

2017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)

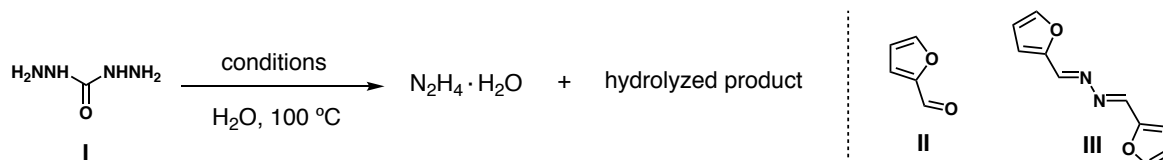
研究課題 液体燃料を蓄電媒体とする白金フリー燃料電池自動車

研究期間 2017年4月1日～2018年3月31日

研究成果概要

今年度は、水加ヒドラジンを反応系中で発生させることを目的として様々な含ヒドラジン誘導体の加水分解を検討した。その結果、尿素型のヒドラジン誘導体が一般性や効率の点で有望であることを見出した。さらに、当該化合物の加水分解の条件を精査し、水加ヒドラジン生成の機構解明と効率の発生法の開発を試みた。以下、特に尿素型ヒドラジン誘導体の加水分解の検討に焦点を当て、その詳細を報告する。

本実験の反応式、及び主な反応条件を以下に示す。実験手法としては、ヒドラジン誘導体 **I** の水溶液を、様々な塩基存在下、加熱還流温度 (100 °C) で反応を行い、経時変化を ^{13}C -NMR を用いて追跡した。



entry	base	equiv.	pH	time	hydrolyzed product
1	NaOH	3.3	13.5	24 h	CO_3^{2-}
2	KOH	3.3	13.7	24 h	CO_3^{2-}
3	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.10	10.5	24 h	Compound I
4	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	11.7	24 h	Compound I
5	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	65	13.7	24 h	Compound I and IV
6	Na_2CO_3	3.3	11.6	24 h	Compound IV and CO_3^{2-}
7	NaOH	1.0	13.3	24 h	Compound I,IV and CO_3^{2-}
8	NaOH	1.0	13.3	72 h	Compound IV and CO_3^{2-}
9 ^a	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	13.3	24 h	Compound I and IV
10 ^b	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	13.6	96 h	Compound IV

a) NaOH (0.33 eq.) was added in addition to the base ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

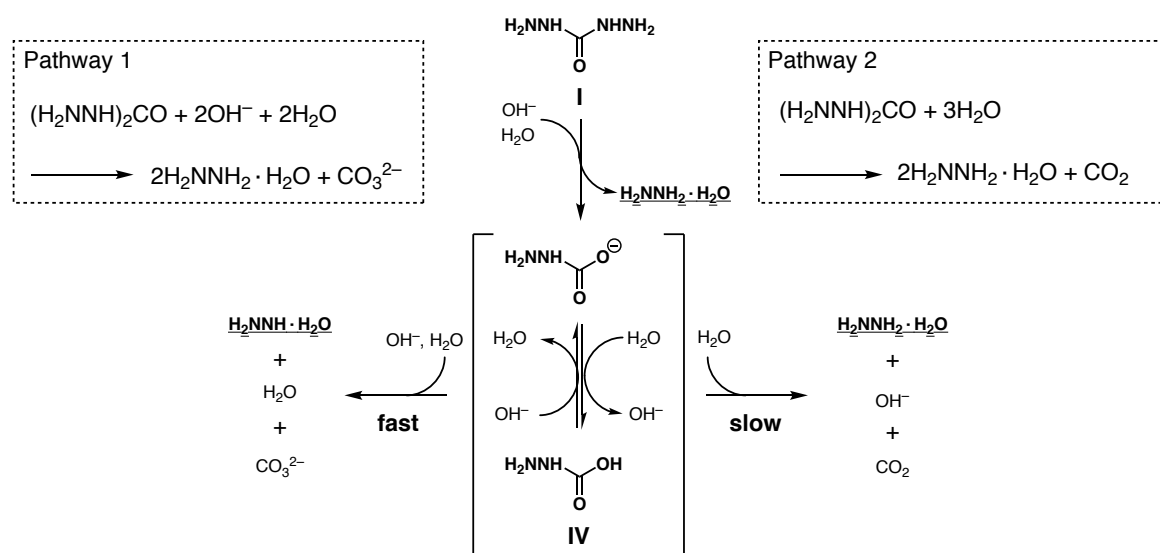
b) NaOH (1.0 eq.) was added in addition to the base ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

塩基として水酸化ナトリウム (NaOH) や水酸化カリウム (KOH) を小過剰用いたときは、 ^{13}C -NMR において原料 **I** の減少と炭酸塩 (CO_3^{2-}) の増加が観測された (entries 1 and 2)。さらにここで、原料 **I** の消失後、生成物にフルフラール **II** を加えたところ、ケタジン **III** が単離された。これらの結果は、塩基性条件下で **I** がヒドラジン源として作用していることを示している。ここで、そのような塩基としてヒドラジンをを用いることができれば、生成するヒドラジンが加水分解反応を促進するため、原理的には原料 **I** を添加し続けることでヒドラジンを連続的に生

成することが可能となる（注1）。しかし、塩基として触媒量、あるいは小過剰の水加ヒドラジンを用いたときには、原料 **I** 以外の化合物の生成は確認できなかった（entries 3 and 4）。大過剰の水加ヒドラジンを用いて反応系を強塩基性にした場合（entry 5）、上記反応と同一の反応時間において、原料 **I** の残存と構造不明な化合物 **IV** のピークを確認した。このピークは、1）化学両論量の水酸化ナトリウムを用いたときや、弱塩基である炭酸ナトリウムを用いたときにも観測されていること（entries 6 and 7）、及び2）一当量の水酸化ナトリウム存在下、長時間反応を行っても消失しないこと（entry 8）、さらに3）化合物 **IV** 存在下、系中への水酸化ナトリウムの添加によって炭酸塩へと変換されることからカルバジン酸中間体（後述）と考えている。液性と加水分解の進行に相関関係が見られなかったことから、この原因を反応中間体の対イオンと考え、触媒量の水酸化ナトリウムを加えてみたが、反応の進行は遅く、原料 **I** とカルバジン酸 **IV** と考えられる化合物のみが観測された（entry 9）。また、原料 **I** の完全な消失には化学両論量以上の水酸化ナトリウムの添加し、さらに長時間の加熱することが必須であった（entry 10）。現在のところ、反応系の液性と加水分解速度の相関関係に関しては不明な点が多い。

以上を踏まえ、現在想定している反応様式を下に示す。塩基性条件下でヒドラジン誘体 **I** は水酸化物イオン (OH^-) の作用により1当量の水加ヒドラジン ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を放出し、カルバジン酸 **IV** に変換される。この後、水酸化物イオンが作用すると、さらに1当量の水加ヒドラジンの生成とともに炭酸イオン (CO_3^{2-}) が生成すると考えられる（すなわち、物質収支としては図中 Pathway 1 のようになる）。一方、水酸化物イオンの作用がない場合、カルバジン酸 **IV** は脱炭酸を伴って水加ヒドラジンを生成すると考えられる（物質収支としては図中 Pathway 2）が、実際にはこの反応は遅く、観測が困難（あるいは全く進行しない）と考えられる。

今後は反応中間体の同定や、対イオン効果の検証を通して、尿素型分子 **I** の加水分解の効率向上を目指していくことを考えている。



（注1）ヒドラジンは水溶液中で、 $\text{H}_2\text{NNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NNH}_3^+ + \text{OH}^-$ の反応により、水酸化物イオンを放出する塩基として働く。