohexane on the Pt–Ru alloy cathode catalyst.

金属間での水素原子のスピルオーバーを調べる手法として Xu らは水素流通下昇温還元測定(H<sub>2</sub>-Temperature-programmed reduction: H<sub>2</sub>-TPR)を行っている<sup>31</sup>。H<sub>2</sub>-TPR 測定は水素流通下で金属触媒を昇温させていき、表面の酸化被膜の還元を追跡する測定である。Xu らは Pt と Ru を合金化した際に 2 つの Ru 表面の酸化被膜由来の還元応答のうち高温側のピークが消失するために、低温で生成した Pt 上の水素原子がスピルオーバーして高温側のピークが消失したと考察している(Figure 2-14)。



**Figure 2-13.** H<sub>2</sub>-TPR profiles of the Ru/AC, Pt/AC and RuPt<sub>x</sub>/AC catalysts<sup>31</sup>.

そこで本一連の検討で使用した Pt、Ru、Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1.5</sub> 合金触媒および PtRu 混合触媒に関して H<sub>2</sub>-TPR 測定を行った。測定の結果、Figure 2-15 のプロファイルが得られた。



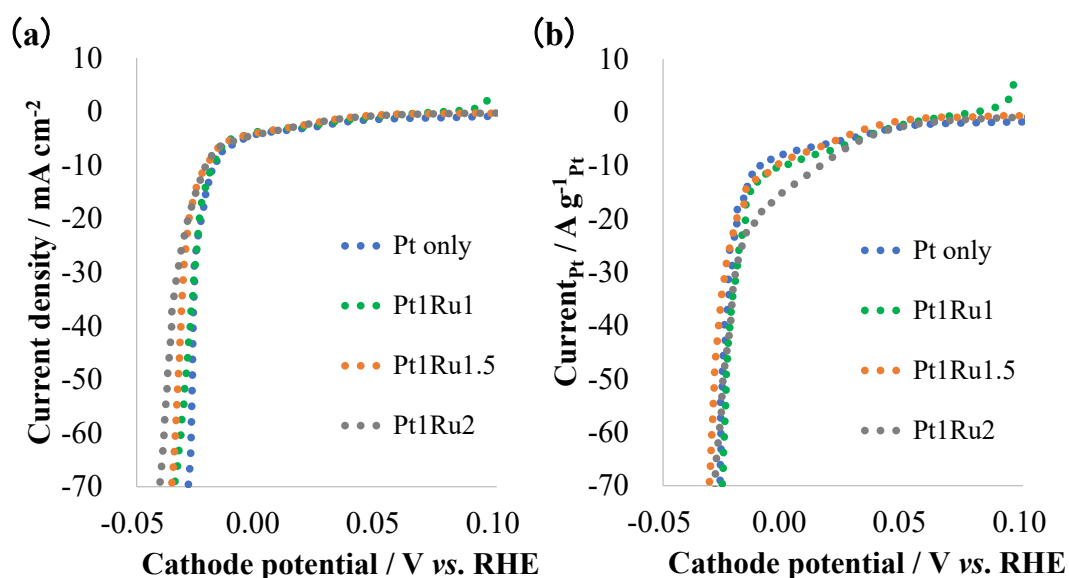
**Figure 2-14.** H<sub>2</sub>-TPR profiles of the Pt/C, Ru/C, Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1.5</sub>/C and Pt/C+Ru/C catalysts.

Ru については水素消費が 60°C 付近並びに 190°C 付近の二か所で確認された。また、Pt については明瞭な還元ピークは見られなかったが、100°C 近傍での水素消費がみられた。Pt と Ru を混合したサンプルでは Ru と同様の還元温度にピークがみられたことから、Ru 由来の還元ピークであることが推察される。一方で、合金化した触媒サンプルでは 280°C 付近に還元ピークが現れた。Pt 表面に生成した吸着水素原子がスピルオーバーして Ru 由来の還元ピークのうち低温側由来の酸化被膜を還元したことで単一のピークが現れたと解釈することもできるが、本測定結果からはスピルオーバーが起きたかどうかについて断定することは難しい。

一方、山中らはトルエンの直接電解水素化システムにおいて IrRu 合金触媒の検討を行っており、同様に Ir から Ru への水素原子のスピルオーバーメカニズムを提唱している<sup>17</sup>。彼らは各組成の合金触媒を用いてプロトン還元 LSV 測定を実施し、得られたボルタモグラムの電流値を吸着水素原子が生成しているであろう Ir の質量で割り付

けると波形が一致することを報告している。これは、プロトンの還元反応が Ir 表面で起きていることを示唆している。加えて、Ru 表面で反応が進行することを裏付けるための検討として各合金触媒および Ru 触媒を用いてトルエンの化学的な接触水素化を実施している。この反応に関して、みかけの触媒回転頻度(TOF: Turnover Frequency)を算出し、Ru あたりに換算すると値が同程度になることから Ru 表面で水素化が進行していることを支持している。これらの検討結果を総合して Ir 表面から Ru 表面に水素原子のスピルオーバーが起きているものと結論付けている。

H<sub>2</sub>-TPR から水素原子のスピルオーバーを裏付けることが難しかったため、今回は山中らの手法に則って検討を実施した。まずこれまでに用いた Pt、Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1.5</sub> 触媒の他に Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>、Pt<sub>1</sub>Ru<sub>2</sub> についても触媒層を作成し、MCH100%流通下において LSV 測定を実施した。得られたボルタモグラムについて幾何学的面積で規格化したものと Pt の質量当たりで規格化したものをそれぞれ Figure 2-16 に示す。Pt の質量当たりで規格化し



**Figure 2-15.** Linear sweep voltammograms in neat methylcyclohexane at Pt and PtRu cathode catalysts. Currents are normalized by (a) geometric area and (b) mass loading of Pt. Scan rate, 1 mV s<sup>-1</sup>; cell temperature, r.t.; flow rate of methylcyclohexane, 0.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 30 mL min<sup>-1</sup>. The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement.



たボルタモグラムの波形はどの組成の金属触媒についても概ね一致していることから Pt 上においてプロトンの還元が進行し、吸着水素を生成していることが示唆された。

次に各合金触媒を用いてトルエンの化学的な接触水素化を行い、Ru あたりのみかけの TOF を算出した(Table 2-3)。計算は以下の②式に基づいて行った<sup>17</sup>。

$$\text{app-TOF(Ru)} = -r(\text{H}_2) \times \frac{a_{\text{wRu}}}{m_{\text{catalyst}} \times \text{wt.}\%(\text{Ru})/100} \dots \text{②}$$

$-r(\text{H}_2)$ は1時間当たりの水素の消費速度、 $a_{\text{wRu}}$ はRuの原子量、 $m_{\text{catalyst}}$ は触媒の質量、 $\text{wt.}\%(\text{Ru})$ は金属触媒のRu担持量を表している。

**Table 2-4.** Catalytic activities of Pt(x)-Ru(y)/C catalysts for the catalytic hydrogenation of toluene<sup>a</sup>

Entry	Catalyst material	App-TOF(Ru) <sup>b</sup> / h <sup>-1</sup>
1	Pt <sub>1</sub> Ru <sub>1</sub> /C	167
2	Pt <sub>1</sub> Ru <sub>1.5</sub> /C	157
3	Pt <sub>1</sub> Ru <sub>2</sub> /C	167

<sup>a</sup>Experimental conditions: catalyst, 5 mg; temperature, r.t.; concentration, neat; reaction time, 2 hours. <sup>b</sup>App-TOF(Ru) was determined by GC.

この表から分かるように、Ru 金属あたりのみかけの TOF の値は各合金触媒において極めて近い値を取ることが分かった。このことから、Ru 表面において触媒的な水素化反応が進行していることが強く示唆された。

以上の検討結果より、PtRu 合金について活性吸着水素は Pt 上において生成しており、水素化サイトは Ru 表面であることから Pt 上の吸着水素原子が Ru 表面へとスピルオーバーして効率的な水素化が進行していることが支持された。

### 2.3.3 貴金属触媒担持量の検討

金属触媒担持量はコストの面から低減することが望ましい。担持量を減らした際にどのような影響が出るのかを調査するために、各種金属触媒の担持量を変化させて電解水素化反応を実施した。

まず、下記の Table 2-4 に Pt 触媒の担持量を変化させて電解水素化を行った結果を示す。Pt 触媒を用いた場合にはメチルシクロヘキサン生成の電流効率は Pt 担持量を減らすにつれて劇的に低下することが明らかとなった。一方で、Pt を用いた場合でさえも担持量低下に伴い、1-ene の選択性が向上する結果となった。これは金属触媒量が減少すると Pt-H 活性種が少なくなり、部分水素化される可能性が高まるためであると考えられる。上記の検討結果より、担持量が少ないと十分な吸着水素原子を基質に供給できないものと考えられる。

**Table 2-5.** Current efficiency for MCH and 1-ene and selectivity for 1-ene in the electrochemical hydrogenation of toluene using Pt cathode catalysts<sup>a</sup>

Entry	Catalyst loading amount /mg cm <sup>-2</sup>	Current efficiency for MCH <sup>b</sup> (%)	Current efficiency for 1-ene <sup>b</sup> (%)	Selectivity for 1-ene <sup>c</sup> (%)
1	0.5	81	0.05	0.1
2	0.3	21	0.09	0.5
3	0.1	7	0.10	2
4	0.05	3	0.09	2
5	0.01	1	0.03	9

<sup>a</sup>Experimental conditions: anode, Pt (loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>); current density, 12.5 mA cm<sup>-2</sup>; cell temperature, r.t.; flow rate of toluene, 0.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 30 mL min<sup>-1</sup>; reaction time, 3 hours. <sup>b</sup>Determined by GC. <sup>c</sup>Selectivity for 1-ene = (yield of 1-ene / total yield) x 100 (%).

続いて、下記の Table 2-5 に Ru 触媒の担持量を変化させてトルエンの電解水素化を行った結果を示す。

**Table 2-6.** Current efficiency for MCH and 1-ene and selectivity for 1-ene in the electrochemical hydrogenation of toluene using Ru cathode catalysts<sup>a</sup>

Entry	Catalyst loading amount <sup>b</sup> /mg cm <sup>-2</sup>	Current efficiency for MCH <sup>c</sup> (%)	Current efficiency for 1-ene <sup>c</sup> (%)	Selectivity for 1-ene <sup>d</sup> (%)
1	0.5	93	5.6	5
2	0.3	75	3.8	5
3	0.1	46	3.5	7
4	0.05	19	1.6	7
5	0.01	1	n.d.	-

<sup>a</sup>3-Methylcyclohexene (3-ene) and 4-methylcyclohexene (4-ene) were also detected by GC-MS analysis. <sup>b</sup>Experimental conditions: anode, Pt (loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>); current density, 12.5 mA cm<sup>-2</sup>; cell temperature, r.t.; flow rate of toluene, 0.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 30 mL min<sup>-1</sup>; reaction time, 3 hours. <sup>c</sup>Determined by GC. <sup>d</sup>Selectivity for 1-ene = (yield of 1-ene / total yield) x 100 (%).

Ru 触媒を用いた場合も Pt 触媒と類似の傾向を示した。つまり、金属担持量の減少に伴い、メチルシクロヘキサン生成の電流効率は低下し、1-ene 選択性は向上した。3-ene ならびに 4-ene の生成も確認されたが、生成量がごく微量であったため定量は行っていない。

引き続き、Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1.5</sub> 触媒について種々の金属担持量における電解水素化の結果を Table 2-6 に示す。PtRu 触媒を用いた場合においても他の触媒と同様に金属担持量を少なくすると 1-ene の選択性が向上する傾向が確認された。一方で、PtRu 触媒は他の触媒を用いた場合よりも金属担持量が少ない電解水素化反応においても良好な電流効率を維持できることが明らかとなった。この理由としては前述したように Pt 触媒と Ru 触媒の相乗効果が発現しているためであると考えられる。すなわち、Pt 触媒は活性吸着水素を豊富に供給し、Ru 触媒はトルエンを強吸着する役割を担っていると考えられる。

以上の一連の検討結果より、検討した触媒の中では PtRu 合金触媒がトルエンの電解水素化触媒として最適であることが明らかとなった。

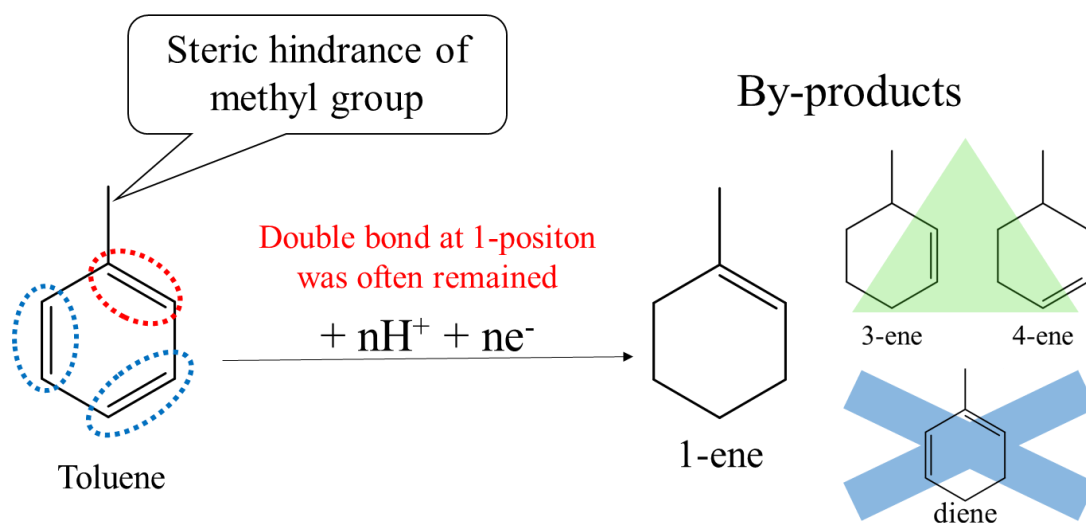
**Table 2-7.** Influence of Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1.5</sub> catalyst amounts on the current efficiency for MCH and 1-ene generation.

Entry	Catalyst loading amount /mg cm <sup>-2</sup>	Current efficiency for MCH <sup>b</sup> (%)	Current efficiency for 1-ene <sup>b</sup> (%)	Selectivity for 1-ene <sup>c</sup> (%)
1	0.5	>99	0.3	0.3
2	0.3	87	0.4	0.5
3	0.1	76	0.5	0.7
4	0.05	53	0.6	1
5	0.01	21	0.5	2

<sup>a</sup>Experimental conditions: anode, Pt (loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>); current density, 12.5 mA cm<sup>-2</sup>; cell temperature, r.t.; flow rate of toluene, 0.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 30 mL min<sup>-1</sup>; reaction time, 3 hours. <sup>b</sup>Determined by GC. <sup>c</sup>Selectivity for 1-ene = (yield of 1-ene / total yield) x 100 (%).

#### 2.3.4. 副生成物の考察

トルエン分子の構造に着目すると、メチル基部分が金属触媒にアクセスする際に立体障害となりうる。したがって、トルエン分子のメチル基の根元における炭素炭素二重結合部位は水素化を受けにくく、部分水素化体の中でも特に 1-ene が多く生成したと考えられる(Scheme 2-2)。



**Scheme 2-2.** By-products formation of electrocatalytic hydrogenation of toluene in a PEM reactor.

ここまでは立体障害の観点から考察したが、生成物の熱力学的な安定性から考察を行った場合においても 1-ene が主に生成することが分かる。各種部分水素化体の熱力学的な安定性を比較すると 1-ene のみが 3 置換のアルケンであり、超共役の効果により最も安定となる。Gaussiun09 を用いて DFT-B3LYP/6-31(d) の条件で Opt-Fleq 計算により構造最適化を行い、次いで基底関数 6-311+(2df,2p) で一点計算を行い各種モノエンのエネルギーを求めた。各種モノエンの安定性を比較すると Figure 2-12 のようになる<sup>32</sup>。熱力学的な支配下で反応が進行した場合には 3-ene もしくは 4-ene から 1-ene への異性化反応が起こりうる。そこで、3-ene または 4-ene を基質に用いた場合に PEM 型リ

アクター中において、より熱力学的に安定な 1-ene に異性化するか否かについて検討を行ったところ、1-ene は検出されなかった。異性化後に迅速に水素化を被る場合も考えられるため、異性化の有無については更なる検討が必要である

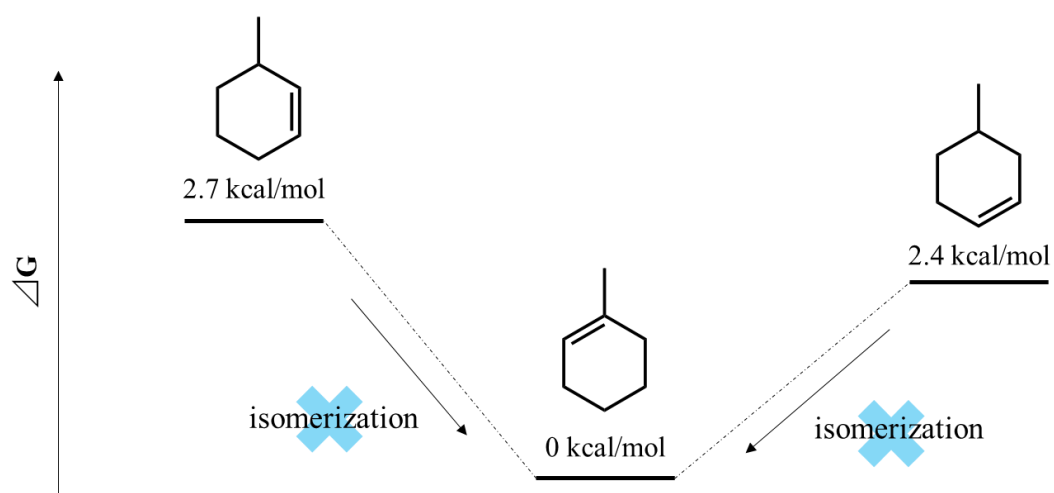
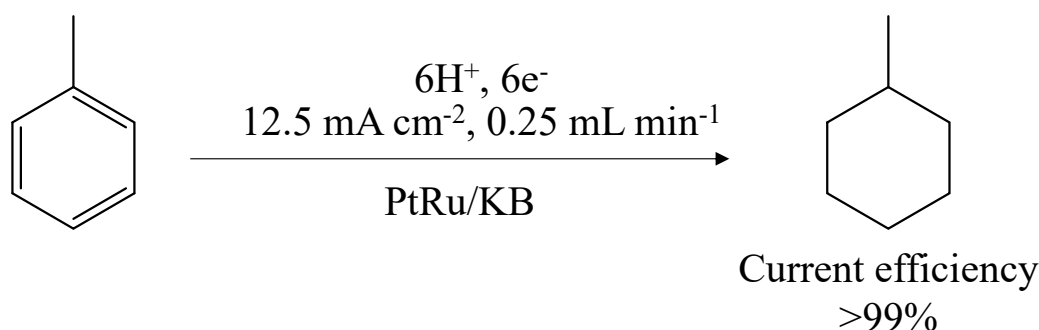


Figure 2-16. Comparison of thermodynamic stability of partially hydrogenated compounds<sup>32</sup>.

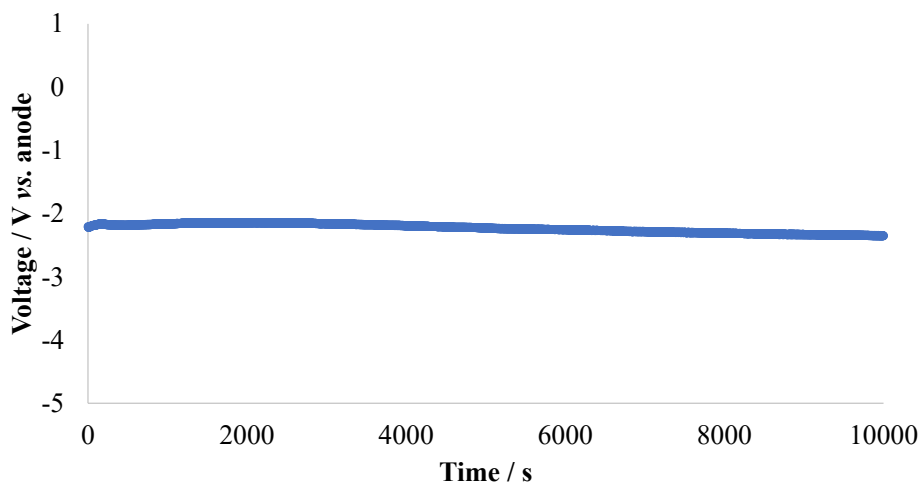
### 2.3.5. アノード水電解プロセスの適用

最後に、実用化プロセスを見据えてアノード側に水電解を適用させたトルエンの電解核水素化反応を実施した。これまでは対極である陽極を擬似水素電極とし、電解反応を実施してきたが、PEM型リアクターの陽極反応はプロトンを放出する反応であれば如何なるものも適用できる。とりわけ陽極での反応を水の電解酸化とすれば、水素ポンベも不要になり、より簡便かつ安全な反応システムとなる。そこで引き続き、対極反応を水の電解酸化とした場合のトルエンの電解核水素化を試みた。この場合、アノード側に用いているカーボンプレーートの燃焼が懸念されるため、チタンプレーートに変更し、電解核水素化反応を行った。その結果を以下の Scheme 2-3 に示す。



**Scheme 2-3.** Electrocatalytic hydrogenation of toluene with water oxidation reaction in a PEM reactor. Experimental condition: anode, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode, PtRu (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cell temperature, r.t.; flow rate of substrate solution,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ ; flow rate of  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  aq.,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ ; coulomb number, 540 C. Current efficiency was determined by GC.

アノード側に水の電解酸化を適用させた場合においても比較的良好な電流効率で反応が進行することを確認できた。また、Figure 2-13 に電解時のカソード側の電圧の変化を示す。Figure 2-13 から電解中のカソード側の電圧はほぼ一定であり、対極反応を水の電解酸化反応とした場合にも安定して電解できていると考えられる。また、水の電解には理論的に  $1.23 \text{ V}$  必要であることから、妥当なカソード電圧であると考えられる。



**Figure 2-17.** Temporal cathode potential change in the electrocatalytic hydrogenation of toluene in a PEM reactor. IR drop was included.

#### 2.4. 結言

本章では固体高分子型燃料電池セルを転用した PEM 型リアクターを用いてトルエンの電解水素化反応を実施した。具体的には貴金属触媒種の検討を行い、反応の効率を精査するとともにトルエンの電解水素化反応の反応機構の解明を行った。また、金属担持量を減らした場合に本反応系にどのような影響を与えるのかについて、副生成物生成の観点から考察した。本章の実験結果より、本反応系においては PtRu 合金触媒を用いることで高い選択性でトルエンからメチルシクロヘキサンへと高効率で変換できることを明らかにした。また、メチルシクロヘキサン以外の生成物としては部分水素化体であるモノエンのみであり、その他の有機物は検出されなかった。PtRu 合金触媒が検討した触媒の中で最適である理由は Pt と Ru の相乗効果によるものであることが示唆された。



## 2.5. 参考文献

1. 秋葉悦男, 水素エネルギー技術の展開, シーエムシー出版, 2010.
2. NEDO, NEDO 水素エネルギー白書 第1章 水素とは何か, 2015.
3. 経済産業省, 資源エネルギー庁, 燃料電池推進室水素の製造 輸送・貯蔵について, 2014.
4. NEDO, NEDO 水素エネルギー白書 第6章 水素エネルギー技術, 2015.
5. C. Lang, Y. Jia, X. Yao, *Energy Storage Mater*, **2020**, *26*, 290.
6. K. Namba, S. Ogura, S. Ohno, W. Di, K. Kato, M. Wilde, I. Pletikosić, P. Pervan, M. Milun, K. Fukutani, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.*, **2018**, *115*, 7896.
7. B.W.J. Chen, M. Mavrikakis, *Nano Energy*, **2019**, *63*, 103858.
8. J. Gretz, J.P. Baselt, O. Ullmann, H. Wendt, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1990**, *15*, 419.
9. F. Alhumaidan, D. Cresswell, A. Garforth, *Energy & Fuels*, **2011**, *25*, 4217.
10. D. Geburtig, P. Preuster, A. Bösmann, K. Müller, P. Wasserscheid, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*, 1010.
11. M. Aziz, A.T. Wijayanta, A.B.D. Nandiyanto, *Energies*, **2020**, *13*, 3062.
12. K. Murakami, Y. Tanaka, R. Sakai, Y. Hisai, S. Hayashi, Y. Mizutani, T. Higo, S. Ogo, J. G. Seo, H. Tsuneki, Y. Sekine, *chem. commun.*, 2020, *56*, 3365.
13. 谷口 貴章, *ENEOS Technical Review*, **2016**, *58*, 33.
14. Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2006**, *31*, 1348.
15. N. Itoh, E. Tamura, S. Hara, T. Takahashi, A. Shono, Kazumi Satoh, Takemi Namba, *Catalysis Today*, **2003**, *82*, 119.
16. S. Mitsushima, Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K.

- Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato, Y. Nishiki, *Electrocatalysis*, **2016**, *7*, 127.
17. Y. Inami, H. Ogihara, S. Nagamatsu, K. Asakura, I. Yamanaka, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 2448.
18. K. Matsuoka, K. Miyoshi, Y. Sato, *J. Power Sources*, **2017**, *343*, 156.
19. E. Higuchi, Y. Ueda, M. Chiku, H. Inoue, *Electrocatalysis*, **2018**, *9*, 226.
20. K. Takano, H. Tateno, Y. Matsumura, A. Fukazawa, T. Kashiwagi, K. Nakabayashi, K. Nagasawa, S. Mitsushima and M. Atobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 1178.
21. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, *39*, 163.
22. Y. C. Huang, K. Fujita, H. Uchida, *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **1979**, *18*, 694.
23. H. Nagahara, M. Ono, M. Konish, Y. Fukuoka, *Applied Surface Science*, **1997**, *121/122*, 448-451.
24. J.Q. Wang, Y.Z. Wang, S.H. Zhe, M.H. Qiao, H.X. Li, K.N. Fan, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, *272*, 29.
25. 山田太郎, 市川 勝, 奥原敏夫, 三浦 弘, 水野哲孝, *表面化学*, **1988**, *9*, 635.
26. K. Takano, H. Tateno, Y. Matsumura, A. Fukazawa, T. Kashiwagi, K. Nakabayashi, K. Nagasawa, S. Mitsushima and M. Atobe, *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 1437.
27. 西村重夫, *有機合成化学協会誌*, **1972**, *30*, 36.
28. A. Aasi, S. M. Aghaei, B. Panchapakesan, *Nanotechnology*, **2020**, *31*, 415707.
29. C. Fan, Y.-A. Zhu, X.-G. Zhou, Z.-P. Liu, *Catalyst Today*, **2011**, *160*, 234.
30. Q. Tan, G. Wang, A. Long, A. Dinse, C. Buda, J. Shabaker, D. E. Resasco, *Journal of Catalysis*, **2017**, *347*, 102.
31. Y. Xu, C. Wu, Y. Wang, Y. Zhang, H. Sun, H. Chen, Y. Zhao, *Chinese Chemical*

*letter, 2020, in press.*

32. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et al., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.

## 第 3 章

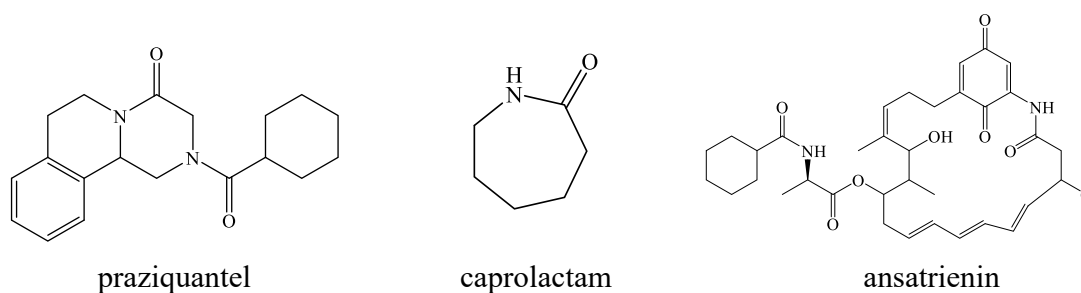
### PEM 型リアクターを用いた 安息香酸類の電解水素化反応

### 第3章 PEM型リアクターを用いた安息香酸類の電解水素化反応

#### 3.1. 諸言

##### 3.1.1. 安息香酸類の水素化反応の工業的価値

シクロヘキサン骨格へと変換することのできる芳香族化合物の核水素化反応は、原料が容易に得られることや環境に優しい簡単な経路のために化学および製薬産業の分野で重宝されている<sup>1-4</sup>。その中でも、安息香酸からシクロヘキサンカルボン酸への選択的水素化反応は水素化体であるシクロヘキサンカルボン酸が praziquantel, caprolactam, ansatrienin のような医薬品の有機中間体や工業製品の中間体であるため、注目を集めている<sup>5-7</sup>。したがって、安息香酸の効率的な核水素化手法の開発は極めて重要である。

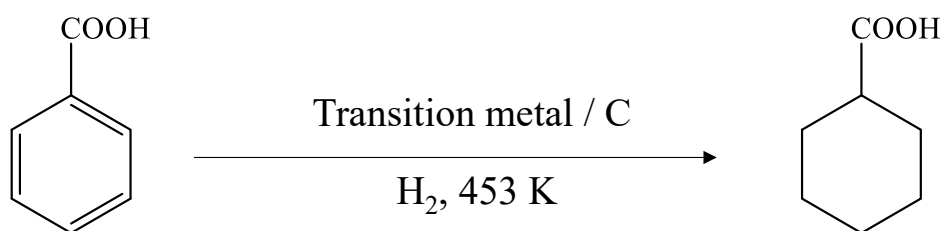
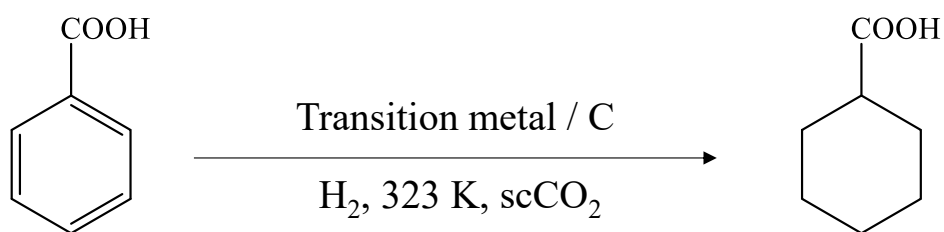
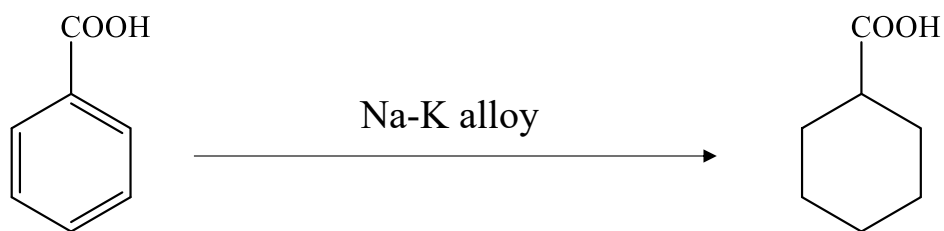


**Figure 3-1.** Compounds for medicament derivatized and petroleum product from cyclohexanecarboxylic acid.

### 3.1.2. 安息香酸類の水素化手法

安息香酸の水素化手法として代表的なものを **Scheme 3-1** に示す。一つ目の反応例では **Na-K** 合金を還元剤として用いており、基質に対して化学両論量の金属試薬を必要とした核水素化反応となっている<sup>8</sup>。次に、二つ目の反応例では超臨界二酸化炭素といった特殊な高压条件での反応を実施している<sup>9</sup>。また、3つ目のスキームでは高温条件下において溶融した安息香酸を基質として用いることで、反応性を高めている<sup>10</sup>。以上のように安息香酸の核水素化反応では高温高压条件を要したり、多くの金属試薬を必要としたり、取り扱いの難しい複雑な設備を必要とすることから、これらに代わる簡便かつ温和な条件で実施できる核水素化手法の開発求められている。

上記の課題を解決するために安息香酸類の水素化反応に関して、これまでに様々な検討が行われている。単金属 **Pd**<sup>11</sup>、**Rh**<sup>12</sup>、および **Ru**<sup>13</sup> およびその合金<sup>14</sup> に基づく触媒等が開発されているが、大部分の触媒反応は依然として高压条件を要するものが主である。高压条件での水素化反応は安全性の面でリスクを伴うため、より穏和な条件での水素化が好ましい。また、反応を進行させるために上述のような過酷な条件下での反応を必要とすることが多いため、安息香酸類におけるカルボキシル基などの水素化を抑制し、選択的に核水素化することも重要である<sup>9,15,16</sup>。



molten benzoic acid

**Scheme 3-1.** Conventional hydrogenation of benzoic acid to cyclohexanecarboxylic acid.

### 3.1.3. 本章の概要

前章ではバルクケミカルズに位置づけられる水素貯蔵媒体としてのメチルシクロヘキサン合成に関する研究を取り扱ったが、本章以降ではファインケミカルズ合成を目的とした電解水素化反応の検討を行った。本章では具体的に、穏和な反応条件において安息香酸類の選択的核水素化反応を PEM 型リアクター中で検討した。前章で得られた核水素化の知見を基に、PtRu 合金、Pt, Ru, Rh をカソード触媒として選定した。電気化学測定により金属触媒の活性評価を行うとともに各種置換基を有する安息香酸類の水素化反応へと展開していき、基質適用性の検討を行った。

## 3. 2. 実験及び実験操作

### 3.2.1. 装置

本章において用いた実験装置を以下に示す。

- ・ガルバナスタット

HABF-501A、北斗電工

- ・データロガー(電圧測定)

VR-71、T&D

- ・送液用シリンジポンプ

KDS100、Kd science

- ・電気化学測定アナライザー

ALS660E、BAS

- ・ガスクロマトグラフィー

GC-2014, 島津製作所 (カラム: HP-1 Agilent, キャリアガス: ヘリウム)

- ・ガスクロマトグラフィー/ 質量分析

GCMS-QP2010, 島津製作所 (カラム: CP-Sil 8 CB for Amines Agilent, キャリア



ガス: ヘリウム)

- ・実験用遊星回転ポットミル

LP-1、伊藤製作所

- ・ホットプレス機

MEA 製作用、株式会社ミックラボ

### 3.2.2. 試薬

本研究において、目的とする反応及び、分析時に用いた試薬を以下に記す。

- ・反応基質 安息香酸類縁体

Benzoic acid 東京化成工業

*p*-Toluic acid 東京化成工業

4-Isopropylbenzoic acid SIGMA - ALDRICH

4-*tert*-Butylbenzoic acid 東京化成工業

4-(Trifluoromethyl)benzoic acid 東京化成工業

*p*-Anisic acid 東京化成工業

Monomethyl terephthalate 東京化成工業

4-Fluorobenzoic acid SIGMA - ALDRICH

4-Fluorobenzoic acid についてはヘキサン/メタノール混合溶媒中にて再結晶したものを基質として用いた

- ・溶媒

1,4-Dioxane 東京化成工業

MEA 製作にあたり、用いた試薬・材料

燃料電池用触媒、TEC10E50E (Pt 45.9 wt.%)、田中貴金属株式会社

燃料電池用触媒、TECRu(ONLY)E30 (Ru 27.0 wt.%)、田中貴金属株式会社

燃料電池用触媒、TECRh(ONLY)E30 (Rh 28.9 wt.%)、田中貴金属株式会社

燃料電池用触媒、TEC61E54(Pt 30.1 wt.%, Ru 23.4 wt.%)、田中貴金属株式会社

(カーボン担体はすべてケッチェンブラック EC300J)

Nafion® perfluorinated membrane、Nafion® 117、古川エージェンシー

Nafion® perfluorinated resin solution (5 wt.% in mixture of lower aliphatic and water) Nafion® DE 521 SIGMA - ALDRICH

1-Propanol 東京化成工業株式会社

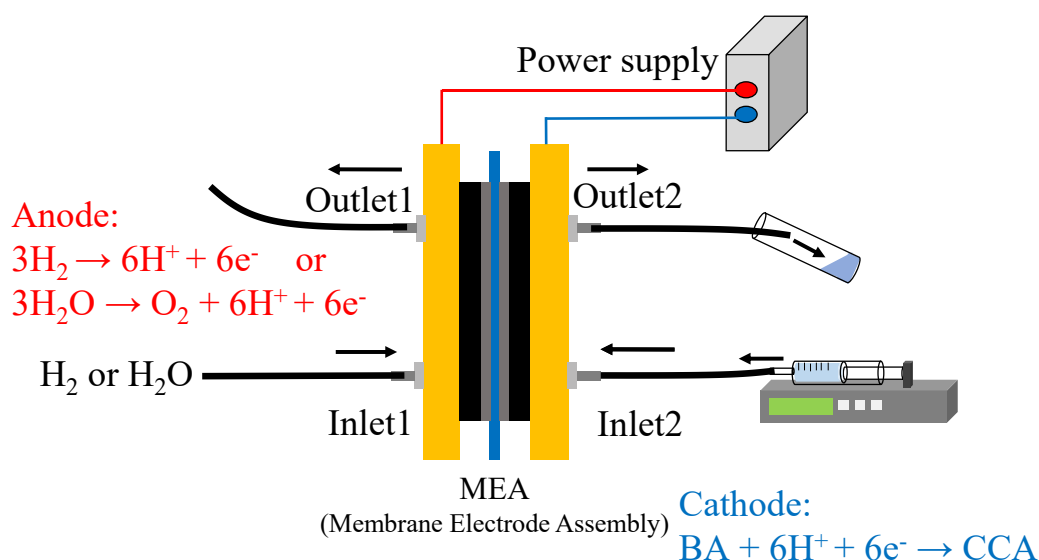
Carbon paper, GLD39BC, SIGRACET

### 3.2.3. 電極・膜接合体 (MEA) 作製方法

MEA の作成方法を以下に示す。本研究では貴金属触媒として Pt(45.9 wt.%)、Ru(27.0 wt.%)、Rh(28.9 wt.%)、PtRu(Pt 30.1 wt.%, Ru 23.4 wt.%)触媒を用いた。担体はカーボンの中でも比表面積の高いケッチェンブラック EC300J を用いた。触媒担持量は  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ 、Nafion® とカーボンの比を 0.8 と設定した上で必要量の試薬を量り取り、触媒ペーストを作製した。詳細な作成手順に関しては第二章で示したものと同様である。

### 3.2.4. 電解水素化

Figure 3-2 に実験概要図を示す。まず、アノード側に加湿水素または水を、カソード側には加湿窒素を流通させて1時間ほどリアクター内の膜を加湿した。その後、シリンジポンプ(Kd science)を用いて、ジオキサンに溶解させた安息香酸類をカソード側に流通させてワンパス方式にて電解水素化を行った。カソード側で副反応として発生した水素は系外に排出した。本検討ではアノード側に水または水素を供給して電解水素化を実施した。アノード側に加湿水素を流通させた場合には水素電極兼擬似参照極としての機能をアノードに兼備させることができる。また、アノード側に水を流通させて電解を行う場合にはカーボンの燃焼が起こらないように、チタンプレートを用いた。



**Figure 3-2.** Schematic image of PEM reactor assembly using circulation-flow operation for electrocatalytic hydrogenation of benzoic acid(BA) to cyclohexanecarboxylic acid(CCA).

### 3.2.5. 電解生成物の分析

電解水素化後の試料はガスクロマトグラフィーにより定量分析を行った。得られたサンプルをメタノールにより希釈したものを分析した。定量分析には GC-2014(島津製作所製)、キャピラリーカラムは HP-1 (Agilent 製)を使用した。また、試料の定性分析として GC-MS による分析も行い、副生成物の有無についても確認も併せて行った。

### 3.2.6. 電気化学測定

まず、アノード側に加湿水素を、カソード側には加湿窒素を流通させて 1 時間ほどリアクター内の膜を加湿した。加湿操作後、交流インピーダンス測定を下記の条件で行い、Nafion®膜の抵抗を見積もった。

交流インピーダンス測定条件

- ・ 初期電位:  $-0.1\text{ V}$
- ・ 周波数:  $0.1\sim 100000\text{ Hz}$
- ・ 振幅:  $0.005\text{ V}$

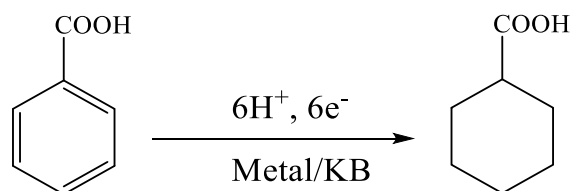
得られた Bode 線図を Nyquist Plot に変換して高周波側の切片から膜抵抗を算出した。この値をリニアスイープボルタンメトリー測定時の IR 補正並びに電解中のカソード電位の IR 補正に用いた。等価回路は燃料電池の評価に用いる回路と同じものを用いた。具体的には抵抗成分一つに対して抵抗と電気二重層(キャパシタ)を並列に組み合わせた回路を直列につないだ回路となる。得られた直列成分の抵抗値を膜抵抗成分とし、IR 補正を行った。リニアスイープボルタンメトリー測定についても加湿水素・加湿窒素を 1 時間流通後、基質をカソード側に 20 分間流通させてから実施した。

### 3.3. 結果および考察

#### 3.3.1. 安息香酸の電解水素化における貴金属触媒種の検討

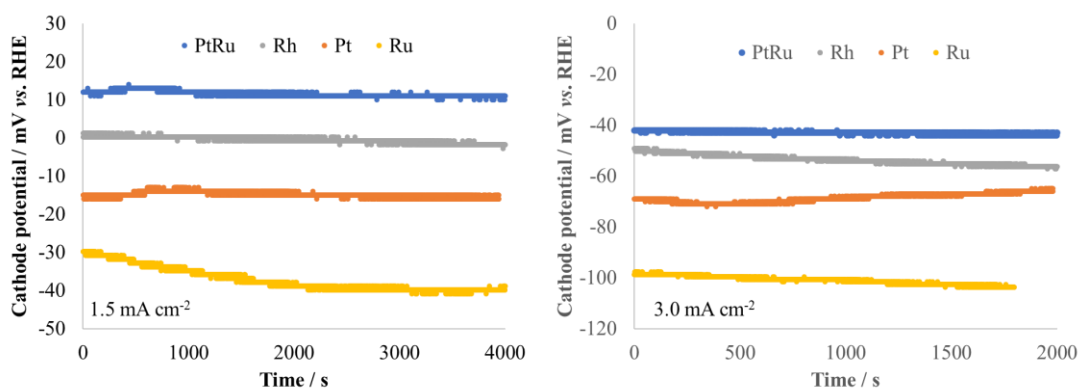
まず、種々の貴金属触媒を担持した PEM 型リアクター中において安息香酸の電解水素化を実施した。電解結果を Table 3-1 に示す。また、定電流電解中の平均カソード電位についても表中に記載した。カソード電位の経時変化についても Figure 3-3 に示す。

**Table 3-1.** Current efficiency for cyclohexanecarboxylic acid(CCA) in the electrocatalytic hydrogenation of benzoic acid using various cathode catalysts<sup>a</sup>



Entry	Catalyst material	Current density / mA cm <sup>-2</sup>	Flow rate / mL h <sup>-1</sup>	Average cathode potential <sup>b</sup> / mV vs.RHE	Current efficiency for CCA <sup>c</sup> (%)
1	PtRu/C	1.5	1.8	+11	>99
2	PtRu/C	3.0	3.6	-43	93
3	Pt/C	1.5	1.8	-15	93
4	Pt/C	3.0	3.6	-69	70
5	Rh/C	1.5	1.8	0	89
6	Rh/C	3.0	3.6	-54	61
7	Ru/C	1.5	1.8	-37	16
8	Ru/C	3.0	3.6	-101	11

<sup>a</sup>Experimental conditions: anode catalyst, Pt (loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>); cathode catalyst, loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>; cell temperature, r.t.; concentration, 1 M in dioxane; coulomb number, 24 C; flow rate of hydrogen, 50 mL min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement. <sup>c</sup>Current efficiency was determined by GC.



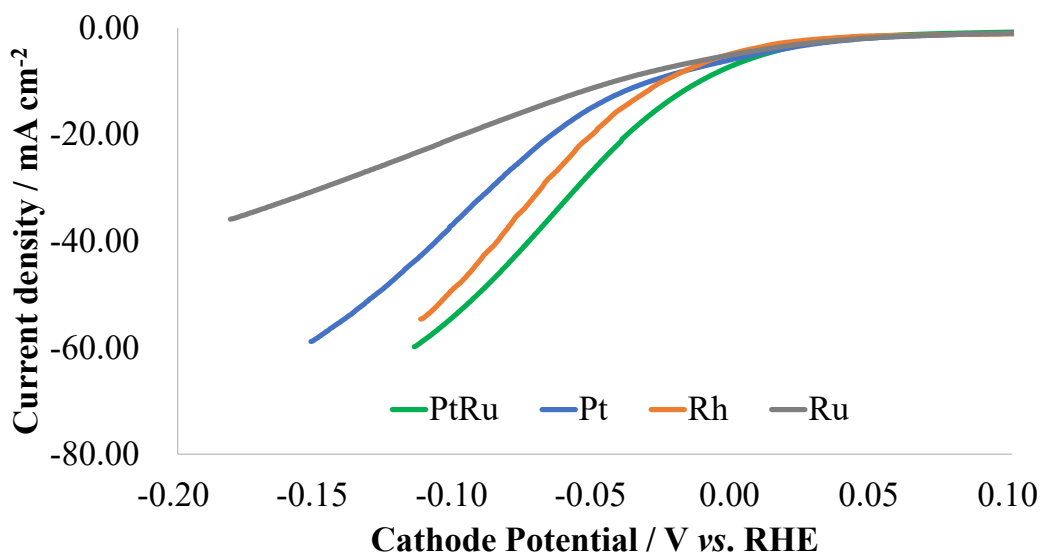
**Figure 3-3.** Influence of cathode catalysts and current density on the cathode potential changes (left: current density, 1.5 mA cm<sup>-2</sup>; right: current density, 3.0 mA cm<sup>-2</sup>). The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement.

Ru を除く、PtRu 合金, Pt, Rh 触媒を用いた場合に良好な電流効率で反応が進行した。また、どの触媒を用いた場合においても、カルボキシル基部位は水素化されておらず、選択的に芳香環のみが水素化された。冒頭でも述べたように高温高压の条件下での安息香酸の水素化ではカルボキシル基も水素化を被る可能性が高いが、PEM 型リアクター中における電解水素化反応では穏和な条件で反応が実施されることから芳香環のみを選択的に水素化できたと考えられる。また、シクロヘキサンカルボン酸を基質として電解水素化を実施したところ、trace 量でシクロヘキサンメタノールが生成するのみで原料回収であったことから、本電解条件では選択的に核水素化のみを進行させることができることが明らかとなった。電流密度の影響をみると、電流密度が大きくなると電流効率が低下する傾向が確認された。また、生成物を分析したところ、核水素化体以外には有機物は検出されなかったことから、副反応として水素発生が主に起きていると考えられる。ところで、Ru を用いた場合には大幅な電流効率の低下が確認された。一方で、PtRu 合金触媒を用いた場合に最も良好な電流効率を示した。その理由としては第二章でも示したように Pt と Ru の相乗効果によるものであると考えられる。さらに、電解中のカソード電位についても PtRu 合金触媒使用時に最も貴な電位で電解が進行していることから効率的に反応が進行していることが伺える。また、Figure 3-3 よ

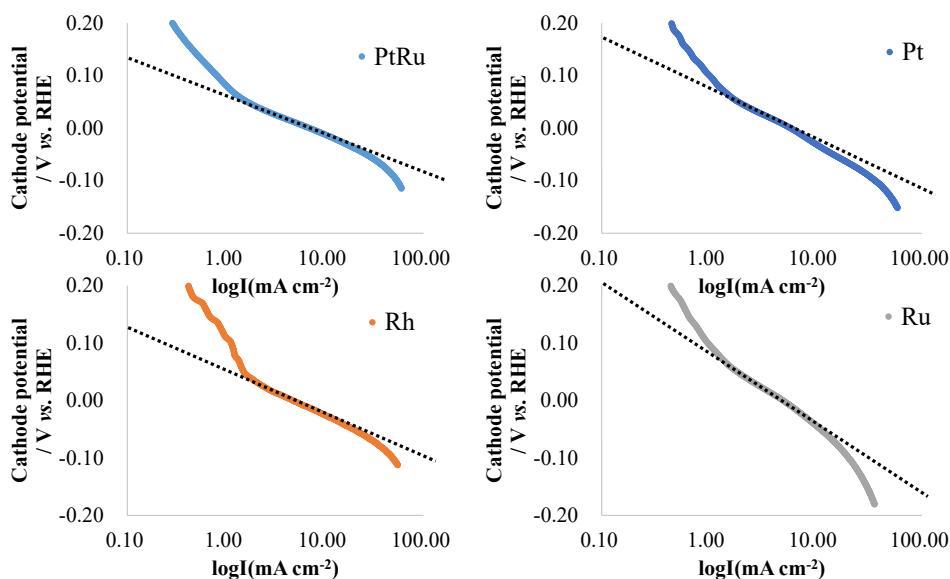
りどの条件においても電解中のカソード電位は概ね安定していることが分かった。

### 3.3.2. リニアスイープボルタンメトリー測定による金属触媒の活性評価

金属触媒の活性を更に評価するために、リニアスイープボルタンメトリー測定を実施した。測定結果を以下の Figure 3-4 に示す。加えて、リニアスイープボルタモグラムを tafel plot に変換したものを Figure 3-5 に併せて示す。



**Figure 3-4.** Linear sweep voltammograms obtained with benzoic acid: anode, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); solvent, 1,4-dioxane; concentration, 1 M; cell temperature, r.t.; flow rate of substrates,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ ; flow rate of hydrogen,  $100 \text{ mL min}^{-1}$ ; scan rate,  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement.



**Figure 3-5.** Tafel slope for electrocatalytic hydrogenation of benzoic acid using various cathode catalyst.

金属触媒の活性評価は立ち上がり電位の早さ、並びにどれだけ電流値が引けるかの2つの観点から評価を行うことが可能である<sup>17</sup>。まず、各種金属触媒を用いた場合の立ち上がり電位を比較すると PtRu 合金の立ち上がりが最も早いことが分かる。一方で、電流値がどれだけ引けているか評価する際には Tafel slope から定量的に評価することが可能である。Figure 3-4 に示すように得られた tafel plot 中の直線領域の傾きが tafel 勾配に相当する。Butler - Volmer 式が成り立つ電荷移動律速過程では、十分に高い電位において電流密度は電位に対して指数関数的に増大するため、Tafel プロットは直線となる。その勾配が小さいほど電流密度の立ち上がりが大きいことを意味する。Tafel slope の直線部分の傾きをそれぞれ計算すると PtRu, Rh, Pt, Ru の順に  $-38$ ,  $-38$ ,  $-52$ ,  $-59$   $\text{mV dec}^{-1}$  となった。したがって、今回検討した触媒の中では Rh 並びに PtRu 合金が安息香酸の核水素化に適していることが分かった。

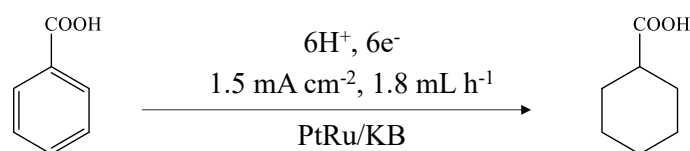
以上、前述のマクロ電解結果並びに電気化学測定の結果から、PEM 型リアクター中の安息香酸の電解核水素化において検討した触媒の中では、PtRu 合金触媒が最適なものであることが明らかとなった。



### 3.3.3. 安息香酸濃度の検討

次に、安息香酸の電解水素化における濃度の影響を検討した。Table 3-2 に電解結果を示す。1.0 M, 0.5 M, 0.1 M の濃度で検討を実施したが、どの場合も良好な電流効率で反応が進行することが明らかとなった。つまり、ある程度基質が転化し、基質濃度が低下した場合でも高い電流効率が維持できることが推測された。

**Table 3-2.** Current efficiency for CCA in the electrochemical hydrogenation of benzoic acid with PtRu catalyst using various concentration of substrate solution<sup>a</sup>



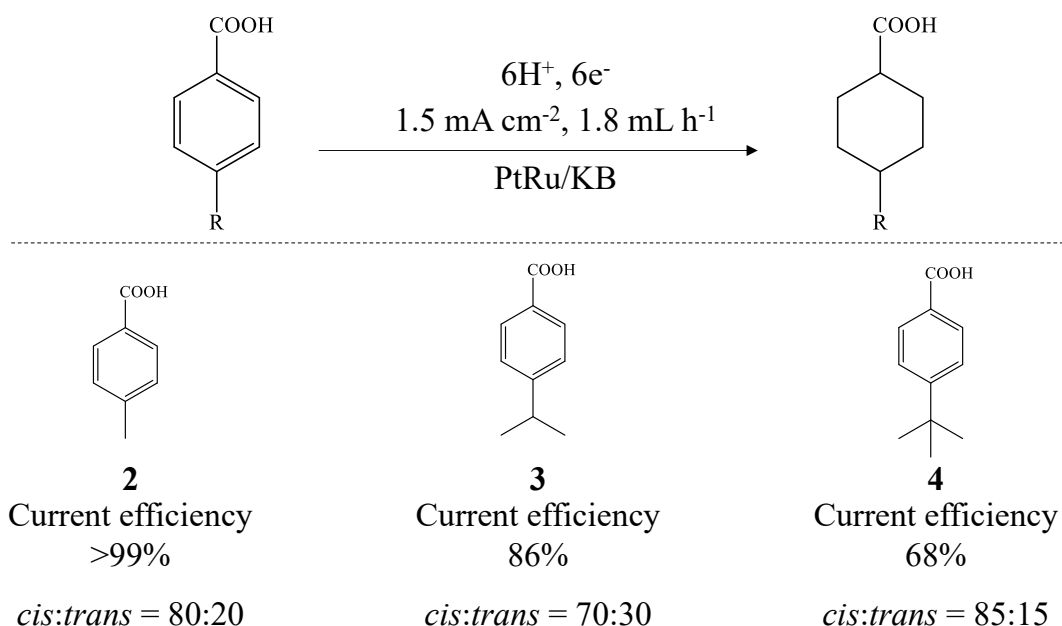
Entry	Concentration / M	Average cathode potential <sup>b</sup> / mV vs.RHE	Current efficiency for CCA <sup>c</sup> (%)
1	1.0	+11	>99
2	0.5	+22	98
3	0.1	+11	>99

<sup>a</sup>Experimental conditions: anode catalyst, Pt (loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>); cathode catalyst, loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>; cell temperature, r.t.; coulomb number, 24 C; flow rate of hydrogen, 50 mL min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement. <sup>c</sup>Current efficiency was determined by GC.

### 3.3.4. 基質汎用性の検討

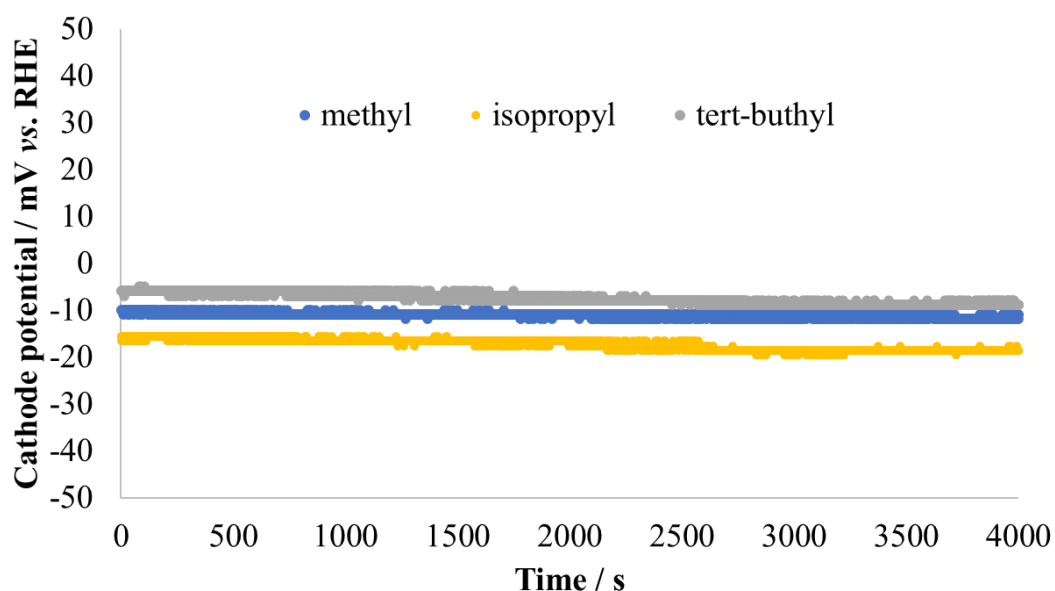
本電解システムの汎用性を確認するために、種々の置換基を導入した安息香酸類の電解核水素化の検討を実施した。安息香酸の電解水素化に最適であった PtRu 合金触媒を用いて電解反応を行った。

まず、安息香酸のパラ位に種々の大きさを有するアルキル基を導入した基質検討の結果を下記の Scheme 3-2 に示す。また、Figure 3-5 に各基質を用いて電解を行った際のカソード電位の経時変化を示した。どの基質を用いた場合においても置換基の水素化はみられなかった。ここで、立体選択性に着目すると *cis* 体が過剰に得られる結果となった。1,4-置換のシクロヘキサン環の場合は 1,3-ジアキシャル相互作用を受けない *trans* 体が熱力学的には安定ではあるが、固体金属触媒を介した核水素化の場合には吸着した面から水素原子が付加することで *cis* 体が過剰に生成することが知られている。実際、



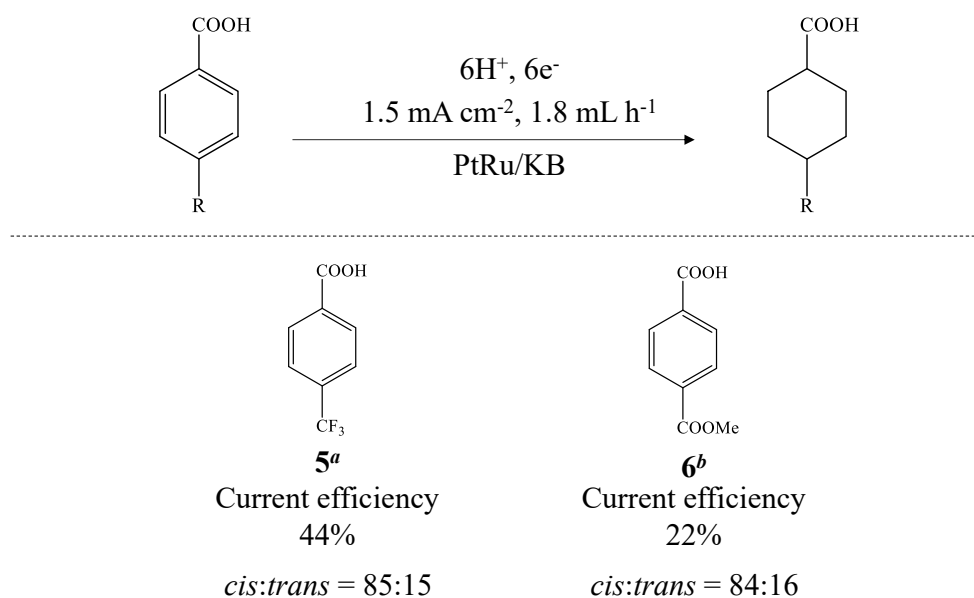
**Scheme 3-2.** Electrocatalytic hydrogenation of *p*-alkyl substituted benzoic acid. Experimental conditions: anode catalyst, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode catalyst, loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ; concentration, 1 M; cell temperature, r.t.; coulomb number, 24 C; flow rate of hydrogen,  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Current efficiency was determined by GC.

固体触媒による接触水素化反応では *cis* 体が過剰に生成することが種々の研究で報告されている<sup>1,18,19</sup>。本検討の場合においても、PEM 型リアクター中に担持している固体金属表面での反応となるため *cis* 体が過剰に得られたと考えられる。反応の電流効率に関して、核水素化体以外の有機物は検出されなかったため、副反応としては水素発生が主であることが考えられる。また、置換基サイズが大きくなるにつれて電流効率の低下がみられた。これは置換基サイズが大きい場合には基質の金属表面へのアクセスが阻害されるためであると考えられる。また、どの基質を用いた場合も長時間にわたってカソード電位は安定していることが確かめられた。ここで、基質 **3** の核水素化が高効率で進行したことは注目しておきたい。核水素化して得られる 4-イソプロピルシクロヘキサンカルボン酸は経口糖尿病薬として用いられている Neteglinide の合成中間体であることから、既存のプロセスの代替となることが期待される<sup>20</sup>。

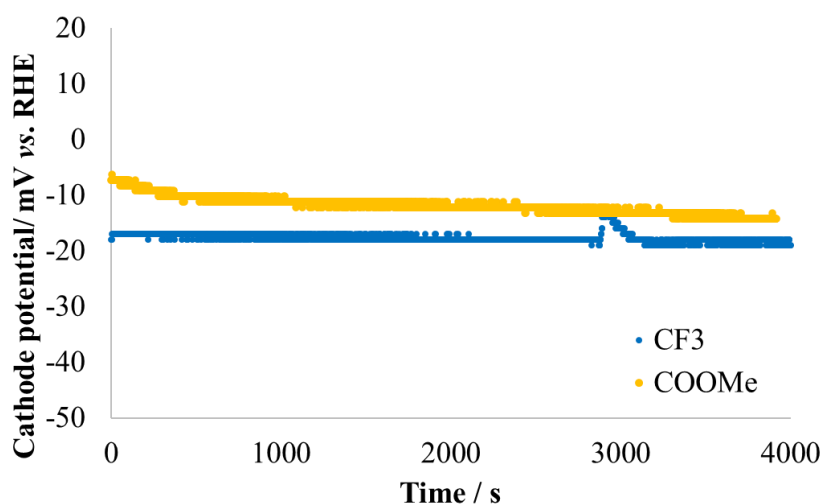


**Figure 3-6.** Temporal cathode potential change in the electrocatalytic hydrogenation of *p*-alkyl substituted benzoic acid. The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement.

次いで、パラ位に電子吸引基を導入した安息香酸類についても検討を行った (Scheme 3-3)。また、電解時のカソード電位の変化を Figure 3-6 に示す。



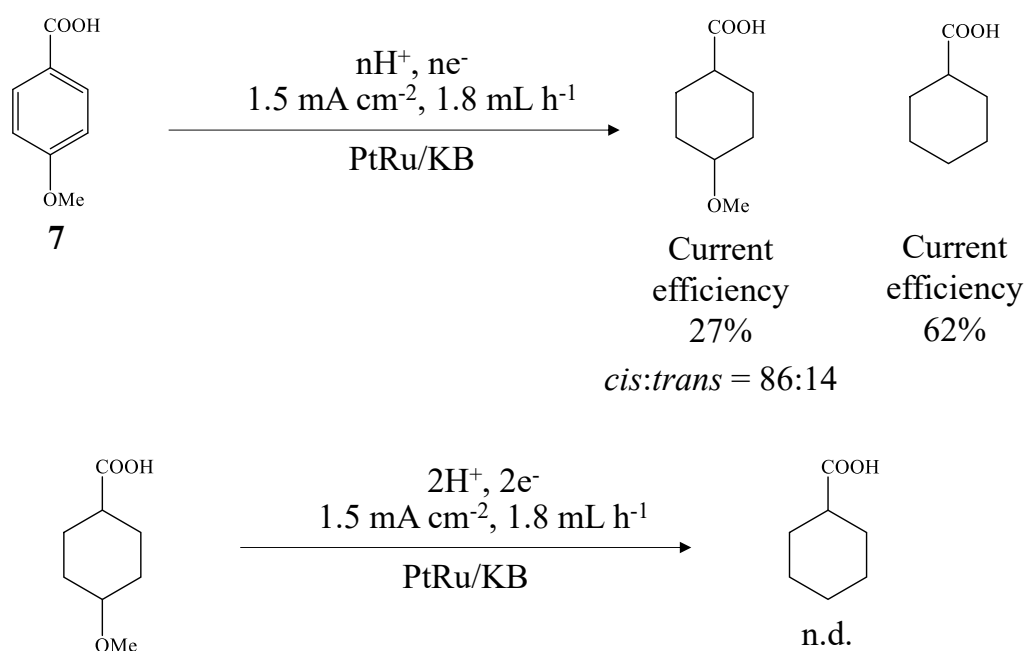
**Scheme 3-3.** Electrocatalytic hydrogenation of electron-withdrawing substituted benzoic acid. Experimental conditions: anode catalyst, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode catalyst, loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ; cell temperature, r.t.; coulomb number, 24 C; flow rate of hydrogen,  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Current efficiency was determined by GC. <sup>a</sup>Concentration, 0.5 M. <sup>b</sup>Concentration, 0.1 M.



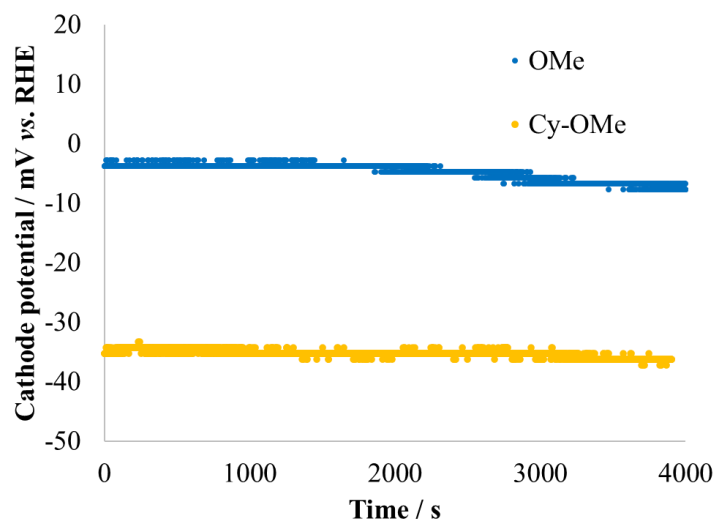
**Figure 3-7.** Temporal cathode potential change in the electrocatalytic hydrogenation of electron-withdrawing substituted benzoic acid. The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement.

電子吸引基を導入した基質も同様に置換基の水素化は見られず、*cis* 体が過剰に生成した。トリフルオロメチル基を導入した基質 **5** については低い電流効率にとどまった。PEM 型リアクター中の電解反応場について、対極に加湿水素を供給しているため幾分か随伴水がカソード側へ染み出してくる。したがって、金属表面は親水的な環境になっていることが考えられる。一方、基質 **5** は疎水的な官能基であるトリフルオロメチル基を有しているため、金属表面にアクセスしにくいことが電流効率低下の要因と推測される。また、エステル基を導入した基質 **6** に関しては、置換基サイズが大きいことから金属表面へのアクセスが阻害されたものと考えられる。また、いずれの場合も核水素化体以外の有機物は見られなかったことから副反応は水素発生であると考えられる。さらに、Figure 3-6 より、いずれの基質についても電解時のカソード電位は概ね安定していることが分かる。

次に *p*-anisic acid について検討した結果を以下の Scheme 3-4 に示す。併せて、Figure 3-7 にカソード電位の経時変化を示す。電子供与基であるメトキシ基を導入した場合においても置換基の水素化は全く起こらなかった。一方で、メトキシ基の脱離が副反応として生じた。それに伴って安息香酸が副生するため、安息香酸の核水素化体も併せて副生した。Wijaya らは Guaiacol の電解水素化においてメトキシ基の脱離が 2 電子還元で進行することを報告しており ( $E_{red}^0=0.38\text{ V vs.SHE}$ )、本系においてもこれが起きたものと推測される<sup>21</sup>。また、脱離反応がどの段階で起きているのかを知るために、核水素化体を基質として用いて、PEM 型リアクター中において電解水素化反応を実施した結果、100%原料回収となったことから *p*-anisic acid の状態で脱メタノール反応と核水素化反応が競合していることが明らかとなった(Scheme 3-4)。また、Figure 3-7 より電解中のカソード電位は安定していることが分かる。

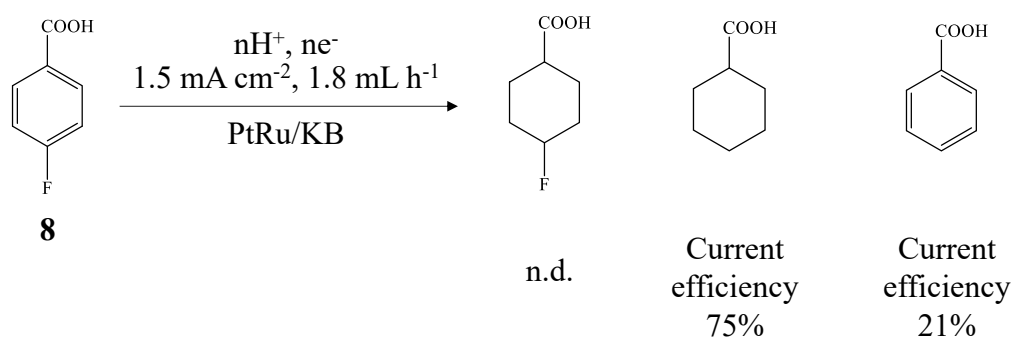


**Scheme 3-4.** Electrocatalytic hydrogenation of *p*-anisic acid and 4-methoxycyclohexanecarboxylic acid. Experimental conditions: anode catalyst, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode catalyst, loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ; concentration,  $0.5 \text{ M}$ ; cell temperature, r.t.; coulomb number, 24 C; flow rate of hydrogen,  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Current efficiency was determined by GC.

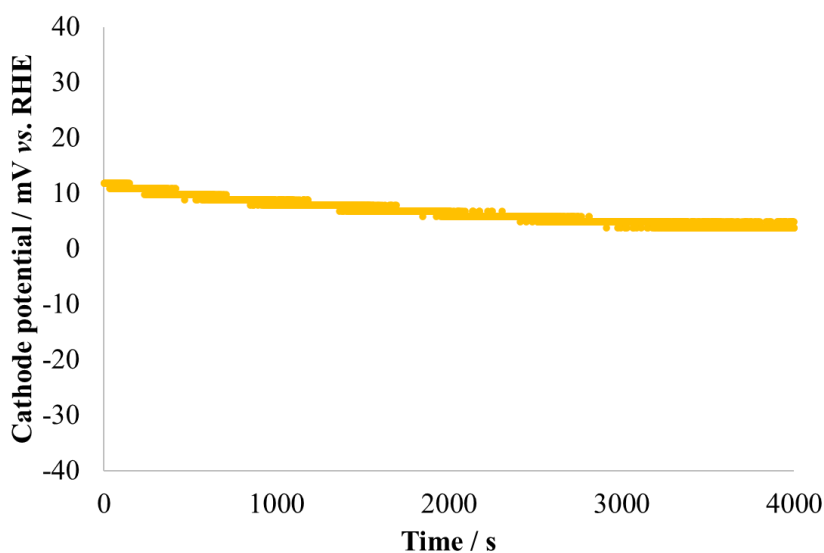


**Figure 3-8.** Temporal cathode potential changes in the electrocatalytic hydrogenation of *p*-anisic acid and 4-methoxycyclohexanecarboxylic acid. The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement.

基質検討の最後にハロゲンを有する基質の電解水素化を行った。以下の Scheme 3-5 に検討結果を示す。加えて、電解水素化時のカソード電位の変化を Figure 3-8 に示す。基質 **8** を用いた場合には核水素化体は全く得られなかった。一方で、脱ハロゲン化反応が副反応として起こり、安息香酸が生成した。それに次いでシクロヘキサンカルボン酸の生成も確認された。また、Figure 3-8 より電解中のカソード電位は安定していた。



**Scheme 3-5.** Electrocatalytic hydrogenation of 4-fluorobenzoic acid. Experimental conditions: anode catalyst, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode catalyst, loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ; concentration,  $1.0 \text{ M}$ ; cell temperature, r.t.; coulomb number,  $24 \text{ C}$ ; flow rate of hydrogen,  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Current efficiency was determined by GC.



**Figure 3-9.** Temporal cathode potential change in the electrocatalytic hydrogenation of 4-fluorobenzoic acid.

以上、検討した基質に関して、定電流電解中(1.5 mA cm<sup>-2</sup>)のカソード電位と分子量の関係をまとめたものを以下の Figure3-9 に示す。分子量が大きいほどカソード電位が卑になる傾向が確認された。カソード電位は基質の反応性の指標となるため、分子量の小さいものは反応性に富んでおり、一方で、分子量が大きいものについては反応性が乏しい結果となった。これは、分子量が大きい分子ほど金属表面への基質のアクセスが阻害されることに起因しているものと考えられる。また、本電解系では電子吸引・電子供与の置換基の関連性は見られなかった。

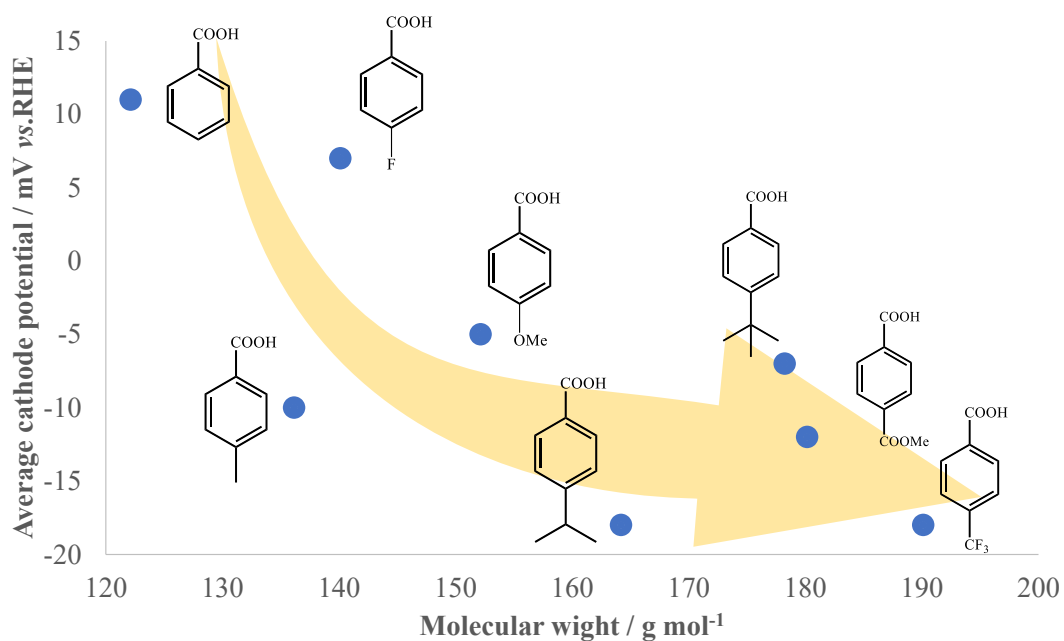


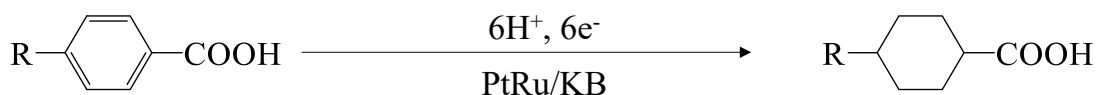
Figure 3-10. Relationship between molecular weight and cathode potential.



### 3.3.5. 立体選択性における貴金属触媒種の検討

金属触媒種によって生成する水素化体の *cis/trans* 比が異なることが予想される。そこで、パラアルキル置換の基質 3 種類に関して、各種金属触媒を用いて電解核水素化を実施した結果を Table 3-2 に示す。電流効率に関して、Ru 触媒を用いた場合には核水素化反応は殆ど進行せず、核水素化体は trace 量のみとなった。*cis/trans* 比についてはどの基質を用いた場合においても、Rh>PtRu>Pt の序列となった。西村らは *o*-xylene の水素化反応において *cis* 選択性の序列は Ru>Rh>Pt の順になることを報告しており<sup>22</sup>、本反応系においても同様の傾向が確認された。

**Table 3-3.** Electrocatalytic hydrogenation of *p*-alkyl substituted benzoic acid using various cathode catalyst in a PEM reactor.

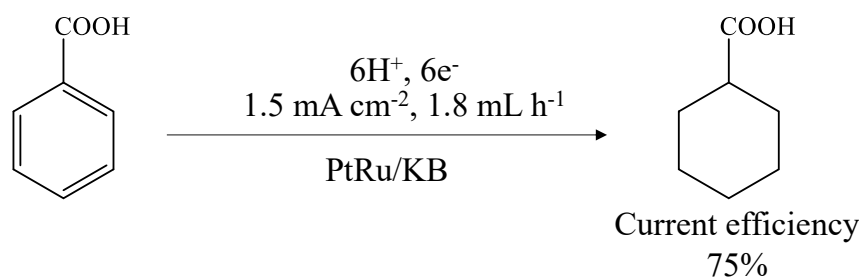


Entry	Substrate R=	Catalyst material	Average cathode potential <sup>b</sup> / mV vs. RHE	Current efficiency <sup>c</sup> (%)	<i>cis/trans</i> <sup>c</sup>
1		PtRu	-10	>99	80/20
2	Methyl	Pt	-19	89	78/22
3		Rh	-56	78	87/13
4		Ru	-38	trace	-
5		PtRu	-18	86	70/30
6	Isopropyl	Pt	+2	49	67/33
7		Rh	-25	54	83/17
8		Ru	-43	trace	-
9	tert-butyl	PtRu	-7	68	85/15
10		Pt	-15	10	81/19
11		Rh	-27	25	90/10
12		Ru	-28	trace	-

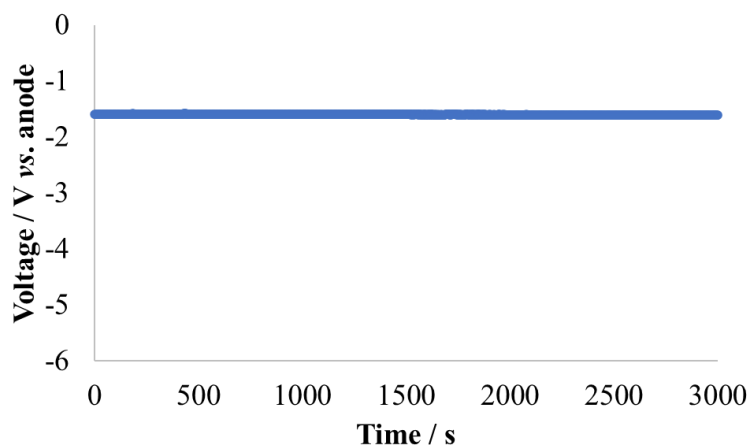
<sup>a</sup> Experimental conditions: anode catalyst, Pt (loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>); cathode catalyst, loading amount was 0.5 mg cm<sup>-2</sup>; cell temperature, r.t.; concentration, 1 M in dioxane; current density, 1.5 mA cm<sup>-2</sup>; flow rate, 1.8 mL h<sup>-1</sup>; coulomb number, 24 C; flow rate of hydrogen, 50 mL min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement. <sup>c</sup> Current efficiency was determined by GC.

### 3.3.6. アノード水電解プロセスの適用

最後に、実用化プロセスを見据えてアノード側に水電解を適用させた安息香酸の電解核水素化反応を実施した。これまでは対極であるアノードを擬似水素電極とし、電解反応を実施してきたが、PEM型リアクターの陽極反応はプロトンを放出する反応であれば如何なるものも適用できる。とりわけ陽極での反応を水の電解酸化とすれば、水素ボンベも不要になり、より簡便で安全な反応システムとなる。そこで引き続き、安息香酸を基質とし、対極反応を水の電解酸化とした場合の電解水素化を試みた。この場合、アノード側に用いているカーボンプレートの燃焼が懸念されるため、Tiプレートに変更し、電解核水素化反応を行った。その結果をScheme 3-6に示す。アノード側に水の電解酸化を適用させた場合においても良好な電流効率で反応が進行することが確認できた。電流効率の低下は対極からの随伴水により反応場周りが局所的に親水的になり、安息香酸が触媒にアクセスしにくくなったためであると考えられる。また、Figure 3-8より電解中のカソード側の電圧はほぼ一定であり、対極反応を水の電解酸化反応とした場合にも安定して電解できていると考えられる。また、水の電解酸化には理論的に+1.23 V必要であることから、妥当なカソード電圧であると考えられる。



**Scheme 3-6.** Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of monomethyl itaconate with water oxidation reaction in a PEM reactor. Experimental condition: anode, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode, PtRu (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); solvent, 1,4-dioxane; cell temperature, r.t.; flow rate of substrate solution,  $1.8 \text{ mL h}^{-1}$ ; flow rate of  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  aq.,  $15 \text{ mL h}^{-1}$ ; coulomb number, 24 C. Current efficiency was determined by GC.



**Figure 3-11.** Temporal cathode potential change in the electrocatalytic hydrogenation of benzoic acid. IR drop was included.

### 3.4. 結言

本章では第二章で得られた知見を基に安息香酸類の電解核水素化反応の検討および実用化を見据えてアノード側を水の電解酸化とする電解核水素化反応について検討を行った。

その結果、PEM型リアクター中において常温常圧といった穏和な条件下で置換基の水素化を併発することなく所望の核水素化体を得ることに成功した。種々の金属触媒をカソード触媒に用いてマクロ電解を行った結果と電気化学測定の結果から、PtRu合金触媒が検討した触媒の中において、最も触媒活性が高いことを明らかにした。更に、安息香酸のパラ位に各種置換基を導入した基質についても検討を行い、反応性が置換基サイズに依存していることを見出した。また、実用化を見据えてアノード側に水の電解酸化を適用させた場合においても安息香酸が良好な電流効率で核水素化されることを明らかにした。

### 3.5 参考文献

1. H. Miyamura, A. Suzuki, T. Yasukawa, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 11325.
2. S.C. Qi, X.Y. Wei, Z.M. Zong, Y.K. Wang, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 14219.
3. F. Schröder, W. Francke, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 5259.
4. K. Murugesan, T. Senthamarai, A.S. Alshammari, R.M. Altamimi, C. Kreyenschulte, M.-M. Pohl, et al., *ACS Catal*, **2019**, *9*, 8581.
5. B.S. Moore, H. Cho, R. Casati, E. Kennedy, K.A. Reynolds, U. Mocek, J.M. Beale, H.G. Floss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5254.
6. H. Shinkai, M. Nishikawa, Y. Sato, K. Toi, I. Kumashiro, Y. Seto, M. Fukuma, K. Dan, S. Toyoshima, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1436.
7. H. Shinkai, K. Toi, I. Kumashiro, Y. Seto, M. Fukuma, K. Dan, S. Toyoshima, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 2092.
8. D. Gaude, R. Legoaller, J.L. Luche, J.L. Pierre, *Tetrahedron lett.*, **1984**, *25*, 5897.
9. H. Wang, F. Zhao, *Int. J. Mol. Sci.*, **2007**, *8*, 628.
10. S. Viscosa, Italy Patent, IE 1122162, 1968.
11. J.A. Anderson, F.-M. McKenna, A. Linares-Solano, R.P.K. Wells, *Catal. Lett.*, **2007**, *119*, 16
12. T. Maegawa, A. Akashi, K. Yaguchi, Y. Iwasaki, M. Shigetsura, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6953.
13. C.H. Yen, H.W. Lin, C.S. Tan, *Catalysis Today*, 2011, 174, 121.
14. M. Tang, S. Mao, M. Li, Z. Wei, F. Xu, H. Li, Y. Wang, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 3100.
15. R.L. Augustine, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1976**, *13*, 285.
16. X. Xu, M.H. Tang, M.X. Li, F. Xu, H.R. Li, Y. Wang, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 3132.

17. 八木 俊介, 池野 豪一, 山田 幾也, *Journal of MMIJ*, **2017**, *133*, 264.
18. W. Kitching, H.A. Olszowy, G.M. Drew, W. Adcock, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 5153.
19. V. Mévellec, A. Roucoux, E. Ramirez, K. Philippot, B. Chaudret, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 72.
20. R. Yahalomi, et al., European Patent, EP1487782 (A1), 2002.
21. Y. P. Wijaya, T. G. Neuhaeusler, R. D. D. Putra, K. J. Smith, C. S. Kim, E. L. Gyenge, *ChemSusChem*, **2020**, *13*, 629.
22. 西村重夫, 高木弦, *有機合成化学*, **1964**, *22*, 961.

## 第 4 章

シンコナルカロイドを不斉修飾剤とする  
PEM 型リアクター中での  $\alpha,\beta$ -不飽和  
カルボン酸類の電解不斉水素化反応

## 第2章 シンコナルカロイドを不斉修飾剤とする PEM 型リアクター中での $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸類の電解不斉水素化反応

### 4.1. 諸言

#### 4.1.1. 光学活性物質

光学活性物質の代表例として、分子内に不斉炭素を有し、互いに鏡像関係にある一対の対掌体が挙げられる (Figure 4-1)。この対掌体の等量混合物をラセミ体と呼ぶ。光学活性物質は対となるエナンチオマー間で異なる生理活性を示すものが多く存在し、主に医農薬品に幅広く利用されている。FDA(アメリカ食品医薬品局)が 2014 年に認可した物質が 29 種類存在し、その中でも不斉を有する物質は 27 種類も存在したことから光学活性物質の合成が如何に重要であるかが伺える<sup>1</sup>。したがって、用途に応じて片方のみを選択的に作り分ける技術は極めて重要である。

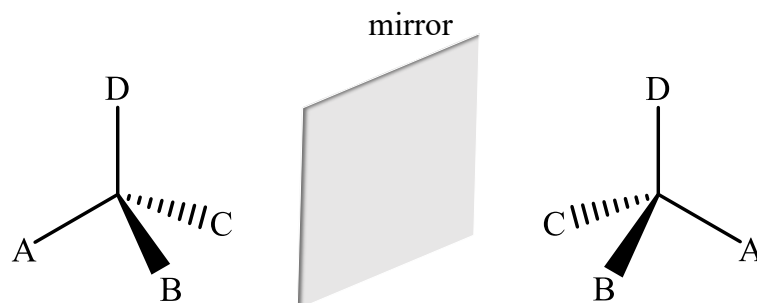
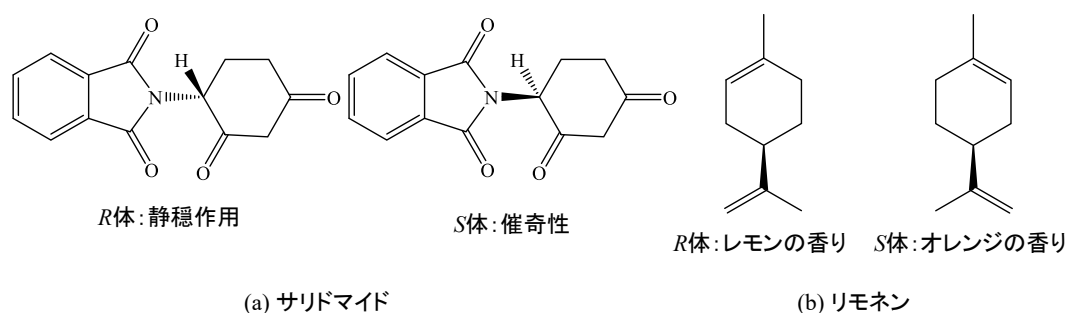


Figure 4-1. Typical optically active substance.

生理活性を示すキラル化合物の例としてサリドマイドが挙げられる。この物質は不斉炭素を有しており光学活性な物質である。睡眠作用を期待して睡眠薬として販売されたが、体内でラセミ化したことにより睡眠作用ではなく催奇性を有するエナンチオマーも体内で作用してしまい大きな問題となった。サリドマイド事件は体内でラセミ化したため事前に選択的に合成できていても免れないものではあったが、この事件を通してより一層、片方のエナンチオマーを選択的に合成することや光学分割を精度高く行うことの

重要さが認識されることになった<sup>2</sup>。他にも香料として利用されるリモネンは光学活性物質であり、味覚に対して異なる生理活性を示す。この物質は *R* 体ではレモンの香り、*S* 体ではオレンジの香りがするといったように用途に応じて作り分けが必要である。鼻の中のおい受容体に、においのもととなる低分子化合物が結合することによって、脳に特別な香りとしてその情報が伝わる事が知られている。



**Figure 4-2.** Optically active substances (a) thalidomide (b) limonene.

#### 4.1.2. 光学活性物質調整法

前述した光学活性物質を合成する場合、何も工夫なく合成すると基本的には *R*, *S* 体が等量混在したラセミ体となる。外部から不斉要素をうまく導入することで片方のみを選択的に得ることが可能となる。主な光学活性物質を得る手法を以下に示す。

##### 4.1.2.1. キラルプール法<sup>3</sup>

L-アミノ酸や D-糖など容易かつ大量に入手可能な光学活性物質のキラリティーを利用し、これの官能基を変換したり、あるいはこれに導入したりすることで目的物質を入手する方法である。つまり、元からキラリティーを持つ化合物を主骨格とした物質の合成に適している。



#### 4.1.2.2. 光学分割法<sup>3</sup>

ラセミ体から片方のエナンチオマーを分割する手法であり、具体的な事例を下記する。

酸性物質であるラセミ体を分割する場合には光学活性なアミンを、塩基性物質であるラセミ体を光学分割する場合は光学活性な有機酸を用いて塩を形成させる。形成されたジアステレオマー塩対の溶解度の差を利用して溶解度の小さいジアステレオマー塩を精製する。得られた塩を強酸または強塩基により中和することで目的物を遊離させて、片方の光学活性物質を得ることができる。これはジアステレオマーの物理的性質が異なることをうまく活用したものであり、Figure 4-3 に光学分割のフローチャートを示した。酸を A、アミンを B で示している。フローチャート中では有機酸のラセミ体を光学活性なアミンで光学分割する手順を示している。本手法は酸やアミンに限定される分割法であることから基質適用範囲の狭さが欠点である。更には、最高収率が 50%であることにも留意したい。

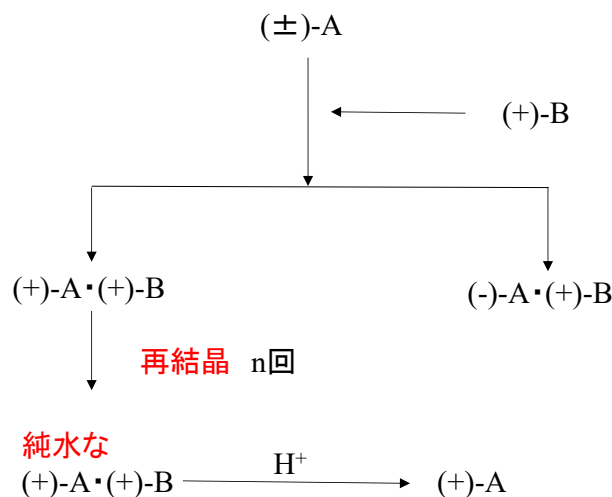


Figure 4-3. Flowchart of optical resolution using diastereomer salt.

#### 4.1.2.3. 不斉合成法<sup>3</sup>

不斉合成法は外部から不斉要素を導入し、片方の光学活性物質を選択的に合成する手法である。特徴としては原理的に出発原料すべてについて目的物質に変換することが可

能であるため、無駄のない合成手法であるといえる。不斉合成法は下記に示すようにジアステレオ選択的不斉合成とエナンチオ選択的不斉合成に大別される。

#### 4.1.2.3.1. ジアステレオ選択的不斉合成

光学活性な基質を用いてそのキラリティーをジアステレオ面に転写して新たにキラリティーを創出する方法である (Figure 4-4)。反応後の光学活性な部位は化学反応により切り離す。本法では置換基の立体障害に大きく生成物の偏りが左右される。立体障害の大きい置換基側からは反応試剤は近づきにくく、立体障害の小さい側から優先的に反応が進行する。これは *cram* 則に基づいている。

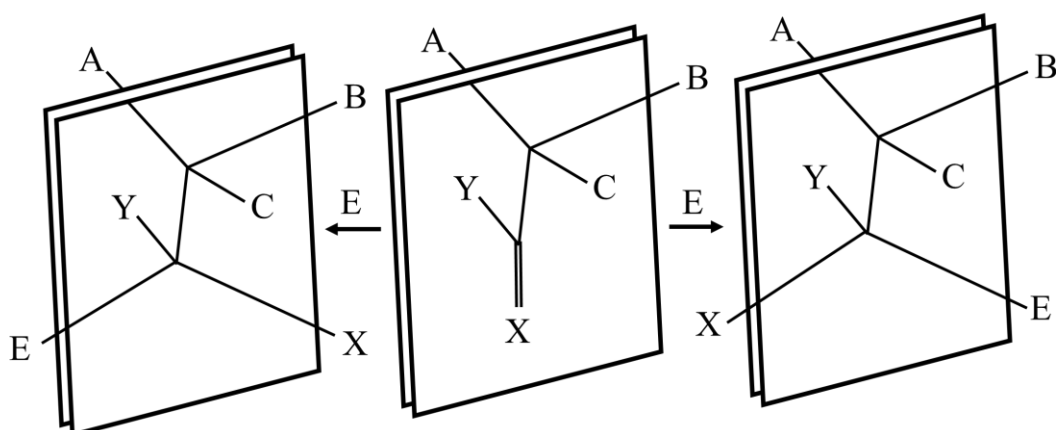


Figure 4-4. Reaction image of diastereomeric asymmetric synthesis.

#### 4.1.2.3.2. エナンチオ選択的不斉合成

光学活性な反応活性剤や触媒などを用いてエナンチオ面またはエナンチオ場を区別する反応を行い、アキラルな基質からキラリティーを持った化合物を合成する手法である (Figure 4-5)。特に不斉触媒を用いた反応ではごく微量の触媒を反応系に添加するだけで、大量の光学活性物質を得ることができるため、大変魅力的な方法と言える。本章の反応ではエナンチオ選択的不斉合成を試みたものとなっている。

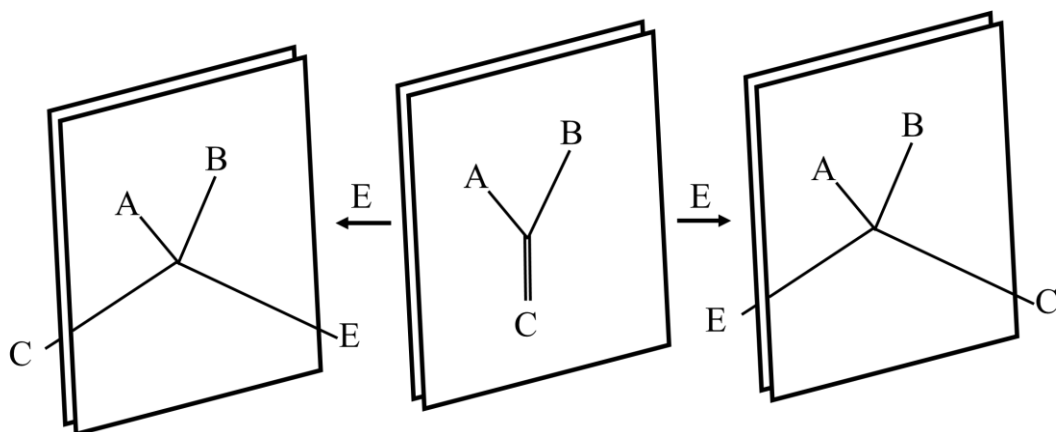
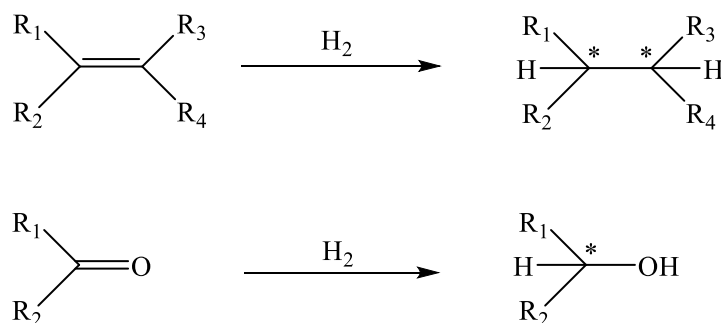


Figure 4-5. Reaction image of enantiomeric asymmetric synthesis.

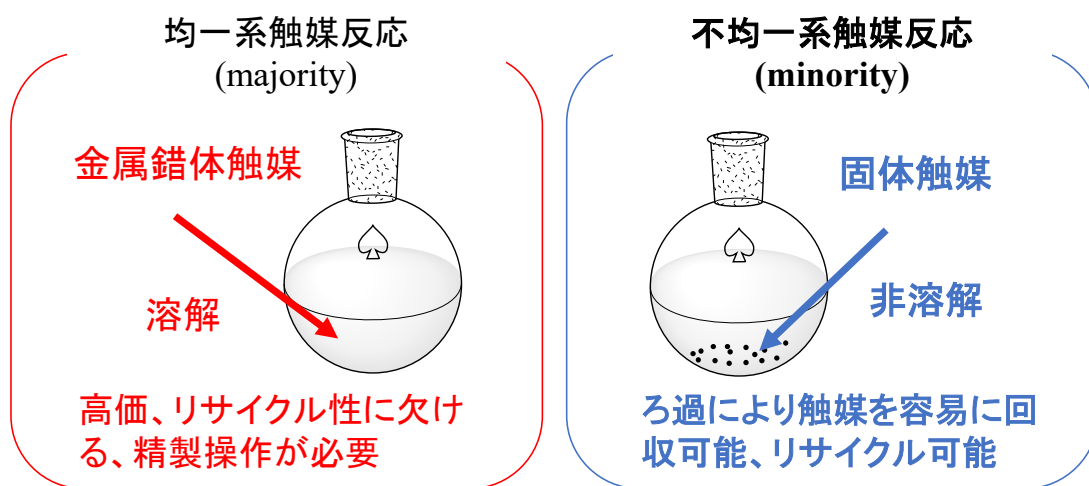
#### 4.1.3. 不斉水素化反応

不斉水素化反応は不斉合成研究の中でも盛んに検討されている課題であり、プロキラルなオレフィン類、ケトン類に対しては、対応する光学活性アルカン、アルコールを得る直接的かつ効率的な手法となる (Scheme 4-1)。この種の研究が盛んになったきっかけとしては野依らによる BINAP 不斉配位子の開発が挙げられる<sup>4</sup>。C<sub>2</sub> 対称な軸不斉を有する BINAP と金属錯体とを組み合わせた不斉触媒を用いることで、均一系反応において非常に高い選択性で触媒的に不斉水素化することに成功している<sup>5</sup>。均一系の触媒反応では高いエナンチオ選択性が得られやすいことから不斉合成の多くが均一系触媒によるものである。しかしながら、高価な貴金属錯体触媒を必要とし、リサイクル性や後処理の煩雑さに依然として課題が残されている<sup>6-8</sup>。



Scheme 4-1. Asymmetric hydrogenation of alkene and ketone.

一方で、均一系触媒反応に対して固体触媒を用いた不均一系触媒反応は、後処理の簡便さや触媒のリサイクル性の観点から環境調和型な合成手法であり、これまでに多くの研究が行われてきている<sup>9,10</sup>。固体触媒を用いた不斉水素化反応では固体表面での反応になるため、高いエナンチオ選択性が得られにくいといった課題がある。不均一系反応によって高い選択性で目的の光学活性物質を合成する手法が確立されれば、極めて有用なプロセスになることから挑戦的な課題であるといえる(Figure 4-6)。



**Figure 4-6.** Comparison of homogeneous catalytic reaction and heterogeneous catalytic reaction.

ところで、世界初の固体担持不斉触媒はシルクに Pd 金属微粒子を担持させた触媒である。デヒドロアミノ酸誘導体の不斉水素化に対して最大で 35.6%ee が得られている<sup>11</sup>。しかしながら、再現性の低さが指摘され、天然物である絹の個体差に依存した反応系であると説明された。一方、タンパク質の分解によって生成したアミノ酸などが担持パラジウムに作用し、不斉が誘導されているのではないかと考えられ始め、アミノ酸をはじめとする、現在のシンコナルカロイドや酒石酸による触媒の修飾技術が開発された<sup>12</sup>。

不均一系反応における不斉水素化に関して、高いエナンチオ選択性が得られている反応系を大別すると 3 つに分けることが出来る。①不斉修飾ラネーニッケル触媒系、②シ

ンコナアルカロイド修飾 Pt 不斉触媒系、③シンコナアルカロイド修飾 Pd 不斉触媒系の 3 種類である。それぞれに関して以下に説明する。

#### ①不斉修飾ラネーニッケル触媒系

ラネーニッケル触媒自体は古くから研究されている。ニッケルとアルミニウムからなる合金に対して、水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルミニウム成分を溶解することによってラネーニッケル触媒が調整される。泉らはラネーニッケル触媒を特定の条件下で光学活性なヒドロキシ酸やアミノ酸で修飾することで不斉触媒を調整した<sup>13</sup>。本触媒はカルボニル化合物の水素化に有力であることが知られている。

#### ②シンコナアルカロイド修飾 Pt 不斉触媒系

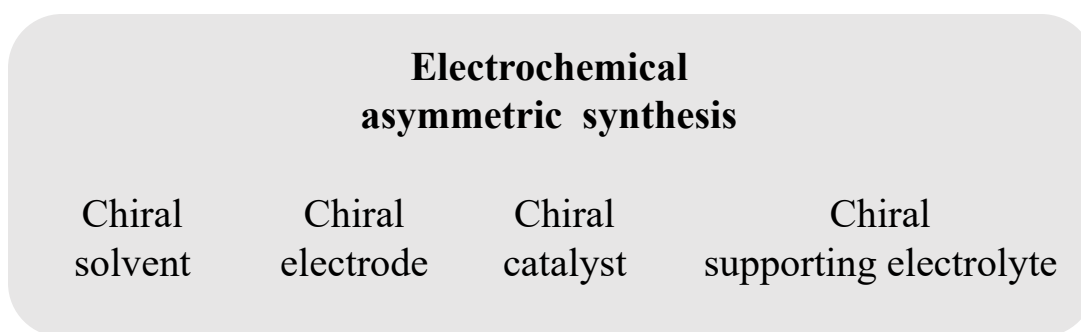
触媒の開発者の名前から織戸触媒とも呼ばれている。シンコナアルカロイドを白金に修飾した不斉触媒はギ酸ベンゾイルの不斉水素化に用いられたのが最初であり、不斉収率は 60~80%ee とかなり良好な値が当初から得られている<sup>14</sup>。本触媒系は  $\alpha$ -ケトエステルに対して有効であり、不斉収率は基質の構造に大きく依存することが知られている。また、分光学的な観点から多くの研究者が反応機構の解明に取り組んでいる<sup>15,16</sup>。

#### ③シンコナアルカロイド修飾 Pd 不斉触媒系

シンコナアルカロイドを Pd 表面に修飾した触媒系である。本触媒系は  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸の不斉水素化反応に有力である。特に  $\alpha$ -フェニル桂皮酸類の不斉水素化反応を中心に検討されている<sup>17,18</sup>。本反応の特徴としてはアミンの添加によって反応速度の向上がみられるだけでなく、不斉収率が大幅に向上するところにある。基質と不斉修飾剤、アミン、金属触媒間でどのような相互作用が働き不斉認識されているのかを、解明するために多くの研究者が調査を行っている。<sup>19,20</sup>

#### 4.1.4. 電解不斉水素化反応

有機電解合成法を用いた不斉合成はこれまでに多くの研究がなされている。様々な手法によって電解不斉合成が行われており、分類すると **Figure 4-7** のようになる。不斉を有する支持電解質<sup>21</sup>や溶媒<sup>22</sup>、触媒<sup>23</sup>、電極<sup>24-26</sup>等を用いて電気化学的に不斉合成が行われている。



**Figure 4-7.** Electrochemical asymmetric synthesis using various chiral sources.

種々の電気化学的な不斉合成が研究されている中、アルケン類の電解不斉水素化に関しては、これまでに高い不斉収率が得られていない。例えば、野中らはクマリン誘導体の不斉水素化に関して **poly-L-valine** をグラファイト電極に修飾したものを用いて検討を行っているが、43%ee と中程度の不斉収率にとどまっている<sup>27</sup>。また、アルカロイドである **yohimbine** を不斉修飾剤とした水銀電極上におけるクマリン誘導体の不斉水素化では 47%ee の不斉収率となっている<sup>28</sup>。以上の理由から、有機電解合成によるアルケンの不斉水素化は挑戦的な課題であり、検討の余地が大いに残されている。

#### 4.1.5. 本章の概要

上記で述べたように不斉水素化反応はキラルな医薬品中間体を合成する手法として有力な手法である。しかしながら、アルケン類の電解不斉水素化反応においては未だに高い選択性で不斉水素化することが達成されていない。また、PEM 型リアクターを用いた電解不斉水素化反応の検討例もこれまでに全くない。そこで、本章では化学的な不斉水素化反応で知見蓄積されているシニコナパラジウム系に着目し、PEM 型リアクター中で電解不斉水素化することを着想した。PEM 型リアクター中において電解不斉水素化反応が達成されれば不均一系反応であるとともに、原理的には水素ガスを利用しない水電解を組み合わせた水素化プロセスの構築が可能となるため、設備面においても安全かつコンパクトとなる。以上の観点により、本章では PEM 型リアクター中での  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸類の電解不斉水素化の検討を行った。

## 4.2. 実験及び実験操作

### 4.2.1. 装置

本章において用いた実験装置を以下に示す。

- ・ガルバナスタット

HABF-501A、北斗電工

- ・データロガー(電圧測定)

VR-71、T&D

- ・送液用マイクロセラムポンプ

MSP101-00、山善株式会社

- ・電気化学測定アナライザー

ALS660E、BAS

- ・ガスクロマトグラフィー

GC-2014、島津製作所 (カラム: Cyclosil-B, Agilent)

- ・ガスクロマトグラフィー/ 質量分析

GCMS-QP2010、島津製作所 (カラム: CP-Sil 8 CB for Amines, Agilent)

- ・高速液体クロマトグラフィー

LC-20AD, SPD-20A, CTO-20 (OD-H, ダイセル)

- ・NMR

DRX500, Bruker

MEA 作製にあたり、用いた装置を以下に記す。

- ・実験用遊星回転ポットミル、LP-1、伊藤製作所

- ・ホットプレス (MEA 製作用)、株式会社ミックラボ



#### 4.2.2. 試薬

本章において、目的とする反応及び、分析時に用いた試薬を以下に記す。

- ・ 反応基質・分析に使用した試薬

(*E*)- $\alpha$ -Phenylcinnamic acid 関東化学

(*E*)- $\alpha$ -Methylcinnamic acid 東京化成工業

Tiglic acid 東京化成工業

2-Propanol 関東化学

Hexane 関東化学

Trifluoroacetic acid 東京化成工業

- ・ 不斉修飾剤

Cinchonidine (CD) SIGMA – ALDRICH

Cinchonine (CN) 東京化成工業

Quinine (QN) 東京化成工業

$\alpha$ -Isocupreine ( $\alpha$ -ICPN) 東京化成工業

*N*-[(9*S*)-8 $\alpha$ -Cinchonan-9-yl]-quinoline-8-sulfonamide (QQVM) 東京化成工業

- ・ 溶媒

1,4-Dioxane 東京化成工業

- ・ 添加物

Benzylamine 東京化成工業

・基質合成に使用した試薬

4-Methoxyphenylacetic acid 東京化成工業

4-(Trifluoromethyl)phenylacetic acid 東京化成工業

4-(Trifluoromethyl)benzaldehyde 東京化成工業

*p*-Anisaldehyde 東京化成工業

Triethylamine 東京化成工業

Acetic anhydride 東京化成工業

Potassium hydroxide 関東化学

Hydrochloric acid 関東化学

・MEA 製作にあたり、用いた試薬・材料

燃料電池用触媒、TEC10E50E (Pt 46.0 wt.%)、田中貴金属株式会社

燃料電池用触媒、TECPd(ONLY)30E (Pd 29 wt.%)、田中貴金属株式会社

(カーボン担体はすべてケッチェンブラック EC300J)

Nafion® perfluorinated membrane、Nafion® NRE 212、SIGMA - ALDRICH

Nafion® perfluorinated resin solution (5 wt.% in mixture of lower aliphatic and water) Nafion® DE 521、SIGMA - ALDRICH

1-Propanol 東京化成工業

Carbon paper、GLD39BC、SIGRACET

#### 4.2.3. 電極・膜接合体 (MEA) 作製方法

MEA の作成方法を以下に示す。本研究では貴金属触媒として Pt(45.9 wt.%)、Pd(29.0 wt.%)触媒を用いた。担体はカーボンの中でも比表面積の高いケッチェンブラック EC300J を用いた。触媒担持量は  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ 、Nafion とカーボンの比を 0.8 と設定した上で必要量の試薬を量り取り、触媒ペーストを作製した。以下に実験手順の詳細を示す。詳細な作成手順に関しては第二章で示したものと同様である。

#### 4.2.4. 基質合成

*E*-2-(4-methoxyphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)acrylic acid 並びに *E*-2-(4-trifluoromethylphenyl)-3-(4-trifluoromethylphenyl)acrylic acid についてはパーキン反応により各種合成し、基質として利用した<sup>29</sup>。以下に合成手順を示す。

パラ位に官能基を置換したフェニル酢酸(5 g)とパラ位に官能基を置換したベンズアルデヒド(1.0~1.2 equiv.)、トリエチルアミン(0.7 equiv.)、無水酢酸(2.9 equiv.)をナスフラスコに加えて 48 時間、120°C で加熱還流を行った。反応後、室温にまで冷却し、50 mL の純水、6 N KOH を順次加え、overnight で攪拌した。その後、ジエチルエーテルで 2 回洗浄を行い、水層に対して 2 N HCl を 100 mL 加えた。30 分後、沈殿物をろ過により回収し、酢酸エチルに溶解させ、それに活性炭を加えて攪拌した。ろ過により活性炭を除去した後に、減圧蒸留により酢酸エチルを留去することで固体生成物を得た。得られた生成物をエタノール/水混合溶媒中において再結晶を行うことで純度の高い目的物を得た。

得られたサンプルは  $^1\text{H NMR}$  測定によって目的生成物であることを確認した。

*E*-2-(4-methoxyphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)acrylic acid(4) <sup>29</sup>

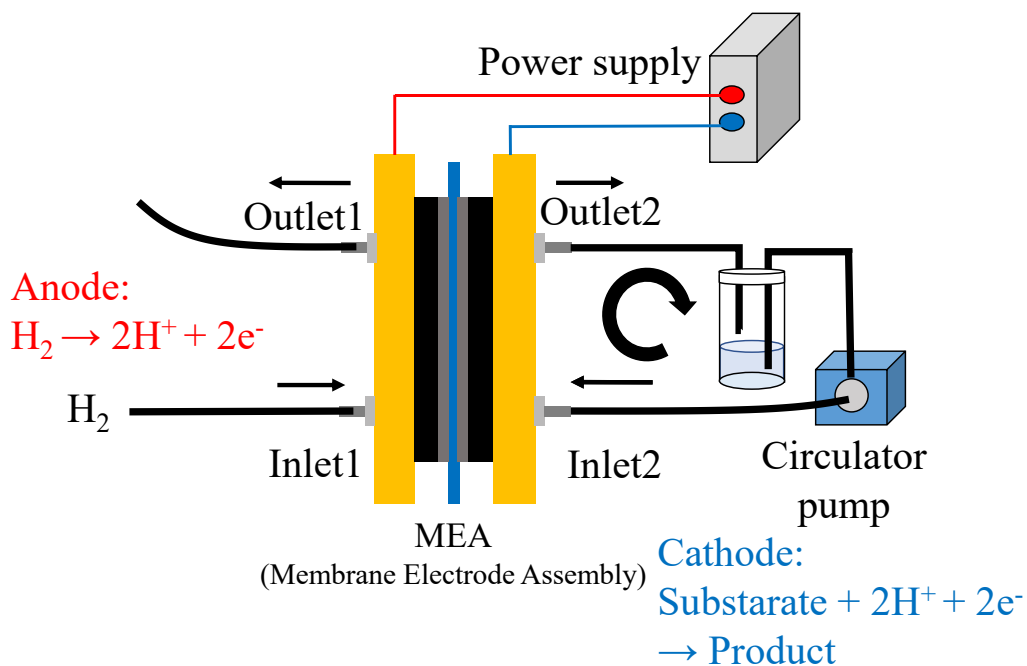
White solid; yield: 39%; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.89 (s, 1H), 7.21 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.09 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.79 (s, 3H).

*E*-2-(4-trifluoromethylphenyl)-3-(4-trifluoromethylphenyl)acrylic acid(5) <sup>30</sup>

White solid; yield: 43%; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.06 (s, 1H), 7.69 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.20 (d, J = 8.5 Hz, 2H).

#### 4.2.5. 電解水素化

Figure 4-8 に実験概要の図を示す。まず、マイクロセラムポンプ(山善株式会社)を用いて、ジオキサンのみを流通させて 0 V vs. RHE の電位で 1 時間予備還元処理を行った。その後、ジオキサンを排出し、基質、不斉修飾剤を含むジオキサン溶液に置き換えて、カソード側に 20 分ほど循環させたのちに、所望の電流密度で定電流電解を行った。カソード側で副反応として発生した水素は系外に排出した。本検討ではアノード側に水素を供給して電解水素化を実施した。アノード側に加湿水素を流通させた場合は水素電極兼擬似参照極としての機能をアノードに兼備させることができる。



**Figure 4-8.** Schematic image of PEM reactor assembly using circulation-flow operation for electrocatalytic hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated acid.

#### 4.2.6. 電解生成物の分析

電解水素化後の電解液に対して、1 M 塩酸で目的物を遊離させたのちに酢酸エチルで抽出したものを分析サンプルとしてキラル HPLC(カラム: OD-H)により定量を行い、電流効率並びに不斉収率を算出した。検出波長は 214 nm とし移動相(hexane/2-propanol/trifluoroacetic acid = 490/10/0.1)は  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$  で流した。また、副生成物の確認を行うために GC-MS 分析についても併せて行った。

#### 4.2.7. 電気化学測定

アノード側に加湿水素を、カソード側には加湿窒素を流通させながら交流インピーダンス測定を下記の条件で行い、Nafion®膜の抵抗を見積もった。

交流インピーダンス測定条件

- ・初期電位: -0.1 V
- ・周波数: 0.1~100000 Hz
- ・振幅: 0.005 V

得られた Bode 線図を Nyquist Plot に変換して高周波側の切片から膜抵抗を算出した。この値をリニアスイープボルタンメトリー測定時の IR 補正並びに電解中のカソード電位の IR 補正に用いた。等価回路は燃料電池の評価に用いる回路と同じものを用いた。具体的には抵抗成分一つに対して抵抗と電気二重層(キャパシタンス)を並列に組み合わせた回路を直列につないだ回路となる。得られた直列成分の抵抗値を膜抵抗成分とし、IR 補正を行った。

### 4.3. 結果および考察

#### 4.3.1. 触媒前処理の検討・アミン添加効果の検討

まずは  $\alpha$ -フェニル桂皮酸を基質として、反応条件の最適化を行った。シンコナルカロイドを修飾したパラジウム上での  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の不斉認識メカニズムは下記のように提案されている(Figure 4-9)<sup>31</sup>。キラル修飾剤であるシンコニジンはキノリン環を有しており、 $\pi$ 電子を介して Pd 表面に吸着する。キヌクリジン環部位とヒドロキシ部位を用いて基質であるカルボン酸のカルボキシル基部位で水素結合を形成し不斉認識される。

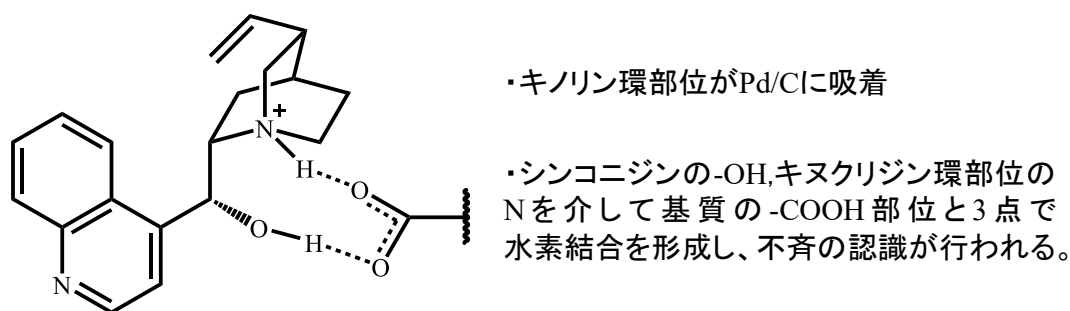
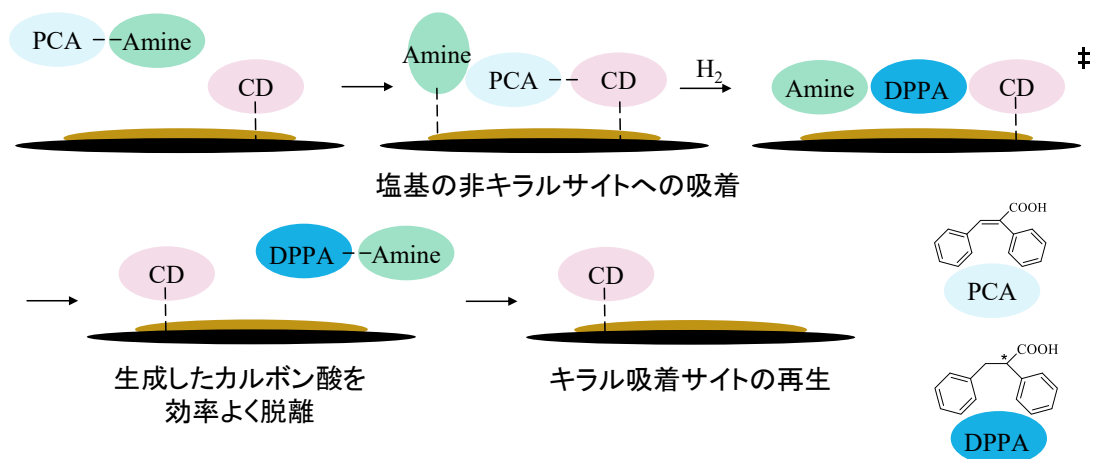


Figure 4-9. Plausible interaction between chiral modifier and carboxylic acid.

まず、PEM 型リアクター中での電解不斉水素化にあたり、ベンジルアミンの添加効果について検討を行った。新田・杉村らはこれまでに  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸の化学的な不斉水素化においてベンジルアミンの添加が反応速度の向上や不斉収率の向上に寄与することを見出している<sup>32,33</sup>。これをきっかけとして多くの研究者がベンジルアミンの添加効果について調査している。新田らはアミンの添加効果について酸-塩基相互作用により説明をしている。加えて、ベンジルアミンがキラル修飾剤の吸着していない Pd 上に吸着し、ラセミ化反応を抑制していると結論付けている (Figure 4-10)<sup>32</sup>。また、Baiker らはベンジルアミンの添加効果に関して、Pd 表面に吸着している不斉修飾剤であるシンコニジンの吸着状態を変化させて、より不斉認識能を向上させているといった内容を報告している<sup>34</sup>。

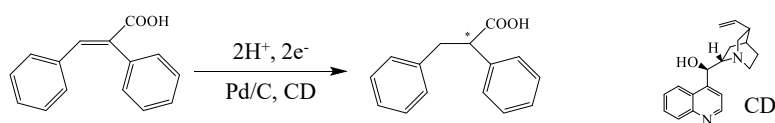


**Figure 4-10.** Proposed catalytic cycle in the presence of benzylamine.

上記の知見から、まず初めに PEM 型リアクター中においてもベンジルアミンの添加により不斉収率の向上が期待されるため添加効果について検討した。更に、Pd 表面の酸化被膜を除去することで良好な吸着状態を取れると考え、予備還元処理の検討についても行った。予備還元処理は溶媒である 1,4-ジオキサンのみをリアクター内に流通させて、0 V vs. RHE の電位で 1 時間還元処理を行った。検討結果を以下の Table 4-1 に示す。ベンジルアミンを添加しない場合は電流効率・不斉収率双方とも低い値にとどまったが、ベンジルアミンの添加によって大幅な改善がみられた。したがって、PEM 型リアクターを用いた  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応においてもベンジルアミンの添加は有効であることが示された。更に、予備還元処理を行った場合には更なる電流効率・不斉収率の向上が確認された。また、予備還元時間に関して、担持しているパラジウムの物質質量に対して、過剰な通電量で予備還元処理を行っているため 1 時間の還元処理で十分であると考えられる。



**Table 4-1.** Current efficiency and optical yield for the electrocatalytic asymmetric hydrogenation of PCA with and without BA addition in a PEM reactor<sup>a</sup>

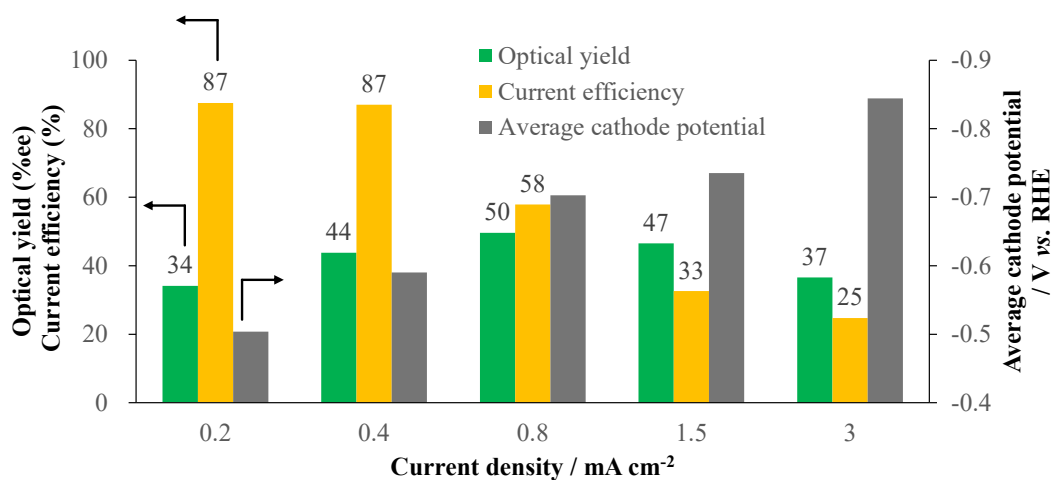


Entry	Additive	Pretreatment <sup>b</sup>	Current efficiency <sup>c</sup> (%)	Optical yield <sup>c</sup> (%ee)
1	none	without	27	2
2	BA(1 eq.)	without	66	30
3	BA(1 eq.)	with	<b>87</b>	<b>44</b>

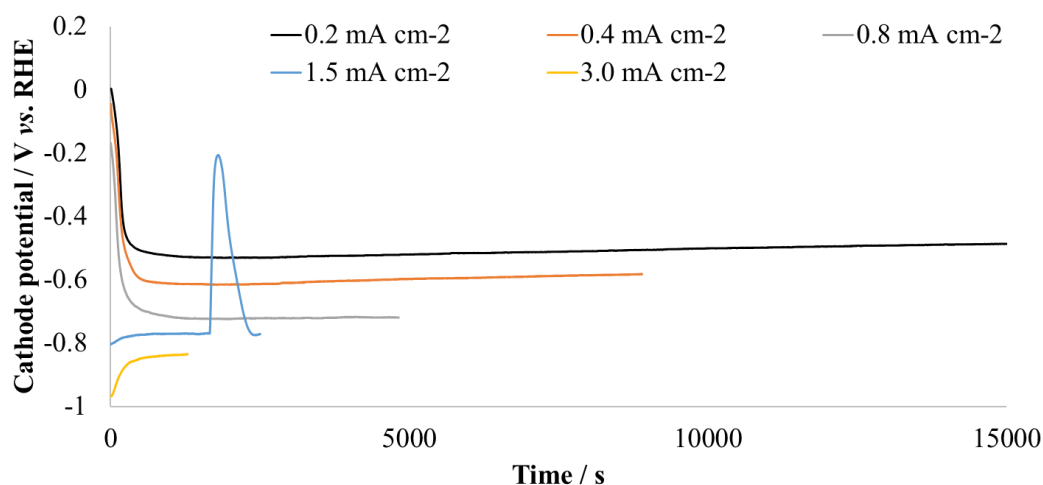
<sup>a</sup>Reaction conditions: anode catalyst, Pt; cathode catalyst, Pd; charge passed, 0.5 F mol<sup>-1</sup>; cell temperature, r.t.; concentration, 0.06 M in 1,4-dioxane; substrate solution, 5 mL; addition amount of CD, 19 μmol; current density, 0.4 mA cm<sup>-2</sup>; flow rate of substrate solution, 1.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 50 mL min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>For the pretreatment of Pd catalysts, 1,4-dioxane without PCA, BA and CD was provided to the cathodic chamber by a circulator pump and the potential of 0 V vs. RHE was applied for 1 h. <sup>c</sup>Current efficiency and optical yield were determined by chiral HPLC.

#### 4.3.2. 電流密度の検討

本反応システムにおいて、主な副反応としては水素発生である。生成した活性吸着水素が基質の水素化によって消費されるか、もしくは活性吸着水素同士がカップリングして水素ガスが発生するかの2通りが想定される。水素発生の起こりやすさは電流密度やカソード電位に大きく依存するため、電流密度の影響について検討した。検討結果を以下の Figure 4-11 に示す。併せて、定電流電解中の平均カソード電位についても表記した。また、Figure 4-12 に定電流電解中におけるカソード電位の経時変化についても示す。高電流密度側において水素発生の影響により一部電位が乱れているが、概ね電解時の電位は安定している様子が確認された。



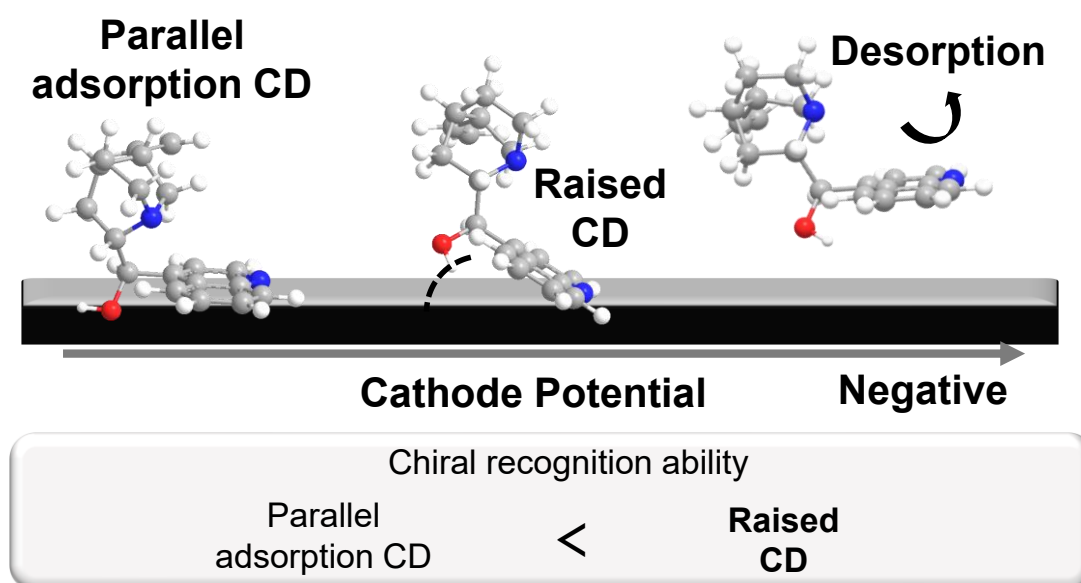
**Figure 4-11.** The effect of current density on current efficiency and optical yield in electrocatalytic asymmetric hydrogenation of PCA with CD in a PEM reactor. Reaction conditions: anode catalyst, Pt; cathode catalyst, Pd; charge passed, 0.5 F mol<sup>-1</sup>; cell temperature, r.t.; concentration, 0.06 M in 1,4-dioxane; substrate solution, 5 mL; amount of BA addition, 1 eq. to PCA; amount of CD addition, 19 μmol; flow rate of substrate solution, 1.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 50 mL min<sup>-1</sup>. For the pretreatment of Pd catalysts, 1,4-dioxane without PCA, BA and CD was introduced to the cathodic chamber by a circulator pump and a potential of 0 V vs. RHE was applied for 1 h. Current efficiency and optical yield were determined by chiral HPLC. The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement.



**Figure 4-12.** Influence of current density on the cathode potential changes. The potential values were corrected for the IR drop determined by the impedance measurement.

電流密度が低い場合において、極めて良好な電流効率で基質の水素化反応が進行した。一方で、電流密度が大きくなるにつれて電流効率の大幅な低下が確認された。これは、電流密度が大きくなるにつれてカソード電位がより卑側にシフトし、水素発生が優勢になったためであると考えられる。また、通電しない条件で電解液を循環させた場合は生成物が全く得られなかったことから水素ガスのクロスオーバーによる化学的な水素化反応は本実験系では起きていないと考えられる。それゆえに、電気化学的に不斉水素化が進行していることが確認された。

次に不斉収率について考察する。0.8 mA cm<sup>-2</sup>の電流密度において不斉収率は極大値を与えた。これまでにいくつかの研究グループにおいてキノリン環の電気化学的な吸着挙動が調査されている<sup>35,36</sup>。これらの研究によると初めはπ電子で電極上に平行に吸着しており、電位を卑側にしていくにつれて電子的な反発が生じて立ち上がり始め、最終的には脱離するといった報告をしている。不斉修飾剤として用いているシンコニジンもキノリン環を有していることから、キノリンと同様の吸着形態をとることが想定される。



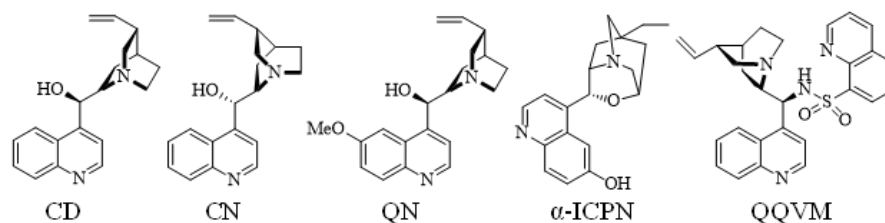
**Figure 4-13.** Plausible adsorption and desorption behaviors of CD on the Pd electrocatalyst surface at various cathode potentials.

したがって、不斉修飾剤の吸脱着挙動を基に電流密度に対する不斉収率の依存性を次のように仮説的に説明することができる。Figure 4-13 に示すように電流密度が低い場合にはシンコニジンのキノリン部位が Pd 表面に対して平行に  $\pi$  平面で吸着する。電流密度が大きくなるにつれて電子反発によって立ち上がり始める。ところで、シンコニジン種の不斉認識能に関して Rodríguez-García らは触媒表面から立ち上がったシンコニジン種(Figure 4-13, Raised CD)が高い不斉認識能を有することを報告している<sup>37</sup>。つまり、この知見に基づけば中程度の電流密度においては理想的なキラル認識が行えると考えられる。一方で、電流密度を大きくした場合には電極上のシンコニジンが脱離し始めるために不斉収率の低下を招いたと考えられる。つまり、シンコニジン種の吸着状態が不斉認識能に大きく影響することが示唆された。

#### 4.3.3. 不斉修飾剤の検討

次に、最適な不斉修飾剤を探索する目的で、不斉修飾剤の検討を行った。シンコナルカロイドの不斉修飾剤をベースとし、検討を実施した (Table 4-2)。不斉修飾剤を添加しない場合にはラセミ体が得られるが、極めて良好な電流効率で反応が進行した (Entry 1)。次にシンコニン(CN)を用いた場合にはシンコニジン(CD)と比較して低い不斉収率にとどまった (Entry 3)。杉村らは化学的な不斉水素化において、CN を用いた場合に CD を用いた場合よりも不斉収率が低下することを報告しており、PEM 型リアクターを用いた電解不斉水素化の系においても同様の結果が得られた<sup>38</sup>。ところで、CN を用いた場合に得られる生成物の立体が逆転しているのは、不斉修飾剤の 8,9 位の立体の違いに起因していると考えられる。キニン(QN)を用いた場合、キノリン環部位にメトキシ基が存在しており、Pd 表面に対する吸着が阻害されるために低い不斉収率となった<sup>38</sup>。 $\alpha$ -Isocupreine( $\alpha$ -ICPN)を不斉修飾剤として用いた場合には良好な電流効率で反応が進行したが、不斉収率は極めて低い値となった。キノリン環部位にヒドロキシ基を

**Table 4-2.** Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of PCA in a PEM reactor with various alkaloid modifiers<sup>a</sup>



Entry	Chiral modifier	Current efficiency <sup>b</sup> (%)	Optical yield <sup>b</sup> (%)
1	none	91	-
2	CD	87	44( <i>S</i> )
3	CN	78	19( <i>R</i> )
4	QN	65	13( <i>S</i> )
5	$\alpha$ -ICPN	80	4( <i>R</i> )
6	QQVM	30	3( <i>S</i> )

<sup>a</sup>Reaction conditions: anode catalyst, Pt; cathode catalyst, Pd; charge passed, 0.5 F mol<sup>-1</sup>; cell temperature, r.t.; concentration, 0.06 M in 1,4-dioxane; substrate solution, 5 mL; amount of BA addition, 1 eq. to PCA; amount of chiral modifier addition, 19  $\mu$ mol; current density, 0.4 mA cm<sup>-2</sup>; flow rate of substrate solution, 1.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 50 mL min<sup>-1</sup>. For the pretreatment of Pd catalysts, 1,4-dioxane without PCA, BA and CD was provided to the cathodic chamber by a circulator pump and the potential of 0 V vs. RHE was applied for 1 h. <sup>b</sup>Current efficiency and optical yield were determined by chiral HPLC.

有していることから、QNと同様の理由でPd表面に多くの不斉修飾剤が吸着できないために、不斉収率の低下を招いたと考えられる。また、キノクリジン環部位が閉環構造となっており、基質との水素結合において有利に働かなかったものと考えられる。最後に、(S)-N-8-quinolinesulfonyl-(quinolin-4-yl)(8-vinylquinuclidin-2-yl)methanamine (QQVM)を用いると電流効率並びに不斉収率の双方が大幅に低下することが分かった。QQVMはキノリン環を二つ有しておりPd表面に対する吸着力は強いことが想定される。しかしながら、不斉中心がかなり込み入っているために立体障害の影響で基質がアクセスしにくくなったと考えられる。

以上の検討結果より、PEM型リアクター中での $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電解不斉水素化において試した不斉修飾剤の中ではCDが最適であることが明らかとなった。

ここで、CD の末端部位が水素化を受けているかどうかを確かめるために HPLC 分析を実施したところ、添加した CD の約 25%が水素化されており、電流効率に換算すると 6%程度であることが分かった。また、シンコニジンのキノリン環部位が水素化された場合に Pd 表面へ吸着できなくなってしまうことが予想される。そこで、キノリンを基質に用いて同様の実験条件下で電解水素化を実施したところ原料回収であったことから PEM 型リアクター中で Pd を用いた場合にはキノリン環の核水素化は起こらないことが分かった。

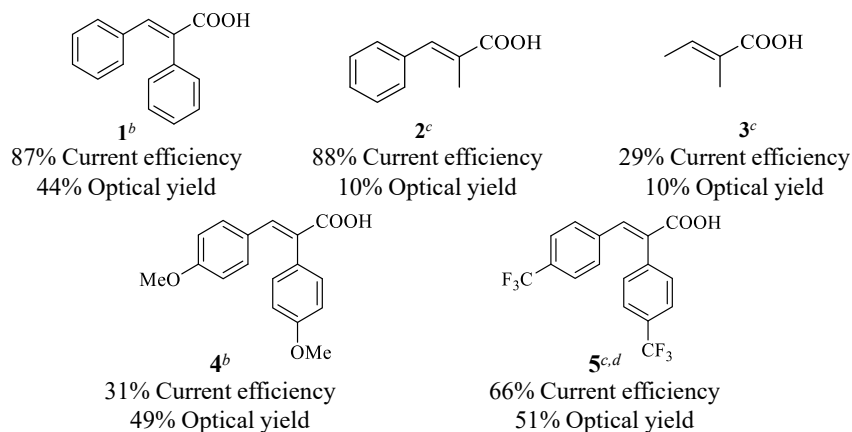
#### 4.3.4. 基質汎用性の検討

本反応システムにおける基質汎用性の検討を行った。Table 4-3 に各種  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸について電解不斉水素化を行った結果を示す。

これらの結果を比較すると  $\alpha$  位のフェニル基が不斉認識する上で重要であることが分かった。 $\alpha$  位のフェニル基とオレフィン部位はねじれの関係にあり、その立体的な因子が不斉収率の向上に寄与しているものと考えられる。基質 **3** を用いた場合には他の基質と比較して還元されにくいために電流効率が低下した。一方で、電子供与基を導入した基質 **4** を用いた場合には炭素炭素二重結合部位の電子密度が大きいために還元されにくくなり、31%にまで電流効率が低下した。電子吸引基を導入した基質 **5** では基質 **4** と比較して電流効率は向上したが、基質 **1** と比較して低い値にとどまった。これはトリフルオロメチル基が立体障害となり、基質が触媒表面にアクセスしにくくなったことが要因として考えられる。基質 **5** を用いた場合に最大の不斉収率 51%が得られた。

以上まとめると、電子的な要因よりも立体的な要因が本系においては重要であることが示唆された。

**Table 4-3.** The current efficiency and enantioselectivity for the electrocatalytic asymmetric hydrogenation of various  $\alpha,\beta$ -unsaturated acids in a PEM reactor<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Reaction conditions: anode catalyst, Pt; cathode catalyst, Pd; charge passed, 0.5 F mol<sup>-1</sup>; cell temperature, r.t.; concentration, 0.06 M in 1,4-dioxane; substrate solution, 5 mL; amount of BA addition, 1 eq. to substrate; amount of CD addition, 19  $\mu$ mol; current density, 0.4 mA cm<sup>-2</sup>; flow rate of substrate solution, 1.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 50 mL min<sup>-1</sup>. For the pretreatment of Pd catalysts, 1,4-dioxane without substrate, BA and CD was provided to the cathodic chamber by a circulator pump and the potential of 0 V vs. RHE was applied for 1 h. <sup>b</sup>Current efficiency and optical yield were determined by chiral HPLC. <sup>c</sup>Current efficiency and optical yield were determined by chiral GC. <sup>d</sup>Methyl esterification of the product was conducted before the analysis.

#### 4.3.5. ラセミ化の有無の検討

次いで、本反応システムにおいて、生成物のラセミ化が起きているのかについて検討した。高い選択性で生成物が得られたとしてもラセミ化するとキラリティーが失われてしまう。杉村らが報告している化学的な接触水素化を行い<sup>29</sup>、得られた 70%ee のジフェニルプロパン酸を基質として用いて PEM 型リアクター中で電解不斉水素化を実施した。電解後のサンプルをキラル HPLC により分析を行ったところ、水素化体の不斉収率は 68%ee であったことから本実験の条件下ではラセミ化はほぼ起きていないと考えられる。したがって、電解水素化時に生成物の立体が決定され、電解反応中並びに分析処理中においてはラセミ化は起こらないことが確認された。

#### 4.3.6. アノード水電解プロセスの適用

最後に、実用化プロセスを見据えてアノード側に水電解を適用させた  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応を実施した。これまでは対極であるアノードを擬似水素電極とし、電解反応を実施してきたが、PEM 型リアクターの陽極反応はプロトンを放出する反応であれば如何なるものも適用できる。とりわけ陽極での反応を水の電解酸化とすれば、水素ポンベも不要になり、より簡便で安全な反応システムとなる。この場合、アノード側に用いているカーボンプレートの燃焼が懸念されるため、Ti プレートに変更し、電解不斉水素化反応を行った。定電流電解時の両極間電圧変化についても Figure 4-14 に示した。アノード側に水の電解酸化を適用させた場合、電流効率が 50%，不斉収率はゼロに近い結果となった。これは、対極からの水の混入による基質と不斉修飾剤との間での水素結合能の低下によるものと推察される。

そこで引き続き、反応場における水の影響を別途確かめるために、溶媒に水とジオキサンの混合溶媒(水 2.5 vol.%)を用いて、本反応における最適条件で電解を実施した。その結果、電流効率・不斉収率の低下が確認され (c.e.: 65%, optical yield: 30%ee)、本反応系においては水の混入が電解結果に悪影響を及ぼすことが分かった。したがって、本反応系ではカソード側における水管理の徹底や水と混入しないような溶媒の選定等が水電解を適用させる場合には求められる。



#### 4.4. 結言

本章では、PEM 型リアクター中において  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸の電解不斉水素化反応について検討を行った。

化学的な接触水素化と同様にベンジルアミンの添加が不斉収率向上に寄与することが明らかとなった。また、不斉収率が電流密度に依存することが明らかとなった。これは、カソード電位によって不斉修飾剤の吸着状態が変化するためであり、 $\pi$ 吸着しているシンコニジン種ではなく、電極触媒表面から立ち上がったシンコニジン種が高い不斉認識能を有することが示唆された。

また、種々のシンコナアルカロイド不斉修飾剤を用いて検討を行ったところ、検討した不斉修飾剤の中ではシンコニジンが最適であることが明らかとなった。

更に、基質の構造に反応性が大きく依存することが明らかとなり、電子的な要因よりも立体的な因子が不斉収率向上に大きく寄与することが示唆された。

最後に、水電解をアノード側に適用させた場合は対極から随伴する水の影響により電流効率・不斉収率双方とも低下したため、水の影響を低減する工夫が必要であることが明らかとなった。

#### 4.5. 参考文献

1. FDA, <https://www.fda.gov/default.htm> 2020年11月アクセス
2. 伊藤拓水, 安藤秀樹, 半田宏, *化学と生物*, **2011**, *49*, 819.
3. キラル化学, 日本化学会編, 化学同人, 2013
4. A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7932.
5. T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 3174.
6. H.P. Yang, H. Wang, J.X. Lu, *Electrochem. Commun.*, **2015**, *55*, 18.
7. W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3029.
8. C. Jäkel, R. Paciello, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 2912.
9. Gy. Szöllösi, B. Hermán, K. Felföldi, F. Fülöp, M. Bartók, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, *290*, 54.
10. R. Sen, D. Saha, S. Koner, *Catal. Lett.*, **2012**, *142*, 124.
11. S. Akabori, Y. Izumi, Y. Fujii, S. Sakurai, *Nature*, **1956**, *178*, 323.
12. 小林修, 小山田秀和, 固定化触媒のルネッサンス, 2007.
13. Y. Izumi, M. Imaida, H. Fukawa, S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1963**, *36*, 21.
14. Y. Orito, S. Imai, S. Niwa, N.G. Hung, *有機合成化学*, **1979**, *37*, 173.
15. B. Behzadi, A. Vargas, D. Ferri, K. H. Ernst, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 17082.
16. Ferri, D.; Bürgi, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12074.
17. Y. Nitta, Y. Ueda, T. Imanaka, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 1095.
18. T.Y. Kim, M. Yokota, T. Uchida, T. Sugimura, *Catal. Lett.*, **2009**, *131*, 279.
19. Z. Makra, G. Szöllösi, *Catal. Commun.*, **2014**, *46*, 113.

20. G. Szöllösi, B. Hermán, E. Szabados, F. Fülöp, M. Bartók, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, *333*, 28.
21. L. Horner, D. Degner, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, *9*, 5889.
22. D. Seebach, H.A. Oei, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1975**, *14*, 634.
23. K.L. Jensen, P.T. Franke, L.T. Nielsen, K. Daasbjerg, K.A. Jørgensen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 129.
24. Y. Kashiwagi, F. Kurashima, S. Chiba, J. Anzai, T. Osa, J.M. Bobbitt, *Chem. Commun.*, **2003**, *1*, 114.
25. S. Assavapanumat, M. Ketkaew, A. Kuhn, C. Wattanakit, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 18870.
26. G.A. Attard, A. Ahmadi, D.J. Jenkins, O. Hazzazi, P.B. Wells, K.G. Griffin, P. Johnston, J.E. Gillies, *ChemPhysChem*, **2003**, *4*, 123.
27. S. Abe, T. Nonaka, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3630.
28. N. Schöo, H.-J. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, *6*, 601.
29. T. Sugimura, T. Uchida, J. Watanabe, T. Kubota, Y. Okamoto, T. Misaki, T. Okuyama, *J. Catal.* **2009**, *262*, 57.
30. M.C. Fu, R. Shang, W.M. Cheng, Y. Fu, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 2501.
31. Gy. Szöllösi, B. Hermán, F. Fülöp, M. Bartók, *J. Catal.*, **2010**, *276*, 259.
32. Y. Nitta, *Chem Lett*, **1999**, *28*, 635.
33. Nakai, K., T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, *88*, 300.
34. F. Meemken, N. Maeda, K. Hungerbühler, A. Baiker, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 464.
35. S. Bordi, G. Papeschi, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1969**, *20*, 297.

36. K. Motobayashi, R. Tomioka, T. Uchida, M. Osawa, *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 770.
37. L. Rodríguez-García, K. Hungerbühler, A. Baiker, F. Meemken, *Catal. Today*, **2017**, *283*, 66.
38. M. Nakatsuji, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 1187.

## 第 5 章

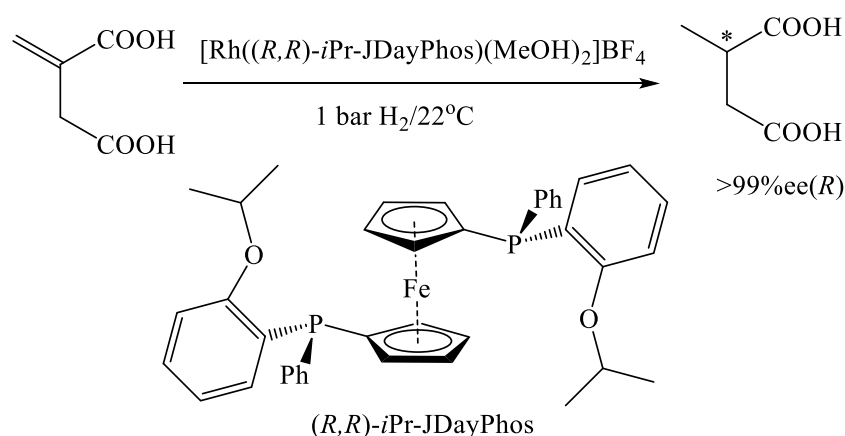
キラルならせんポリアミドを不斉源とする  
PEM 型リアクター中でのイタコン酸  
モノメチルの電解不斉水素化反応

## 第5章 キラルならせんポリアミドを不斉源とする PEM 型リアクター中でのイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応

### 5.1. 諸言

#### 5.1.1. イタコン酸類の不斉水素化反応

イタコン酸類の不斉水素化反応は主に均一系触媒反応によって高エナンチオ選択的に水素化体が得られる<sup>1-3</sup>。例えば、Poklukar らは鉄錯体の不斉触媒を用いることで高選択的に水素化体を得ている (Scheme 5-1)<sup>3</sup>。前章でも述べたように、不均一系反応によって高エナンチオ選択的な反応が達成できればリサイクル性の観点から、更に有力な合成プロセスとなる。

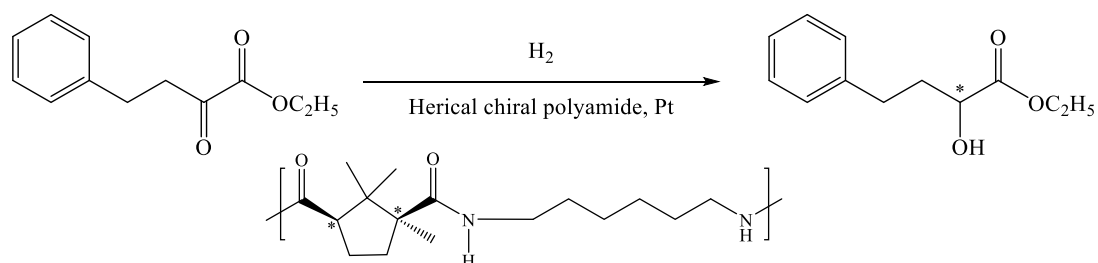


**Scheme 5-1.** Asymmetric hydrogenation of itaconic acid with homogeneous metal catalyst.

#### 5.1.2. キラルならせんポリアミド修飾 Pt 反応場を用いた不斉水素化反応

Sharma らはキラルならせんポリアミド中に Pt を担持させた不斉反応場を用いて、Ethyl 2-oxo-4-phenyl butylate の高エナンチオ選択的な不斉水素化に成功している (Scheme 5-2)<sup>4</sup>。種々のモノマーの組み合わせを検討しており、D-カンファー酸とヘキサメチレンジアミンからなるキラルならせんポリアミドを用いた場合に高い選択性が得られている。円二色性スペクトル測定により合成したキラルポリアミドはキラルなら

せん構造となっていることを明らかにしており、その特殊な不斉反応場でカルボニル基の不斉水素化が達成されているのは興味深い。



**Scheme 5-2.** Asymmetric hydrogenation of ethyl 2-oxo-4-phenyl butyrate with helical chiral polyamide.

### 5.1.3. キラル修飾電極・キラル金属電極による不斉合成反応

不斉合成法の中でも不斉修飾剤を電極上に固定化する手法は、後処理の簡便さや反応の繰り返し性能の観点から注目を集めている。前章でも触れたが、野中らは poly-L-valine 修飾グラファイト電極を用いて、クマリン誘導体の電解不斉水素化を実施している<sup>5</sup>。一方で、電極自体にキラリティーを持たせるような開発も行われている。Attardらはキラルな単結晶面を利用した  $\alpha$ -ケトエステルの化学的な不斉水素化反応を報告している<sup>6</sup>。更に、Kuhnらは金電極に対して高分子の界面活性剤を柱状に吸着させて、界面活性剤と相互作用するキラル物質、塩化白金酸を加えて電着させることによりキラル分子をかたどった Pt 電極の作成に成功しており、微分パルスポンタノメトリー測定からキラル認識能を有する電極であることも明らかにしている<sup>7</sup>。更に、このキラル電極を電解不斉水素化反応に応用しており、アセトフェノンの不斉水素化において 13%ee で所望の水素化体が得られている。加えて、分子がキラルサイトへ吸着する時間を設け、パルス電解の手法を組み合わせることで、91%ee にまで不斉収率を向上させることに成功している<sup>9</sup>。

#### 5.1.4. 本章の概要

本章では、不斉源を電極上に固定化させることで、より理想的な不斉反応場の構築が可能になると着想し、Sharma らが報告しているキラルならせんポリアミドを不斉源として採用した。モデル反応としてはイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応を検討し、キラルならせんポリアミドの担持量の検討や電解電位の検討、並びにモノマーの構造を変えた場合における不斉収率への影響について調査した。更には Kuhn らが報告しているパルス電解法にも着目し、本 PEM 電解においても不斉収率向上への寄与について検討を行った。



## 5.2. 実験及び実験操作

### 5.2.1. 装置

本章において用いた実験装置を以下に示す。

- ・ポテンシオスタット

HABF-501A、北斗電工

- ・送液用マイクロセラムポンプ

MSP101-00、山善株式会社

- ・電気化学測定アナライザー

ALS660E、BAS

- ・ガスクロマトグラフィー/ 質量分析

GCMS-QP2010、島津製作所 (カラム: CP-Sil 8 CB for Amines, Agilent)

- ・高速液体クロマトグラフィー

LC-20AD、SPD-20A、CTO-20 (カラム: OD-H, ダイセル)

- ・NMR

DRX500、Bruker

- ・Zetasizer

NanoZS、Malvern

- ・紫外・可視(UV・Vis)分光測定

UV-1800、島津製作所

- ・Circular Dichroic Polarimeter

J-725、JASCO

- ・FT-IR 装置

IR Affinity-1、Shimadzu

- ・ポータブル型 pH メータ

D-71、HORIBA

- ・実験用遊星回転ポットミル

LP-1、伊藤製作所

- ・ホットプレス機

MEA 製作用、株式会社ミックラボ

### 5.2.2. 試薬

本章において、目的とする反応及び、分析時に用いた試薬を以下に記す。

- ・反応基質・分析に使用した試薬

Monomethyl itaconate 東京化成工業

Ethanol 関東化学

Hexane 関東化学

2-Propanol 関東化学

Trifluoroacetic acid 東京化成工業

- ・溶媒

Dichloromethane 関東化学

- ・キラルらせんポリアミドの合成に用いた試薬

D-(+)-Camphoric Acid 東京化成工業

1,6-Diaminohexane 東京化成工業

Thionyl Chloride 東京化成工業

Sodium Hydroxide 関東化学

Dehydrated toluene 関東化学

Anhydrous hexane 東京化成工業

Buffer Solution pH6.86 ASONE

Buffer Solution pH9.18 ASONE

・MEA 製作にあたり、用いた試薬・材料

燃料電池用触媒、TEC10E50E (Pt 46.0 wt.%)、田中貴金属株式会社

燃料電池用触媒、TECPd(ONLY)30E (Pd 29 wt.%)、田中貴金属株式会社

(カーボン担体はすべてケッチェンブラック EC300J)

Nafion® perfluorinated membrane、Nafion® NRE 212、SIGMA - ALDRICH

Nafion® perfluorinated resin solution (5 wt.% in mixture of lower aliphatic and water) Nafion® DE 521、SIGMA - ALDRICH

1-Propanol 東京化成工業

Carbon paper、GLD39BC、SIGRACET

### 5.2.3. 電極・膜接合体 (MEA) 作製方法

MEA の作成方法を以下に示す。本研究では貴金属触媒として Pt(46.0 wt.%)、Pd(29.0 wt.%)触媒を用いた。担体はカーボンの中でも比表面積の高いケッチェンブラック EC300J を用いた。触媒担持量は  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ 、Nafion とカーボンの比を 0.8 と設定した上で必要量の試薬を量り取り、触媒ペーストを作製した。以下に実験手順の詳細を示す。

まず、不斉源として用いたキラルらせんポリアミドの合成は、Sharma らにより報告されている手順に従って行った<sup>4</sup>。D-カンファー酸 3 g と脱水ヘキサン 20 mL を量り取り、三口フラスコに加えた。アレーン冷却管を装着した還流装置を組み立て、その装

置内を乾燥アルゴンガスで置換し水分を除去した後に、三口フラスコの枝の部分から塩化チオニル 20 mL を素早く加え、オイルバス中で 80°C の温度で加熱還流を 24 時間行った。還流中はアレーン冷却管の上部にアルゴンガスを充填した風船でキャップをすることによりアルゴンガス雰囲気を維持した。還流操作終了後、アルカリトラップを備え付けたエバポレーターを用いて反応残留物を留去することによりジクロリド体を得た(収率 85%)。得られたジクロリドの少量を速やかにメタノールに溶解させてエステル化し、GC-MS で単一の生成物が得られていることを確認した。次に、得られたジクロリド 1 g を無水トルエン 15 mL に溶解させた。また、ヘキサメチレンジアミン(*p*-キシリレンジアミン)1 当量を水酸化ナトリウムにより pH 11 に調製した水溶液 15 mL 中に溶解させた。これらの溶液を室温化においてマグネチックスターラーによって、100 mL ビーカー中で攪拌することにより界面縮合重合反応を行った。界面重縮合時反応前は有機相が褐色になっていたのに対して反応後は水相側が黄色を呈する様子が確認された。トルエン、ヘキサン及びジエチルエーテルで水相側を洗浄後、溶媒をエバポレーターにより留去し、ポリアミドを得た。得られたポリアミドを少量のメタノールに溶解し、シリカゲルを充填したカラム内に流通し、脱塩操作を行った。得られたポリアミドについて、NMR 測定から所望のポリマーが得られていることを確認した。水 1~1.5 g にポリアミドを溶解させて触媒ペースト中に導入した。それ以降の MEA 作成手順は第二章と同様である。

#### 5.2.4. 分子量測定

Zetasizer NanoZS(Malvern)を用いて静的光散乱法により合成したキラルらせんポリアミドの分子量を測定した。粒子による散乱光強度は、粒子の重量平均分子量と粒子濃度の積に比例することが知られている。メタノールを溶媒に用いて  $1 \text{ g L}^{-1}$ ~ $4 \text{ g L}^{-1}$  のサンプル濃度の散乱光強度を一定の角度で測定し、標準物質であるトルエンと比較するこ

とによりデバイプロットを得た。測定に用いるメタノールはメンブレンフィルターにより微細な塵等を取り除いたものを使用し、調製したサンプルは1日放置したものを測定に用いた。得られたデバイプロットの直線を外挿した切片の値から、キラルらせんポリアミドの分子量を概算した。

#### 5.2.5. FT-IR 測定

IR Affinity-1(Shimazu)を用いて FT-IR 測定を行い、合成したキラルらせんポリアミドのキャラクタリゼーションを行った。KBr とサンプルの割合が 100:1 となるように混合し、乳鉢で十分時間すりつぶすことにより均一な粉体を得た。KBr のみでバックグラウンド測定を行った後にキラルらせんポリアミドを含むサンプルに変更し、測定することでキラルらせんポリアミド中の官能基を評価した。

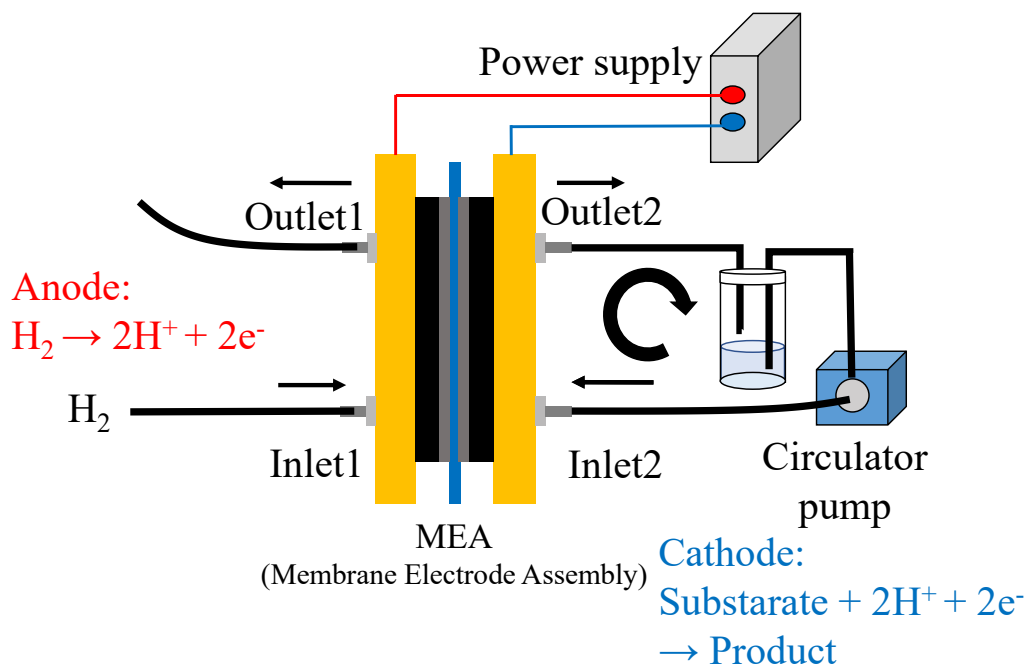
#### 5.2.6. UV・CD 測定

UV・CD スペクトル測定により、合成したキラルらせんポリアミドの構造を解析した。UV スペクトル測定は UV-Vis-NI(Shimazu)を用いて行った。サンプル濃度は純水中に  $0.03 \text{ g L}^{-1}$  となるように調整したものを測定した。また、CD スペクトル測定は Circular Dichroic Polarimeter(JASCO)を用いて行い、サンプルは純水中に溶解し  $5 \text{ mg L}^{-1}$  とした。

#### 5.2.7. 電解水素化

Figure 5-1 に実験概要図を示す。まず、アノード側に加湿水素を、カソード側には加湿窒素を流通させて1時間ほどリアクター内の膜を加湿した。その後、シリンジポンプ(Kd science)を用いて、ジクロロメタンに溶解させたイタコン酸モノメチルをカソード側に流通させて、定電圧電解により電解水素化を行った。カソード側で副反応として発

生じた水素は系外に排出した。本検討ではアノード側に加湿水素を流通させており、水素電極兼擬似参照極としての機能をアノードに兼備させることができる。



**Figure 5-1.** Schematic image of a PEM reactor assembly using circulation-flow operation for electrocatalytic hydrogenation of monomethyl itaconate.

### 3.2.8. 電解生成物の分析

電解水素化後の試料はキラル HPLC(OD-H カラム)により定量を行い、生成物の不斉収率並びに電流効率を算出した。検出波長は 214 nm とし移動相(hexane/2-propanol/trifluoroacetic acid = 450/50/0.1)は 0.5 mL min<sup>-1</sup>で流した。また、試料の定性分析として GC-MS による分析も行い、副生成物の有無についての確認も併せて行った。

### 3.2.9. 電気化学測定

まず、アノード側に加湿水素を、カソード側には加湿窒素を流通させて 1 時間ほどリアクター内の膜を加湿した。加湿操作後、交流インピーダンス測定を下記の条件で行い、

Nafion®膜の抵抗を見積もった。

交流インピーダンス測定条件

- ・初期電位: -0.1 V
- ・周波数: 0.1~100000 Hz
- ・振幅: 0.005 V

得られた Bode 線図を Nyquist Plot に変換して高周波側の切片から膜抵抗を算出した。この値をリニアスイープボルタンメトリー測定時の IR 補正に用いた。等価回路は燃料電池の評価に用いる回路と同じものを用いた。具体的には抵抗成分一つに対して抵抗と電気二重層を並列に組み合わせた回路を直列につないだ回路となる。得られた直列成分の抵抗値を膜抵抗成分とし、IR 補正を行った。リニアスイープボルタンメトリー測定についても加湿水素・加湿窒素を 1 時間流通後、基質をカソード側に 20 分間流通させてから実施した。

### 5.3. 結果および考察

#### 5.3.1. キラルらせんポリアミドのキャラクタリゼーション

まず初めに、合成したキラルらせんポリアミドのキャラクタリゼーションを行った。Zetasizerにより作成した Debye plot を以下の Figure 5-2 に示す。得られた Debye plot の直線を外挿した切片の値から、合成したキラルらせんポリアミドの分子量をそれぞれ概算した。ヘキサメチレンジアミンを骨格に有するキラルらせんポリアミドの分子量は  $18600 \text{ g mol}^{-1}$  であり、*p*-キシリレンジアミンを骨格に有するキラルらせんポリアミドの分子量は  $36900 \text{ g mol}^{-1}$  と概算された。加えて、どちらのキラルポリアミドに関しても、第二ビリアル係数の値が正であることからメタノール中に分散していることが確認された。

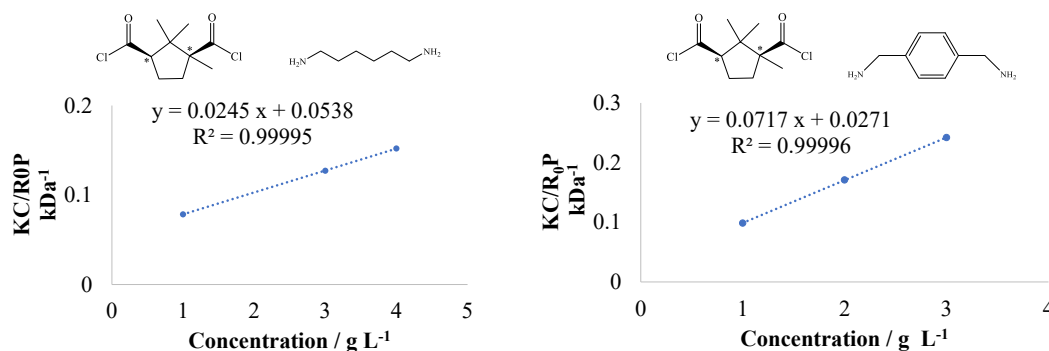
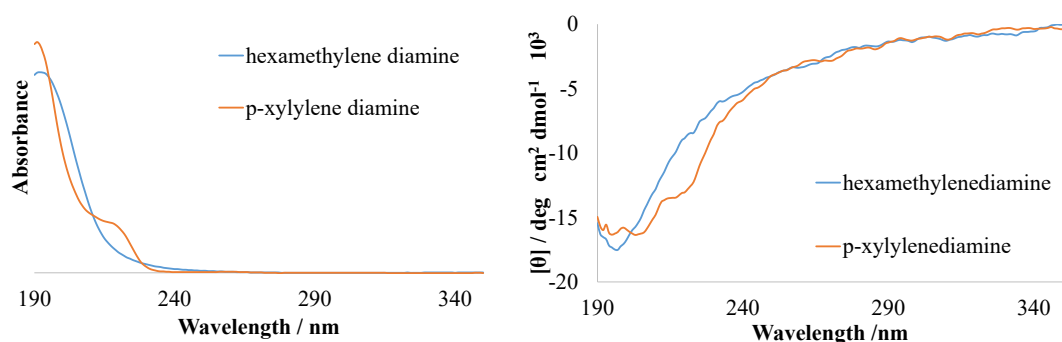


Figure 5-2. Debye plots for light scattering of helical chiral polyamides in methanol.

続いて、UV スペクトル(サンプル濃度 :  $0.03 \text{ g L}^{-1}$ )並びに CD スペクトル(サンプル濃度 :  $5 \text{ mg L}^{-1}$ )測定を実施した(Figure 5-3)。合成したキラルらせんポリアミド中にはアミド結合が存在し、アミド結合由来の吸収が確認できると考えた。CD スペクトルの縦軸に関しては得られた楕円率をモル楕円率へと変換した。どちらのキラルポリアミドについても、UV スペクトル中においてアミド結合に由来する吸収ピークが  $190 \sim 230 \text{ nm}$  付近に観測された。また、CD スペクトルにおいて、UV 吸収と同様の吸収帯に対応し

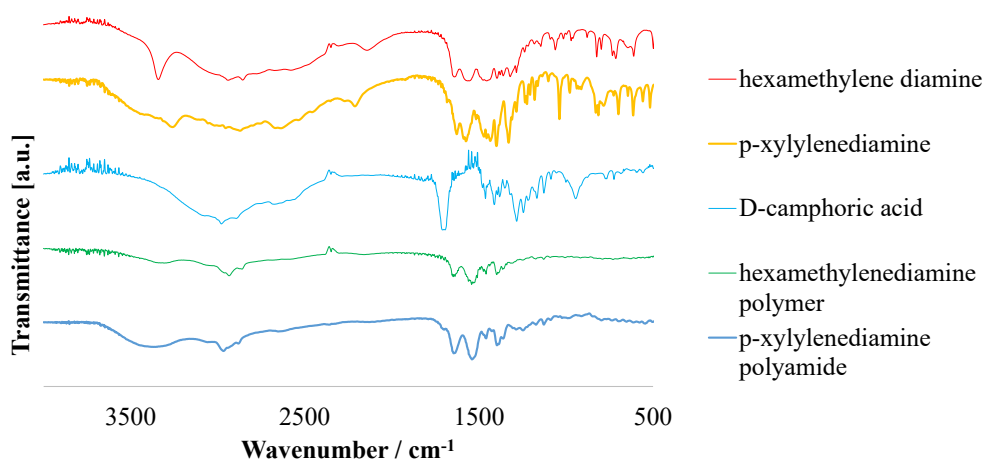


た波長領域に負のコットン効果が観測された。タンパク質について  $\alpha$ -helix 構造を取る場合にこの波長領域に負のコットン効果がみられることが知られている<sup>9</sup>。したがって、合成したキラルポリアミドはらせん構造を有していることが示唆された。



**Figure 5-3.** (a) UV-Vis spectra of chiral polyamides in deionized water (b) CD spectra of chiral polyamides in deionized water.

続いて、FT-IR 測定結果を以下に示す(Figure 5-4)。合成によって得られたキラルポリアミドとそれに対応するモノマーの測定結果を比較して、キラルポリアミドではアミド結合特有のピーク( $1540\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ )がみられることから、アミド結合が形成されていることが伺える。



**Figure 5-4.** FT-IR spectra of helical chiral polyamides and corresponding monomers.

次に、得られたキラルポリアミドについて  $^1\text{H-NMR}$  測定を行い、所望のポリアミドが得られていることを確認した。帰属の際には Sharma らの報告を基に行った。以下にそれぞれの NMR チャートを示す(Figure 5-5)。それぞれのキラルらせんポリアミドについて、プロトン数の一致が確認されたことから、合成が成功したものと考えられる。

以上の、キャラクタリゼーションから所望のらせん構造を有するキラルポリアミドが合成できたものと結論付けた。

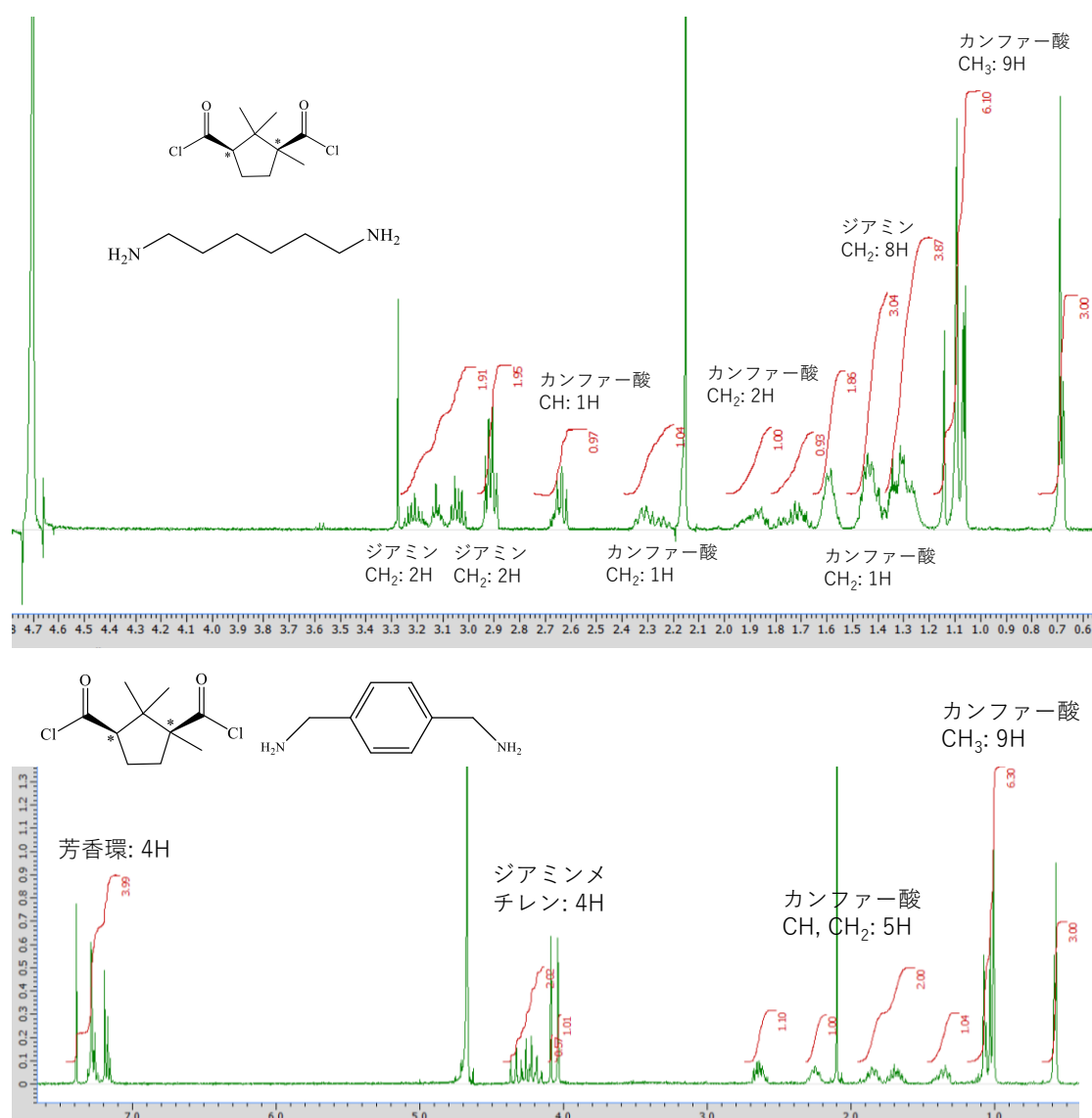
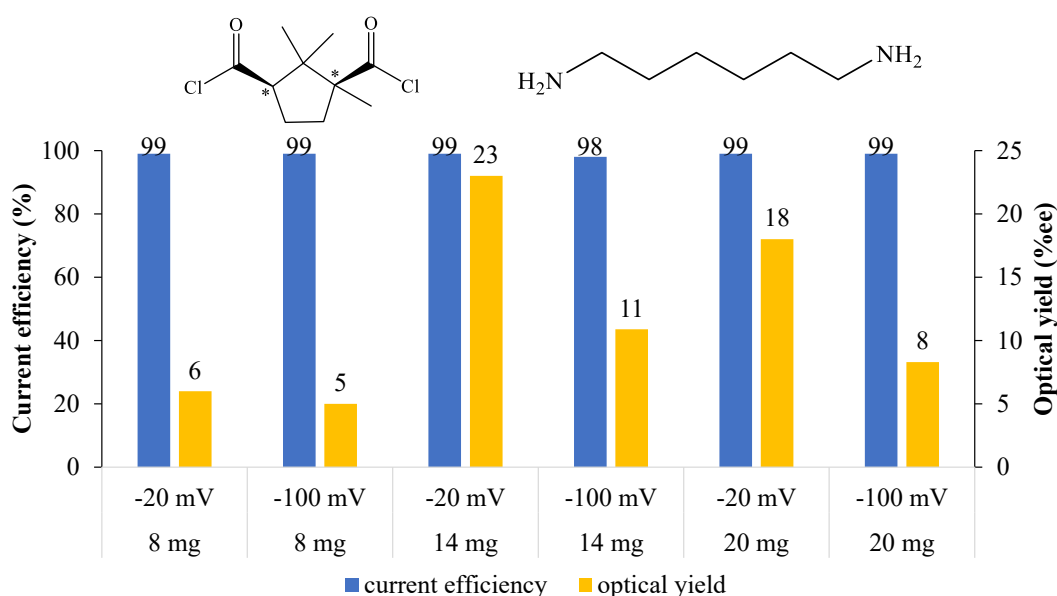


Figure 5-5. NMR charts for helical chiral polyamides.

### 5.3.2. キラルポリアミド修飾 Pd を用いたイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応

合成したキラルらせんポリアミドを電極上に担持させることにより不斉反応場を構築し、イタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応の検討を行った。ここでは電解時の電位並びにキラルらせんポリアミドの担持量を変化させたときの不斉収率・電流効率を調査した。初めに、ヘキサメチレンジアミン骨格を有するキラルらせんポリアミドについて検討した結果を以下に示す(Figure 5-6)。どの条件においても良好な電流効率で反応が進行した。まず電位を変化させた場合の選択性の違いについて考察する。全体の傾向として貴側の電位で電解を行った方が高い不斉収率が得られている。これは低いエネルギーで電解を実施したことに相当し、不斉反応場を崩すことなく、不斉反応場が安定した状態で水素化が進行したことに起因していると考えられる。電気化学的な不斉水素化反応において、基質に光学活性アルコールエステルを用いた場合に貴側な電位ほど高

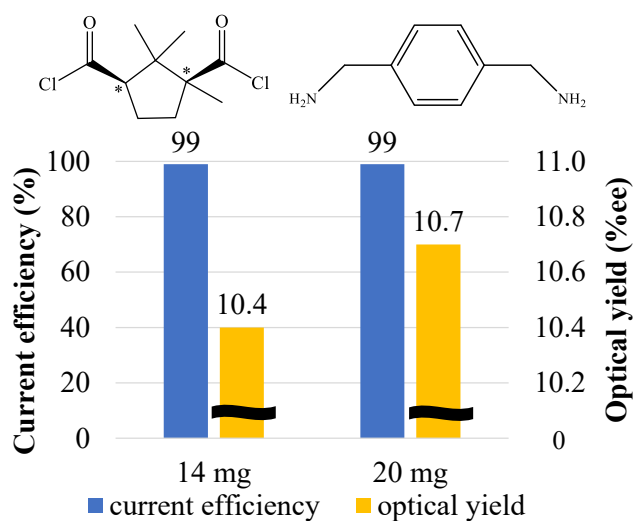


**Figure 5-6.** Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of monomethyl itaconate with various amount of helical chiral polyamide in a PEM reactor. Experimental condition: anode, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode, Pd (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); coulomb number, 50 C; constant potential, including IR loss; cell temperature, r.t.; concentration,  $4.3 \text{ M CH}_2\text{Cl}_2$ ; flow rate of substrate,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ ; flow rate of hydrogen,  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Current efficiency and optical yield were determined by chiral HPLC.

い不斉収率が得られている報告例がある<sup>10</sup>。更にはシンコニジン共存下で銅ナノ粒子電極を用いて  $\alpha$ -ケトエステルの不斉水素化を電気化学的に行った場合にも、より貴な電解電位で高い不斉収率が得られている<sup>11</sup>。

次にキラルらせんポリアミドの担持量を変化させた場合の影響について考察する。キラルらせんポリアミドを 8 mg 担持させた場合には低い不斉収率となった。一方で 14 mg 担持させた場合に 23%ee と最も高い不斉収率が得られた。担持量が多い 20 mg では不斉収率が低下した。これはキラルらせんポリアミドの担持量が多すぎると不斉認識サイトが込み合ってしまう、不斉認識が上手くいかなかったためであると考えられる。Fogassy らは金属表面に対して不斉修飾剤を吸着させて、不斉水素化反応の検討をしており、不斉源の導入量を検討した報告例を参照すると不斉源が多すぎると不斉収率が低下する傾向が確認されている<sup>12</sup>。また、野中らもグラファイト電極上に poly-L-valine を多く修飾した場合に不斉収率が低下することを報告している<sup>13</sup>。

続いて、*p*-キシリレンジアミン骨格を有するキラルらせんポリアミドを用いて電解不斉水素化を実施した結果を以下に示す(Figure 5-7)。先の検討結果から、-20 mV vs.RHE の電位で定電圧電解を行った。電流効率についてはキラルらせんポリアミドの担持量に関係なく良好であった。ジアミン骨格に芳香環を導入することで金属触媒との相互作用による不斉認識能の向上を試みた。しかしながら、担持量に関わらず、10%ee 程度の不斉収率で目的の水素化体が得られた。Sharma らはジアミンモノマーに関して炭素数の検討を行っており、炭素数が短い場合に不斉収率が低下することを報告している<sup>4</sup>。つまり、ある程度の長さの炭素鎖が不斉認識には必要であることが本検討結果からも示唆された。以降は、比較的良好な不斉収率が得られたヘキサメチレンジアミン骨格を有するキラルらせんポリアミドについて、詳細な考察を行った。



**Figure 5-7.** Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of monomethyl itaconate with various amount of helical chiral polyamide in a PEM reactor. Experimental condition: anode, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode, Pd (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); coulomb number, 50 C; constant potential,  $-20 \text{ mV vs. RHE}$  (including IR loss); cell temperature, r.t.; concentration,  $4.3 \text{ M CH}_2\text{Cl}_2$ ; flow rate of substrate,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ ; flow rate of hydrogen,  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Current efficiency and optical yield were determined by chiral HPLC.

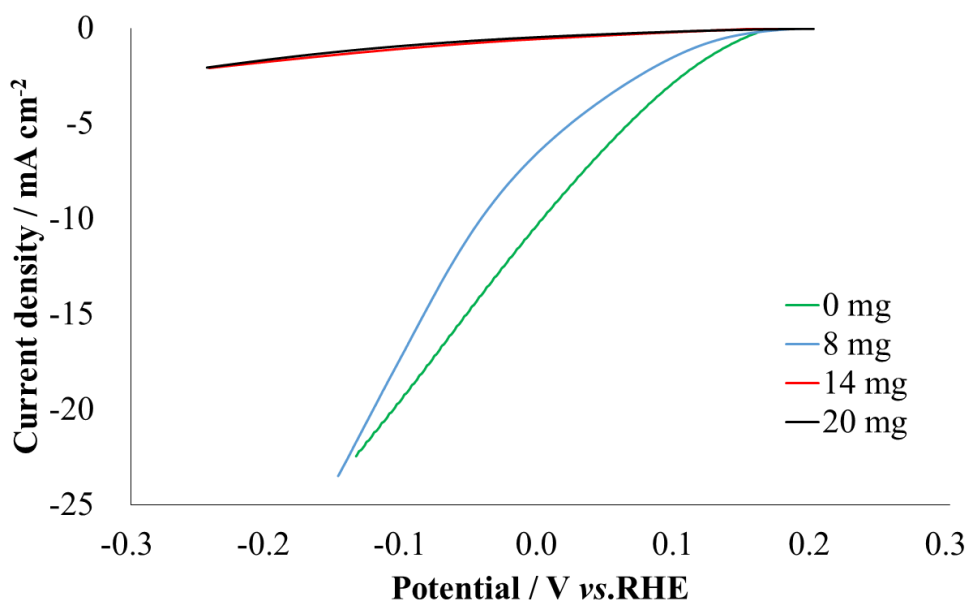
次にキララらせんポリアミドのキララモノマーユニットと Pd 触媒との物質量的関係を知るために、不斉点の数を算出した (Table 5-1)。測定した分子量からおおよそポリマーは 67 量体であることが概算された。キララらせんポリアミドの質量を分子量で除し、67 倍することにより求めた。Pd は電極上に  $2 \text{ mg}$  担持されており、その物質量は  $1.88 \times 10^{-5} \text{ mol}$  である。各電極のキララらせんポリアミドが対極側から随伴してくる水によって幾分かリーチングすることを考慮すると Pd の物質量以上のキララらせんポリアミドが不斉収率の向上には必要であることが分かる。

**Table 5-1.** The number of chiral units in helical chiral polyamide

Chiral polyamide amount /mg	Number of chiral unit in polyamide <sup>a</sup> /( $\times 10^{-5}$ mol)
8	2.88
14	5.04
20	7.18

<sup>a</sup> Chiral unit molar in helical chiral polyamide = (Chiral polyamide amount  $\times$  Number of chiral unit) / Molecular weight.

次に本反応系において、様々な量でキラルらせんポリアミドを担持させた電極を用いてリニアスイープボルタンメトリー測定を実施した(Figure 5-8)。キラルらせんポリアミドが Pd 電極表面に被覆されている場合は抵抗として作用するため、電位に対して引くことのできる電流値が低下することが予想される。ここから、被覆がどの程度されているのか知ることが可能である。リニアスイープボルタンメトリー測定の結果より電流値の抑えられ方に、キラルらせんポリアミドの担持量に応じて顕著な違いがみられた。キラルらせんポリアミドを 8 mg 担持させた電極とそれ以外のものとで比較すると、多くのキラルらせんポリアミドを担持させた方が電流値は大幅に抑えられていることがわかる。



**Figure 5-8.** Linear sweep voltammograms obtained with monomethyl itaconate in dichloromethane at various cathode catalysts: scan rate, 1 mV s<sup>-1</sup>; cell temperature, r.t.; concentration, 4.3 M CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; flow rate of substrate, 0.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 100 mL min<sup>-1</sup>.

以上の検討結果に加え、単純な物理混合でキラルらせんポリアミドを添加していることから、比較的多くのキラルらせんポリアミドが不斉認識には必要であると結論付けられた。

### 5.3.3. パルス電解不斉水素化

Kuhn らは非不斉水素化反応の進行を抑制することを目的とし、基質の不斉点への吸着時間を設けるために、電解の間にインターバル（静止時間）を置くパルス電解を採用することで不斉収率の向上に成功している<sup>7</sup>。本反応系においても同様に、不斉収率の向上が期待されると考え、パルス電解による不斉水素化を検討した(Table 5-2)。定電圧電解を開始する前に開放電位(OCP: Open Circuit Potential)を測定し、得られた開放電位と-20 mV vs.RHE との間で行き来をするようなプログラムを組んで、パルス電解を

実施した。

**Table 5-2.** Pulse electrocatalytic asymmetric hydrogenation of monomethyl itaconate in a PEM reactor with helical chiral polyamide

Entry	Potential / mV	Coulomb number / C	(Pulse / relaxation time) / s	Current efficiency <sup>b</sup> (%)	Optical yield <sup>b</sup> (%ee)
1	-20	50	-	>99	23.4
2	+196 / -20	40	2 / 10	>99	21.4
3	+256 / -20	50	6 / 30	>99	27.3
4	+186 / -20	30	10 / 60	>99	28.4

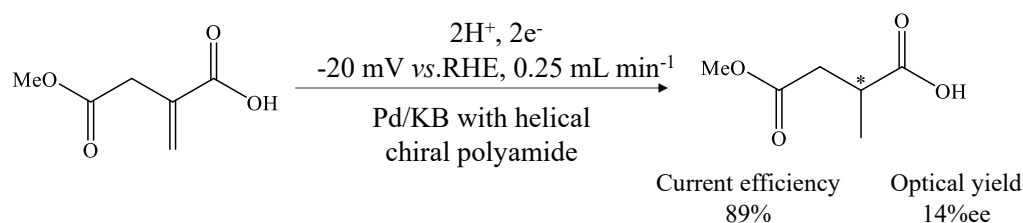
<sup>a</sup>Reaction conditions: anode catalyst, Pt; cathode catalyst, Pd; cell temperature, r.t.; concentration, 4.3 M in dichloromethane; substrate solution, 5 mL; flow rate of substrate solution, 0.25 mL min<sup>-1</sup>; flow rate of hydrogen, 100 mL min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Current efficiency and optical yield were determined by chiral HPLC.

まず、電流効率については水素発生を伴うことなく極めて良好であった。また、GC-MS 分析によって副生成物は検出されなかった。一方で、不斉収率については静止時間 (Relaxation time) を長くすることで不斉収率の向上が確認された。これは、電解によって生成物が生じた後に静止時間を設けることによってバルク中の基質が不斉認識サイトに吸着し反応が進行するため、不斉収率が向上したものと考えられる。



#### 5.3.4. アノード水電解プロセスの適用

最後に、実用化プロセスを見据えてアノード側に水電解を適用させたイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応を実施した。これまでは対極であるアノードを擬似水素電極とし、電解反応を実施してきたが、PEM 型リアクターの陽極反応はプロトンを放出する反応であれば如何なるものも適用できる。とりわけ陽極での反応を水の電解酸化とすれば、水素ポンベも不要になり、より簡便で安全な反応システムとなる。そこで引き続き、イタコン酸モノメチルを基質とし、対極反応を水の電解酸化とした場合の電解水素化を試みた。この場合、アノード側に用いているカーボンプレートの燃焼が懸念されるため、Ti プレートに変更し、電解不斉水素化反応を行った。ここでは Nafion 膜を伸ばして外部から Ag/AgCl 電極を用いて電位を制御した。電位は Nafion 膜の pH から変換することで RHE 基準に変換した<sup>14</sup>。その結果を Scheme 5-3 に示す。アノード側に水の電解酸化を適用させた場合において、不斉収率・電流効率双方とも低下する結果となった。これは不斉源であるキラルポリマーが水溶性であり、対極から随伴してきた水によって幾分か溶解したことが要因であると考えられる。したがって、本反応系においては、カソード室の厳密な水管理を行う必要があり、電極の親疎水性や電極構造などをさらに最適化していく必要があることが分かった。



**Scheme 5-3.** Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of monomethyl itaconate with water oxidation reaction in a PEM reactor. Experimental condition: anode, Pt (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ); cathode, Pd (loading amount was  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ) with helical chiral polyamide (14 mg); cell temperature, r.t.; flow rate of substrate solution,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ ; flow rate of 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aq.,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ ; coulomb number, 50 C. Current efficiency and optical yield were determined by chiral HPLC.

#### 5.4. 結言

Sharma らが報告しているキラルらせんポリアミドを PEM 型リアクター中の電極上に固定化させてイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化を検討した結果、最大 28% ee の不斉収率で目的物を得ることに成功した。電極上に担持させるキラルらせんポリアミドの量や電解電位に大きく依存することが明らかとなった。具体的には、中程度のキラルらせんポリアミド担持量かつ貴な電位で電解を実施した場合に良好な不斉収率が得られた。

また、パルス電解を導入することで不斉収率の向上が確認され、不斉反応場への基質吸着のための時間を設けることが重要な要件であることが示唆された。

更に、水電解をアノード側に適用させた場合にはキラル源が水溶性であることから、水の混入に対する工夫が必要であることが分かった。

### 5.5. 参考文献

1. G. Poklucar, M. Stephan, B. Mohara, *Adv Synth. Catal*, **2018**, *360*, 2566.
2. K. Huang, X. Zhang, T. J. Emge, G. Hou, B. Cao, X. Zhang, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 8555.
3. O. M. Demchuk, D. Arlt, R. Jasińskidan, K. M. Pietrusiewicz, *J. Phys. Org. Chem.*, **2012**, *25*, 1006.
4. R. K. Sharma and P. Sharma, *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 513.
5. S. Abe, T. Nonaka, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3630.
6. G.A. Attard, A. Ahmadi, D.J. Jenkins, O. Hazzazi, P.B. Wells, K.G. Griffin, P. Johnston, J.E. Gillies, *ChemPhysChem*, **2003**, *4*, 123.
7. T. Yutthalekha, C. Wattanakit, V. Lapeyre, S. Nokbin, C. Warakulwit, J. Limtrakul, A.Kuhn, *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 12678.
8. C. Wattanakit, T. Yutthalekha, S. Assavapanumat, V. Lapeyre, A. Kuhn, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 2087.
9. N. J. Greenfield, *Nat. Protoc.*, **2006**, *1*, 2876.
10. T. Nonaka, M. Ito, T. Fuchigami, *Rep. Asahi Glass Founf. Ind. Technol.*, **1978**, *34*, 227.
11. H. P. Yang, H. Wang, J. X. Lu, *Electrochemistry Communications*, **2015**, *55*, 18.
12. G. Fogassy, A. Tungler, A. Lévai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, *192*, 189.
13. S. Abe, T. Nonaka, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3630.
14. T. Iwasaki, Y. Masuda, H. Ogihara, I. Yamanaka, *Electrocatalysis*, **2018**, *9*, 236.

## 第 6 章

### 総括

## 総括

エネルギーを大量に消費する高温高压プロセスに代わる革新的な生産プロセスの構築を念頭に、本研究では固体高分子型燃料電池に採用されている PEM 型リアクターを用いた種々の電解水素化反応について検討を行った。これまでに、PEM 型リアクターを用いたバルク製品並びにファインケミカルズ製品の合成が実用化された例は皆無である。そこで、本論文では実用化を意識した種々の水素化反応をモデルに選定し、それらに対する基礎的な反応の検討を行った。以下に、各章で検討した内容を総括する。

第二章では有機ハイドライド合成を指向したトルエンの電解水素化反応について検討を行った。貴金属触媒種によって核水素化反応の電流効率やメチルシクロヘキサン選択性に違いがみられた。検討した触媒の中では PtRu 合金触媒を用いた場合に部分水素化体の生成を抑制しながら、高効率でトルエンをメチルシクロヘキサンへと変換可能であることを明らかにした。また、反応機構としては Pt と Ru それぞれに役割があると考えられ、Pt サイトは活性吸着水素の効率的な生成を担っており、Ru サイトがトルエンの強吸着を担い、それぞれの金属の相乗効果によって効率的な核水素化が達成できていると結論付けられた。

第三章では第二章で得られた知見を基に、安息香酸の選択的核水素化反応の検討を行った。各種金属触媒を用いて電気化学測定並びにマクロ電解を実施したところ、PtRu 合金触媒が最適であることが明らかとなった。また、常温常圧といった温和な反応条件で電解水素化が進行し、カルボキシル基の水素化を併発することなく所望の核水素化体が得られることを明らかにした。更に、種々の置換基を有する安息香酸類についても同様に検討を行い、反応性が置換基サイズに依存することを見出した。

第四章では  $\alpha$ -フェニル桂皮酸類の電解不斉水素化反応について検討を行った。本検討においては電流密度を増加させていくに従い、水素発生が優勢となり反応の電流効率

が低下していく傾向が確認された。一方で、不斉収率は中程度の電位で極大値(50%ee)をとり、さらに電解時の電位が卑側に大きくなると不斉収率が減少する結果となった。既往の研究知見に基づき、これらは不斉修飾剤として加えられたシンコニジンの吸着状態が電位に対して変化した結果であることが示唆された。加えて、種々の不斉修飾剤の検討を行った結果、シンコニジンを用いた場合に最大の不斉収率・電流効率を与えることを明らかにした。また、様々な置換基を有する桂皮酸類を基質に用いて検討を行ったところ、 $\alpha$ 位にフェニル基を有している基質において、良好な不斉収率で反応が進行することがわかった。また、不斉収率の向上においては、基質の電子的な効果よりも立体的な効果が重要であることも示唆された。

第五章では Sharma らが報告しているキラルらせんポリアミドを電極上に担持させることで不斉反応場を構築し、イタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応の検討を行った。電極上に担持させるキラルらせんポリアミドの担持量や電解時の電位によって大きく不斉収率が変化することを見出した。良好な不斉収率で反応を進行させるためには、キラルらせんポリアミドの担持量には適量が存在し、電位はより貴な電位が好ましいことが分かった。また、パルス電解を導入することで不斉収率の向上が確認され、不斉反応場への基質吸着のための時間を設けることが重要な要件であることが示唆された。

以上、エネルギーを大量に消費する高温高压プロセスに代わる革新的な生産プロセスの構築を念頭に、本論文では PEM 型リアクター中において実用化を意識した種々の水素化反応をモデルに選定し、それらに対する基礎的な反応の検討を行った。その結果、芳香族化合物の電解核水素化反応並びに不飽和カルボン酸の電解不斉水素化反応への適用性が検証された。

しかしながら、PEM 型リアクターを用いた有機合成反応にもまだまだ改善の余地がある。ファインケミカルズ合成を行う場合において選択性をどのように発現させるかは

重要なポイントでもある。複数の置換基を有する化合物の一部分だけを反応させて目的分子に変換することも求められる。本論文中で検討した反応の中には、電位の制御によって反応性を制御できるものもあるが、かたや反応速度を上げたい場合には選択性が落ちてしまうケースも多い。それらを改善するためには、多元系の金属触媒を用いて各々の金属に役割を付与することが有効であるものと考えられる。また、金属触媒の種類によって変換できる置換基に依存性も見られることから、目的の反応に応じて触媒種を変えることも選択性を発現させるための有効な手段と言える。一方で、Nafion®膜を隔膜に用いた電解反応では反応系中への水の混入は避けられず、水を嫌う反応には適さない。水の混入が負の影響を与える場合には徹底的な水管理や電極構造の最適化が求められる。更には、酸性雰囲気弱い化合物の取り扱いも難しい。そのため、本システムを適用できる反応を拡充するためには、アニオン交換膜等を用いた電解合成にも展開していくことが重要であると考えられる。

本研究のような基礎研究はもとより、生産プロセス開発に向けた大型化研究についても並行して進めることで、近い将来、PEM 電解技術が実際の工業プロセスに導入されることを切に願う次第である。

## 社会貢献性・事業性

ここからは本 PEM 電解技術が実用化された場合において社会に対してどのような貢献ができるのか、その展望について述べたいと思う。Figure 6-1 に PEM 電解技術導入による社会貢献性について纏めた。

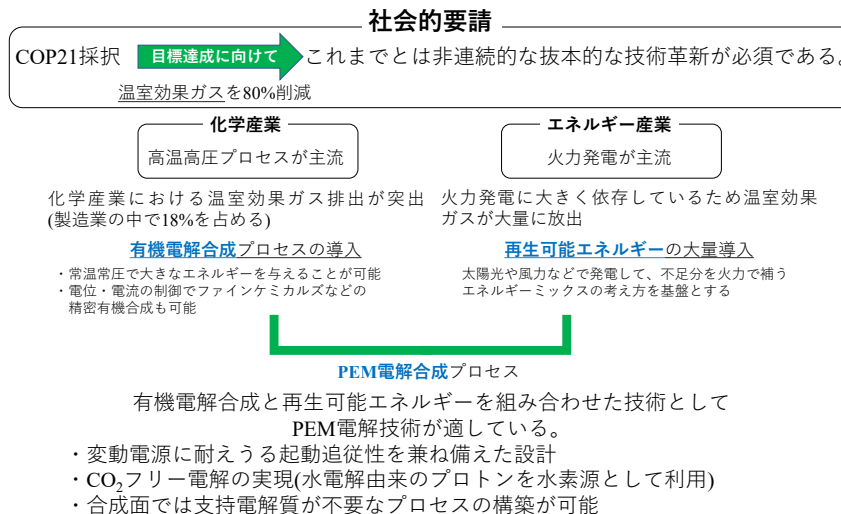


Figure 6-1. Contribution to society by introducing PEM electrolysis technology.

第一章において前述したように、近年、地球温暖化の影響を受けて温室効果ガスの排出量を減らす目標が掲げられている。この目標を達成するためには抜本的な革新的技術の開発が各産業に求められる。各産業におけるエネルギー消費の内訳のうち、化学産業の割合が多くを占めており、これは化学工業プロセスにおいて高温高压プロセスによって多量の温室効果ガスを大気中に排出していることを表している。つまり、現在のエネルギーを多く消費する化学工業プロセスを他の環境調和型なプロセスへと置き換えていくことで温室効果ガス排出低減に大きく貢献することが可能となる。この問題を解決するものとして常温常圧で反応を進行させることのできる有機電解合成技術が挙げられる。一方で、エネルギー産業においては火力発電を主流としており、CO<sub>2</sub>排出を伴わない再生可能エネルギーを大量に導入していくことが求められている。双方の産業の懸け橋となる技術が PEM 電解である。PEM 電解技術は起動停止追従性に優れているこ



とから変動電源である再生可能エネルギーとの親和性が高い。このような PEM 電解技術が確立されれば、上述の理由から再生可能エネルギーの大量導入も期待される。PEM 電解による有機電解合成技術が化学工業に導入されている例は皆無であり、化学メーカーおよびエネルギーメーカーとしてこのようなブルーオーシャンの事業領域に進出することは、今後のメーカーの在り方にも多大な影響を与え、より一層環境調和を意識した技術開発が進むことが予見される。以上の理由から、PEM 型リアクターを用いた電解合成技術を工業プロセスに導入することによって、環境問題の解決並びに将来の再生可能エネルギー利用を基軸とした社会創成に関連した技術を広める端緒となることが期待される。近年、多くの企業において環境調和を意識したモノづくりへの転換が進められつつあり、意識の高まりも感じられる。

ここまでに本 PEM 電解技術導入による社会貢献性について述べてきたが、以降において、事業性について評価していく。まずは、PEM 電解技術を用いた化学品合成のビジネスモデルを Figure 6-2 に示す。化学産業とエネルギー産業の懸け橋となる PEM 電解技術の導入は、安全かつ環境調和な化学品生産プロセスを構築するだけでなく、再生可能エネルギー導入に基づく一極集中社会からの脱却にも貢献することが期待される。

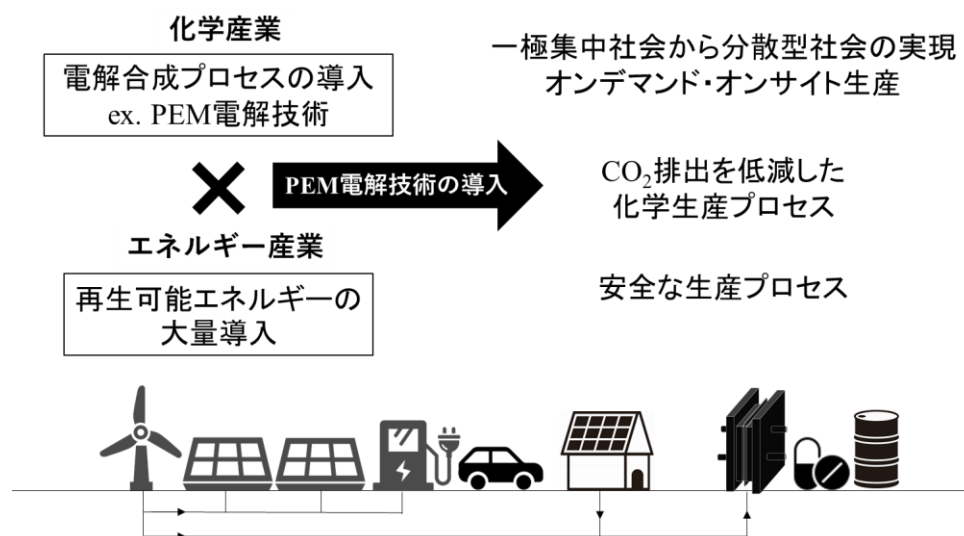


Figure 6-2. Business model of chemical synthesis using PEM electrolysis technology.

そのため地方都市の再生化や都市部への人口密集を抑制することにも繋がり、社会構造の変革にも寄与し得る。

一方で、本 PEM 電解技術の競争相手は既往の化学プラントを用いた化学品製造ビジネスである。ここで、化学的な接触水素化プロセスをモデルとして比較検討することにする。まず、従来の化学プラントにおける水素化プロセスと PEM 電解プロセスそれぞれのフローチャートを Figure 6-3 に示す。CO<sub>2</sub> 排出のないクリーン水素利用を仮定した場合の比較であるが、従来法では再生可能エネルギー由来の電力を用い水電解プラントにおいて水素ガスを生産する。生産した水素ガスは水素タンク中に保存され、水素化プラントに利用される。一方、本論文で提案している PEM 電解技術を導入した場合には水の電解と原料の水素化を同時に行うことが可能であるため、従来法で必要であった水素タンクや水素化プラントが不要となる。したがって、設備費を大幅に低減することができる。また、二章でも少し触れたが、水電解を組み合わせた場合に理論分解電圧が 1.23 V よりも低い値となり(トルエン電解の場合は 1.08 V)、エネルギー的にも効率的になることが期待される。更に、初期の設備投資に関して、PEM 電解は固体高分子型燃料電池技術に基づくものであり、反応器の構造設計を最初からする必要がなく、既に開発されているものの構造をほぼそのまま転用できることからコスト削減に繋がる。

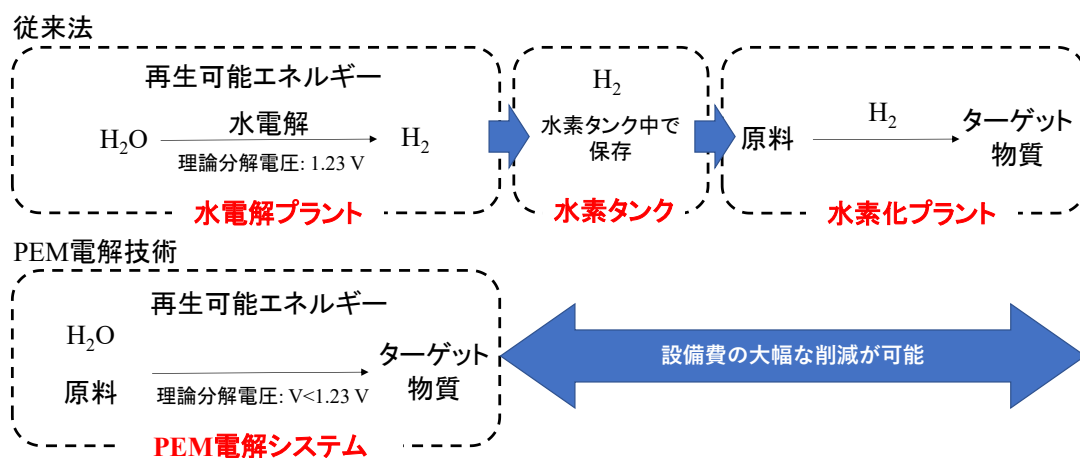


Figure 6-3. Flowchart of conventional hydrogenation system and PEM electrolysis system.

続いて、双方のビジネスの比較を行うために Strategy canvas を Figure 6-4 に示す。

併せて、考察した内容についても Table 6-1 に示す。

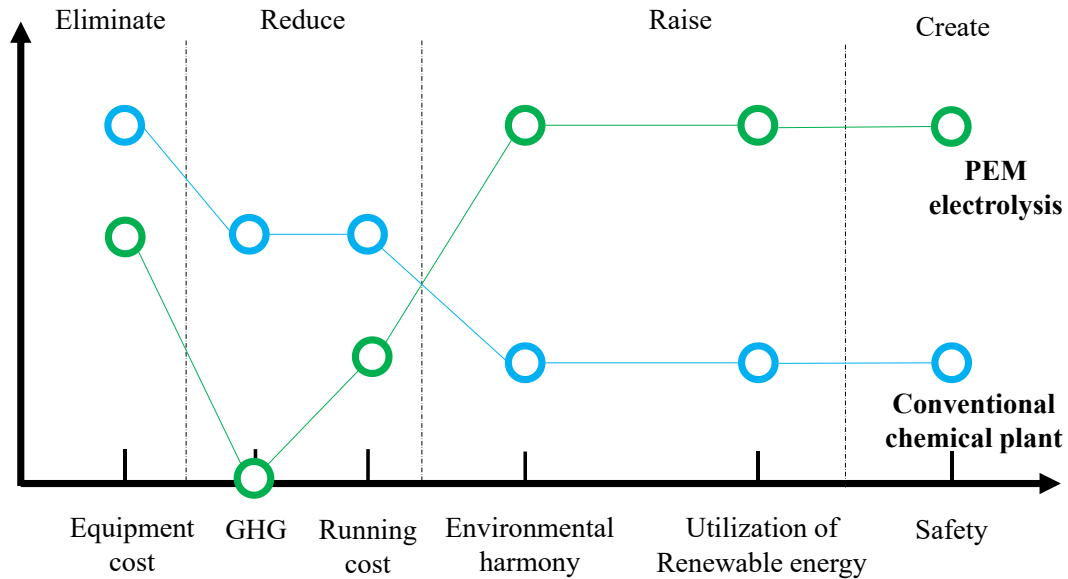


Figure 6-4. Strategy canvas for PEM electrolysis business.

Table 6-1. Comparison between the conventional method and this method

	Eliminate	Reduce		Raise		Create
Business	Equipment cost	GHG (Greenhouse gas)	Running cost	Environmental harmony	Utilization of Renewable energy	Safety
PEM electrolysis	水電解と原料の水素化を一つのリアクター内で完結できることから、設備費を大幅に削減可能である。	水電解由来のプロトン反応のため、温室効果ガスの排出を全く伴わないプロセスである。	電解質に酸性物質を用いることを想定しているため、貴金属触媒を用いる必要があり、コストが大きくなる。また、反応を駆動するための電気代を要する。	温室効果ガスを伴わないプロセスであり、クリーンである。また、温和な条件で反応が進行するため、エネルギー消費を抑えることが可能である。	反応器が小型であり、起動停止の追従性に優れることから再生可能エネルギーとの親和性が高い。	水素ガスを經由することなく水素化が可能であることから、安全である。しかしながら、副反応として水素が生成するため、効率的な除去法の確立が必須である。
Conventional chemical plant	水電解のプラントに加え、水素ガスを貯蔵するタンクと、水素化用のプラントが必要である。	水電解由来の水素ガスを利用した場合に限って、温室効果ガスの排出は起こらない。	化学的な水素化反応において、貴金属を担持したカーボンなどの触媒を用いることから、コストが大きくなる。また、水電解に要する電気代がかかる。	高温高压での反応を要する場合には多くのエネルギーを消費することになる。	再エネ由来の電力を利用して水電解を行い、水素を生産する場合はクリーンなプロセスとなるが、多段階であるところが難点となる。	水素ガスを反応剤として直接利用するため、徹底した安全管理が必要である。また、高温高压条件での反応においては特に気をつける必要がある。

PEM 電解技術は水素化反応時のリスク低減や設備費用の大幅削減だけでなく、環境調和性に配慮したプロセスになっていることが分かる。一方で、貴金属触媒のコストが高いことから、コスト低減に関する技術開発が必要になることが課題として挙げられる。燃料電池分野において、貴金属使用量の低減を目指した研究開発が活発に行われていることから、燃料電池技術開発で得られた知見を PEM 電解技術にも転用することで社会実装の促進が期待される。また、本電解装置は小型なものを想定しており、再生可能エネルギー由来の電力を利用したオンデマンド・オンサイトでの化学品の生産を指向している。

ここで化学品について分類すると、スペシャリティーズ、ファインケミカルズ、コモディティに大別することができる。本博士論文中で取り上げてきた電解水素化反応について分類すると、トルエンの電解核水素化反応はコモディティに、それ以外の安息香酸の電解核水素化反応並びに不飽和カルボン酸の電解不斉水素化反応はファインケミカルズに分類される。スペシャリティーズは差別化された化学品であり機能性材料等に用いられるものを指す。また、ファインケミカルズは医農薬中間体など高付加価値の製品群のことを指す。一方で、コモディティは汎用的な化学品を指し、安価なものが多い。ところで、BASF 社が有機電解合成における生産性の目安を次のように定めている。コモディティでは  $10^4 \sim 10^6$  t/year、ファインケミカルズでは  $10^2 \sim 10^4$  t/year の生産性を確保できれば実用化される可能性が高いと明示している<sup>1</sup>。コモディティに分類されるトルエンの電解核水素化については水素貯蔵を指向した目的の水素化技術ではあるが、既に工業化に向けた検討がされている。100 cm<sup>2</sup> の電極面積を用いて、商用化アルカリ水電解と同等の電流密度(0.4 A cm<sup>-2</sup>)でのトルエンの電解水素化に成功している(電流効率：95%)<sup>2,3</sup>。実面積は 3 m<sup>2</sup> 級を想定している。これを基準として以下にファインケミカルズの生産性についても考察する。

まず、安息香酸の電解核水素化反応においては、常温常圧下のもと高い電流効率で反

応を進行させることを目的としているため、生産性の観点については検討しきれていない。安息香酸以外の置換基を導入したカルボン酸についてはそれらの溶解性の制約によりジオキサンを溶媒として用いているが、ジオキサンを用いた場合には比較的水素発生が起りやすいため、電位をより卑側に設定した場合に電流効率の低下が懸念される。したがって、安息香酸に限って言えば、より最適な溶媒の選定が必須であり、今後の課題にもなっている。また、Figure 3-5 の Tafel slope から電流値を読み取ると 0 mV vs.RHE で約 0.01 A cm<sup>2</sup> の電流密度であることが分かる。この場合の生産性について評価する。電極面積の目標値を 3 m<sup>2</sup> と設定した場合に 0.01 A cm<sup>2</sup> の電流密度において 95% の電流効率で使用した電気が所望の水素化に使用されたと仮定すると年間フル稼働した場合の換算で約 1.9 t が生産されることになる。当該技術では再生可能エネルギーを用いたオンデマンド・オンサイト合成を想定しているため常に電解を稼働するのは難しい。稼働率 50% で計算するとおおよそ年間 1 t 程度の生産量となる。また、この生産量について試薬の価格を基に限界利益を算出すると、約 1400 万円となる。ここで、製品の製造に対してどの程度の電力を必要とするのかについて下式で計算する。下式では、消費電力を W[kWh]、生産量を Q[kg/m<sup>2</sup>・h]、反応電子数 n、極間電圧 V、製品の分子量を M、電流効率を CE としており、製品 1kg 製造するのに必要な電力、つまり電力原単位 f は

$$f = \frac{W[\text{kWh}]}{Q[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]} = \frac{96500}{3600} \times \frac{n}{M} \times \frac{V}{CE} \times 10^2 \text{ [kWh/kg]}$$

のように表せる<sup>4</sup>。これまでに実装されている有機電解工業では 3~30 程度の値を示し、わずかな電力消費量で高価な製品を多量に製造できていることを示している。例えば旭化成のアジポニトリル合成では f の値は 2.9 となっている<sup>4</sup>。極間電圧を 1.6 V(3 章 Figure 3-8 より)、電流効率を 95% と想定し、安息香酸の電解核水素化を上式に当てはめると 2.1 となった。したがって、かなり電力費を抑えられていることが分かる。また、1 kWh の電気料金を 27 円(全国家庭電気製品公正取引協議会で定めている価格)と設定

した場合に 1 kg 生産するのに必要な電気代は 56.7 円であり 1 t 分の生産を行った場合には 56,700 円となる。限界利益に対して電気代は 0.4% しかないことから、ランニングコストはかなり抑えられていることが分かる。一方で、BASF の目安と比較すると未だ十分な生産性を持っているとは言い難いが、本技術のコンセプトとしては再生可能エネルギーを用いてオンデマンド・オンサイト生産で化学品を供給するものであることから、一つの反応器ですべての生産量を賄う必要はない。つまり、その場で必要に応じた量の化学品を生産できれば良い。

また、安息香酸類の水素化に関して *cis-trans* 体を含む生成物の場合には、医農薬品の中間体として用いるために、より高純度品が求められ、必要に応じて誘導體化を行い、晶析により純度を高める操作が加わることになる。一方で、香料生産などに用いる場合は混合したものを使うことから必ずしも高純度である必要はないため、場合によっては合成プロセスを短工程化することも可能である。

次に、電解不斉水素化反応について評価する。光学活性物質の生産を工業化する場合には生産性のみならず、不斉収率の高さが非常に重要となる。光学活性物質を医農薬中間体として利用する場合には高い光学純度が必要である。理想としては >99%ee であるが、現状  $\alpha$ -フェニル桂皮酸類の電解不斉水素化では最大 50%ee、イタコン酸モノメチルの電解不斉水素化では最大 28%ee である。したがって、工業プロセスに導入した際には晶析による高純度化工程が必須である。晶析工程を含める場合には必要な溶媒や極めて細かいノウハウが必要となるだけでなく、コストまでもがその分増えてしまう。不斉収率が低い場合、高純度化するのに必要な晶析回数も増えることから、可能な限り不斉水素化反応を終えた時点で高い光学純度を有していることが好ましい。また、現状では本論文中で検討している二種類の不斉水素化反応は電流値をかなり抑えた条件での反応となっている。しかしながら、光学活性化合物は高付加価値なものである場合が多いため、最終生成物の価値が高い場合には少量生産での工業化実装も不可能ではない。

以上より、今後の課題として反応の不斉収率を 70~80%ee にまで改善することが要求される。そこから、反応速度を上げる必要があるが、反応速度を上げると不斉収率が低下するといったトレードオフの関係になることが想定される。ただし、生成物の売り上げが十分見込めるものであれば、生産量が少なくても必ずしも問題にはならない。フェニル桂皮酸の反応系においては比較的良好な不斉収率が得られており、こちらをモデルとして生産速度を計算する。先の安息香酸の水素化と同様の条件(0.4 mA cm<sup>-2</sup>, 電極面積 3 m<sup>2</sup>, 電流効率 95%, 年 50%稼働)で計算すると年間で 67kg と試算された。今回検討した基質の水素化体のオーセンティックは市販されていないため、売上等をここで試算することは難しいが、仮にラセミ体で概算してみる。1g あたりの限界利益は試薬の値段を基にすると 2100 円であることから 1 億 4000 万の売り上げとなる。更に、光学活性物質として生産することを考慮すれば更なる売り上げが見込まれる。

以上の考察から、安息香酸類の電解核水素化については、工業化することが十分に可能であると考察された。また、電解不斉水素化反応については、生産性が低いものの製品の価値が高いことから十分な収益を見込めることが分かった。ただし、医農薬品として用いる場合には高い光学純度が求められるため、更なる不斉収率の向上が必要であり、併せて低コストで晶析可能なプロセスについても検討を進めることが求められる。

#### [参考文献]

1. O. Hammerich, H. Lund, *Organic Electrochemistry*, Fourth Edition.
2. 光島重徳, SIP(戦略的イノベーションプログラム) 終了報告書 有機ハイドライドを用いた水素供給技術の開発, 2018.
3. 松岡孝司, 三好康太, 佐藤康司, *The Electrochemical Society of Japan*, 2020, 88, 287.
4. 三角照之, 藤本栄之助, *有機化学*, 1981, 39, 535.

## 報文

### 本論文を構成する論文

- (1) **A. Fukazawa**, K. Takano, Y. Matsumura, K. Nagasawa, S. Mitsushima, M. Atobe, “Electrocatalytic Hydrogenation of Toluene Using a Proton Exchange Membrane Reactor: Influence of Catalyst Materials on Product Selectivity”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, *91*, 897.
- (2) **A. Fukazawa**, K. Tanaka, Y. Hashimoto, Y. Sato, M. Atobe, “Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated acids in a PEM reactor with cinchona-modified palladium catalysts”, *Electrochemistry communications*. **2020**, *115*, 106734.

### 参考論文

- (1) K. Takano, H. Tatenno, Y. Matsumura, **A. Fukazawa**, T. Kashiwagi, K. Nakabayashi, K. Nagasawa, S. Mitsushima, M. Atobe, “Electrocatalytic Hydrogenation of Toluene Using a Proton Exchange Membrane Reactor”, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 1178.
- (2) K. Takano, H. Tatenno, Y. Matsumura, **A. Fukazawa**, T. Kashiwagi, K. Nakabayashi, K. Nagasawa, S. Mitsushima, M. Atobe, “Electrocatalytic Hydrogenation of o-Xylene in a PEM Reactor as a Study of a Model Reaction for Hydrogen Storage”, *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 1437.
- (3) **A. Fukazawa**, J. Minoshima, K. Tanaka, Y. Hashimoto, Y. Kobori, Y. Sato, M. Atobe, “A New Approach to Stereoselective Electrocatalytic Semihydrogenation of Alkynes to Z-Alkenes using a Proton-Exchange Membrane Reactor”, *ACS Susutain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11050.
- (4) S. Nogami, K. Nagasawa, **A. Fukazawa**, K. Tanaka, S. Mitsushima, M. Atobe, “Highly Selective and Efficient Electrocatalytic Semihydrogenation of Diphenylacetylene in a PEM Reactor with Pt–Pd Alloy Cathode Catalysts”, *J. Electrochem. Soc.*, **2020**, *167*, 155506.
- (5) 跡部真人, **深澤 篤**, 信田尚毅, “固体高分子電解質電解技術が拓く新たな有機電解合成プロセス”, *触媒*, **2021**, *63* (3), *in press*.



## 学会発表

### 口頭発表

1. 深澤篤、高野拳、松村吉将、光島重徳、跡部真人、PEM リアクターを用いたトルエンの電解水素化反応の機構解明、第 39 回電解技術討論会—ソーダ工業技術討論会—、山梨大学甲府キャンパス、2015 年 11 月 5-6 日.
2. 深澤篤、高野拳、松村吉将、光島重徳、跡部真人、PEM リアクターを用いたトルエンの電解水素化における触媒の影響、第 96 日本化学会春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス、2016 年 3 月 24-27 日.
3. 深澤篤、跡部真人、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、PEM 型リアクターを用いたイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応の検討、電気化学会 85 回、東京理科大学 葛飾キャンパス、2018 年 3 月 9-11 日.
4. A. Fukazawa, K. Takano, Y. Matsumura, S. Mitsushima, M. Atobe, Electrocatalytic Hydrogenation of Toluene in a PEM Reactor as a Study of a Model Reaction for Hydrogen Storage, 233rd ECS Meeting, Washington State Convention Center, Seattle, the United States of America, May (2018).
5. 深澤篤、跡部真人、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、PEM 型リアクターを用いるイタコン酸モノメチルの電気化学的不斉水素化反応、第 75 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、千葉大学、2018 年 5 月 20 日.
6. 深澤篤、跡部真人、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、PEM 型リアクターを用いたイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応、第 42 回有機電子移動化学討論会、浜松プレスタワー、2018 年 6 月 29 日.
7. 深澤篤、跡部真人、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、PEM 型リアクターを用いた電解不斉水素化反応、第 42 回電解技術討論会—ソーダ工業技術討論会—、横浜国立大学 教育文化ホール、2018 年 11 月 21-22 日.
8. 深澤篤、跡部真人、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、シンコニジンを不斉配位子とする PEM 型リアクター中での  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応、電気化学会第 86 回大会、京都大学、2019 年 3 月 27-29 日.

9. 深澤篤、跡部真人、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、PEM 型リアクター中での  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電気化学的不斉水素化反応、第 77 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、慶応大学 矢上キャンパス、2019 年 5 月 18 日.
10. 深澤篤、跡部真人、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、PEM 型リアクターを用いる  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電気化学的不斉水素化反応、電気化学秋季大会、山梨大学 甲府キャンパス、2019 年 9 月 5-6 日.
11. 深澤篤、田中健太、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、跡部真人、PEM 型リアクターを用いる  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応、電気化学会第 87 回大会、名古屋工業大学(オンライン討論会)、2020 年 3 月 17-19 日.
12. A. Fukazawa, K. Tanaka, Y. Hashimoto, Y. Kobori, Y. Sato, M. Atobe, “Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated acids in a proton exchange membrane reactor with palladium-cinchona catalysts.”, ECS meeting Prime2020, Honolulu, Hawaii, Oct. (2020).
13. 深澤篤、田中健太、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、跡部真人、シンコニジンを不斉修飾剤とした PEM 型リアクター中での  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応、第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020 (博士オーラルセッション)、オンライン開催、2020 年 10 月 20-22 日.
14. 深澤篤、田中健太、佐藤康司、跡部真人、シンコナアルカロイド修飾パラジウムを不斉触媒とした PEM 型リアクター中での  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸の電解不斉水素化反応、第 44 回電解技術討論会—ソーダ工業技術討論会—、横浜国立大学(オンライン討論会)、2020 年 11 月 30 日-12 月 1 日.

#### ポスター発表

1. 深澤篤、高野拳、松村吉将、光島重徳、跡部真人、PEM リアクターを用いたトルエンの電解水素化反応における白金族触媒の影響、第 5 回 JACI/GSC シンポジウム、ANA クラウンプラザホテル 神戸、2016 年 6 月 2-3 日.
2. 深澤篤、高野拳、松村吉将、光島重徳、跡部真人、PEM リアクターを用いたトルエンの電解水素化反応における貴金属触媒の影響、第 40 回有機電子移動化学討論会、新潟大学中央図書館ライブラリーホール、2016 年 6 月 23-24 日.

3. 深澤篤、高野拳、松村吉将、光島重徳、跡部真人、PEM リアクターを用いたトルエンの電気化学的水素化反応における貴金属担持触媒の影響、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、タワーホール船堀、2016 年 11 月 14-16 日.
4. A. Fukazawa, K. Takano, Y. Matsumura, S. Mitsushima, M. Atobe, “Electrochemical Hydrogenation of Toluene Using a PEM Reactor with Various Noble Metal Supported Catalysts”, International Symposium on Electrocatalysis: ECAT2016, Shonan Village Center, Kanagawa, Japan, Sep. (2016)
5. A. Fukazawa, K. Takano, Y. Matsumura, S. Mitsushima, M. Atobe, “Study on Electrochemical Hydrogenation of Toluene in a PEM Reactor with Various Noble Metal Supported Catalysts”, The sixth Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry (AOC-SGC6), City University of Hong Kong, Hong Kong, Nov. (2016).
6. A. Fukazawa, K. Takano, Y. Matsumura, S. Mitsushima, M. Atobe, “Development of Organic Hydride System: Electrochemical Hydrogenation of Toluene in a PEM Reactor with Various Noble Metal Supported Catalysts”, 8th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC8), Melbourne Convention and Exhibition Centre, Australia, July (2017).
7. A. Fukazawa, K. Takano, Y. Matsumura, S. Mitsushima, M. Atobe, “Electrocatalytic Hydrogenation of Toluene in a PEM Reactor: Influence of Catalyst Materials on the Process”, 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Waseda university, Tokyo, Japan, April (2018).
8. 深澤 篤、跡部 真人、橋本 康嗣、小堀 良浩、佐藤 康司、PEM 型リアクターによるイタコン酸モノメチルの電解不斉水素化反応に関する研究、第 8 回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2018 年 10 月 23-25 日.
9. 深澤篤、跡部真人、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、PEM 型リアクターを用いた  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応、第 8 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム、2019 年 6 月 24-25 日.
10. 深澤篤、跡部真人、橋本康嗣、小堀良浩、佐藤康司、PEM 型リアクターによ

る  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電気化学的不斉水素化反応、第 43 回有機電子移動化学討論会、横浜国立大学 教育文化ホール、2019 年 6 月 27-28 日。

11. **A. Fukazawa**, Y. Hashimoto, Y. Kobori, Y. Sato, M. Atobe, “Electrocatalytic Asymmetric Hydrogenation of Phenylcinnamic Acid Using a PEM Reactor”, 12th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Yokohama National University, Yokohama, Japan, Aug (2019).
12. **A. Fukazawa**, K. Tanaka, Y. Hashimoto, Y. Kobori, Y. Sato, M. Atobe, “Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated acids in a PEM reactor using palladium-cinchona catalysts”, The 14th International Symposium on Organic Reactions, Yokohama, Japan, April (2020).
13. **深澤篤**・田中健太・橋本康嗣・小堀良浩・佐藤康司・跡部真人、シンコニジンを不斉修飾剤とした PEM 型リアクター中での  $\alpha$ -フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応、第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020 (博士オーラルセッション)、オンライン開催、2020 年 10 月 20-22 日。

#### 受賞歴

1. 2018 年 7 月  
JACI 新化学技術推進協会 第 10 回 GSC Student Travel Grant Award 受賞、8th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC8)にて受賞発表。
2. 2019 年 9 月  
The 12th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Poster award.
3. 2020 年 3 月  
電気化学会第 87 回大会 優秀学生講演賞受賞

## 謝辞

本研究を進めるにあたって、終始暖かい助言及びご指導をしていただくとともに、研究環境を提供していただいた指導教官である横浜国立大学大学院工学研究院の 跡部真人 教授に感謝の意を表します。また、多くのご指導賜りました横浜国立大学大学院工学研究院の 信田尚毅 助教に感謝申し上げます。

また、本博士論文の作成、審査過程におきましてご指導・ご教示賜りました 横浜国立大学 光島重徳 教授、獨古薫 教授、五東弘昭 准教授、伊藤傑 准教授、上野和英 准教授、早稲田大学 関根泰 教授に感謝申し上げます。

本研究では ENEOS 株式会社のご指導、ご協力を頂きました。特に、橋本康嗣 様、小堀良浩 様、佐藤康司 様には研究を進めていく上で適切なお助言を頂くとともに活発な議論を交わし研究を良い方向へと導いてくださいました。深く感謝し、御礼申し上げます。

現、山形大学 松村吉将 助教、現 東京理科大学 田中健太 助教には研究室において短い間ではありましたが研究を進める上で非常に大きな助力を頂きました。感謝の意を表します。

また、研究に関して直属の先輩である 高野拳 様、直属の後輩である 簗島樹里 さん、清水祐太郎 君、伊土悠人 君、野上周嗣 君、清水勇吾 君とは普段から活発な議論を研究室で交わし、多くの刺激を頂き、大変感謝しております。

研究室の OB・OG である平井友基 様、館野拓之 様、田中栄作 様、曲陽 様、木村隆広 様、小川義幸 様、久野友也 様、末安由佳 様、田嶋彩香 様、水野正嗣 様、山田彬人 様、吉澤宏奈 様には研究のご指導をして頂くだけでなく研究室を活気づけて頂き楽しく研究生活を送ることができました。大変感謝しております。さらに、お互いに刺激し合い、切磋琢磨してきた研究室の同期である OB・OG の 越野美春 さん、伏見鴻

汰 君、常石千晶 さんに感謝の意を表します。そして共に研究室生活を送らせて頂きました、跡部研究室の古田圭吾 様、日山将希 君、綱島友佳 さん、白石幸秀 君、兼田千奈美 さん、須賀達哉 君、中村悠人 君、白野睦葵 君、内藤有貴 さん、三上莉桜 さん、矢田彩乃 さん、泉谷留美 さん、吉永昌平 君の皆様に御礼申し上げます。

H<sub>2</sub>-TPR 測定にあたって触媒自動解析装置の使用を快く受け入れてくれました早稲田大学の関根泰 教授並びに測定の補助をして頂きました比護拓馬 講師に厚く御礼申し上げます。

研究室秘書の楠本千代子様へ感謝申し上げます。出張や試薬、機器購入など研究室運営全般に関して、多大なるご尽力を頂きました。誠に有難うございました。

卓越大学院プログラムに参画されている 13 大学の先生方、企業の方々にはエネルギーに関して専門的な内容をご教示して頂くだけでなく、文系の考え方についてもご鞭撻頂き、御礼申し上げます。また、プログラムの運営を滞りなく進めて頂きました卓越大学院の事務局の方々には大変感謝しております。

本研究は総合科学技術・イノベーション会議の SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) の「エネルギーキャリア」(管理法人: JST) によって実施されました。関係各位のご協力に感謝致します。更に、本研究は、JST、CREST、JP65R1204400 の支援を受けました。関係各位に感謝致します。Crest の研究に参画されております先生方、企業の方々、学生の皆様には貴重なコメントを頂き、研究をより良いものへと導いてくださいました。関係各位の皆様には大変感謝致します。

最後に、これまで私を暖かく支えてくれた家族に心から感謝致します。