

パラジウム分散電極を用いた桂皮酸類の水素化

森田 晃弘, 佐山三千雄, 石塚 仍康*
井上 正美, 中村 優子, 蓮覚寺聖一, 西部 慶一

緒 言

不飽和化合物の水素添加反応は、金属触媒の存在下、高温高压の反応条件により行なわれている。反応には耐圧容器と精製された高压水素を用いるので、大量に水素化物の製造を行なうには装置の建設に多大の経費を要する。一方、電気化学的水素化は、常温常压下、室温で行なわれるので簡便ではあるが、反応諸条件の設定が複雑で未だ一般に普及していない。そこで、分散電極を用いた電気化学的水素化を試み、収率良く水素化を行なう反応系並びに反応条件を見いだしたので報告する。

1. 実験方法

試薬として α -アセトアミド桂皮酸（東京化成，特級），塩化ニッケル，塩化パラジウム，ヘキサクロロ白金（IV）酸六水和物，活性炭素（和光純薬，特級），塩化コバルト（和光純薬，1級），三塩化ロジウム，三酸化イリジウム，水素化ホウ素ナトリウム（和光純薬），塩化ルテニウム（III）水和物（関東化学），四酸化オスミウム（Merck），過塩素酸ナトリウム（Merck，特級），エタノール（99%，日本アルコール工業）を用いた。

装置は Fig. 1 に示す様なガラス製電解セルを用いた。セル容量は陽，陰極セル共に 100ml で，その間をナフィオン膜(117)で隔てた。電極は陽極側に白金電極，陰極側にグラファイト電極を用いた。電解液として陽極側に 1 mol/dm^3 過塩素酸ナトリウム 95ml を，陰極側にはエタノール 45ml，水 45ml，酢酸 5 ml にパラジウム-活性炭 0.4g，原料 α -アセトアミド桂皮酸 1 g を加えたものを用いた。直流電源には GPT322（高砂製作所），電流計は TYPE2011（横河電機）を用いた。

電解中セルの陰極側には高純度窒素ガスを通し，電磁的にかきまぜながら電圧を 10V に保った。水素化率は，一定時間ごとに反応液を注射筒に吸い取り，パラジウム-活性炭を遠心分離によって除いた後，エタノールで一定濃度に希釈し 277nm の UV 吸収強度の減少より求めた。

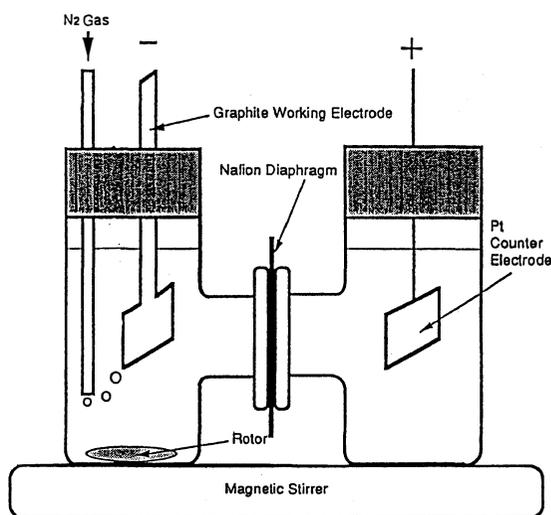


Fig. 1 Apparatus for the electrolytic hydrogenation of cinnamic acids

2. 結果および考察

2.1 アセトアミド桂皮酸の電解水素化における VIII 族金属の活性

VIII 族金属を活性炭に吸着させたものを分散電極として、アセトアミド桂皮酸の水素化を行なった。結果を Table 1 に示す。陰極をグラファイト板とし、エタノール-水 (1 : 1) を電解液として基質を溶解させた後、室温で24時間水素化を行なった。パラジウム-活性炭を加えずにグラファイト極のみで電解を行なっても水素化は殆ど進まない。この系に金属-活性炭を分散させて電解を行なうと、パラジウムで最も高い変換率を与え、ロジウム、白金、ニッケルが次に良い結果を与えた。また、オスmium、イリジウム、ルテニウム、コバルトでは低い値を示した。パラジウムが特に高い変換率を示したのは、パラジウムの高い水素化力と水素保持力によるものと考えられる。ここで起こる電解水素化はグラファイト電極上で発生した水素を活性炭上の金属微粒子が受取り、この活性水素で不飽和化合物の水素化を行なうものと考えられる。

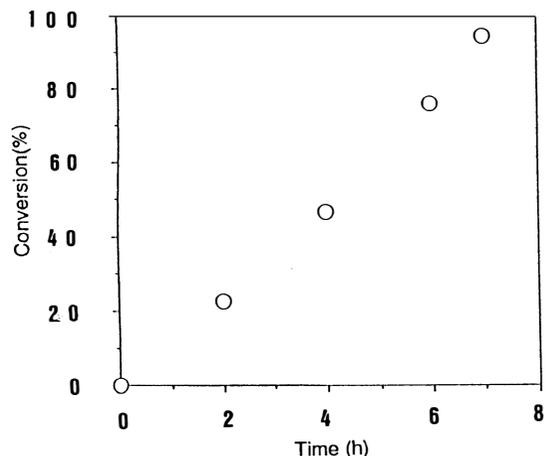
2.2 アセトアミド桂皮酸の電解水素化における最適条件の設定

パラジウム-活性炭分散系を用いて、電解水素化を効率良く行なうための条件を検討した。溶媒は原料を溶解し、同時に電解質の過塩素酸ナトリウムを溶解するものでなければならない。また、反応後に水素化物との分離が容易でなければならない。この条件に適したものとしてエタノール

Table 1 Effect of VIII group metal-charcoal in the electrolytic hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid

Catalyst	Conv.(%)
None(graphite)	10.3
Co	22.7
Ni	41.5
Ru	29.1
Rh	67.7
Pd	100
Os	23.1
Ir	24.4
Pt	49.6

α -Acetamidocinnamic acid (1.0g), 10% metal-charcoal (0.4g), EtOH-H₂O (1:1), CH₃COOH(5ml), 1mol/dm³NaClO₄(95ml), and 10V were used. Reaction was carried out for 24 hrs at room temperature.



α -Acetamidocinnamic acid (1.0g), 10%Pd-C(0.4g), EtOH-H₂O(1:1)(90ml), CH₃COOH(5ml), electrolytes: cathode;NaClO₄(1.4g), anode; 1mol/dm³NaClO₄(95ml), and 10V were used. Reaction was carried out at room temperature.

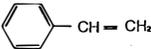
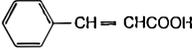
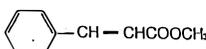
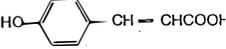
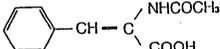
Fig. 2 Time course of conversion in the electrolytic hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid on microelectrodes of Pd-charcoal

ルー水系を選んだ。また、反応の進行にしたがって系はしだいにアルカリ性を示す様になるので、あらかじめ酢酸を添加した。電圧は水素化速度と副生成物を考慮して10Vとした。これらの条件下、10%Pd-活性炭を用い、室温で水素化を行なった結果を Fig. 2 に示す。水素化の初期に短い誘導期が認められたが2時間を過ぎるとほぼ直線的に水素化が進行し、7時間で完結した。この間、電流値は50mA から70mA へと増加した。また、アセトアミド桂皮酸の水素化に対する電流効率率は60%に達した。担体としての活性炭に対するパラジウム量も水素化速度に影響を及ぼす。活性炭量を一定にし、パラジウム量を変えて電解水素化を行なった結果を Fig. 3 に示す。活性炭に対しパラジウム量1%まで急激に水素化速度が大となるが、5%ではほぼ飽和に達した。一般に水素化はパラジウム量が増すと共に速度が増すと考えられるので、ここでみられる傾向はグラファイト極からパラジウム-活性炭上への水素移行が律速となっているものと考えられる。

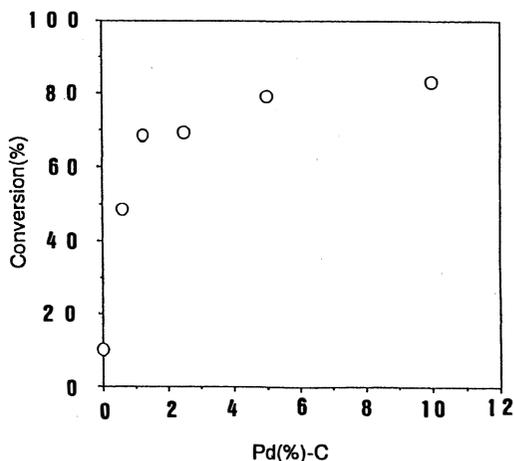
2.3 種々の不飽和化合物に対する電解水素化

10%パラジウム-活性炭を用い、スチレンおよび桂皮酸誘導体について電解水素化を行なった結果を Table 2 に示す。用いた原料の内、桂皮酸メチルで最も高い水素化率を示し、次いでカルボキシル基を持つアセトアミド桂皮酸、p-ヒドロキシ桂皮酸、桂皮酸の順に低くなった。スチレンはエタノー

Table 2 Hydrogenation of several alkenes on the dispersed micro-electrodes of Pd-charcoal

Substrate	Solvent (EtOH:H ₂ O)	Conv. (%)
	2:1	44.0
	1:1	69.7
	1:1	97.2
	1:1	75.2
	1:1	83.5

10%Pd-C(0.4g),EtOH-H₂O(90ml),CH₃COOH(5ml), electrolytes: anode; 1mol/dm³NaClO₄(95ml), cathode; NaClO₄(1.5g), and 10V were used. Reaction was carried out for 6hrs at room temperature.



α -Acetamidocinnamic acid(1.0g), 10%Pd-C(0.4g)EtOH-H₂O(1:1)(90ml), CH₃COOH(5ml), electrolytes cathode, NaClO₄(1.5g), anode; 1mol/dm³NaClO₄(95ml), and 10V were used. Reaction was carried out for 6 hrs at room temperature.

Fig.3 Effect of the amount of Pd on charcoal on the hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid

ルー水（1：1）には溶解しないのでエタノール水（2：1）を用いた。この場合には水素化が最も遅れた。しかし、電解時間を長くすれば水素化率は向上し、アセトアミド桂皮酸では7時間でほぼ100%に達する。反応後、パラジウム-活性炭を遠心分離した後に減圧下で溶媒を留去し、エタノール可溶部を採ったのちエタノールを留去し粗結晶を得た。この粗結晶は水酸化ナトリウム溶液に溶解させて濾過したのち塩酸酸性として酢酸エチル抽出により精製した。得られた白色結晶はUV、IRスペクトルが標準物質のものと一致した。電気化学的な方法によりパラジウム-活性炭の分散微小電極を用い、常温常圧で簡便に二重結合の水素化を行なうことが出来た。これを応用して不斉水素化を行なうことが考えられる。即ち、基質として用いたアセトアミド桂皮酸のように水素化体のアルファ炭素が不斉炭素である場合には、電極を不斉な高分子膜で修飾して行なった電解不斉水素化¹⁾や不均一ロジウム触媒系での不斉水素化が報告されているので、^{2,3)}パラジウムを適当な不斉試薬で修飾すれば不斉水素化が起こるものと期待される。

3. 結 論

種々のVIII族金属を活性炭に担持させ、電解液に懸濁させたものを分散電極として桂皮酸類の水素化を行なった。用いた金属の中ではパラジウムが最も高い活性を示した。活性炭に対するパラジウム量は5%で水素化速度が飽和し、室温、7時間で水素化が完結した。

* 日本医薬品工業株式会社 〒930 富山市総曲輪

参 考 文 献

- 1) Y. Ohkatsu, K. Abe, T. Morimoto, T. Kusano, T. Osa: DENKI KAGAKU, **59**, 123, (1991).
- 2) M. Inoue, K. Ohta, N. Ishizuka, S. Enomoto: Chem. Pharm. Bull., **31**, 3371 (1983).
- 3) N. Ishizuka, N. Togashi, M. Inoue, S. Enomoto: Chem. Pharm. Bull., **35**, 1686 (1987).

The Hydrogenation of Cinnamic Acids on Palladium-Dispersed Microelectrodes

Akihiro Morita**, Michio Sayama*, Naoyasu Ishizuka***,
Masami Inoue*, Yuuko Nakamura** Seichi Rengakuzi,
and Keiichi Nishibe

*Department of Chemical and Biochemical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University

**Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University

***Nihon Iyakuhin Kogyo Co., Ltd.

The hydrogenation of cinnamic acids was carried out by using a technique of electrochemistry. We used graphite as cathode and Pd-charcoal powders as microelectrodes which were dispersed in a electrolyte of EtOH-H₂O-AcOH-NaClO₄. The cell was separated by a Nafion membrane (Type 117). A 5% Pd on charcoal powder dispersed in a cathode gave an excellent result for the hydrogenation under the conditions at 10V for 7hrs.

〔英文和訳〕

パラジウム分散電極を用いた桂皮酸類の水素化

森田 晃弘, 佐山三千雄, 石塚 仍康, 井上 正美
中村 優子, 蓮覚寺聖一, 西部 慶一

電気化学的に桂皮酸類の水素化を行なった。陰極にグラファイト板とPd-活性炭を微小電極として用い、電解液のEtOH-H₂O-AcOH-NaClO₄に分散させた。陽極室と陰極室はナフィオン膜(117)で分離した。陰極電解液に分散させた5%Pd-活性炭は10V、7時間で水素化に優れた結果を与えた。