

ダイヤモンド電極を用いた CO₂ を原料とする電解カルボキシル化反応の解析

○稲葉 任哉¹、高木 海^{1,2}、鈴木 孝宗³、フンゲ ユワアラジャ モハン³、藤嶋 昭³、寺島 千晶^{1,3}
(東理大理工¹、(株)オーク製作所²、東理大総研³)

Analysis of Electrocarboxylation Reactions with CO₂ as Raw Material Using Diamond Electrode
Toya Inaba¹, Kai Takagi^{1,2}, Norihiro Suzuki³, Yuvaraj Mohan Hunge³, Akira Fujishima³, Chiaki Terashima^{1,3}
(TUS,¹ ORC MFG.,² RIST TUS³)

1. 目的

カーボンニュートラルの実現に向けて、二酸化炭素 (CO₂) を原料とした有機電解合成が注目されている¹。有機電解合成は有害廃棄物となり得る酸化剤や還元剤を必要とせず、電極からの電子授受により反応が開始する。CO₂ を利用したカルボキシル化反応 (図 1) により、イブプロフェン等の抗炎症剤やその前駆体の合成が可能となる。しかし、有機溶剤下で電解を行うため、白金などの耐久・耐食性が高い貴金属電極が必要となる。そこで、ボロンドープダイヤモンド (BDD) に着目した。BDD 電極は電位窓が広いこと、副反応の抑制も期待できる。本研究では、酸化・還元耐性を有するアセトニトリル中での、抗炎症剤前駆体のモデル化合物であるアトロラクチン酸、およびアトロラクチン酸の原料であるアセトフェノンの合成において BDD 電極と白金電極の比較を行い、BDD 電極の優位性を検証した。

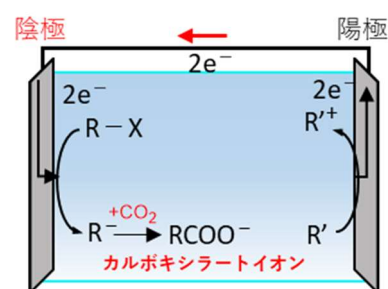


図1 電解カルボキシル化反応の概略

2. 実験

BDD はマイクロ波プラズマ CVD (MPCVD) 法によって作製した。MPCVD 装置の模式図を図 2 に示す。炭素源としてアセトン、メタノール、ホウ素源として三酸化ホウ素を使用し、原料と水素との混合気体をマイクロ波によりプラズマとして励起させ、シリコン基板上に BDD を堆積させた。作製した BDD は安定性の向上や初期条件の統一のため、実験前に UV オゾン処理により表面を酸素終端化させた。

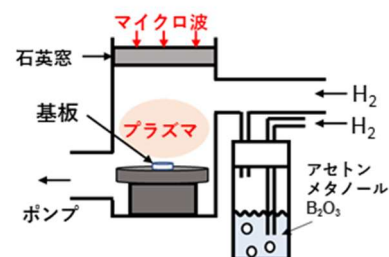


図2 マイクロ波プラズマCVD装置

次に、出発物質である 1-フェニルエタノールのアセトニトリル中での酸化ピーク電位を求めるため、N₂ 雰囲気下でサイクリックボルタメトリー測定 (CV 測定) を行った。求めた酸化ピーク電位にて 1-フェニルエタノールの定電位分解を行い、アセトフェノンを合成した。同様に、N₂、CO₂ 雰囲気下でアセトフェノンの CV 測定から還元ピーク電位を求め、CO₂ 雰囲気下でアセトフェノンの定電位分解を行い、アトロラクチン酸の合成を行った。

3. 結果および考察

1-フェニルエタノールの酸化によるアセトフェノンの合成収率は、作用極に BDD および Pt を用いた場合、それぞれ 31%、36%と同程度であった。このことから、BDD 電極が Pt 電極の代替として利用できることが判明した。アセトフェノンの還元によるアトロラクチン酸の合成収率は、作用極に BDD および Pt を用いた場合、それぞれ 44%、28%であったことから、電解カルボキシル化において BDD の方が優れた電極であることが判明した。これは酸素終端化された BDD の表面が負に帯電しており、図 3 のように中間体の吸着が起こりにくくなっていること、そして CO₂ 直接還元の影響が Pt より BDD の方が少ないことが理由として考えられる。

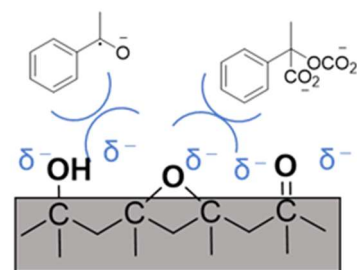


図3 酸素終端化BDDの表面状態

(1) S. Wang, T. Feng, Y. Wang, and Y. Qiu, *Chem. Asian J.*, **17**, 1-16, (2022).