室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

パラジウム微粒子固定化-光学活性ポリピロール薄膜電極の作製および電気化学的特性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-04-04 キーワード (Ja): キーワード (En): chiral pyrrole, palladium, polymer catalytic electrode, camphor 作成者: 関, 千草, 高野, 信弘, 大西, 康夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/50

室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

パラジウム微粒子固定化-光学活性ポリピロール薄膜電極の作製および電気化学的特性

その他（別言語等）のタイトル	Preparation and Electrochemical Characteristics of Chiral Polypyrrole Film-Coated Electrode Incorporating Palladium Microparticles
著者	関　千草，高野　信弘，大西　康夫
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	55
ページ	39-42
発行年	2005-11
URL	http://hdl.handle.net/10258/50

室工大紀要第 55 号(2005) 39～42

パラジウム微粒子固定化–光学活性ポリピロール薄膜電極の作製および電気化学的特性

関千草[*1]，高野信弘[*1]，大西康夫[*2]

Preparation and Electrochemical Characteristics of Chiral Polypyrrole Film-Coated Electrode Incorporating Palladium Microparticles

Chigusa Seki, Nobuhiro Takano, Yasuo Onishi

（原稿受付日　平成１７年５月２３日　　論文受理日　平成１７年９月２日）

Abstract

A novel chiral pyrrole monomer, *N*- camphorsulfonate substituted pyrrole(CPy) has been prepared to modify electrodes for electrochemical asymmetric organic synthesis. Poly (*N*-camphorsulfonate substituted pyrrole) (PCPy) films on glassy carbon electrodes were stable and recognized chiral camphor sulfonate anion enatioselectively. The quantity of incorporated palladium in PCPy film-coated electrodes was well correlated with the electricity of PCPy polymerization and less than those in other *N*-substituted polypyrrole film electrodes. On PCPy film electrode incorporating palladium microparticles, the cathodic current for hydrogen evolution was observed.

Keyword:　chiral pyrrole, palladium, polymer catalytic electrode, camphor

1　緒言

近年、精密有機合成やセンサーへの応用の観点から電気化学的不斉合成や立体選択的な分子認識を行う様々な光学活性電極について開発が行われている[(1)]。例えば導電性高分子のポリピロールを用いた光学活性な電極による不斉酸化反応がこれまでに報告され[(2a)]、さらには光学活性な置換基をもつピロール、チオフェンなどの導電性高分子を電気化学的に重合し、その特性について検討した例もある[(2b-e)]。また一方では、電気化学的な有機合成反応に用いる機能性電極として導電性高分子内に触媒金属粒子を固定化した修飾電極が検討され[(3)]、クリーンな反応系の構築が期待されている。我々

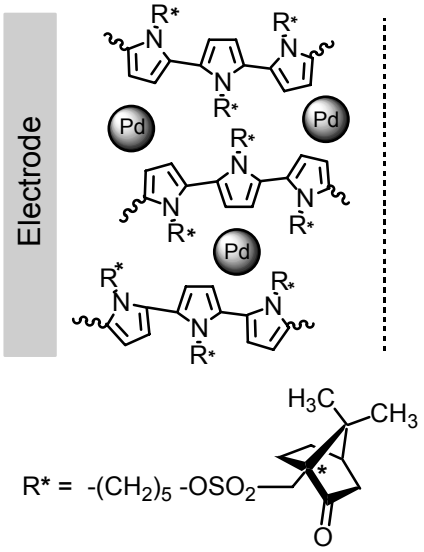

Fig. 1　PCPy film-coated electrode incorporating palladium microparticles

*1 応用化学科
*2 鐵原

はこれまでにいくつかのピロール誘導体についてパラジウム触媒を固定化した導電性高分子薄膜電極を作製し[4a-d]、さらにポリ *N*-(5-ヒドロキシペンチル)ピロール薄膜中にパラジウム触媒微粒子を固定化した電極ではさまざまな不飽和有機化合物の水素化反応を検討した[4e]。しかし、医薬品合成などにとって有用である光学活性な有機化合物の合成を目的とした不斉水素化反応を行う電極の開発はいまだ行っていなかった。

そこで本研究では、電極表面に不斉な反応環境を構築するために比較的入手が容易な光学活性物質である(1*S*)-(+)-カンファーをピロールの *N* 位に導入したピロールモノマーCPy を新規に合成、その導電性薄膜(PCPy)電極を作製し、導電性高分子薄膜中へのパラジウム微粒子の固定化を検討した(Fig.1)。

2　実験

光学活性ピロールモノマーである CPy は *N*-(6-アミノヘキシル)ピロールと(1*S*)-(+)-10-カンファースルホン酸クロリド（$[\alpha]_D^{25}$ = 31°，c = 0.5, EtOH）をトリエチルアミン存在下、テトラヒドロフラン中で室温、２時間の反応を行い合成した。反応後、油状生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。(溶出液: 酢酸エチル/ヘキサン)

CPy の ^{1}H NMR、IR スペクトルおよび旋光度を以下に示す。^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : *d* 0.90 (s, 3H, -C*H*$_3$), 1.02 (s, 3H, -C*H*$_3$), 1.31-2.43 (m, 15H, 3-C*H*$_2$-, -C*H*-, -[C*H*$_2$]$_4$-), 3.14 (q, 2H, $\Delta\nu_{AB}$ = 131.1 Hz, -SO$_2$C*H*$_2$-), 3.08-3.19 (m, 2H, -C*H*$_2$NH-), 3.86 (t, 2H, *J* = 6.92 Hz, *J* = 7.26 Hz, Pyrrole >NC*H*$_2$-), 5.20 (t, 1H, *J* = 5.94 Hz, *J* = 6.27 Hz, -N*H*SO$_2$-), 6.12 (t, 2H, *J* = 1.98 Hz, *J* = 2.31 Hz, Pyrrole *H*^{3,4}), 6.63 (t, 2H, *J* = 1.98 Hz, *J* = 2.31 Hz, Pyrrole *H*^{2,5}); IR (neat): ν 3296, 2937, 1745, 1502, 1329, 1281, 1147, 1090, 1065, 727, 571 cm^{-1}; $[\alpha]_D^{25}$ = 25° (c = 0.5, EtOH)

パラジウム微粒子固定化-PCPy 電極の作製および電気化学的測定は作用極にグラッシーカーボンディスク電極(0.071cm^2)，対極に白金電極を用い飽和カロメル電極(SCE)を参照極として行った。作用極はアルミナペーストを用いて研磨ののち、アセトニトリルで洗浄したものを用いた。パラジウム微粒子固定化-PCPy 電極の作製手順は、はじめにサイクリックボルタンメトリーにより PCPy 薄膜を被覆、次に 50 mmol dm^{-3}(mM) Na_2PdCl_4 水溶液に浸漬、$PdCl_4^{2-}$ を PCPy 薄膜中に取り込んだのち、0.1M KCl 水溶液中で $PdCl_4^{2-}$ を Pd^0 に還元しパラジウム微粒子を薄膜中に析出して行った。なお、使用したアセトニトリル、支持電解質は全て市販品（特級）を使用した。

3　結果と考察

10mM CPy モノマーと支持電解質である 0.1M Bu_4NBF_4 を含むアセトニトリル溶液中、グラッシーカーボンディスク電極を用い 0ー1.1V vs. SCE の間でアノード方向から 10 サイクルの電位掃引を行った結果を Fig. 2(a)に示す。1.1V にピロール環の酸化重合にもとづく電流の増大が確認された。また、掃引を繰り返すにしたがい、0.5V 付近には PCPy 導電性高分子膜中に支持電解質である BF_4^- イオンがドーピング・脱ドーピングしていることを示す電流ピーク対の増大を観測し、グラッシーカーボン電極表面に PCPy 薄膜が形成することを確認した。このピーク対の電流値はすでに報告したヒドロキシル[4a]，エーテル[4b]，カルボキシル[4c]，アミノ[4d]基を *N*-置換したピロールと比較すると 20ー30μA 程度低い値であった。この低電流であった理由として、置換基であるカンファーのかさ高さによりピロール環の 2, 5-位での重合が阻害されたことが考えられる。次に Fig.2(b)に示すように、作製した PCPy 電極を用いて CPy モノマーを含まない 0.1M Bu_4NBF_4/アセトニトリル溶液中で同様に 0ー1.1V のサイクリックボルタンメトリー測定を行うと、BF_4^- イオンの取り込みにともなうピーク対の電流値はほとんど減衰せずに PCPy 薄膜は電気化学

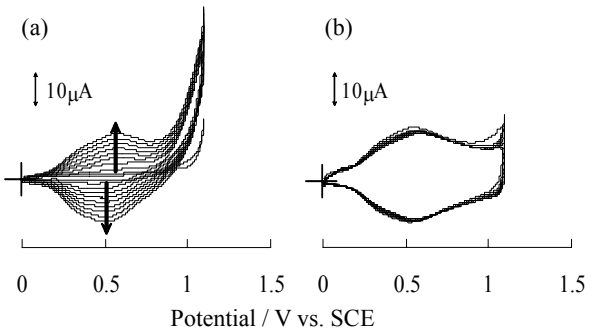

Fig. 2　Cyclic Voltammograms of (a) 10mM CPy, 0.1M Bu_4NBF_4 acetonitril solution on glassy carbon disk electrode and (b) CPy free 0.1M Bu_4NBF_4 acetonitril solution on PCPy film electrode. Scan rate: 100mV s^{-1} , S=0.071cm^2

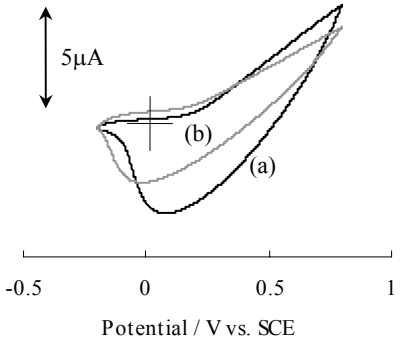

Fig.3 Cyclic Voltammograms of PCPy film electrode in acetonitril containing 0.1M supporting electrolyte as doping agents,(a) (1*S*)-(+)-; (b) (1*R*)-(-)-10-camphorsulfonic acid. Scan rate 50mV s^{-1} , S=0.071cm^2

的に安定であった。

さらに光学活性な支持電解質を含む溶液中でPCPy 電極のサイクリックボルタンメトリーを行った。(Fig.3) 10mM CPy モノマー、0.1M Bu_4NBF_4/ アセトニトリル溶液中、0〜1.1V、10 サイクルの電位掃引によって作製した PCPy 電極を Bu_4NBF_4 の代わりに(1*S*)−(+)−または(1*R*)−(−)−10−カンファースルホン酸を用いたアセトニトリル中でそれぞれ測定した。より大きなアニオンはPCPy 膜中に取り込まれる際の障害が大きいために BF_4^-とは異なった挙動を示した。また、(1*S*)−(+)−と(1*R*)−(−)−10−カンファースルホン酸では (1*S*)−(+)−の方が相対的に大きな電流応答を示し、(1*S*)−(+)−である PCPy 薄膜は立体配置が同じ光学活性アニオン((1*S*)−(+)−)を選択的に認識していると推測される。ポリチオフェンなど他の光学活性な導電性高分子については光学活性な支持電解質を選択的に取り込むことはすでに報告例がある[2c, e]。光学活性物質に対する電気応答の差が認められたことから、PCPy 薄膜が電気化学的不斉反応を行う際に効果的である光学活性な反応場を形成している可能性が示唆された。

そこで 10mM CPy モノマーと 0.1M Bu_4NBF_4 を含むアセトニトリル溶液中、1.1Vの定電位電解法によりグラッシーカーボン電極上にPCPy 薄膜を被覆した電極へのパラジウム微粒子固定化を行った。PCPy 電極を 50mM Na_2PdCl_4 水溶液に 30 分間浸漬することにより $PdCl_4^{2-}$イオンを膜中に取り込んだ後、0.1M KCl 中 で $PdCl_4^{2-}$を Pd^0 に還元した。パラジウム還元時の単位面積当たりの通電量からパラジウム固定量 W_{Pd} を算出すると、Fig.4 に示すようにPCPy 薄膜重合時の単位面積当たりの通電量 Q に比例してパラジウム固定量が増大したため、PCPy 薄膜の表面だけではなく内部にまでパラジウムが存在していると推定された。しかし、PCPy 薄膜中のパラジウム量は非常に少なく、W_{Pd} を Q が 0.14C cm^{-2} の薄膜電極で比較すると他の *N*−置換ポリピロール薄膜がおよそ 5〜13 μg cm^{-2} [4]であるのに対してPCPy 薄膜は 1.71 μg cm^{-2} であった。このことから他のヒドロキシル、カルボニル、アミノ基などの親水基と比較して疎水的なカンファースルホン酸基は膜中への $PdCl_4^{2-}$イオンの取り込みを阻害すると思われる。

作製したパラジウム微粒子固定化−PCPy 電極が水素化電極として活性であるかを確認するため、酸性条件下でのプロトン還元電流をボルタンメトリーにより測定した。Fig.5 に電流−電位曲線を示

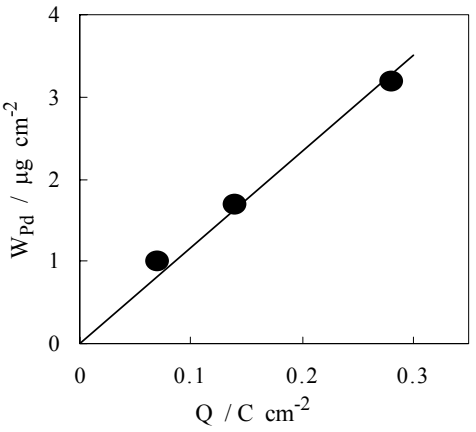

Fig. 4 Plot of the incorporated palladium quantity vs. the passed electricity for coating of PCPy film on glassy carbon electrodes. S=0.071cm^2

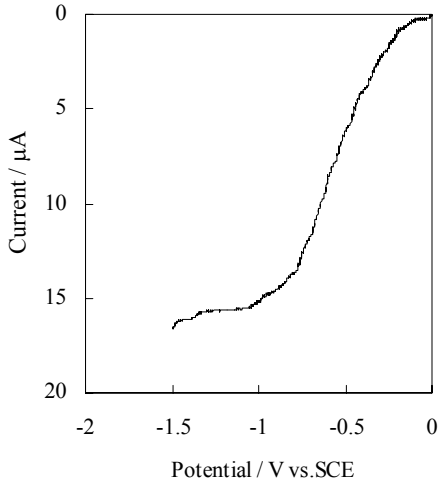

Fig. 5 Cathodic Current-potential curve for hydrogen evolution on palladium incorporated PCPy film electrode in 50% ethanol-0.1M HCl – KCl buffer solution (pH=1) . W_{Pd} =1.71 μg cm^{-2}, Q = 0.14 C cm^{-2}, Scan rate = 100mV s^{-1}, S = 0.071cm^2

す。50%エタノール−0.1M KCl-HCl 緩衝溶液の混合溶液中で 0 から-1.5V へ電位掃引したところ、およそ-0.3V に水素発生に基づく電流の増大が確認できた。この結果から本実験で作製したパラジウム固定化−PCPy 薄膜電極は有機化合物の水素化反応に適用するために充分な水素を発生することが可能であると確認できた。

4　結言

新規に合成したカンファースルホン酸ピロール CPy を用いたパラジウム微粒子固定化ーポリピロール薄膜電極の作製を行い、以下の知見を得た。

１）CPy は電気化学的にグラッシーカーボン電極上で重合でき、この導電性薄膜電極を用いて光学活性なカンファースルホン酸アニオンを含む溶液中で電位掃引を行ったところ PCPy 薄膜中へのカンファースルホン酸アニオンのドーピング・脱ドーピングが立体選択的である事が確認できた。

２）パラジウム微粒子固定化−PCPy 電極は酸性溶液中では水素発生に基づく電流が測定された。

これらの結果より、水素化反応電極として活性であることと PCPy 薄膜中で分子を立体化学的に選択していることを利用してパラジウム微粒子固定化−PCPy 薄膜電極を不斉水素化反応に適用できる可能性が見いだされた。今後、実際の反応に適用するためには導電性高分子薄膜の被覆や触媒固定化の条件などの更なる検討が必要である。

参考文献

(1) B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, and L. L. Miller, Chiral electrode, J. Am. Chem. Soc., Vol.97,(1975), p 3549- 3550., J. Berthelot, M. Jubault, and J. Simonet, Synthese asymetrique par voie electrochimique en solvant organique. Essais d'utilisation de composes lamellaires graphite - ammonium comme cathode dans la reduction bielectronique de derives carbonyls, Electrochem Acta., Vol.28,(1983), pp1719-1723., A. Yamagisi and A. Aramata, Asymmetric electrooxidation of phenyl alkyl sulfide on an SnO_2 - glass electrode coated with a film of L-Ru(phen)$^{2+}{}_3$ – montmorillonite, J. Electroanal. Chem., Vol.191,(1985), p449-452., Y. Ohkatsu, K. Abe, T. Morimoto, T. Kusano, and T. Osa, Modification of polyphthalocyanine thin film with amino acid and its application to asymmetric electroreduction of acetophenon, Denki Kagaku, Vol.59,(1991), pp123-127.

(2) a) T. Komori and T. Nonaka, Stereochemical studies of the electrolytic reactions of organic compounds. 25. Electroorganic reactions on organic electrodes. 6. Electrochemical asymmetric oxidation of unsymmetric sulfides to the corresponding chiral sulfoxides on poly(amino acid)-coated electrodes, J. Am. Chem. Soc., Vol.106, (1984), p2656-2659., b) M. Salmon and G. Bidan, Chiral polypyrroles from optically active pyrrole monomers, J. Electrochem. Soc., Vol.132,(1985), p1897-1899., c) M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau, A. Guy, and J. Roncali, Enantioselective chiral poly- (thiophenes), J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988), p.658-661., d) D. K. Kotkar, V. Joshi, and P. K. Ghosh, Towards chiral metals. synthesis of chiral conducting polymers from optically active thiophene and pyrrole derivative, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988), p 917-918., e) K. S. Ryder, D. G. Morris, and J. M. Cooper, Functionalisation and characterisation of novel conducting polymer interfaces, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1995), p1471-1473.

(3) L. Coche, B. Ehui, D. Limosin, and J.-C. Moutet, Electrocatalytic hydrogenation using precious metal microparticles in redox-active polymer films, J. Org. Chem., Vol.55, (1990), p5905-5910.

(4) a) N. Takano, M. Nakabayashi, and N. Takeno, Preparation of microparticle palladium incorporating poly [*N*-(5-hydroxypentyl)pyrrole] film-electrode, Chem. Lett.,(1995), pp.219-220. b) N. Takano, M. Nakabayashi, and N. Takeno, Preparation of Poly (*N*-ether group substituted pyrrole) film-coated electrode incorporating microparticle metals, Denki Kagaku, Vol.63, (1995), p1066-1067., c) N. Takano, C. Seki, and N. Takeno, Preparation of catalytic hydrogenation electrode using poly (*N*-carboxylic acid substituted pyrrole), Denki Kagaku, Vol.64, (1996), p403-404., d) N. Takano, K. Abe, and N. Takeno, Preparation of new catalytic polymer coated electrode using highly palladium metal incorporated poly [*N*-(6-aminohexyl) pyrrole], Denki Kagaku, Vol.64, (1996), p1118-1119., e) N. Takano, A. Nakade, Y. Kawakami, and N. Takeno, Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds on a poly (*N*-(5-hydroxypentyl)pyrrole film-coated electrode incorporating palladium microparticles, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.70, (1997), p837-840.