

## 2016年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 足立 和彦 (理工学研究科羽村研究室)

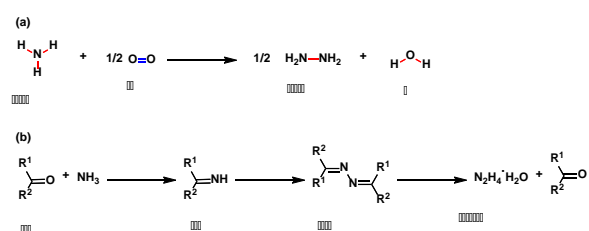
研究課題 水加ヒドラジンの効率的合成法の開発

研究期間 2016年4月1日～2017年3月31日

研究成果概要

水加ヒドラジンとは $N_2H_4 \cdot H_2O$ という分子式で表される液体であり、強い還元性を有する化合物である。この化合物は高いエネルギー密度を有し、燃焼の際 $CO_2$ を排出しないため、次世代のエネルギー資源として注目されており、特に近年、アニオン性燃料電池を搭載した貴金属フリー液体燃料電池車の燃料としての利用が検討されている。水加ヒドラジンをを用いる場合、燃料電池内がアルカリ性雰囲気となるため、従来の水素燃料と比較して耐触性に優れた白金等の貴金属を使う必要がなく、さらに液体燃料を用いるため、既存インフラの流用が可能などの利点がある。一方で水加ヒドラジンはガソリンに比べまだまだ高価であり、その安価な製造法の開発が課題となっている。そのため本研究では従来の合成プロセスの改良や新規合成プロセスの開拓による水加ヒドラジンの高効率的合成法の開発を目指し、ケタジンを合成中間体とする有機法を合成プロセスの中心として検討した。

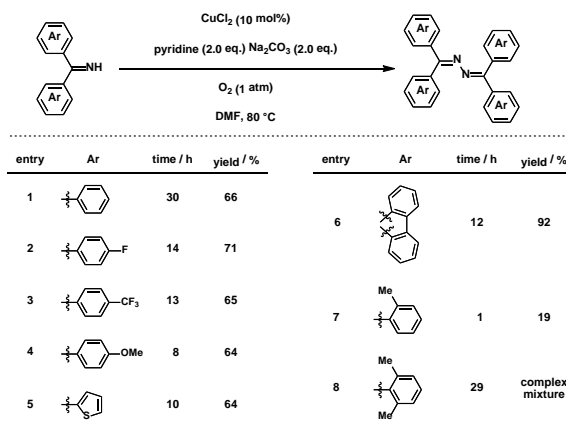
分子式を考えると、ヒドラジンを合成する上で最も簡便な手法はアンモニアを直接酸化してヒドラジンへと変換する方法である (右図(a))。この反応により化学的に不安定な $\pi$ 結合 (図中青線) が全て安定な $\sigma$ 結合 (図中赤線) に置き換えられるため有利な反応であると予想され、ヒドラジンは容易に得られると考えられる。しかし、酸化的環境下で生成するヒドラジンが残存する酸素 (酸化剤) と反応してしまうため、実際にはこの反応は困難であり、実際には、反応中間体としてケタジンをを用いる手法がヒドラジンの生産に用いられている。この化合物はアンモニアとケトンからイミンを形成した後、これを酸化することで得られる。ケタジンは酸化剤に対して安定であるため、ケタジンを酸化剤と分離した後、加水分解を施すことで目的のヒドラジンが合成できる (右上図(b))。ここで当研究員はヒドラジンの前駆体となるケタジンとして、芳香族ケタジンが有望であると考えた。これは芳香族に導入する置換基を適切に選択することで、対応するケタジンの反応性を制御できるため、加水分解などの鍵反応の効率化が可能であると考えたからである。芳香族系化合物の使用は原子効率の面から不利ではあるが、ケタジンを加水分解した際に芳香族ケトンをうまく回収すれば、これを再利用することで原子効率の問題は解決できると考えた。



鍵となる芳香族ケタジン類の合成に関連し、まず既存の手法を調査した。その結果、これまでに報告された芳香族ケタジン類の合成では、酸化条件下エーテル系溶媒が用いられていることがわかった (G. Evano *et al. Org. Lett.* **2012**, *14*, 6)。しかしながら、これでは反応終了後に過酸化物の蓄積するおそれがあるため、バルク品を志向した大量合成には不向きである。種々検討の結果、当研究員は溶媒に *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を用いることで、過酸化物の生成を抑えながらケタジンが合成できることを見出した (下図)。芳香環としては単純なベンゼ

ンゼン環を用いた。この反応は、芳香族ケトンとアンモニアをDMF中で反応させ、過酸化水素を生成させずにケタジンを合成する。ケタジンは、過酸化水素を生成させずに合成できるため、大量合成に適している。また、ケタジンは、過酸化水素を生成させずに合成できるため、大量合成に適している。また、ケタジンは、過酸化水素を生成させずに合成できるため、大量合成に適している。

ン環 (entry 1) だけでなく、電子求引性 (entries 2-4) 及び電子供与性 (entries 4-5) 置換基を有する芳香族置換基の導入が可能だった。一方、この反応は窒素原子まわりの立体的要因が反応収率に大きく影響しており、小さな置換基 (entry 6) は収率よくケタジンが得られたが、立体的な混み合った置換基は収率が低い (entry 7) あるいはまったく進行しなかった (entry 8)。

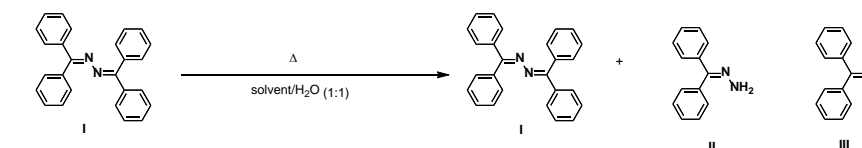


続いて得られたケタジンに対し、種々の条件化加水分解反応を施した。その一例を下に示す。基質としてベンゼン環が置換した単純な芳香族ケタジンを用い、種々の有機溶媒と水の混合溶媒中、8、16、24 時間の三通りの反応時間において加熱還流することで反応を行った (右上図表)。その結果、今回実験に用いた溶媒の中で、トルエン (表中 toluene)、*o*-キシレン (*o*-xylene) ではまったく反応は進行しなかったが、メシチレン (mesitylene) において 16 及び 24 時間反応を行うことで加水分解反応が僅かではあるが進行した。また、DMF 中反応を行うと上記 3 つの溶媒に比べ反応速度は飛躍的に向上した。上記溶媒よりも水との混和性が高いために考えられる。

また、DMF 中反応を行うと上記 3 つの溶媒に比べ反応速度は飛躍的に向上した。上記溶媒よりも水との混和性が高いために考えられる。

また、芳香族ケタジン性質を調査する中で、あるケタジン誘導体がヒドラジンの合成原料以外にリチウムイオン二次電池の正極活物質として機能することを見出すことができた。近年、高性能なリチウムイオン二次電池の開発において、軽量で高容量の電極の開発が盛んに行われており、低分子量で安定な酸化還元特性を持つ有機化合物が、新規な電極材料として注目されている。そこで、今回合成したケタジンの中で極めて可逆性の高い還元挙動を示すことが明らかとなったビス (フルオレニル) ケタジンを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、その充放電特性を調査した。その結果、この化合物は最大で 280 mAh/g の放電容量を持つことがわかり、現在広く普及しているリチウムコバルト酸の理論容量 (137 mAh/g) よりも大きな値を示すことを明らかとすることができた。

以上のように、本年度はヒドラジンの効率的合成法を志向し、様々な芳香族ケタジン類の合成に成功した。現在得られたケタジン類に対し、様々な条件のもと加水分解を検討しており、今後ヒドラジンが収率よく得られる反応条件の確立を目指していくことを考えている。



amount / mg	solvent	boiling point / °C	temp* / °C	time / h	Product**		
					I / mg	II / mg	III / mg
101.7	toluene	111	130	8	102.8 (quant)	0	0
103.0	toluene	111	130	16	105.1 (quant)	0	0
100.7	toluene	111	130	24	103.6 (quant)	0	0
102.3	<i>o</i> -xylene	144	160	8	107.1 (quant)	0	0
101.2	<i>o</i> -xylene	144	160	16	105.9 (quant)	0	0
103.8	<i>o</i> -xylene	144	160	24	104.3 (quant)	0	0
102.9	mesitylene	165	175	8	104.1 (quant)	0	0
102.3	mesitylene	165	175	16	103.2 (quant)	0	1.9 (2%)
101.9	mesitylene	165	175	24	96.8 (95%)	0	3.3 (3%)
102.5	DMF	153	170	8	63.2 (51%)	0	26.1 (25%)
102.7	DMF	153	170	16	29.9 (29%)	0	40.7 (39%)
100.1	DMF	153	170	24	27.6 (28%)	0	39.9 (39%)

\*Bath temp. \*\*Isolated product



toluene



*o*-xylene



mesitylene



DMF

以上のように、本年度はヒドラジンの効率的合成法を志向し、様々な芳香族ケタジン類の合成に成功した。現在得られたケタジン類に対し、様々な条件のもと加水分解を検討しており、今後ヒドラジンが収率よく得られる反応条件の確立を目指していくことを考えている。

以上のように、本年度はヒドラジンの効率的合成法を志向し、様々な芳香族ケタジン類の合成に成功した。現在得られたケタジン類に対し、様々な条件のもと加水分解を検討しており、今後ヒドラジンが収率よく得られる反応条件の確立を目指していくことを考えている。