

金属カルシウム触媒法による
脱ハロゲン化反応とその触媒活性の評価

県立広島大学大学院
総合学術研究科
生命システム科学専攻

博 士 論 文

平成 30 年 3 月 (2018 年)

片山 裕美

目次

第一章 緒言.....	1
第二章 触媒評価.....	14
2-1 はじめに.....	14
2-2 カルシウム混合触媒サンプル調製方法.....	15
2-3 粒度分布測定.....	16
2-3-1 実験方法.....	16
2-3-2 貴金属触媒の粒度分布.....	16
2-4 電子顕微鏡観察.....	18
2-4-1 実験方法.....	18
2-4-2 貴金属触媒の SEM-EDS 観察.....	18
2-5 粉末 X 線回折分析.....	22
2-5-1 実験方法.....	22
2-5-2 貴金属触媒の X 線回折測定.....	23
2-6 X 線光電子分光分析.....	25
2-6-1 実験方法.....	25
2-6-2 貴金属触媒の X 線光電子分光分析.....	25
2-7 小括.....	29
第三章 金属カルシウム触媒法を用いた脱ハロゲン化反応.....	30
3-1 はじめに.....	30
3-2 実験方法.....	33
3-2-1 使用試薬、器具、及び装置.....	33
3-2-2 脱ハロゲン化反応手順.....	34
3-3 薬剤の組み合わせによる反応への影響について.....	37
3-4 反応条件が与える脱ハロゲン化反応効率への影響について.....	38
3-5 ベンゼンの環還元反応.....	40

3-6	ブロモベンゼンの脱臭素化反応.....	41
3-7	ジブロモベンゼンの脱臭素化反応.....	43
3-8	トリブロモベンゼンの脱臭素化反応.....	45
3-8-1	1,2,4-トリブロモベンゼンの脱臭素化反応.....	45
3-8-2	1,2,3-トリブロモベンゼンの脱臭素化反応.....	47
3-8-3	1,3,5-トリブロモベンゼンの脱臭素化反応.....	48
3-9	テトラブロモベンゼンの脱臭素化反応.....	49
3-10	ヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応.....	50
3-11	電子移動還元法によるヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応.....	52
3-12	電子移動還元法によるヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応.....	53
3-13	クロロベンゼン類の脱塩素化反応との比較.....	54
3-14	金属カルシウム触媒法と電子移動還元法の脱ハロゲン化反応経路の比較.....	56
3-15	小括.....	60
第四章	ゼータ電位測定による触媒上原子状水素の評価.....	62
4-1	はじめに.....	62
4-2	アルコール中におけるカルシウム共存下触媒のゼータ電位測定.....	65
4-3	カルシウムと触媒の混合時間とゼータ電位の関係.....	68
4-4	測定対象物質の証明と原子状水素の発生源・吸着場所の特定.....	68
4-5	金属カルシウム共存下における Pd/C のゼータ電位.....	70
4-6	金属カルシウム共存下 Rh/C, Pt/C, Ru/C のゼータ電位.....	71
4-7	貴金属触媒のゼータ電位の比較.....	73
4-8	ゼータ電位と脱塩素化効率との整合性について.....	74
4-9	クロロベンゼンの脱塩素化反応の実験方法.....	75
4-10	Pd/C におけるゼータ電位と脱塩素化反応効率との整合性.....	76
4-11	Rh/C におけるゼータ電位と脱塩素化反応効率との整合性.....	80
4-12	小括.....	83
第五章	総括.....	85

参考文献..... 89

謝辭

一章 緒言

有機塩素化合物は、殺菌・殺虫効果に加えて難燃性や電気絶縁性を有する有益な化合物群がこれまでに合成されており、特に、熱媒体として優れた性能を示したため、トランスやコンデンサなどに幅広く利用された。しかしながら、それらの有機塩素化合物は、その熱や薬品に対する安定性の高さから一旦環境中に放出されると難分解性、高蓄積性、長距離移動性を示し、生態系や生物へ悪影響を及ぼすとされ、残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants=POPs）として指定された。POPsには、大きく分けて工業製品として製造または使用される化学物質と非意図的に生成される化学物質がある（Fig. 1）。現在、農薬や殺虫剤 15 物質、工業化学品 6 物質、非意図的生成物 5 物質（その内、4 種は農薬や殺虫剤、工業化学品としても指定されている）が指定されている（Fig. 2）。非意図的生成物とは、合成過程での副生成物として生成されるものや、焼却処理により分解したものが冷却過程において再合成（*de novo* 合成）することで生成される物質である¹。実際に、無機塩の塩化ナトリウム水溶液に浸した新聞紙の焼却処理やポリ塩化ビニル共存下での新聞紙の焼却処理において、ダイオキシン類が生成される報告がある²。

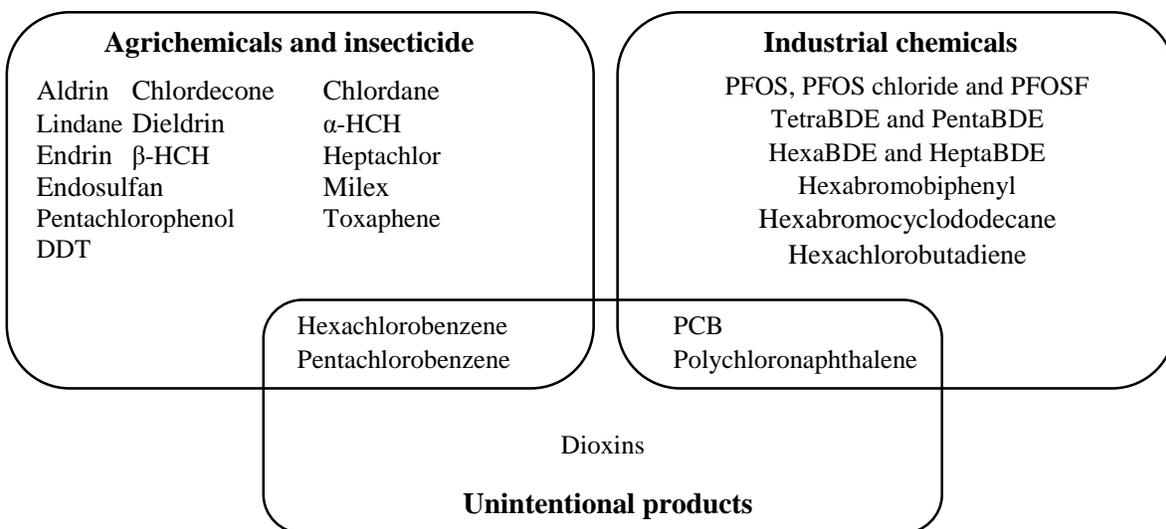
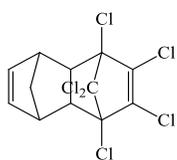
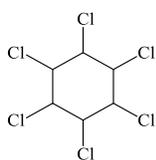


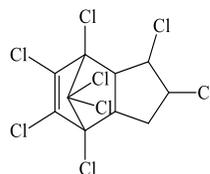
Fig. 1 Classification of POPs¹



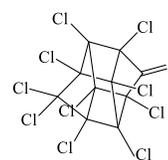
Aldrin



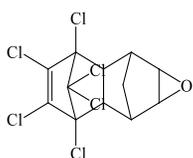
Hexachloro-
cyclohexane



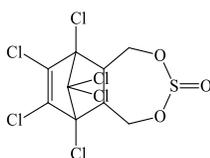
Chlordane



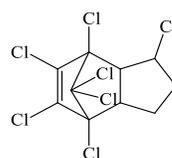
Chlordecone



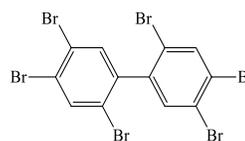
Dieldrin



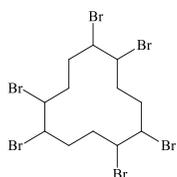
Endosulfan



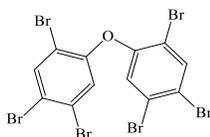
Endrin



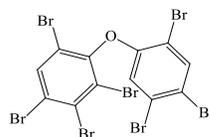
Hexabromobiphenyl



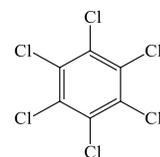
Hexabromocyclo-
dodecane



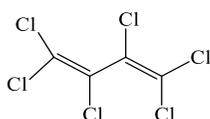
Hexabromo-
biphenylether



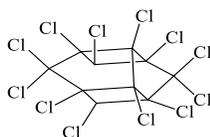
Heptabromo-
biphenylether



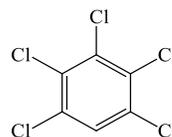
Hexachlorobenzene



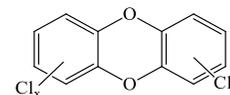
Hexachlorobutadiene



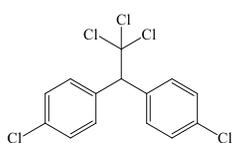
Milex



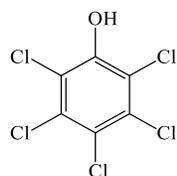
Pentachlorobenzene



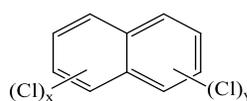
Polychloro-
dibenzo-*p*-dioxine



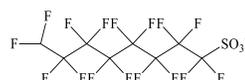
DDT



Pentachlorophenol



Polychloro-
naphthalene
($x+y=2\sim 8$)



PFOS

Fig. 2 Persistent Organic Pollutants

POPs は、環境中に放出されると大気の流れに乗って移動し、雨水中に分散して地上に降下することにより地球全体に移動・拡散を続ける。加えて、その拡散過程で生物に蓄積しやすいため、食物連鎖による生物濃縮によって、哺乳類などの高次の捕食者に高い濃度で蓄積することで悪影響を及ぼすことが報告されている³。このため、POPs への暴露により、特に開発途上国において健康上の懸念、女性及び女性を介した将来の世代への影響を生ずる懸念があること、また、北極の生態系及び原住民の社会が POPs による汚染が公害問題となっていることが国際的に認識されるようになり、ヒトの血液や母乳、大気中に含まれる POPs のモニタリングが進められている⁴。

これらの問題に際し、1992 年地球環境サミットでのアジェンダ 21 を受けて、1995 年から国連環境計画（UNEP）政府間会合で「陸上活動から海洋環境の保護に関する世界行動計画」が採択された。その中で、12 の残留性有機汚染物質についての排出の廃絶・低減等を図る国際条約の策定が求められた。このため、1997 年の UNEP 第 19 回管理理事会を契機にその後 5 回の政府間交渉委員会が開催され、2001 年 5 月にストックホルムで開催された外交会議において条約が採択された（残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約））。その後、POPs 条約は 2004 年 2 月 17 日に 50 ヶ国目が締結したことにより、同年 5 月 17 日に発効した。条約では、各国がとるべき対策として以下のことを定めている¹。

1. アルドリンなどの 17 物質（エンドスルファンを加えると 18 物質）は、製造・使用・輸出入を原則禁止。
2. DDT などの 2 物質は、マラリア予防（DDT）、工業製品製造（PFOS 等）など特定の目的・用途での製造・使用に制限。
3. 意図せず生成してしまうダイオキシン類などの 5 物質はできる限り廃絶することを目標として削減。
4. POPs を含むストックパイル（在庫）や廃棄物の適正管理及び処理。
5. 上記項目の POPs 対策に関する国内実施計画の策定。
6. 条約に記載されている 21 物質と同様の性質をもつ他の有機汚染物質の製造や使用を予防するための措置、POPs に関する調査研究・モニタリング・情報提供・教育、及び途上国に対する技術・資金援助の実施など。

こののち、残留性有機汚染物質検討委員会（POPRC）における専門家による検討を経て、締約国会議において新たに POPs に指定された物質が随時追加されている。さらに、2009年5月の第4回締約国会議において新たに9物質の追加が決議され、改正条約が2010年8月26日に発効した。また、2011年4月の第5回締約国会議ではさらに1物質（エンドスルファン）の追加が決定された。最近では、2015年5月の第7回締約国会議において、ポリ塩化ナフタレン（塩素数2~8を含む）（PCN）が付属書A及び付属書Cに、ヘキサクロブタジエン（HCBd）、ペンタクロロフェノール（PCP）とその塩及びエステル類が付属書Aに、それぞれ追加されることが決定し、改正付属書は2016年12月15日に発効した。また新たに、2016年9月現在では、POPRC または COP において条約への追加を審議中の化学物質が4種ある。

日本の対応としては、2002年8月に条約に加入し、条約第7条に基づき、2003年に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約関係省庁連絡会議」が開催され、国内実施計画を策定した。また条約の規定や締約国会議の議決に基づき、2012年、2016年にはそれぞれ関係省庁連絡会議において国内実施計画の見直しを行い、その改定を行った。国内実施計画には、POPs の製造・使用・輸出入を防止することを目的とした規制のための措置のほか、非意図的生成物の排出削減のための行動計画、ポリ塩化ビフェニル（PCB）廃絶のための取組、在庫（ストックパイル）及び廃棄物の適正処理等のための取組について記述されている。

日本国内における POPs 汚染は、農薬として使用されていた DDT、アルドリン、ディルドリン等や PCBs による汚染が社会問題となった。なかでも PCBs については、先に述べたように、化学的な安定性、絶縁性、不燃性などの特性を有することからトランス、コンデンサ等の絶縁油、熱媒体等幅広い分野で使用されていた。しかしながら、1966年以降、レイチェル・カーソンが執筆した「沈黙の春」をきっかけに、POPs による生態系への悪影響が指摘されてきたころから、世界各地の魚類や鳥類の体内から PCBs が検出されるなど、PCBs による環境の汚染が明らかとなる中で、1968年、西日本を中心に米ぬか油の製造過程において熱媒体として使用された PCBs が、食用油に混入し大規模な化学食中毒事件が発生した。この事故は、カネミ倉庫が製造した米ぬか油が原因であったためにカネミ油症と呼ばれている。油症の発症原因は、当初米ぬか油に混入した PCBs であると考えら

れていたが、その後の研究調査によって主に健康被害を及ぼした化学物質はPCDFsとコプラナーPCBであると結論されている³。コプラナーとは、共平面構造の意味であり、毒性が極めて強くダイオキシン類として総称されるものの一つである。

カネミ油症事件後、1972年には行政指導によって生産と販売が中止され、回収が指示された。1973年には「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）」の特定物質に指定され、PCBのような難分解性、高蓄積性を有し、継続して摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある化学物質による環境汚染を防止するための事前審査制度並びに製造、輸入、使用等の規制を行う仕組みが設けられた。

その後、化審法は、2003年に改正され、難分解性、高蓄積性を有し、継続して摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある化学物質に加え、高次捕食動物の生息または生育に支障を及ぼすおそれがある化学物質についても、規制の対象となった。

規制の中で、すでに製造されたPCBs及びその含有物質の保管が義務づけられ、その国内使用量は累計約54,000tといわれている。1985年に、環境庁の指導でPCBsの焼却試験が国内では初めて実施され、約5,500tのPCBsが焼却分解されたが、その後、分解施設の立地ができず、処理が進んでいない。1992年の保管量調査では、PCBs使用の高圧トランス、コンデンサーが約2,000事業所に約11万台、低圧トランス、コンデンサーが約100事業所に約23万台、PCBs入り、感圧複写紙が約550事業所に約800t、PCBsを含む廃油などが約150事業所に5,300t、PCBsをふき取った布類などが約60事業所に約1,000t保管されていることになっている。また、以前に比べて高圧トランス、コンデンサーの約7%が紛失していることが判明し、PCBによる環境汚染が懸念されている³。実際に、大阪市や北九州市の工場敷地内の土壌汚染が発覚しており、早急な対策が求められている。このため、2001年6月にPCB廃棄物の確実かつ適正な処理を推進するため、PCB廃棄物を所有する事業者等に保管状況等の届出や一定期間に適正に処分することを義務付ける「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が公布された⁴。

PCBs汚染に対する対策が進められてきた一方、低濃度PCBsによる新たな問題が発生している。平成12年7月、(株)東芝、富士電機ホールディングス(株)、三菱電機(株)が納入した変圧器に充填された電気絶縁油から微量のPCBが検出され、これらの電気機器には再生電気絶縁油が使用されていた⁵。このように、PCBsを使用していないとする電気機器等に

数 mg/kg から数十 mg/kg 程度の PCBs に汚染された絶縁油を含む電気機器類が存在することが判明した。その量は、電気機器が約 450 万台（柱上トランス以外の電気機器が約 120 万台、柱上トランスが約 330 万台）、OF ケーブルが約 1,400 km にも上るとの推計があり、高濃度 PCBs 油の 6 倍以上の廃棄物量に相当し、さらなる対策が求められている⁶。

PCBs やダイオキシン類をはじめとする POPs の健康被害が報告されてからリスクアセスメントに関する研究が進められ、WHO によって毒性の指標となる耐容一日摂取量 (Tolerable Daily Intake = TDI) が定められた。ダイオキシン類や PCBs に関しては、2005 年における WHO の報告によると、塩素の数が多く含まれている化合物や平面性の高い化合物の毒性が高くなる傾向がある (Table 1)⁷。

Table 1 TEF of dioxins and PCBs

Compound	WHO 2005 TEF	Compound	WHO 2005 TEF
<i>Chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>		<i>Non-ortho-substituted PCBs</i>	
2,3,7,8-TCDD	1	3,3',4,4'-tetraCB (PCB77)	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	3,4,4',5-tetraCB (PCB81)	0.0003
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5-pentaCB (PCB126)	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB169)	0.03
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	<i>Mono-ortho-substituted PCBs</i>	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	2,3,3',4,4'-pentaCB (PCB105)	0.00003
OCDD	0.0003	2,3,4,4',5-pentaCB (PCB 114)	0.00003
<i>Chlorinated dibenzofurans</i>		2,3',4,4',5-pentaCB (PCB 118)	0.00003
2,3,7,8-TCDF	0.1	2',3,4,4',5-pentaCB (PCB 123)	0.00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	2,3,3',4,4',5-hexaCB (PCB 156)	0.00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	2,3,3',4,4',5'-hexaCB (PCB 157)	0.00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 167)	0.00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB (PCB 189)	0.00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01		
OCDF	0.0003		

Martin V. den Berg *et al.*, *Toxicological Sciences*, 93(2), 223-241(2006).

そのため、塩素の数を減らすことや平面性を壊し、無害化するために様々な方法が報告されてきた (Table 2)。

まず低酸素条件下のもと 850 °C もの熱を加える熱分解手法が先行した⁹。この手法は、塩素の数や化合物の構造に影響されずに高温により原子レベルに分解することが可能だが、投入エネルギーが膨大であることに加えて、分解後の冷却過程において分解された原子が再合成し、ダイオキシン類を生成することが課題となっていた (*de novo* 合成)。この *de novo* 合成は、300~500 °C で進行するといわれており、飛灰中に含まれる金属塩が触媒として作用し、燃焼炭素粒子や多環芳香環化合物が存在すると一定条件下においてダイオキシン類を生成する。そのため、より低い燃焼温度で分解する手法の開発が進められ、酸化カルシウム存在下における熱分解手法が報告された¹⁰。酸化カルシウムを共存させて燃焼させることにより、カルシウムが遊離した塩素を捕捉することでダイオキシンの発生を抑

Table 2 Conventional decomposition method of PCBs

Method	Conditions	Main issue
Pyrolysis/combustion ^a	More than 850°C	~Focus on dechlorination efficiency~ high-energy input system as powerful method
Supercritical method ^b	647.3K, 22.12MPa	
Thermal alkaline decomp. ^c	CaO etc. at 350°C	→ lower temp. to prevent <i>de novo</i> synthesis by alkaline sub.
Birch-type reduction ^d	Na in NH ₃ etc.	~ highly active reagent ~
Hydride reduction ^e	LiAlH ₄ , NaBH ₄ etc.	Sensitive to humidity
Catalytic reduction ^f	Homo-/heterogeneous	High cost
Mechanochemical method ^g	Specific device	expensive device, materials, and/or low throughput
Electroreduction ^h		
Photochemical reduction ⁱ	Long illumination period on large surfaces	Lower energy, but Control problem such as optimal temperatures, intensity of illumination, and others.
Biological method ^j	Suitable conditions for micro-organism Growth	
Nano ^k / bi-metal ^l method	Atmospheric conditions	Hot Topics (Re-evaluation), Waste water, longer reaction time

Lit.: ^aHagenmaier, H. *et al*, *Chemosphere*, **1991**, 23, 1429., ^bSako, T. *et al*, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1997**, 327, 678., ^cMiyata, H. *et al*, *Chemosphere*, **1995**, 31, 3873., ^dKawai, T. *et al*, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2002**, P2002-121, 155A., ^eStojkovski, S. *et al*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1991**, 51, 407., ^fUkisu, Y. *et al*, *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 40, 141., ^gRowlands, S. A. *et al*, *Nature* **1994**, 367, 223., ^hZhang, S. *et al*, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1375., ⁱIshikawa, M. *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8864., ^jBumpus, J. A. *et al*, *Science* **1985**, 228, 1434., Petersen, E. J. *et al*, *J. Hazard. Mater.* **2012**, 243, 73., Zahran E. M. *et al*, *Chemosphere*, **2013**, 91(2), 165.

制している。しかしながら、未だ、投入エネルギーが高いという課題を解決しておらず、よりエネルギーの低い化学的分解手法に注目が集まった。このように、POPs には高い毒性があるため、環境に影響を極力及ぼさないような環境に優しい分解手法を開発する必要がある。そのような状況下、デノボ合成の恐れもない比較的低温での処理が望まれており、溶液中での反応に期待が集まっている (Table 2)。

まず、金属ナトリウムによる電子移動還元 (バッチ還元)¹¹ や水素化アルミニウムリチウム、水素化ほう素ナトリウムなどの還元剤による還元反応 (ヒドリド還元) が報告された¹²。しかしながら、金属ナトリウムや水素化アルミニウムリチウムなどの還元剤は、反応性が非常に高く、大気下では取り扱いが困難であるという課題点がある。そのため、触媒を用いた接触水素化反応¹³ やメカノケミカル分解¹⁴、電気化学的還元法¹⁵が開発されたが、特別なデバイスが必要となり高コストに繋がるなど課題がある。よって、光化学還元¹⁶ や生物学的分解法^{17,18}が開発された。低いエネルギー条件下で分解が可能であるものの、温度や光の強さなど最適条件下で分解能を発揮するため条件を一定に保つ必要があることや、異性体の分解にまで対処することができないという課題点がある。これらの背景のなか、近年のグリーンケミストリーの観点のもと、分解効率を維持したまま、投入エネルギーが少なく、かつ、廃棄物の少ない分解が可能な化学的手法に再び注目が集まっている。

最近では、金属ナノ粒子による分解法や二種金属を組み合わせた新規触媒による分解法の開発が盛んに行われている。これらの手法は、金属を微粒子にすることにより反応性を向上し、大気圧条件下で高効率に反応が進行することが利点であるが、廃水や新規触媒の調製が繁雑であることが課題点であり、これらの課題点を解決する新たな分解手法が現在開発し続けられている。

そのような背景の中、我々は金属カルシウムに着目した。金属カルシウムは、イオン化傾向が高く容易に電子を放出するが、大気下においても表面が酸化被膜に覆われるため安定性が高く取り扱いが容易である。また、不活性な酸化被膜はアルコール洗浄や物理処理により容易に反応活性部位を得ることが可能という利点を有している。この金属 Ca とアルコールを組み合わせた電子移動還元法により、トランスオイル中の PCBs や溶液中のダイオキシンの脱塩素化反応を試みたところ、99.9%以上の分解効率を達成した¹⁹。しかしながら、飛灰中のダイオキシン分解に応用したところ、22.2%の分解効率であり、固相中

での分解が困難であった。ここで、飛灰の構造を Fig. 2 に示したモデルを用いて説明する。飛灰は、重金属を核として、その周りを、ダイオキシンを含む未燃カーボンに覆われ、さらにその周りを金属酸化物によって覆われている (Fig. 3)。そのため、金属 Ca によって最外殻の金属酸化物の酸素を奪い構造を破壊することが可能になるものの、脱塩素化反応を行うほどの Ca が残っていないことが低効率の原因となっていると考えられた。

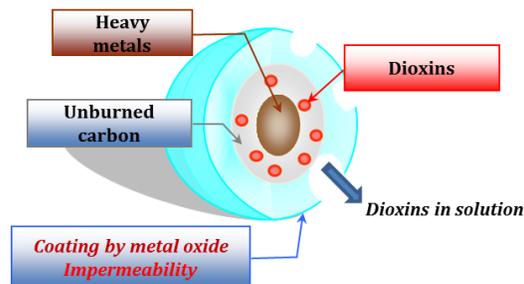
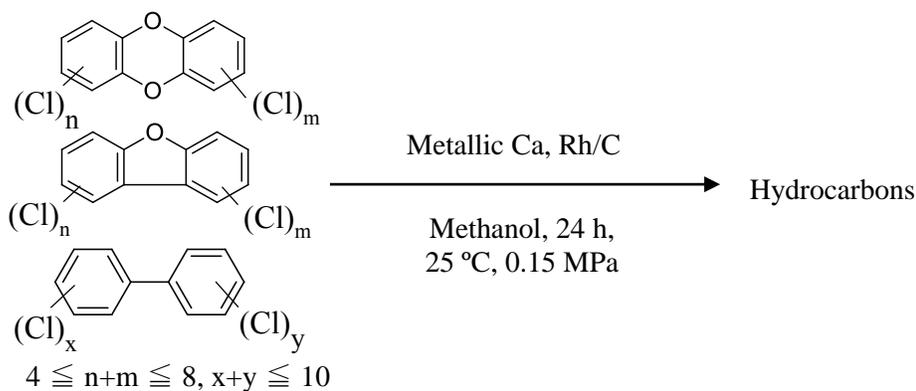
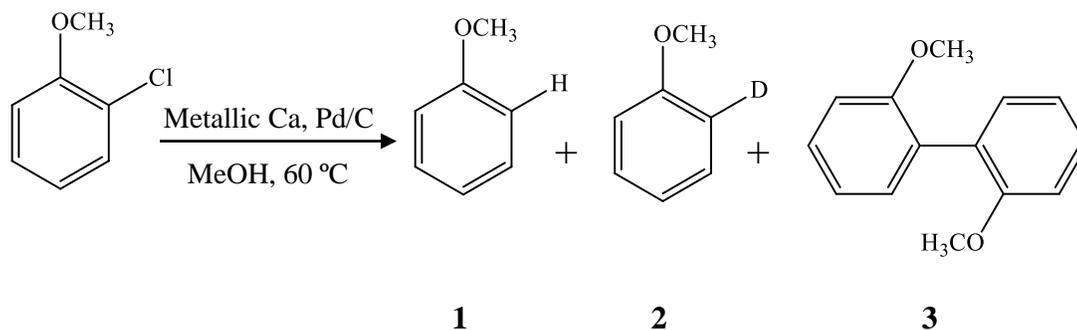


Fig. 3 Model of fly ash

そこで、金属 Ca とアルコールに加えて、脱塩素化反応の場として貴金属触媒を組み合わせた金属カルシウム触媒法を開発した (Scheme 1)。本法は、多塩素体を優先して脱塩素化する電子移動還元法と低塩素体を優先して脱塩素化する接触水素化法の特徴を持ち合わせ、両技術の不得意な領域を補完し合う関係にある。また、通常の接触水素化反応で課題であった、系外からの水素導入は不要であり、安全かつ効率的で省資源な条件での還元的脱塩素化が可能となる。これにより、アルコールによってバルク中に溶出したダイオキシンを触媒上で脱塩素化反応することが可能となった。金属 Ca 触媒法を用いることで、室温下、24 時間の攪拌処理において 7806 pg TEQ/g の飛灰中ダイオキシンを 23.6 pg TEQ/g まで高効率な分解を達成した²⁰。さらに、土壌中の PCB (初期濃度 $1,300 \times 10^{-3}$ mg/kg) に対しても 0.62×10^{-3} mg/kg までの分解を達成した²¹。



Scheme 1 Hydrodechlorination of dioxins and PCBs by metallic Ca method



Scheme 2 Dechlorination of 2-chloroanisole by metallic Ca-catalyst method

前述の通り様々な用途で金属 Ca 触媒法を利用展開してきたが、同時に反応メカニズムの解明についても研究を進めてきた。これまでの検討によって、ダイオキシンのモデル化合物であるモノクロアニソール類の脱塩素化反応 (Scheme 2) について、以下、三つの事項が明らかとなっている²²。

- 1) 還元反応にはアルコールのヒドロキシ水素が利用される。
- 2) 脱塩素化反応は触媒上で進行する。
- 3) わずか 0.02MPa の内圧下において 96%以上の脱塩素化効率を達成できる。

まず項目 1) については、メタノール構造中のどの部位の水素が反応に利用されているのか重水素標識アルコールを用いて明らかにした (Table 3)。重水素標識アルコールは、ヒドロキシ水素を重水素化しているメタノール-d₁、及び、メチル基の水素を重水素化しているメタノール-d₃の二種類を用いた。Entry 1 では、重水素標識アニソールが 88.9%生成しているのに対し、Entry 2 では重水素標識アニソールが生成していないことが明らかとなった。このことから、メタノールのヒドロキシ水素が還元反応に利用されていることが示唆される。

Table 3 Dechlorination of 2-chloroanisole using D-labeled methanol^a

Entry	Solvent	Recovery (%)	Products (%)		
			1	2	3
1	MeOH-d ₁	-	-	88.9	11.1
2	MeOH-d ₃	-	88.6	-	10.4

^a 1 mmol of 2-chloroanisole, 4 mmol of Ca, 0.1 g of Pd/C, and 5 mL of methanol were mixed in a sealed tube for 2 h.

Table 4 Effect of combination of reagents on dechlorination efficiency

Entry	Ca	Pd/C	Recovery (%)	Products (%)	
				2	3
1 ^a	+	+	3.8±0.2	93.1±0.6	3.0±0.4
2 ^b	-	+	100.0	N.D.	N.D.
3 ^c	+	-	92.9±0.7	7.1±0.8	N.D.

^a 1 mmol of 2-chloroanisole, 2 mmol of Ca, 0.1 g of Pd/C, and 5 mL of methanol were mixed in a sealed tube for 2 h. ^b 1 mmol of 2-chloroanisole, 0.1 g of Rh/C, and 5 mL of methanol were mixed in a sealed tube for 2 h. ^c 1 mmol of 2-chloroanisole, 4 mmol of Ca, and 5 mL of methanol were mixed in a sealed tube for 4h. ^d N.D.=not detected.

Table 5 Hydrogen pressure (Ca-catalyst method and catalytic method)

Method	Hydrogen pressure (MPa)	Recovery (%)	Products (%)	
			2	3
Ca-catalyst ^a	0.011-0.021	3.8±0.7	92.9±1.5	3.3±0.9
	0.036-0.037	3.8±0.2	93.1±0.6	3.0±0.4
Catalyst-H ₂ gas ^b	0.028-0.033	97.8	2.2	-

^a Conditions; Substrate: 2-Chloroanisole (1 mmol), Pd/C (0.1 g), Ca (1.5 mmol), Methanol (5 ml), 60 °C, 2 h. ^b Conditions; Substrate: 2-Chloroanisole (2.1 mmol), Pd/C (0.21 g), Methanol (10.5 ml), 60 °C, 2 h.

次いで、項目 2) については、反応薬剤の組み合わせが与える脱塩素化反応効率への影響について検討した (Table 4)。Entry 1 より、Ca、及び触媒が組み合わせることにより 96% の脱塩素化効率が達成する反応であるが、どちらかが欠けることにより、その効率が極端に低くなることがわかる (Entry 2, 3)。このことから、組み合わせが高効率に反応を進行させる要因であることが明らかとなった。加えて、Ca のみ (電子移動還元) では、ほとんどが原料回収であったが、そこに触媒を加えることにより反応が進行する。よって、低塩素化合物の還元反応においては、触媒上で脱ハロゲン化反応が優先的に進行することが示唆された。

最後に、項目 3) については、金属カルシウム触媒法による脱塩素化反応に最低限必要な水素圧について検討した (Table 5)。その結果、わずか 0.02 MPa の内圧下において約 96% もの脱塩素化効率を達成した。加えて、0.02 MPa と等モルの水素ガス供給下において同様

に接触水素化反応を行うと、ほとんどが原料回収となることが明らかとなった。このことから、金属 Ca 触媒法と接触水素化反応は異なる水素利用経路を有していることが示唆された。

以上の結果より、アルコールのヒドロキシ水素を利用して Ca 上で発生した原子状水素は、圧力が極めて低い条件下で高効率に進行することから、分子状水素として気相

中に放出されるのではなく、触媒との接触により原子状のまま Ca から触媒へ移動していることが予想される (Fig. 4)。しかしながら、反応内圧がほぼ大気圧下で反応が進行することは実験的に明らかとなったが、触媒上に原子状水素が吸着していることは不明のままである。

そこで本研究では、大きく二つの事項について検討する。第一に、金属 Ca 触媒法の脱ハロゲン化能の特性について検討するため、脱ハロゲン化経路やハロゲン種による脱離効率の比較について行う。第二に、金属カルシウム上で発生した原子状水素 (アルコールのヒドロキシ水素由来) が触媒上 (担体または金属上) へ移動し吸着することを表面電位測定から明らかとする。

第一章は緒言とした。本研究の背景となる POPs の基本的性質及び社会的背景をまとめた。さらに、既存の脱塩素化技術の原理とその課題を総論的にまとめ、当該技術との比較を行った。また、これまでに明らかとなった当該技術の分解メカニズムの一部についてまとめた。

第二章では触媒の物性評価について述べた。粒度分布測定、走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)、X 線回折 (XRD)、及び X 線光電子分光 (XPS) を用いて、4 種の貴金属触媒 (Pd/C, Rh/C, Pt/C, Ru/C) の粒度と表面状態に関する初期物性をまとめた。さらに、XRD および XPS 分析については、反応後の触媒を評価するため、Ca と混合後の触媒も評価した。

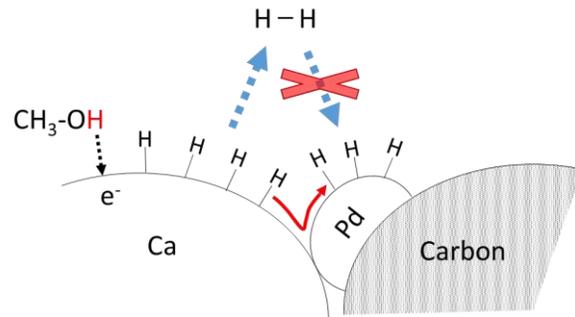


Fig. 4 Expected pathway of atomic hydrogen between Ca and catalyst

第三章は、金属カルシウム触媒法による脱ハロゲン化反応について述べた。基質は、ヘキサブロモベンゼンまたはヘキサクロロベンゼンを用いた。まず、金属カルシウム、触媒、アルコールの組み合わせが脱ハロゲン化反応効率へ与える影響について評価し、それぞれの薬剤の役割について明らかにした。次いで、ヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応から、生成された臭素化ベンゼン類を出発原料として、それぞれの脱臭素化反応経路や脱臭素化効率について考察した。最後に、ヘキサブロモベンゼンの脱臭素化経路を求め、ヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応との反応性の比較、そして、金属カルシウムとアルコールによる電子移動還元法との脱ハロゲン化反応経路との比較について述べた。

第四章は、ゼータ電位測定による触媒上原子状水素の評価と脱塩素化反応との関連について述べた。原子状水素が触媒上貴金属の空軌道に配位すると、原子状水素がもつ電子が軌道上に広がるため、原子状水素が吸着した触媒表面は正電位を帯びると推測した。まず、その仮説に基づき、有機溶媒中でのゼータ電位測定法を確立した。次いで、各種反応剤の単独あるいはすべての組み合わせでゼータ電位を測定し、その Ca 濃度依存性について検討した。最後に、クロロベンゼンの分解効率と触媒のゼータ電位及び触媒表面評価の関係について述べた。脱塩素化反応の効率とゼータ電位の比較を行い、さらに表面物性の点からも比較した。

第五章は、総括である。本研究で得られた結果について考察を行うとともに、今後の展望について述べた。

第二章 触媒物性評価

2-1 はじめに

本章では、次章以降で用いる触媒の物性評価を行った。本研究では、一般的に市販されている粉体の貴金属触媒を使用している。

触媒物性評価において、触媒表面で反応分子が結合と開裂を行う部位を活性点といい、その活性点を特定することが触媒反応を解明することや新触媒を開発することに役立つ。しかしながら、均一系触媒とは異なり、不均一系触媒で

は、当然ながら固体表面は均一でなく、固体表面はその内部とは異なり、分子の結合が切れた特異な電子状態が表面に露出しているため、内部とは異なった性質を持つ。そのため、このような固体表面を分析、評価することが重要となる²³。

一般的に、触媒の評価方法は、表面観察、表面組成、吸着能評価に大別される (Table 1)。本研究では、粒度分布測定、電子顕微鏡 (SEM-EDS)、X 線回折、X 線光電子分光法を用いた評価を行う。粒度分布測定では、触媒粒子の粒子径分布について把握する。SEM-EDS 分析では、二次電子像から触媒粒子の大きさや形状について把握し、反射電子像から担持材である活性炭上の貴金属の分布状態について観察した。X 線回折では、バルクの結晶構造について観察した。X 線光電子分光法では、X 線回折分析から得られた元素をさらに分析し、その原子の価数について明らかにし、金属酸化状態について明らかにした。XRD および XPS 分析については、触媒自体の分析に加えて、反応後の触媒の状態を想定したカルシウム混合後の触媒の分析を行った。

Table 1 General catalyst characterization

Surface observation	SEM
	TEM
Surface composition	XRD
	XPS
	XAFS
Adsorption ability	TG-MS
	TPD

2-2 カルシウム混合触媒サンプル調製方法

カルシウム混合触媒サンプルの調製は、調製時に酸化するのを防ぐため、一連の操作をアルゴン置換グローブボックス内 (Fig. 1) で行った。また、触媒のみの分析は未処理のまま各分析に用いた。

20 mg の各貴金属触媒に 20 mL の脱水メタノールと混合し、あらかじめ調製した金属カルシウム懸濁液を 1 mL 分注し、触媒とメタノール混合液に加え 2 時間、400 rpm 条件下で攪拌した。攪拌後、セライトを 10 mg 加え、軽く攪拌した後、自然ろ過・自然乾燥を行い分析サンプルとした。セライトは、測定の際に大気下に曝されたとき、未反応のカルシウムが発熱し発火を防ぐため分散剤として加えている。得られたサンプルは褐色瓶に入れ、アルゴン雰囲気下、パラフィルムで密閉にして保管した。各測定に用いた試薬は Table 2 に示した。



Fig. 1 Glove box

Table 2 Chemical reagents

Reagent	Company
Pd/C (5 wt%)	Sigma Aldrich Japan Co.
Rh/C (5 wt%)	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
Pt/C (5 wt%)	Sigma Aldrich Japan Co.
Ru/C (5wt%)	Sigma Aldrich Japan Co.
Metallic calcium	Kishida chemical Co. Ltd.
Celite-545	Kishida chemical Co. Ltd.
Argon gas	Taiyo Nippon Sanso Co.

2-3 粒度分布測定

2-3-1 実験方法

粒度分布測定は、広島県西部工業技術センターにて行った。金属カルシウム触媒法は、アルコール中で反応が行われるため、測定溶媒は、エタノールを用いた。100 mL のエタノールに 1 g の貴金属触媒 (Pd/C, Rh/C, Pt/C, Ru/C) を加え懸濁液を調製した。サンプラー (500 mL 容のビーカー) に 300 mL 程度のエタノールを入れ、そこに触媒懸濁液を2~3滴加えた。超音波



Fig. 2 Laser diffraction particle size analyzer (SALD-1100, SHIMADZU)

により触媒を分散させた後、サンプルチューブをサンプラーにセットし、測定を行った。粒度分布測定装置は、レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-1100, SHIMADZU) を使用した (Fig. 2)。また、装置の測定範囲は、0.1~45 μm である。

2-3-2 貴金属触媒の粒度分布

Fig. 3 に Pd/C, Rh/C, Pt/C, および Ru/C 貴金属触媒の粒度分布を示した。Pd/C に関しては、粒径範囲は 1.4~110 μm であり、平均 17.39 μm であった。Rh/C に関しては、1.4~150 μm の粒径範囲であり、平均 24.51 μm であった。Pt/C に関しては、1.4~110 μm の粒径範囲であり、平均 25.83 μm であった。最後に、Ru/C に関しては、1.4~150 μm の粒径範囲であり、平均 35.96 μm であった。すべての触媒で最も小さい粒径から 100 倍程度の幅があることが明らかとなった。

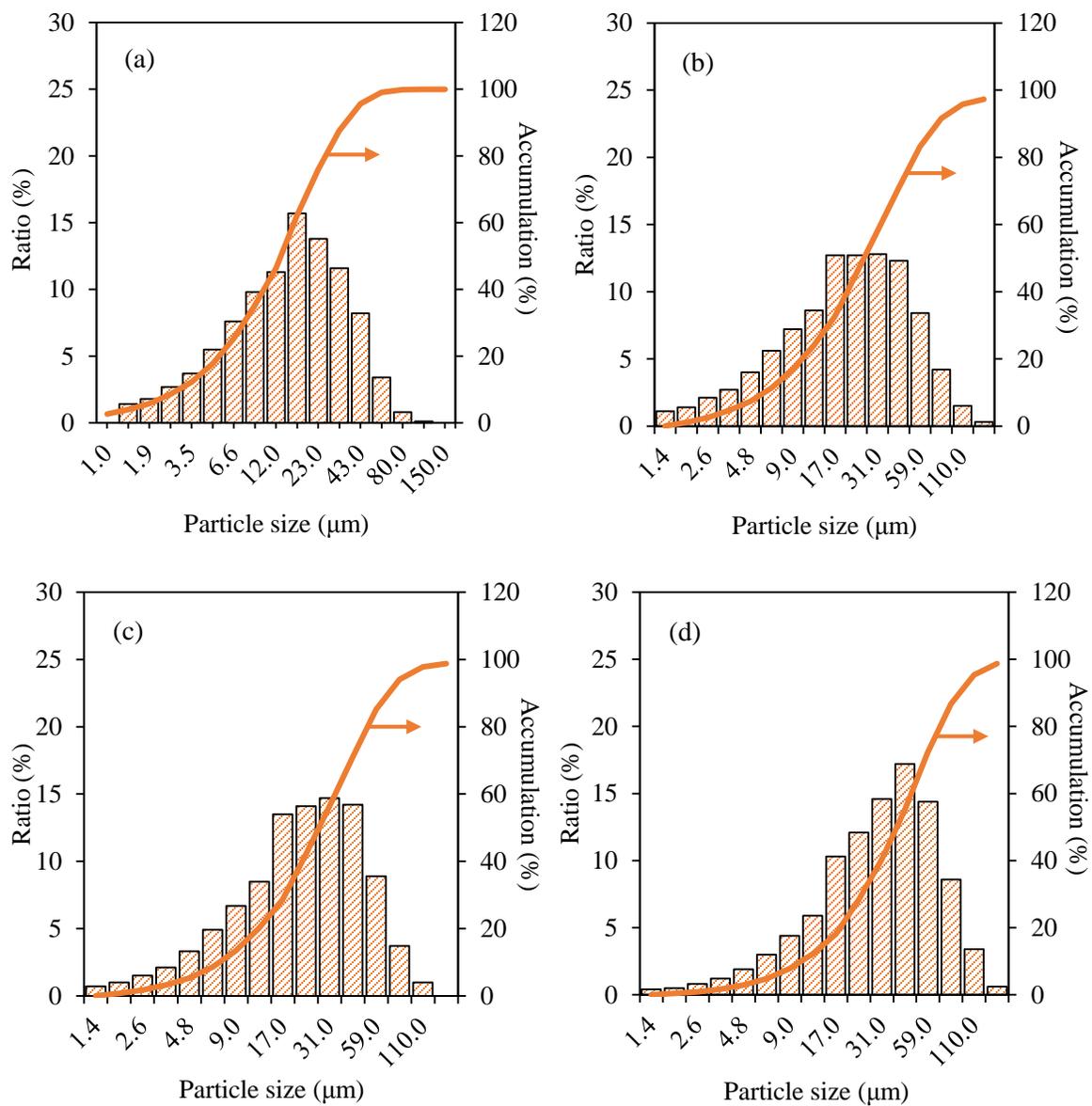


Fig. 3 Particle size distribution of Pd/C, Rh/C, Pt/C, and Ru/C by measurement of laser diffraction particle size analyzer. (a) Pd/C, (b) Rh/C, (c) Pt/C, (d) Ru/C.

2-4 電子顕微鏡観察

2-4-1 実験方法

数 mg の貴金属触媒 (Pd/C, Rh/C, Pt/C, Ru/C) を、カーボンテープを貼り付けた試料台にふりかけ、ブローアを用いて余分な試料を除いた。なお、測定に用いた触媒は、未処理のまま使用した。試料台を装置 (JSM-6520A, JEOL) にセットし、真空下にした。二次電子像観察の場合、5 keV の加速電圧、5~10 のスポットサイズ、10 mm の焦点距離 (WD) に設定して観察した。



Fig. 4 Scanning electron microscope-Energy dispersive X-ray spectrometer (JSM-6520A, JEOL)

反射電子像観察の場合、5 keV (Pd/C, Rh/C, Pt/C) 及び 20 keV (Rh/C) の加速電圧、53~60 のスポットサイズ、10~11 mm の焦点距離に設定して観察した。EDS 分析に関しては、20 keV の加速電圧、10 mm の焦点距離、および特性 X 線のエネルギーの単位時間あたりの発生回数 (計数率) が約 4000 程度になるまでスポットサイズを 50~70 程度に調節して観察した (Fig. 4)。

2-4-2 貴金属触媒の SEM-EDS 観察

SEM-EDS 分析から触媒の表面観察と組成分析を行った (Fig. 6, 7)。表面観察では、二次電子像に加えて、反射電子像を測定することにより、貴金属部分の分布観察を可能にした。また、組成分析では、面分析と点分析を行い、反射電子像によって観察された貴金属部分の点分析をすることにより、貴金属が存在するエビデンスとした。二次電子観察 (SE 像) では、粒度分布のとおり、粒子径の異なった触媒がみられた。Pd/C の場合は、他の触媒と比較すると、形が大きく異なっていた。Rh/C、Pt/C、Ru/C の場合は、粒形が丸形の粒子が多く観察されたが、Pd/C の場合、活性炭と類似した粒形であった (Fig. 5)。反射電

子像（BSE 像）では、軽元素（原子番号 Ar 未満）または重元素（原子番号 Ar 以上）を輝度の大小で判別することが可能である。この場合、貴金属は重元素であるため、炭素部分よりも明るく観察される。得られた BSE 像から貴金属サイズを算出すると Table 3 となった。しかしながら、BSE 像はスポットサイズを大きく設定して観察する必要があるため、分解能が低く、実際のサイズよりも大きく観察している可能性がある。そのため、より正確に観察するためには透過型電子顕微鏡（TEM）による観察が必要である。

EDS 分析に関しては、触媒中に存在する元素について定量分析を行った（Table 4）。EDS 分析で得られた、それぞれの触媒に関する EDS スペクトルを Figure 7 に示した。それぞれ、貴金属、炭素、および酸素が検出され、その質量比は 3.3～4.5%、73.8～84.2%、および 12.5～21.8%であった。約 20%程度が酸素であることから、貴金属または炭素が酸化されている可能性がある。より詳しく貴金属の酸化状態を明らかにするため、項目 2－5 にて X 線光電子分光法を用いて分析を行った。

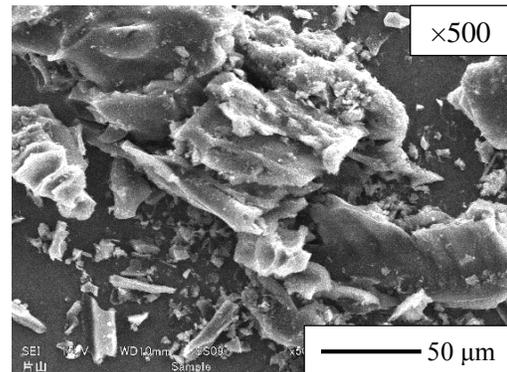


Fig. 5 SEM image of activated carbon

Table 3 Particle and part of precious metal size by SEM

	Particle size (μm)	Precious metal size (μm)
Pd/C	17.39	0.333
Rh/C	24.51	0.454
Pt/C	25.83	0.333
Ru/C	35.96	2.222

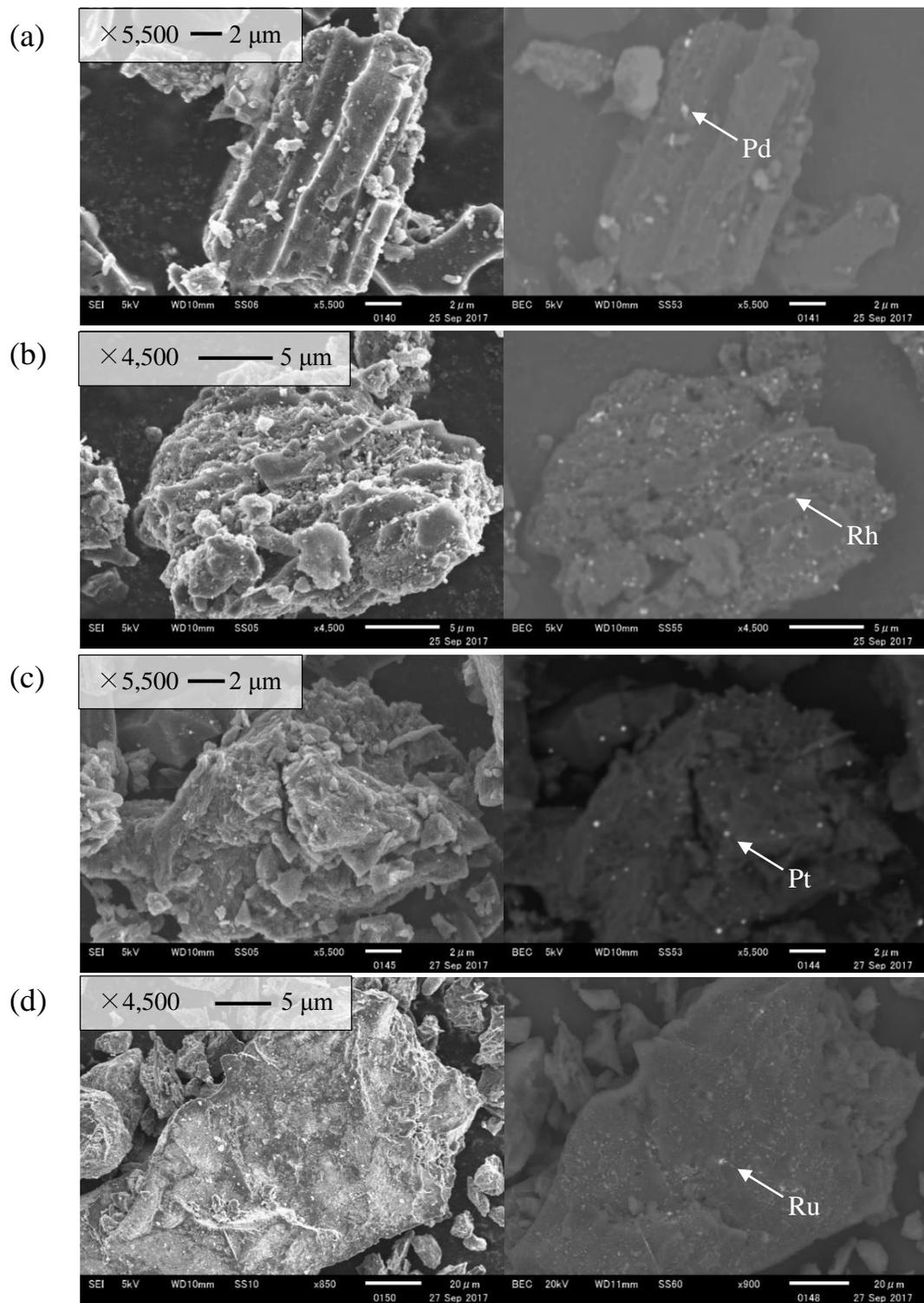


Fig. 6 SEM analysis of Pd/C, Rh/C, Pt/C and Ru/C. (a) Pd/C, (b) Rh/C, (c) Pt/C, and (d) Ru/C. Left side is secondary electron image. Right side is backscattered electron image. 5 keV.

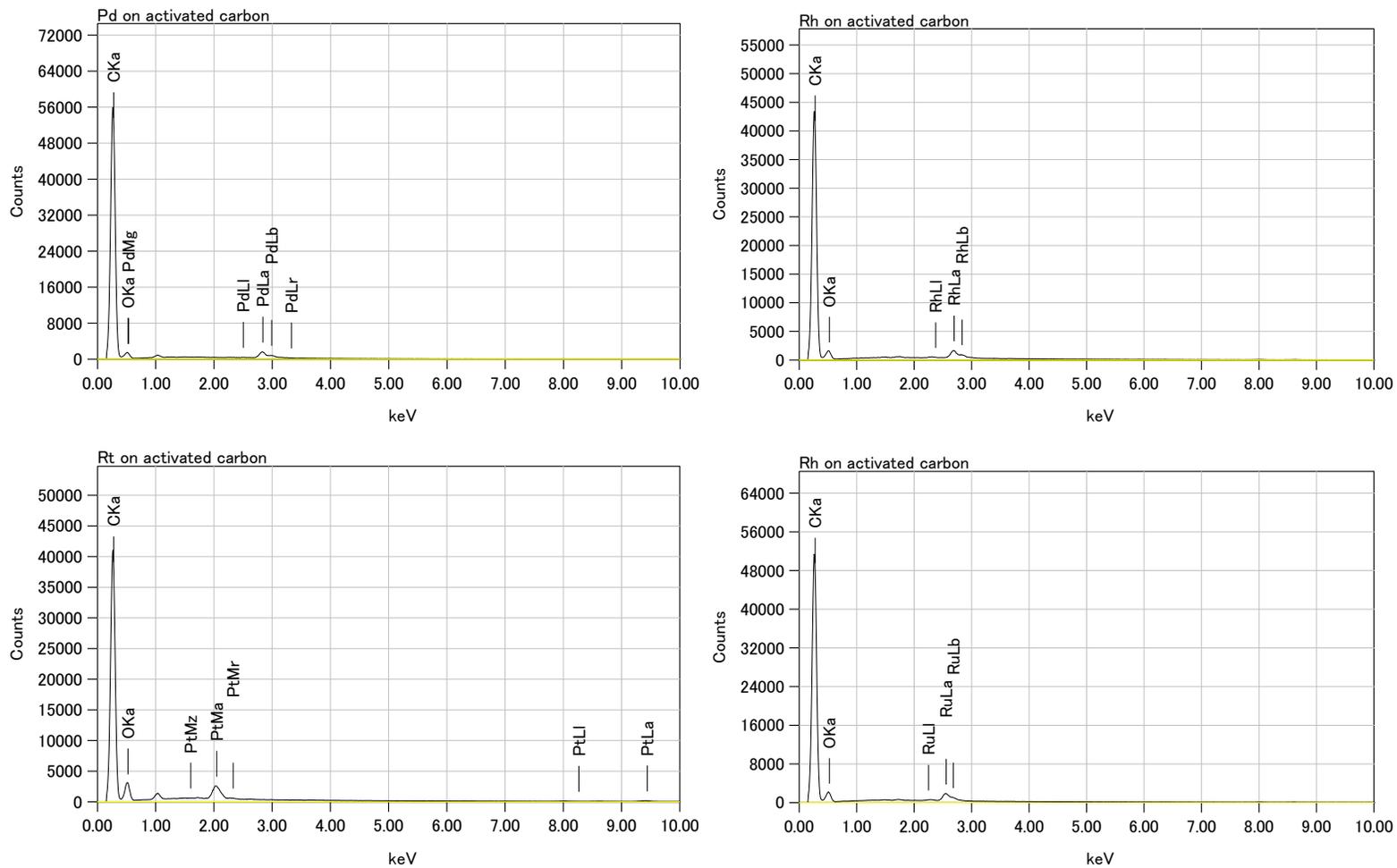


Fig. 7 EDS analysis of precious catalyst. (a)Pd/C, (b)Rh/C, (c)Pt/C, and (d)Ru/C.

Table 4 EDS analysis

Catalyst	Element	keV	Weight %	Error %	Atom %
Pd/C	C (K)	0.277	84.24	0.18	89.63
	O (K)	0.525	12.49	3.42	9.98
	Pd (L)	2.838	3.28	1.50	0.39
Rh/C	C (K)	0.277	80.61	0.18	86.81
	O (K)	0.525	15.75	3.12	12.73
	Rh (L)	2.696	3.64	1.41	0.46
Pt/C	C (K)	0.277	73.78	0.16	81.62
	O (K)	0.525	21.77	1.92	18.08
	Pt (M)	2.048	4.45	1.35	0.30
Ru/C	C (K)	0.277	79.52	0.17	85.67
	O (K)	0.525	17.21	2.87	13.92
	Ru (L)	2.558	3.27	1.36	0.42

2-5 粉末 X 線回折測定

2-5-1 実験方法

ガラス試料板（底あり）に貴金属触媒（Pd/C, Rh/C, Pt/C, Ru/C）を数百 mg のせ、別のガラス板を用いて平らに広げてから試料ステージに装着した（Fig. 8）。なお、貴金属触媒のみでは、未処理のまま分析に用い、金属カルシウム共存貴金属触媒の調製は、項目 2-2 に示した。XRD（X'Pert PRO MPD, PANalytical）は、管球陰極に純銅を用いて Cu-K α の特性 X 線（波長 = 1.540598 nm）を回折に用い、発生した X 線は Ni フィルターによって単色化した。管球の電圧は 45 kV、電流は 40 mA に設定して測定した。測定は、2 θ が触媒単体の評価は 20°–90°、カルシウム混合触媒は 5°–90° の範囲まで行った（Fig. 9）。

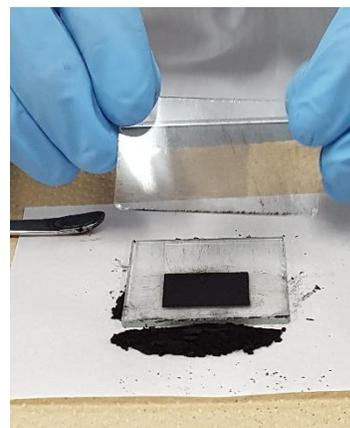


Fig. 8 Glass sample holder

2-5-2 貴金属触媒の X 線回折測定

まず、金属カルシウムが非共存下である触媒の XRD 分析について Fig. 10 に示した。Pd/C に関しては、 $2\theta = 40.0^\circ, 50.0^\circ, 67.7^\circ$ にそれぞれ、Pd(111)、(200)、(220)の結晶面のピークが観測された²⁴⁻²⁸。Rh/C に関しては、 $2\theta = 42.4^\circ, 68.1^\circ, 81.4^\circ$ にそれぞれ、Rh(111)、(200)、(220)、(311)の結晶面由来のピークが観測された^{29,30}。Pt/C に関しては、 $2\theta = 39.8^\circ, 45.8^\circ$ にそれぞれ Pt(111)、(200)の結晶由来のピークが観測された^{31,32}。Ru/C に関しては、 $2\theta = 36.4^\circ, 50.1^\circ, 68.0^\circ$ にそれぞれ、Ru(100)、(200)、(220)の結晶面由来のピークの観測された³³⁻³⁶。しかしながら、今回測定した触媒は貴金属担持量が 5 wt%であったため、回折パターンが小さい。さらに貴金属の結晶構造を明らかにするためには、担持量がより多い触媒を分析する必要がある。

次いで、カルシウム共存貴金属触媒の XRD 分析結果を Fig. 11 に示した。Fig. 10 と同様に貴金属の結晶面について比較を行いたいが、分散剤として加えたセライトや金属カルシウムの量が多く、貴金属由来のピークがみることが困難であった。

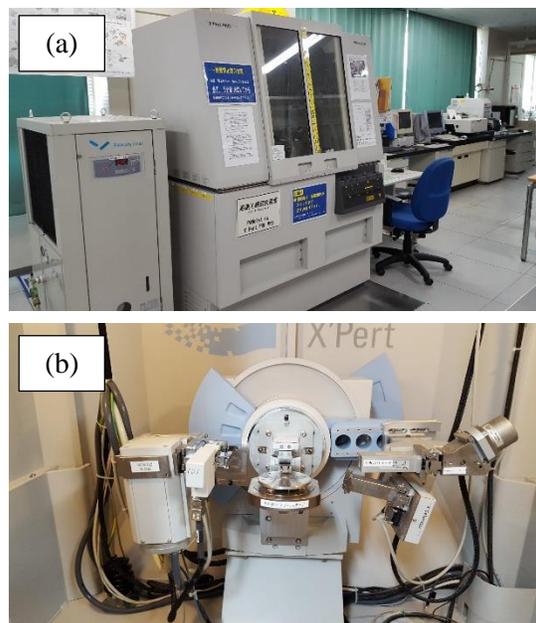


Fig. 9 X-ray diffractometer. (a) the outside appearance, (b) Centralized optical system. (X'Pert PRO MPD, PANalytical)

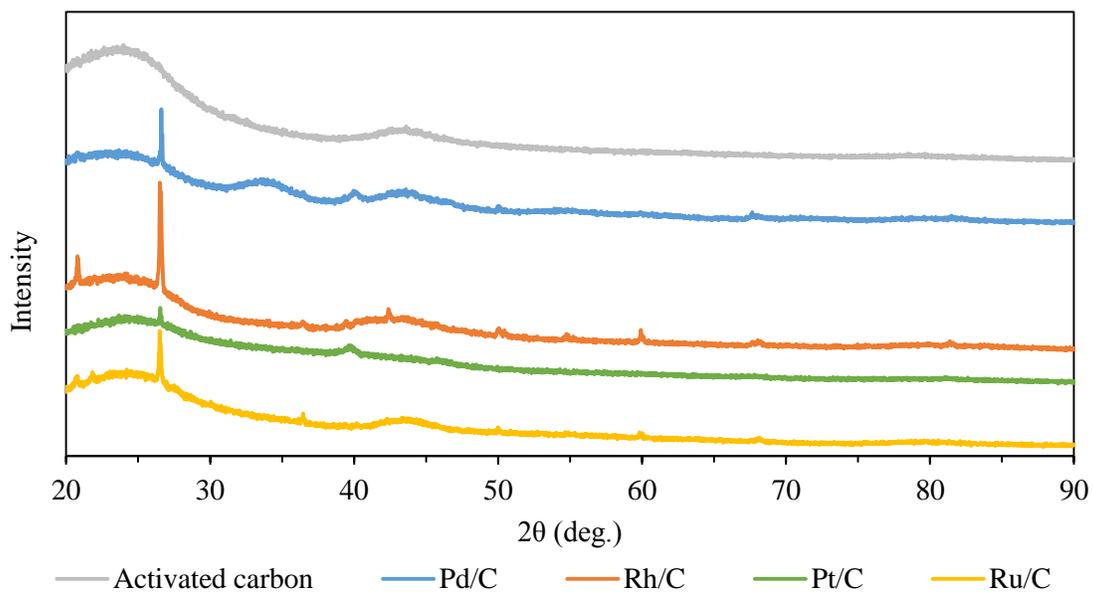


Fig. 10 XRD spectra of precious metal catalyst. Activated carbon as control (gray), Pd/C (blue), Rh/C (orange), Pt/C (green), and Ru/C (yellow).

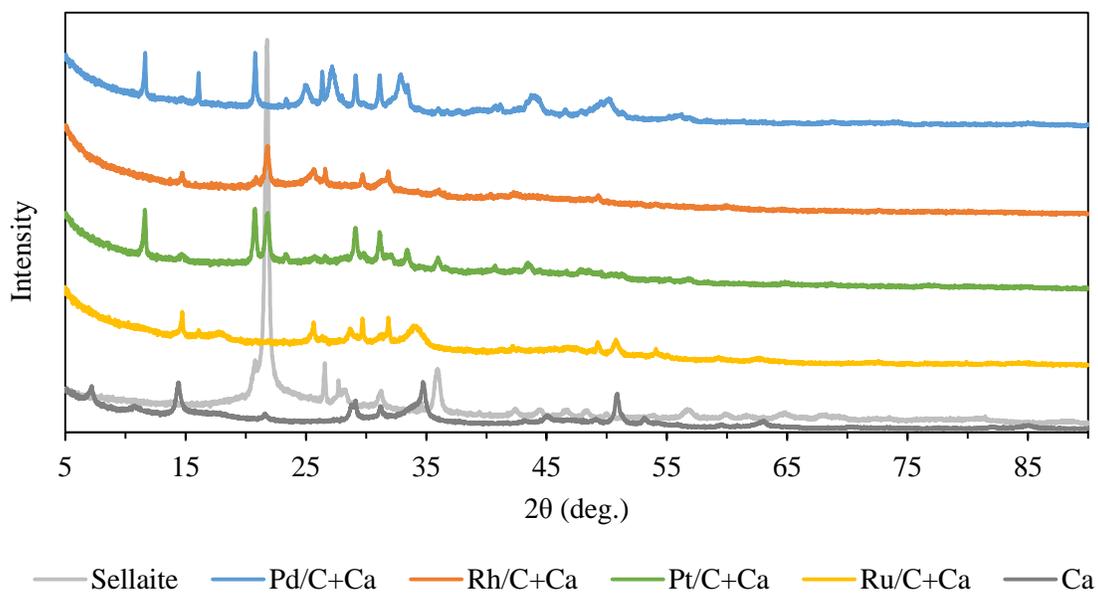


Fig. 11 XRD spectra of precious metal catalyst with Ca. Sellaite (light gray) and Ca (dark gray) were as control. Pd/C (blue), Rh/C (orange), Pt/C (green), and Ru/C (yellow) were stirred with Ca suspension for 2 h at room temperature under Ar.

2-6 X線光電子分光分析

2-6-1 実験方法

試料（貴金属触媒および金属カルシウム共存触媒）を両面導電性テープに固定し、サンプルホルダに装着した（Fig. 12）。試料は、未処理の貴金属触媒（Pd/C, Rh/C, Pt/C, Ru/C）および金属カルシウム共存貴金属触媒を用いた。X線光電子分析装置（AXIS-Ultra DLD, Kratos）を用いて（Fig. 13）、Al-K α モノクロ X 線の照射によって発生した光電子を DLD（Delay-line detector）検出器によってカウントした。得られたスペクトルは、C 1s の C-C 結合エネルギーである 284.6 eV にキャリブレーションした。XPS 分析から、触媒上貴金属の酸化状態（価数）や酸化物の割合について評価した。スペクトル解析には、Thermo XPS データベース³⁷および NIST XPS データベース³⁸を参考にしてピークの定性分析を行った。

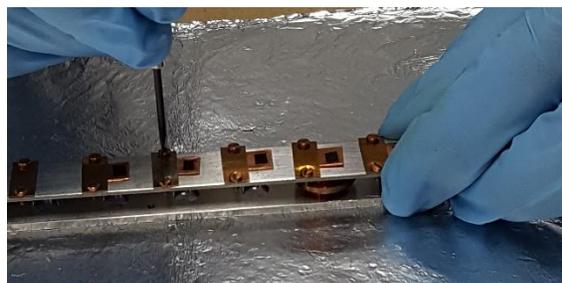


Fig. 12 Sample holder



Fig. 13 X-ray photoelectron spectrometer (AXIS-Ultra DLD, Kratos)

2-6-2 貴金属触媒の X 線光電子分光分析

XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）は試料表面に X 線を照射し、表面から飛び出る電子の運動エネルギーを測定することにより表面（表面から数 nm の深さ）の元素分析・化学状態分析を行う。本研究では、金属カルシウム触媒法による脱ハロゲン化反応を想定し、金属カルシウム添加前後の貴金属触媒（Pd/C, Rh/C, Pt/C, Ru/C）について分析し、貴金属の化学状態に着目して比較した。

Pd/C については、Pd 3d_{3/2} 及び Pd 3d_{5/2} のピークが見られ、それぞれ 3つのピークに波形処理をした。そのピークは、それぞれ 335.5, 337.2, 430.8, 342.6, 338.7, 344.5 eV に分離し、零価、二価、四価の Pd 由来のピークが見られ 22.6%、65.2%、12.2% の存在率であった^{24,25,27,37,38}。Rh/C、Pt/C、Ru/C も同様にピーク解析を行い、それぞれピーク分離を Fig. 14 に示した。Rh/C については零価および三価のピークがみられ、28.6% および 71.4% の面積比であった^{29,30,37,38}。Pt/C については、零価、二価、および四価のピークがみられ、それぞれ 17.9%、50.7%、および 27.2% の面積比であった^{31,37,38}。Ru/C に関しては、零価のピークはみられず、四価および水酸化物由来のピークが得られた^{33-35,37,38}。その面積比は、62.8% および 37.2% であった (Table 5)。

一方、金属カルシウムと触媒を 2 時間混合した触媒について同様に分析を行うと、貴金属酸化物が金属カルシウムにより還元された傾向がみられた (Fig. 15)。Pd/C に関しては、Ca 非共存下では四価のピークがみられたが、Ca 共存下では零価と二価のみであり、四価の酸化物は二価へと還元されたと考えられる。Pt/C や Ru/C についても同様の結果が得られ、Ca 非共存下では、四価の面積比がそれぞれ 27.2% と 37.2% であったが、Ca 共存下では 11.24% と 26.35% と減少し、二価や零価へと還元した傾向がみられた。Rh/C に関しては、他の触媒とは異なり、三価の比率が減少したものの CaRh₂O₄ と Ca と結合したピークがみられた (Table 6)^{37,38}。

以上の結果から、Ca 共存触媒では貴金属酸化物が還元された傾向がみられたことから、Ca と貴金属の間で電子の授受が行われていると考えられる。

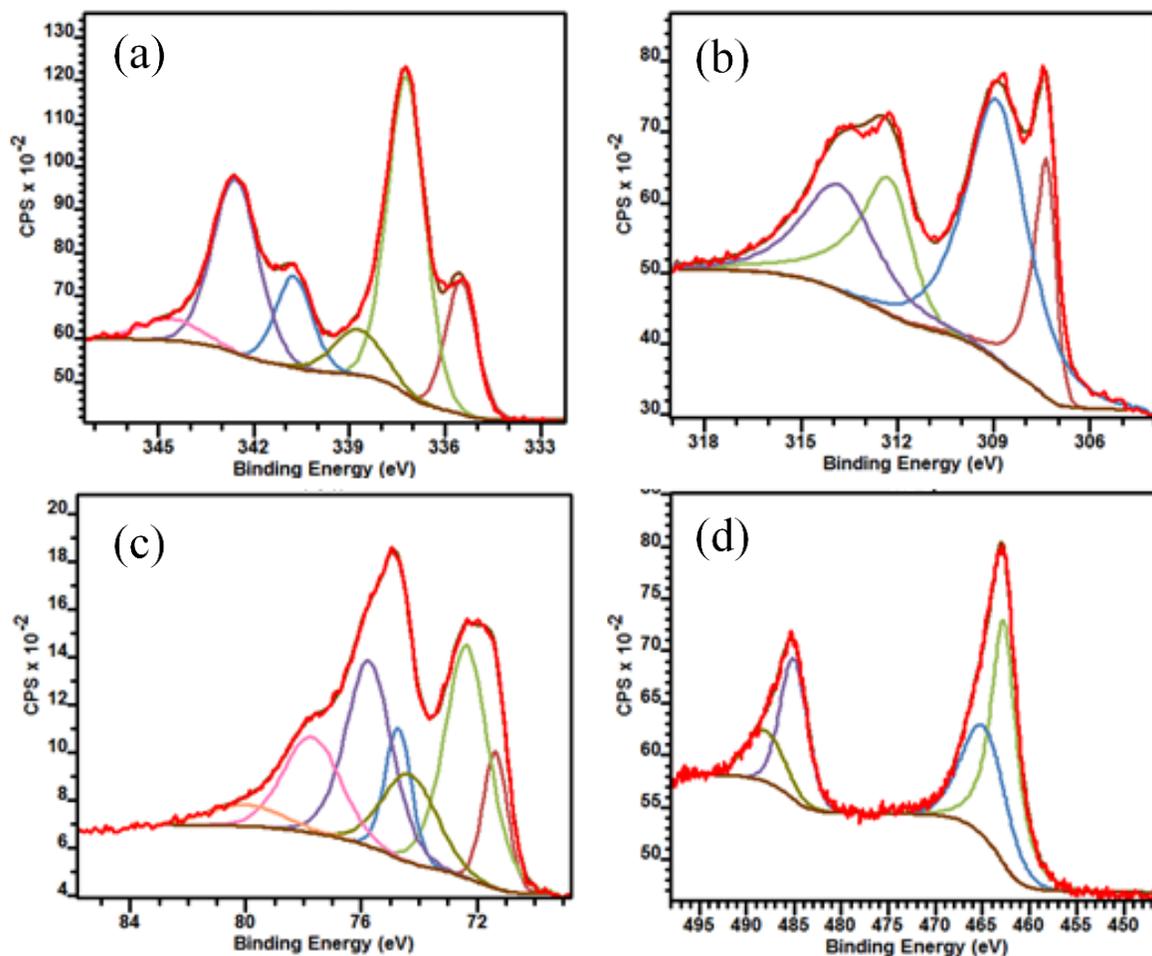


Fig. 14 XPS spectra of precious metal catalyst: Pd 3d of Pd/C (a), Rh 3d of Rh/C (b), Pt 4f of Pt/C (c), and Ru 3p of Ru/C (d).

Table 5 Oxidation state of precious metal in catalyst determined by XPS

Catalyst ¹	M (0)	M (II)	M (III)	M (IV)
Pd/C	22.6%	65.2%	-	12.2%
Rh/C	28.6%	-	71.4%	-
Pt/C	17.9%	50.7%	-	27.2%
Ru/C	62.8%	-	-	37.2%

M=Metal, ¹ Untreated catalyst

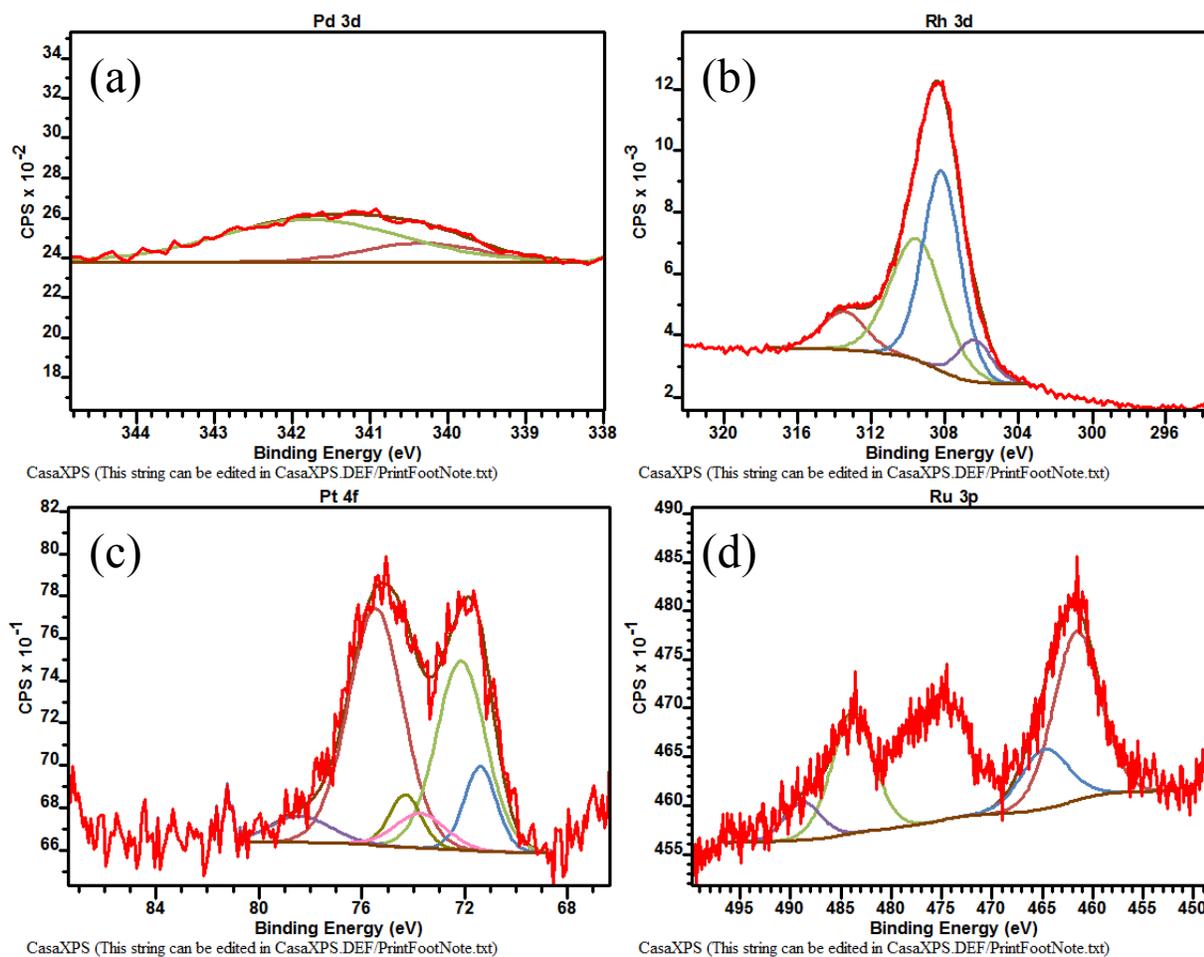


Fig. 15 XPS spectra of precious metal catalyst with Ca. Pd 3d of Pd/C (a), Rh 3d of Rh/C (b), Pt 4f of Pt/C (c), and Ru 3p of Ru/C (d).

Table 6 Oxidation state of precious metal in catalyst with Ca determined by XPS

Catalyst ¹	M (0)	M (II)	M (III)	M (IV)	M-Ca
Pd/C	22.16	77.84	-	0	-
Rh/C	9.15	-	48.93	-	41.91 (CaRh ₂ O ₄)
Pt/C	20.11	68.65	-	11.24	-
Ru/C	73.63	-	-	26.35	-

M=Metal, 1 The catalyst was prepared to stirrer with Ca in dehydrated MeOH for 2 hours under N₂.

2-7 小括

本章では、本研究で用いる貴金属触媒の基礎物性を粒度分布、電子顕微鏡、X線回折、及びX線光電子分光を用いて明らかにした。粒度分布測定では、触媒粒子の粒子径分布について把握した。Pd/C、Rh/C、Pt/C、及びRu/Cそれぞれの平均粒子径は、17.39 μm 、24.51 μm 、25.83 μm 、35.96 μm であった。

SEM-EDS分析では、二次電子像から触媒粒子の大きさや形状について把握し、反射電子像から担持材である活性炭上の貴金属の分布状態について観察した。Pd/Cの場合は、他の触媒と比較すると、形が大きく異なっていた。Rh/C、Pt/C、Ru/Cの場合は、粒形が丸形の粒子が多く観察されたが、Pd/Cの場合、活性炭と類似した粒形であった。

X線回折では、バルクの結晶構造について観察した。Pd/Cに関しては、 $2\theta=40.0^\circ$ 、 50.0° 、 67.7° にそれぞれ、Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)の結晶面由来のピークが観測された。Rh/Cに関しては、 $2\theta=42.4^\circ$ 、 68.1° 、 81.4° にそれぞれ、Rh(111)、Rh(200)、Rh(220)、Rh(311)の結晶面由来のピークが観測された。Pt/Cに関しては、 $2\theta=39.8^\circ$ 、 45.8° にそれぞれ、Pt(111)、Pt(200)の結晶由来のピークが観測された。Ru/Cに関しては、 $2\theta=36.4^\circ$ 、 50.1° 、 68.0° にそれぞれ、Ru(100)、Ru(200)、Ru(220)の結晶面由来のピークの観測された。

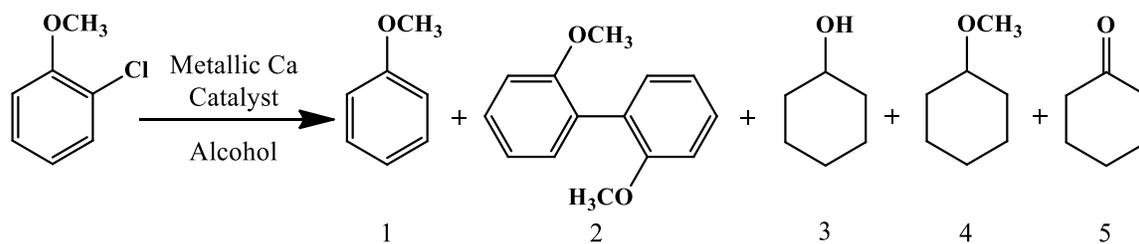
X線光電子分光法では、X線回折分析から得られた元素をさらに分析し、その原子の価数について明らかにし、金属酸化状態について明らかにした。Pd/Cについては、Pd 3d_{3/2}及びPd 3d_{5/2}のピークが見られ、それぞれ3つのピークに波形処理をした。そのピークは、それぞれ335.5, 337.2, 430.8, 342.6, 338.7, 344.5 eVに分離し、0価、2価、4価のPd由来のピークが見られ22.6%、65.2%、12.2%の存在率であった。Rh/C、Pt/C、Ru/Cも同様にピーク解析を行い、Rh/Cの場合、0価及び三価のRhが28.6%、71.4%みられた。Pt/Cの場合、0価、2価、4価のPtが17.9%、50.7%、27.2%みられた。最後にRu/Cの場合、0価のピークはみられず、4価、水酸化物が62.8%、37.2%みられた。これに対して、金属Caと触媒をメタノール中で2時間攪拌後の触媒を分析すると、4価から2価、または2価から0価へ還元された貴金属酸化物がみられ、さらにRh/Cに関しては、CaRh₂O₄由来のピークがみられたことから、Caから貴金属へ電子が移動していることに加えて、Caと貴金属が結合したことが明らかとなった。

第三章 金属カルシウム触媒法を用いた脱ハロゲン化反応

3-1 はじめに

本章では、金属カルシウム触媒法を用いたハロゲン化ベンゼンの脱ハロゲン化反応について検討した。緒言で述べた通り、金属カルシウム触媒法は、電子移動還元法と接触水素化法を組み合わせた手法である。金属カルシウムが溶解する際に発生する電子を還元反応に利用する電子移動還元法では、電子求引性である塩素や臭素を多く有する化合物の還元を得意としており、他方、水素分子を触媒上に高温・高圧条件下などで解離吸着させて還元利用する接触水素化法は、触媒上に基質を吸着する必要があるため、立体障害の少ない化合物の還元に適している。そのため、金属カルシウム触媒法は、両手法の得意とする反応場を合わせ持つことから、多置換ハロゲン体から低置換ハロゲン体に対する還元能を有している。これまでの検討から、金属カルシウム触媒法を用いて、ダイオキシン類やPCBsの分解を温和な条件下で99%以上の高効率な分解を達成している^{20,21,39,40}。今後、より活性の高い分解反応とするためには、分解経路を十分に検討し、各素反応における制御因子を検討することが重要となる。しかしながら、反応特性や反応経路については未だ不明点が多く、検討を重ねてきた。以下、これまで明らかとした実験事実について述べる。

始めに、ダイオキシン類やPCBsのモデル化合物であるクロロアニソールを用いて、薬剤種（貴金属触媒やアルコール）の影響や温度の影響について検討した（Scheme 1）²²。



Scheme 1 Reduction of 2-chloroanisole by metallic Ca-catalyst method

Table 1 Effect of precious metal catalyst on the reduction of 2-chloroanisole¹

Entry	Catalyst	Recovery ² (%)	Products ratio ³ (%)				
			1	2	3	4	5
1	Rh/C	0	88.3	-	9.6	1.6	0.5
2	Pd/C	1.0	94.3	4.7	-	-	-
3	Ru/C	95.1	4.9	-	-	-	-
4	Pt/C	95.4	4.6	-	-	-	-
5	Re/C	94.3	5.7	-	-	-	-

¹ Reaction conditions; 1 mmol of 2-chloroanisole, 4 mmol of metallic Ca, 0.1 g of 5 wt% catalyst (Rh: 48.6 μ mol, Pd: 47.0 μ mol, Pt: 25.6 μ mol, Ru: 49.5 μ mol, Re: 26.9 μ mol), 5 mL of methanol, and stirring for 2 h at 60 °C. ² Products were analyzed by GC-FID.

Table 2 Effect of the kind of alcohol for reduction of 2-chloroanisole¹

Entry	Solvent	Recovery (%)	Products ratio (%)	
			1	2
1	Methanol	1.0	94.3	4.7
2	Ethanol	57.7	41.1	1.3
3	1-Propanol ^b	77.3	19.7	-
4	2-Propanol	74.1	25.9	-
5	1-Buthanol ^b	62.4	34.6	-
6	2-Buthanol	65.2	34.8	-
7	Iso-Buthyl alcohol ^b	61.1	38.0	-
8	<i>t</i> -Buthyl alcohol	61.4	38.6	-
9	Water	30.7	69.3	-

¹ A mixture of 2-chloroanisole (1 mmol), Pd/C (0.1 g), metallic Ca (4 mmol), MeOH (5 mL) was stirred for 2h at 60 °C and 400 rpm.

貴金属触媒種の影響 (Table 1) について、Rh/C または Pd/C を用いた場合、99%以上の2-クロロアニソールが還元された (Entry 1, 2)。Rh/C の場合、脱塩素化されたアニソールの一部が環還元体 (化合物 3, 4 及び 5) まで進行 (Entry 1) し、Pd/C の場合、カップリング体 (化合物 2) が生成した (Entry 2)。これに対して、Ru/C、Pt/C、及び Re/C は脱塩素化効率が低く、約 95%の原料が残留し、約 5%のアニソールが生成した (Entry 3,4,5)。

次に、Table 2 にはアルコール種の影響について示した。メタノールを用いた場合、高い還元効率を示し、99%の 2-クロロアニソールが脱塩素化された (Entry 1)。エタノールを用いた場合、メタノールよりも還元速度が小さくなり、原料の約 60%程度が還元された

(Entry 2)。プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコールの場合、30%~40%程度の還元能であった (Entry 3-8)。以上より、鎖長の短いアルコールほど還元効率が高い傾向がみられた。これは、アルキル鎖長が短いほど、アルコール中のヒドロキシ水素の電子密度が小さくなることで水素が解離しやすく、より多くの原子状水素が生成したからだと考えられる。それに対して、アルキル鎖長が長いほど疎水性が増し、カルシウムの溶解性が低下するため還元効率が低下したと考えられる。

以上の検討を通じて、Pd/C 及びメタノールを用いた場合、60 °C 及び 2 時間の攪拌 (400 rpm) 条件下、クロロアニソールの還元反応は、99%の効率を達成した。

反応経路に関しては、ヘキサクロロベンゼン及びヘキサブロモベンゼンを用いて、脱ハロゲン化経路の検討を行った。検討は、毒性が最も低いことや、有機合成材料として有益であるシクロヘキサンを最終生成物として設定したため、環還元まで進行することが可能な Rh/C 触媒を選定した。また、メタノールに対する原料の溶解性が低いため、エタノールを用いて数日かけて分解を行った。しかしながら、長時間攪拌することで溶解したカルシウムが低溶解性のアルコキシドへと変化し、溶液の粘度が上がるのが原因となり、反応途中で攪拌が停止する課題が生じた。そこで、溶媒にアルコールとカルシウムアルコキシドを生成しないジエチルエーテルの混合溶媒の検討をした。エタノールとジエチルエーテルの混合比率と金属カルシウムの添加量の組み合わせの検討の結果、1 mmol の基質に対して、5 mmol の金属カルシウム、0.1 g の Rh/C、2 mL のエタノール、及び 8 mL のジエチルエーテルの条件が最適であることが明らかとなった⁴¹。この条件を利用して、これまでヘキサクロロベンゼンの分解経路はすでに明らかとなっている⁴²。この結果については、ヘキサブロモベンゼンの分解経路と比較しながら項目 3-12 で述べる。そこで本研究では、次に示す項目について検討した。

- (1) ヘキサクロロベンゼンを用いて薬剤の組み合わせが与える反応への影響
- (2) 金属カルシウム触媒法によるヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応経路の解明
- (3) ヘキサクロロベンゼンとヘキサブロモベンゼンの脱ハロゲン化経路の比較
- (4) 金属カルシウム触媒法と電子移動還元法による脱ハロゲン化経路の比較

3-2 実験方法

3-2-1 使用試薬、器具、及び装置

本章で使用した試薬、器具、及び装置は Table 3 または Table 4 に示した。実験で用いた試薬は精製せず用いた。

Reagent (Grade)	Company
Benzene (99%)	Sigma Aldrich Japan Co.
Cyclohexane (99.5%)	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
Bromobenzene	Kishida Chemical Co., Ltd.
1,4-Dibromobenzene	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
1,3-Dibromobenzene (>97.0%)	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
1,2-Dibromobenzene (98%)	Sigma Aldrich Japan Co.
1,2,3-tribromobenzene	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
1,2,4-tribromobenzene (>95.0%)	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
1,3,5-tribromobenzene (>98.0%)	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
1,2,4,5-tetrabromobenzene (>97.0%)	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
1,2,3,5-tetrabromobenzene	Sigma Aldrich Japan Co.
Pentabromobenzene	Sigma Aldrich Japan Co.
Hexabromobenzene (>99.0%)	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
Diethyl ether (99.5%)	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
Ethanol (99.5%)	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
Metallic calcium (98%)	Kishida Chemical Co., Ltd.
Rhodium-Activated carbon (5 wt%)	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
Nitric acid (60%)	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
Dehydrated magnesium sulfate (>97%)	Kishida Chemical Co., Ltd.
Celite-545	Kishida Chemical Co., Ltd.
Argon gas (99.999%)	Taiyo Nippon Sanso Co., Ltd.
Hydrogen gas (99.999%)	Taiyo Nippon Sanso Co., Ltd.

Table 4 Equipments

Equipments (type or volume)	Company
Sealed tube (35 mL)	ACE GLASS Inc.
Stirrer bar (6×12 mm)	Isis Co., Ltd.
Thermostat chambers	YAMATO SCIENTIFIC Co., Ltd.
Thermostat (TBP105RA)	YAMATO SCIENTIFIC Co., Ltd.
Magnetic stirrer	Thermo Scientific
Aspirator (CA-1112)	EYELA Co., Ltd.
Hirsh funnel	As one Co., Ltd.
Filer paper for Hirsh funnel	TGK, Co.
Filter paper	FUSO Co., Ltd.
GC-FID (GC-2010)	Shimadzu
Chromatopac (C-R6A)	Shimadzu
Micro syringe (1~10 μ L)	Hamilton Co., Ltd.

3-2-2 脱ハロゲン化反応手順

エース高耐圧チューブ (35 mL 容) に所定量のブロモベンゼン類またはクロロベンゼン類、0.1 g の Rh/C (5 wt%)、5 mmol の金属 Ca、2 mL のエタノール、8 mL のジエチルエーテル、及び攪拌子を入れ、25 °C (Fig. 1) または 60 °C (Fig. 2) 下で所定の時間攪拌した。攪拌後、1 M の硝酸水溶液を 6 mL 加え、セライトを用いた吸引ろ過を行った。得られたろ液をジエチルエーテルで抽出後、蒸留水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより脱水を行った。サンプルは、GC-FID により定性分析を行った (Scheme 2)。得られた GC クロマトチャートは、あらかじめ標準溶液で確認したリテンションタイム (Table 5) と照らし合わせ、ピークの定性を行い、面積百分率法を用いて生成比を算出した。一例として、Fig. 3 に脱ハロゲン化反応によって得られた生成物の GC-FID クロマトチャートとエリアテーブルを示した。

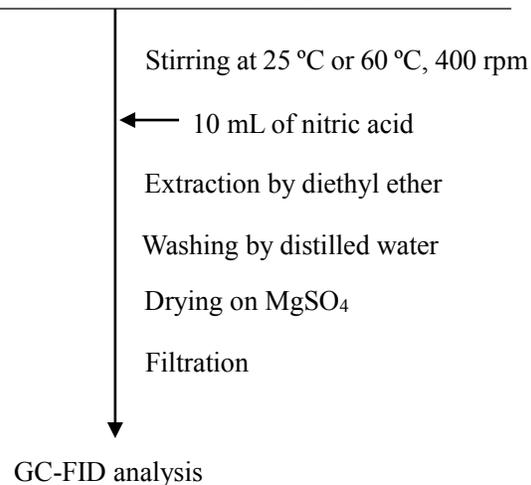


Fig. 1 Reaction at 25 °C



Fig. 2 Reaction at 60 °C

Brominated compounds	0.1 or 1 mmol
Rh/C (5 wt%)	0.1 g
Metallic Ca	5 mmol
EtOH	2 mL
Et ₂ O	8 mL



Scheme 2 Experimental flow chart

Table 5 Retention time and boiling point of brominated compounds determined by GC-FID

Brominated compound	Time ¹ (min)	bp ² (°C)	Brominated compound	Time ¹ (min)	bp ² (°C)
Benzene	2.402	80.1	1,2,4-tribromobenzene	17.792	275
Cyclohexane	2.505	80.7	1,3,5-tribromobenzene	17.398	271
Bromobenzene	8.678	156	1,2,4,5-tetrabromobenzene	19.902	- ³
1,4-Dibromobenzene	13.977	219	1,2,3,5-tetrabromobenzene	19.932	329
1,3-Dibromobenzene	14.007	218-219	Pentabromobenzene	22.148	376.1
1,2-Dibromobenzene	14.438	224	Hexabromobenzene	25.882	417.5
1,2,3-tribromobenzene	18.142	284.6			

¹ GC-FID conditions: 40 °C (3 min) - 15 °C/min - 150 °C (0 min) - 40 °C/min - 250 °C (10 min), Rxi[®]-17 column : 30 m×φ0.250 mm, film thickness 0.25 μm, Carrier gas N₂, split rate 20, INJ 200 °C.

² Scifinder database, ³ Not information

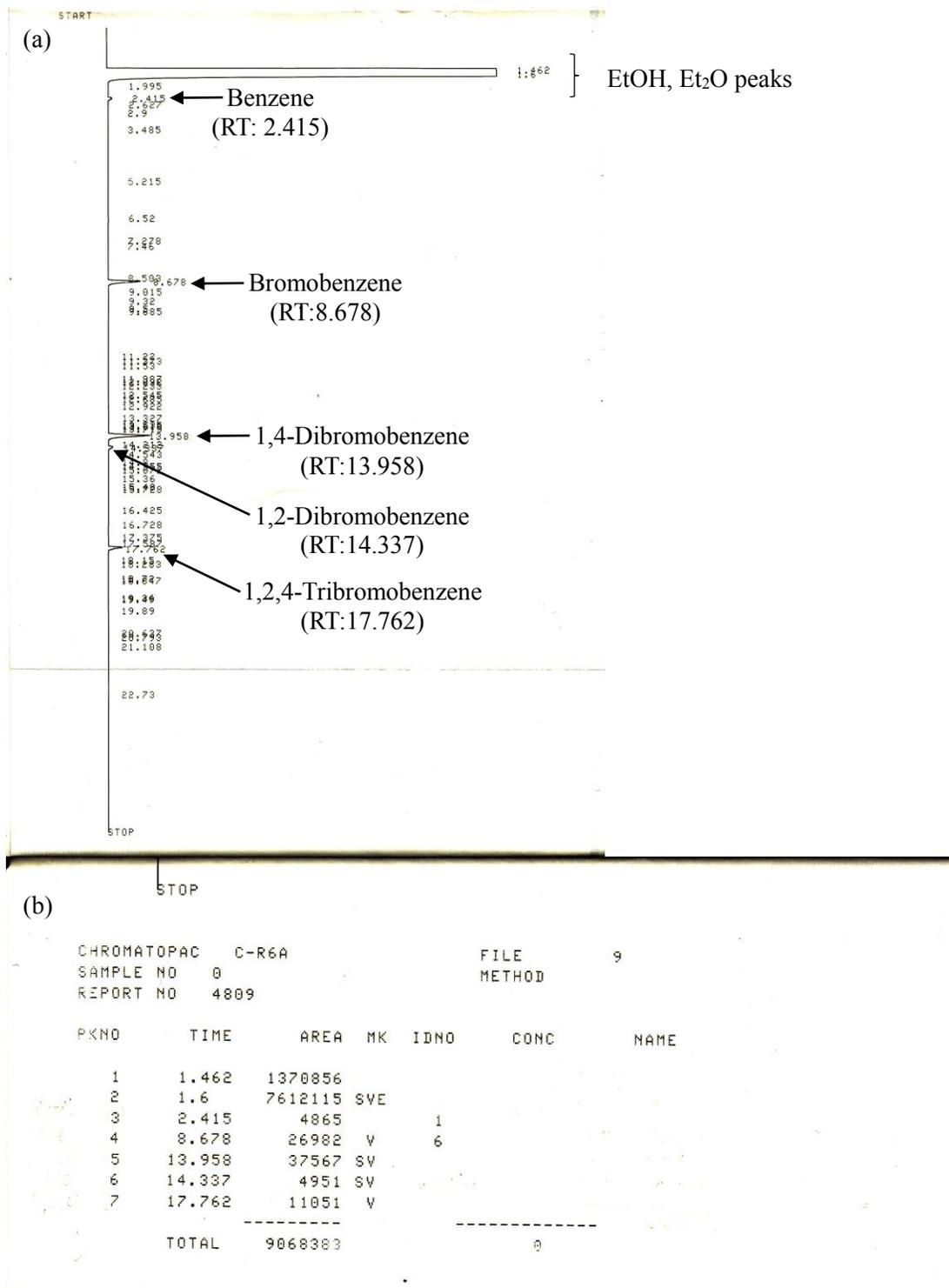


Fig. 3 GC-FID chromatogram chart and peak area table of reaction products.
(a) chromatogram chart, (b) peak area table

3-3 薬剤の組み合わせによる反応への影響について

本節では、薬剤（金属カルシウム、Rh/C、及びエタノール）の組み合わせによる反応への影響についてヘキサクロロベンゼンを用いて検討し、それぞれの薬剤のはたらきを明らかにした（Table 6）。

まず、すべての薬剤共存下では、シクロヘキサンが 100%生成し、脱塩素化反応に加えて環還元まで進行することを確認した（Entry 1）。次いで、Rh/C とエタノールの組み合わせの場合、100%の原料回収となった（Entry 2）。これは、水素を生成する還元剤（金属カルシウム）がないため、還元反応が進行しなかったと考えられる。Entry 3 については、金属カルシウムとエタノールによる電子移動還元の場合、すべての原料が還元され、9.53%のジクロロベンゼンと 90.47%のクロロベンゼンが生成された。電子移動還元法では、6 塩素体から 2 塩素体までの還元を行うことが可能だが、クロロベンゼンを還元するためには、触媒が必要であることが明らかとなった。最後に、金属カルシウムと Rh/C の組み合わせ（ジエチルエーテル溶媒）の場合、わずか 5.04%のペンタクロロベンゼンが生成され、94.96%の原料が残留する結果となった（Entry 4）。Entry 2 と同様に、エタノールが無いことで水素が生成されないため、還元反応が進行しないはずだが、約 5%程度ペンタクロロベンゼンが生成した。これは、ジエチルエーテル中にわずかに存在する水分がカルシウムと反応したことにより水素が生成され、反応に利用されたと考えられる。

以上より、アルコールを水素源とし、金属カルシウムは水素生成のための還元剤と電子移動還元の反応場であることが明らかとなった。また、電子移動還元法では、クロロベンゼンを脱塩素化するためには、触媒が必要である。

Table 6 Dechlorination efficiency of hexachlorobenzene under different conditions^a

Entry	Ca	Rh/C	EtOH	Recovery	Chlorinated compound (Cl:2~5)	Chlorobenzene (%)	Benzene (%)	Cyclohexane (%)
1	+	+	+	0	0	0	0	100
2	-	+	+	100	0	0	0	0
3	+	-	+	0	9.53(Cl:2) ^b	90.47	0	0
4	+	+	-	94.96	5.04(Cl:5) ^c	0	0	0

^a 0.1 mmol of hexachlorobenzene, 0.1 g of Rh/C, 5 mmol of metallic Ca, 2 mL of EtOH, and 8 mL of diethylether were mixed in sealed tube at 60 °C for 24 h. ^b1,4-dibromobenzene was detected. ^cPentachlorobenzene was detected.

3-4 反応条件が与える脱ハロゲン化反応効率への影響について

Table 7に各分解条件（基質物質量、溶媒種、温度、触媒の有無）に対するヘキサクロロベンゼンの分解効率を示した。まず、Entry 1では反応の水素源となるアルコールのみを溶媒として検討した。しかしながら、約90%の塩素化合物が残存した結果となった。反応が進むにつれ発生するCa(OC₂H₅)₂のスラリー濃度が高まり、攪拌が停止したため反応の進行が困難となったと考えられる。そこで、溶媒の流動性を上げるためにジエチルエーテルとエタノールの混合溶媒で検討を行った（Entry 2）。ジエチルエーテルを加えることでCaの溶解速度を抑えることに成功し、長時間有効となる攪拌効率を達成した。これにより、原料回収率はEntry 1よりも多くなったが、中間体は減少し、シクロヘキサンの生成を増加することが可能となった。さらに効率を上げるために反応温度を60℃に設定し、基質物質量を0.1~1 mmolに変化させて検討を行った（Entry 3~5）。温度を加えたことにより、原料の分解効率が向上した（Entry 3）。しかしながら、基質1 mmol条件下では、すべての塩素が還元されないため、基質物質量を0.5 mmolと0.1 mmolに少なくすると、効率が大幅に向上した。0.5 mmolでは、すべての原料が低塩素体へと分解され、すべての塩素が還元されたベンゼンが77%生成した（Entry 4）。このとき、わずかなシクロヘキサンの生成が確認されたが、無視できるほどであった。0.1 mmolでは、すべての基質が環還元まで進行

Table 7 Dechlorination efficiency of hexachlorobenzene (HCB) under different conditions^a

Entry	HCB (mmol)	Solv.	Temp. (°C)	Cat.	Recov. (%)	Products ratio (%)		
						Cl comp. (%)	Benzene (%)	Cyclohexane (%)
1 ^g	1	EtOH ^d	rt	Rh/C	10.7±4.9	79.1±5.6	9.9±5.6	7.6±8.4
2 ^{c,d}	1		rt	Rh/C	24.4	35.2	17.5	22.8
3 ^{c,e}	1		60	Rh/C	8	47	27	18
4 ^g	0.5	EtOH + Et ₂ O ^f	60	Rh/C	0	23.1±4.9	76.9±4.9	0
5 ^g	0.1		60	Rh/C	0	0	0	100±0
6 ^g	1		60	-	13.8±2.5	85.5±2.5	0.72±0.1	0

^a A mixture of hexachlorobenzene, Ca (0.5 mmol), Rh/C=0.1 g was stirred. GC-FID analysis. ^b The sum of ratios for Ph-(Cl)₁₋₅. ^c Asuka Takagi, unpublished (2012). ^d Reaction time; 242 h, ^e Reaction time; 93h, ^d EtOH 10mL, ^e EtOH(2mL)+Et₂OH(8mL), ^g Reaction time; 120 h

し、シクロヘキサンが 100%生成した (Entry 5)。最後に、Entry 6 では金属 Ca とアルコールによる電子移動還元により分解効率の検討を行った。原料と中間体を合わせると約 99% が塩素化合物として残存し、ベンゼンまで進行したのは僅か 0.72%となった。このとき、主な中間体として生成されたのは、ジクロロベンゼン (67%)、クロロベンゼン (8%) といった低塩素体がほとんどであった。よって、ブromoベンゼン誘導体もクロロベンゼン誘導体と同様にベンゼンまで分解するためには触媒が必要であり、電子移動還元は低塩素体の分解には不向きであることが明らかとなった。

以上により、金属 Ca 触媒法によりヘキサクロロベンゼンを 60 °C 下、基質 0.5 mmol の時、すべての基質を低塩素体へと分解が可能であり、さらに基質 0.1 mmol では脱塩素化反応だけでなく環還元まで進行し、最終生成物であるシクロヘキサンまで 100%分解することが可能となった。

Table 8 は、分解条件 (基質物質質量、溶媒種、温度、触媒の有無) を変更してヘキサブromoベンゼンの分解を行った際の分解効率を示している。Entry 1 から 3 では、ヘキサクロロベンゼンと同様、60 °C 下、混合溶媒にすることで原料回収率を減少させ、ベンゼンの生成を向上したため分解効率が向上した。しかしながら塩素化合物と異なり、ベンゼンから環還元反応は進行せずシクロヘキサンの生成は見られなかった。この違いについての考察は次項で述べる。Entry 3 から 5 では、基質物質質量を 0.1~1 mmol に変化させて検討を行っ

Table 8 Debromination of hexabromobenzene (HBB) under different conditions^a

Entry	HBB (mmol)	Solv.	Temp. (°C)	Cat.	Recov. (%)	Products ratio (%)		
						Br comp. (%)	Benzene (%)	Cyclohexane (%)
1 ^f	1	EtOH ^d	rt	Rh/C	0	94.3±1.6	5.7±1.6	0±0
2 ^{c,f}	1		rt	Rh/C	10.1	54.9±7.0	34.9±19.8	0±0
3 ^g	1	EtOH + Et ₂ O ^e	60	Rh/C	0	67.3±5.4	32.8±5.4	0±0
4 ^g	0.5		60	Rh/C	0	0±0	67.7±2.2	32.3±2.2
5 ^g	0.1		60	Rh/C	0	0	0	100±0
6 ^g	1		60	-	0	93.5±0.7	6.5±0.74	0±0

^a Ca=0.5 mmol, Rh/C=0.1 g, GC-FID analysis, ^b The sum of ratios for Ph-(Br)₁₋₅. ^c Hiromi Hasegawa, unpublished (2013). ^d EtOH 10mL, ^e EtOH(2mL)+Et₂O(8mL), ^f Reaction time; 72 h. ^g Reaction time; 96 h.

た。物質量を減らすことで、ベンゼンから環還元反応まで進行した。Entry 5では、すべての分解物が環還元まで進行し、塩素化合物同様、シクロヘキサンが 100%生成された。Entry 6では、触媒が無い状況下では約 93%の臭素化合物が残存し、ベンゼンまで進行したのは約 7%となった。この 93%の臭素化合物の内、1,4-ジブロモベンゼンとブロモベンゼンで約 85%を占めていることから低臭素体の分解が進行しづらいことが、塩素化合物同様、確認された。

3-5 ベンゼンの環還元反応

金属カルシウム触媒法を用いたベンゼンの環還元反応の経時変化を Fig. 4 に示した。原料であるベンゼンは、反応時間 12 時間後から環還元反応が進行した。この 12 時間の間に、金属カルシウムが溶出し、触媒表面上に原子状水素が十分に吸着したと考えられる。その後、24 時間後には、約 40%のベンゼンが環還元され、48 時間以内にすべてのベンゼンがシクロヘキサンへ還元されたことが GC-FID によって確認された。その際、シクロヘキサジエンなどの部分還元体由来のピークは確認されなかった。しかしながら、1,3- (1,4-)シクロヘキサジエンは、ベンゼン及びシクロヘキサンと非常に近いリテンションタイムにピーク

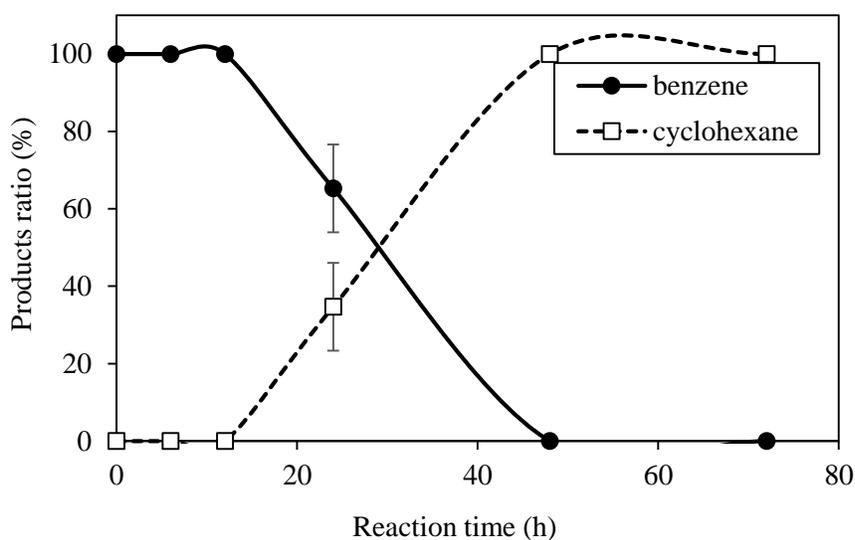


Fig. 4 Chronological change of ring reduction of benzene. A mixture of benzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 25 °C. Products were analyzed by GC-FID.

クが出現することを確認した。そのため、ピークが重なっている可能性があり、昇温条件の見直しなど検討が必要である。

次いで、環還元反応の反応場を特定するため、金属カルシウム及び触媒をそれぞれ加えずにベンゼンの環還元反応を行った (Table 9)。Entry 1 より、金属カルシウムのみでは100%の原料回収となることから、金属カルシウムとエタノールによる電子移動還元では環還元を行うことができないことが明らかとなった。Entry 2 でも同様に、金属カルシウムが無いことにより水素が発生しないため、100%の原料回収となったと考えられる。これに対して、金属カルシウムと Rh/C が共存することにより環還元が 100%進行する (Entry 3)。以上より、ベンゼンの環還元反応は、電子移動還元法では進行せず、触媒上で進行することが明らかとなった。

Table 9 Effect of metallic Ca or Rh/C for ring reduction of benzene¹

Entry	Ca	Rh/C	Benzene (%)	Cyclohexane (%)
1	5 mmol	-	100	0
2	-	0.1 g	100	0
3	5 mmol	0.1 g	0	100

¹ 1 mmol of Benzene was reduced in the mixing of Ca, Rh/C, 2 mL EtOH, and 8 mL of Et₂O at room temperature for 48 h.

3-6 ブロモベンゼンの脱臭素化反応

金属カルシウム触媒法を用いたブロモベンゼンの脱臭素化反応の経時変化を Fig. 5 に示した。原料であるブロモベンゼンは、反応開始 6 時間後から脱臭素化反応が進行した。6 時間後、ベンゼンの生成にあわせて環還元反応が緩やかに進行した。約 24 時間程度ではほぼ全てのブロモベンゼンが脱臭素化され、ベンゼンの生成率が約 40%でピークとなった後、環還元反応が 24 時間から 48 時間にかけて反応速度が高まった。その後、反応速度は極端に低下し、72 時間後には、97.1%のシクロヘキサンが生成し、わずか 2.9%のベンゼンが残留した。第五節のベンゼンの環還元反応と比較すると、還元反応が進行するために必要な

時間が異なっており、ベンゼンの環還元反応には12時間を要し、ブロモベンゼンは6時間後から反応が進行している。このことから、モノブロモベンゼンの還元反応には1モルの原子状水素が必要なのに対し、環還元反応には6モルの原子状水素が必要である。そのため還元反応に必要な原子状水素が触媒上に吸着するためには、環還元反応の方がより時間を要したことが示唆される。また、金属カルシウムの溶解に必要な時間は、6時間以内であることが考えられる。

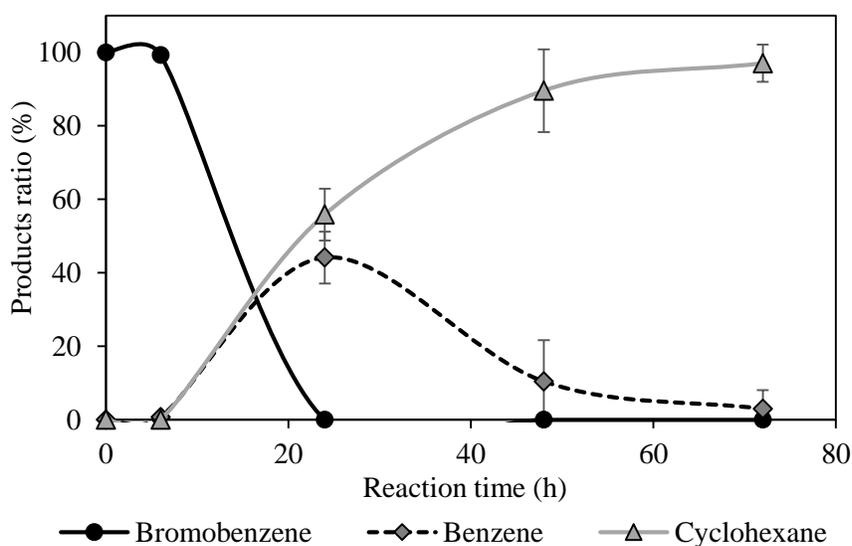


Fig. 5 Chronological change of debromination of bromobenzene. A mixture of bromobenzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 25 °C. Products were analyzed by GC-FID.

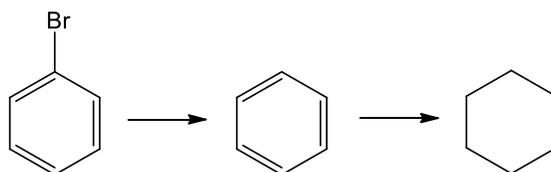


Fig. 6 Reaction path of reductive debromination of bromobenzene

3-7 ジブロモベンゼンの脱臭素化反応

1,2-ジクロロベンゼンの脱塩素化反応の経時変化を Fig. 7 に示した。反応開始から 24 時間以内にすべての原料が還元され、ベンゼンが 100% 生成された。その後、環還元反応が進行し、48 時間後には 67.0% のベンゼンと 33.0% のシクロヘキサンが生成された。

1,3-ジクロロベンゼンの脱塩素化反応の経時変化を Fig. 8 に示した。反応開始から 24 時間以内にすべての原料が還元され、11.8% のブロモベンゼンと 88.2% のベンゼンが生成された。その後、脱塩素化反応に加えて環還元反応が進行し、48 時間後には、73.9% のベンゼンと 26.1% のシクロヘキサンが生成された。前項 3-7-1 と比較すると、反応時間が 24 時間のとき、1,2-ジブロモベンゼンはベンゼンのみ生成されていたが、1,3-ジブロモベンゼンの場合、ブロモベンゼンがわずかに生成されていた。よって、脱臭素化反応は 1,2-ジブロモベンゼンの方が進行しやすいことが明らかとなった。

1,4-ジクロロベンゼンの脱塩素化反応の経時変化を Fig. 9 に示している。1,4-ジブロモベンゼンの還元反応は、1,2-ジブロモベンゼンと同様の傾向がみられ、24 時間後には、すべ

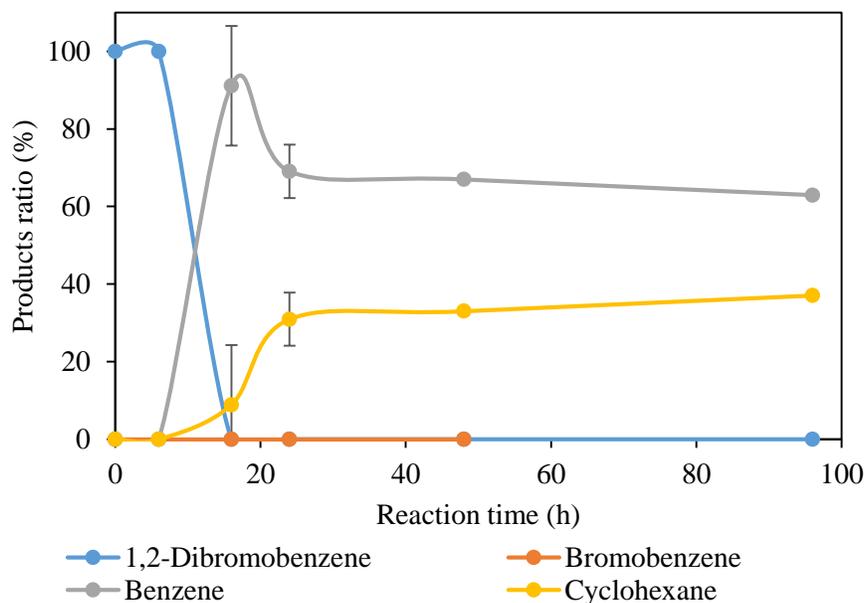


Fig. 7 Chronological change of hydrodechlorination of 1,2-dichlorobenzene. A mixture of 1,2-dibromobenzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 25 °C. Products were analyzed by GC-FID.

での原料が還元され、ベンゼンが100%生成された。その後、48時間後には、54.9%のベンゼンと45.1%のシクロヘキサンが生成された。

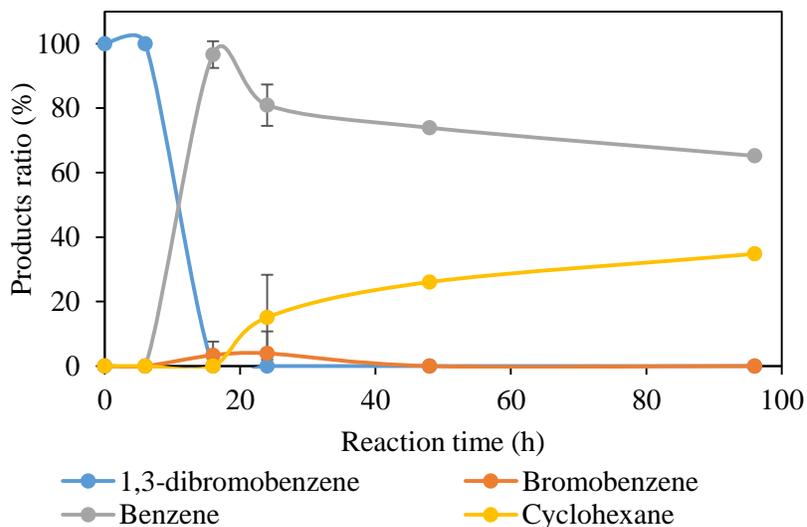


Fig. 8 Chronological change of hydrodechlorination of 1,3-dichlorobenzene. A mixture of 1,3-dibromobenzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 25 °C. Products were analyzed by GC-FID.

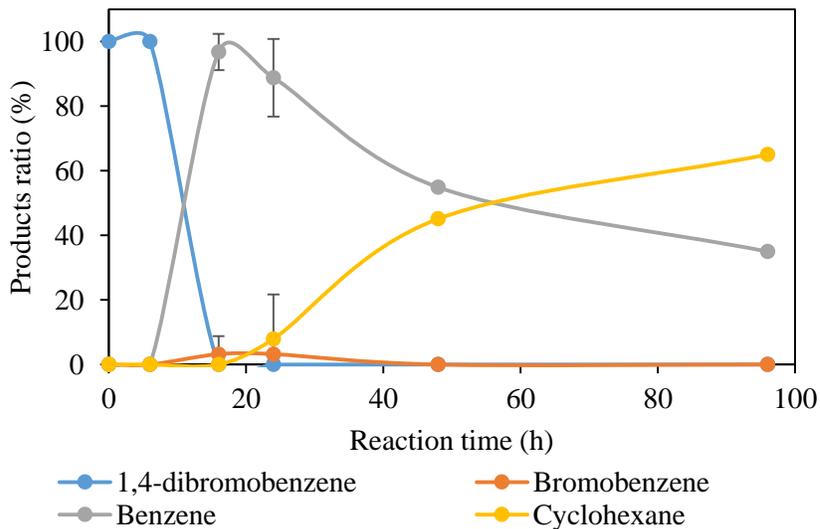


Fig. 9 Chronological change of hydrodechlorination of 1,4-dichlorobenzene. A mixture of 1,4-dibromobenzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 25 °C. Products were analyzed by GC-FID.

3-8 トリブロモベンゼンの脱臭素化反応

3-8-1 1,2,4-トリブロモベンゼンの脱臭素化反応

1,2,4-トリブロモベンゼンの脱臭素化反応の経時変化を Fig. 10 に示した。反応開始から 6 時間から 12 時間の間に還元反応が開始し、1.7%の 1,2-ジブロモベンゼンが生成した。その後、12 時間から 24 時間に急激に還元が進行し、24 時間後には、すべての原料が還元され、17.4%の 1,4-ジブロモベンゼン、49.7%のブロモベンゼン、及び 32.9%のベンゼンが生成した。48 時間後には、すべての臭素化物は脱臭素化され、環還元反応が進行し、72 時間後には、47.5%のベンゼンと 52.5%のシクロヘキサンが生成した。また、脱臭素化反応経路について、ジブロモベンゼンの生成物に着目すると、1,2-ジブロモベンゼンと 1,4-ジブロモベンゼンが生成した (Fig. 10)。しかしながら、1,2-ジブロモベンゼンは僅か 1.7%しか生成していないが、1,4-ジブロモベンゼンは 17.4%生成し、大きく生成比に差が生じた。項目 3-7 のジブロモベンゼンの経時変化では、1,2-ジブロモベンゼンと 1,4-ジブロモベンゼンでは分解速度に大きく差がないことから、1,2,4-トリブロモベンゼンから 1,4-ジブロモベンゼンが優先的に生成することが示唆された。これは、パラ位の臭素がもつ非共有電子対が触媒上の空軌道に配位することでアンカーとなり、ベンゼン間の π 電子との相互作用により化合物が倒れる過程からオルト位の臭素が還元しやすくなったと考えられる。

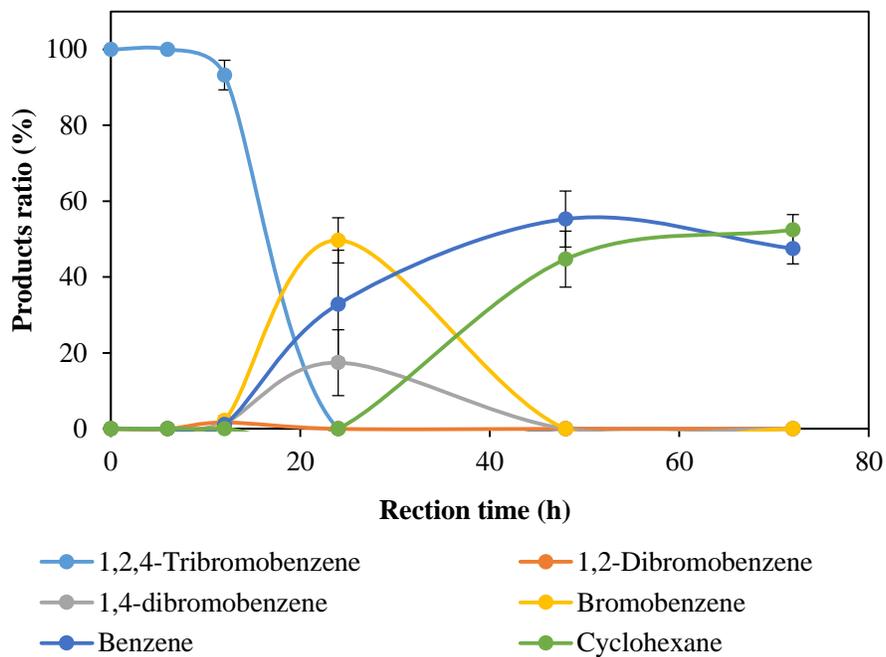


Fig. 10 Chronological change of hydrodechlorination of 1,2,4-dichlorobenzene. A mixture of 1,2,4-tribromobenzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 25 °C. Products were analyzed by GC-FID.

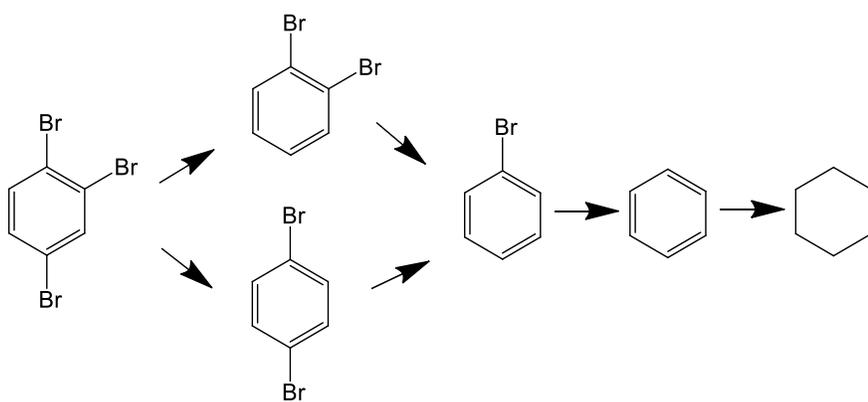


Fig. 11 Reduction pathway of 1,2,4-trichlorobenzene

3-8-2 1,2,3-トリブロモベンゼンの脱臭素化反応

1,2,3-トリブロモベンゼンの脱臭素化反応の経時変化を Fig. 12 に示した。1,2,3-トリブロモベンゼンは費用対効果を考慮し、基質を 10 分の 1 に変更して検討した。反応開始から 9 時間から 12 時間の間には急激に還元が進行し、12 時間後にはすべての原料が還元され、18.6%のベンゼンと 81.8%のシクロヘキサンが生成した。その後、24 時間後には、シクロヘキサンが 100%生成した。脱臭素化経路に関して、ジブロモベンゼンに着目すると、1,2-ジブロモベンゼンのみが生成されている。よって、1 位及び 3 位の臭素が脱臭素化されていることが明らかとなった。

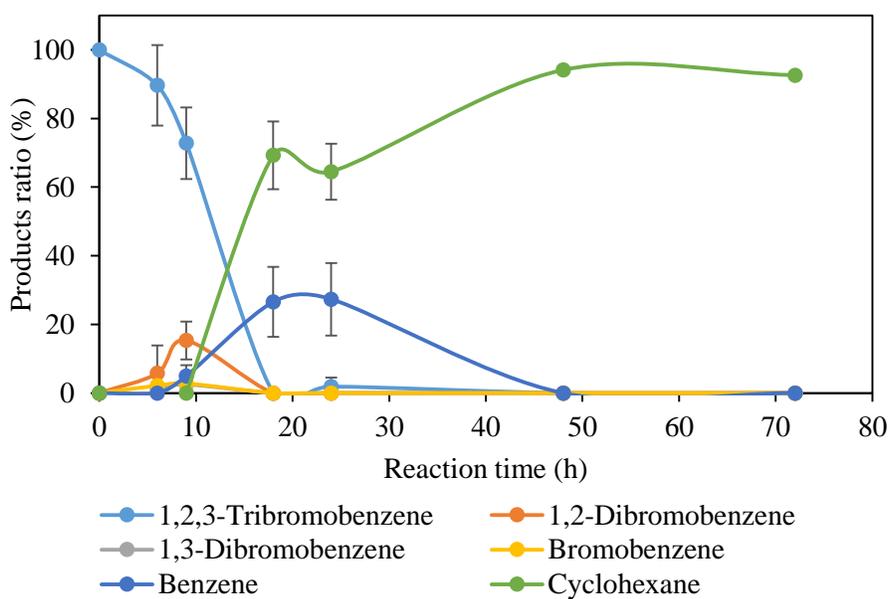


Fig. 12 Chronological change of hydrodechlorination of 1,2,3-dichlorobenzene. A mixture of 1,2,3-tribromobenzene (0.1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 25 °C. Products were analyzed by GC-FID.

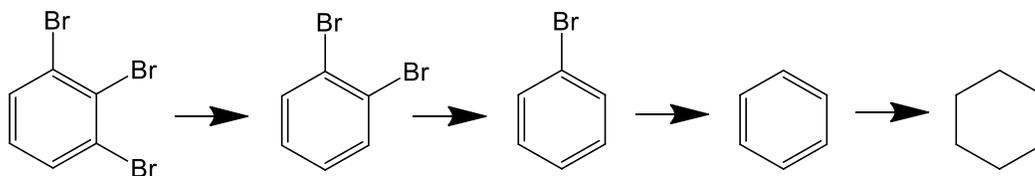


Fig. 13 Reduction pathway of 1,2,3-trichlorobenzene.

3-8-3 1,3,5-トリブロモベンゼンの脱臭素化反応

1,3,5-トリブロモベンゼンの脱臭素化反応の経時変化を Fig. 14 に示した。反応開始 6 時間後から急激に反応が進行し、18 時間後には 10.8% の 1,3-ジブロモベンゼンと 53.9% のブロモベンゼン、及び 35.3% のシクロヘキサンが生成した。また、24 時間後には 15.0% のブロモベンゼン及び 85.0% のベンゼンが生成した。その後、環還元反応が進行し始め、120 時間後、約 50% ずつのベンゼン及びシクロヘキサンが残留した。

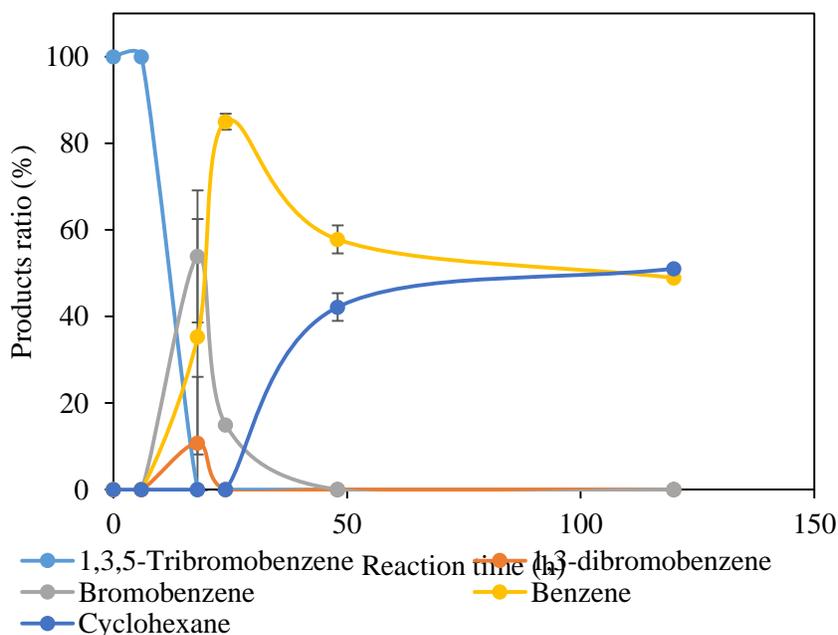


Fig. 14 Chronological change of hydrodechlorination of 1,3,5-dibromobenzene. A mixture of 1,3,5-tribromobenzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 25 °C. Products were analyzed by GC-FID.

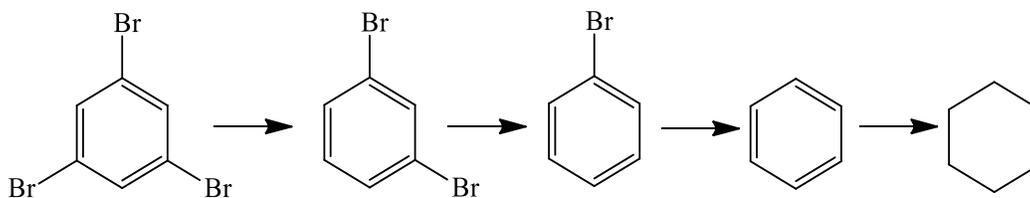


Fig. 15 Reduction pathway of 1,3,5-trichlorobenzene

3-9 テトラブロモベンゼンの脱臭素化反応

1,2,4,5-テトラブロモベンゼンの脱臭素化反応の経時変化を Fig. 16 に示した。1,2,4,5-テトラブロモベンゼンは、反応開始後 12 時間でわずかに脱臭素化反応が進行し、1,2,4-トリブロモベンゼンが生成された。その後、24 時間にかけて脱臭素化反応が急激に進行し、1,4-ジブロモベンゼンを経て、ブロモベンゼンからベンゼンへ脱臭素化された。

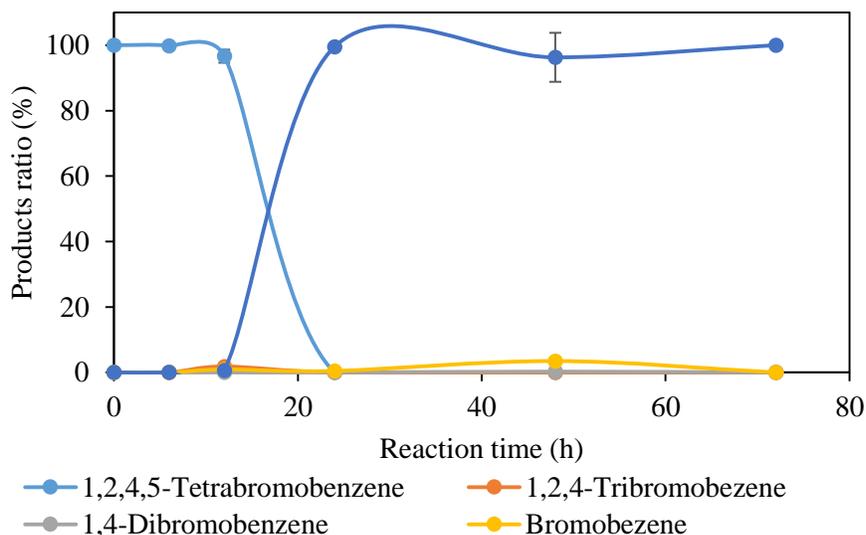


Fig. 16 Chronological change of debromination of 1,2,4,5-tetrabromobenzene. A mixture of 1,2,4,5-tribromobenzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 25 °C. Products were analyzed by GC-FID.

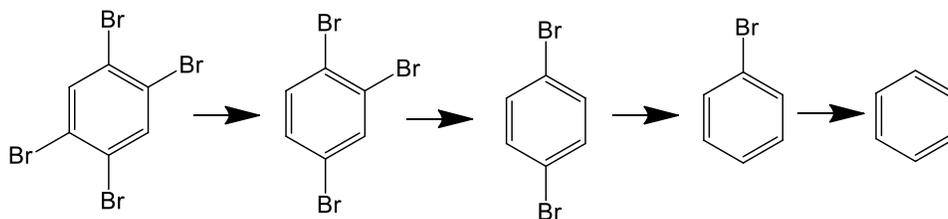


Fig. 17 Reduction pathway of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene

3-10 ヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応

ヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応の経時変化を Fig. 18 に示した。すでに 25 °C 条件下でのヘキサブロモベンゼンの経時変化は明らかとなっているため、本研究では、60 °C 下で同様の検討を行った。その結果、約 12 時間でほぼすべてのヘキサブロモベンゼンが低臭素体へと還元された。その後、生成物は臭素が一つずつ還元された化合物がみられるため、段階的な脱臭素化反応が進行していることが示唆される。それぞれの化合物における生成比は Table 9 に示した。反応は、48 時間以上になると生成比は平衡状態に近づき、還元速度が緩やかとなった。96 時間後には、すべてのヘキサブロモベンゼンは還元され、1,2,4,5-テトラブロモベンゼンが 10.4%、1,2,3-トリブロモベンゼンが 5.2%、1,2,4-トリブロモベンゼンが 9.3%、1,2-ジブロモベンゼンが 20.3%、1,4-ジブロモベンゼンが 7.1%、ブロモベンゼンが 15.1%、およびベンゼンが 32.8% が生成した (Table 9)。

また、分解経路に関しては、生成比の大きさから、ペンタブロモベンゼンから 1,2,4,5-テトラブロモベンゼン、1,2,4-トリブロモベンゼン、1,2-ジブロモベンゼンまたは 1,4-ジブロモベンゼンを経てブロモベンゼン、ベンゼンへと還元される経路が主に進行していると

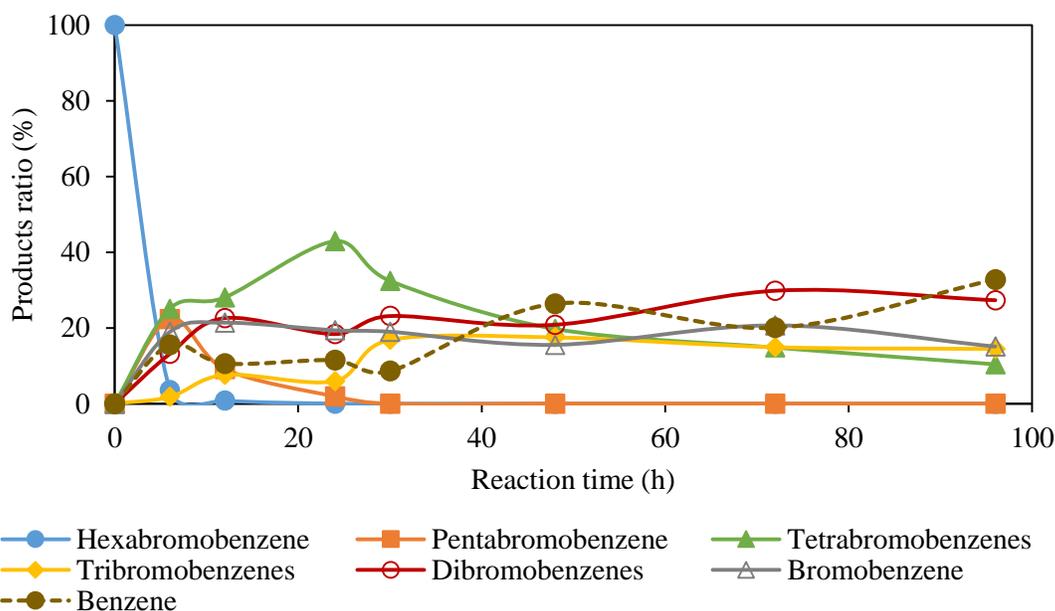


Fig. 18 Debromination of hexabromobenzene at 60 °C. A mixture of hexabromobenzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm. Products were analyzed by GC-FID.

考えられる (Fig. 19)。1,3-ジブロモベンゼンについては、1,3,5-トリブロモベンゼンが僅かに生成されているのが確認されていることから、1,3-ジブロモベンゼンも生成されていると考えられるが GC-FID 定性分析では検出されなかった。そのため、1,3-ジブロモベンゼンの生成は極めて少ないと考えられる。

Table 9 Chronological change of hexabromobenzene at 60 °C

Reaction Time (h)	HBB	PBB	1,2,3,5-TBB	1,2,4,5-TBB	1,2,3-TBB	1,2,4-TBB	1,3,5-TBB	1,2-DBB	1,4-DBB	BB	B
0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	3.6	22.3	9.4	15.6	0	1.8	0	0	13.2	19.0	15.5
12	0.8	9.1	10.3	17.7	0.9	6.3	0.4	1.2	21.4	21.4	10.6
24	0	1.9	14.8	28.1	2.3	3.6	0	1.1	17.3	19.4	11.5
30	0	0	0	32.4	3.5	13.3	0	3.4	19.5	19.0	8.6
48	0	0	0	19.7	6.4	11.1	0	11.9	8.9	15.5	26.4
72	0	0	0	14.8	3.9	11.0	0	11.4	18.4	20.7	20.0
96	0	0	0	10.4	5.2	9.3	0	20.3	7.1	15.1	32.8

^a 1 mmol of hexachlorobenzene, 0.1 g of Rh/C, 5 mmol of metallic Ca, 2 mL of EtOH, and 8 mL of diethylether were mixed in sealed tube at 60 °C for several hours.

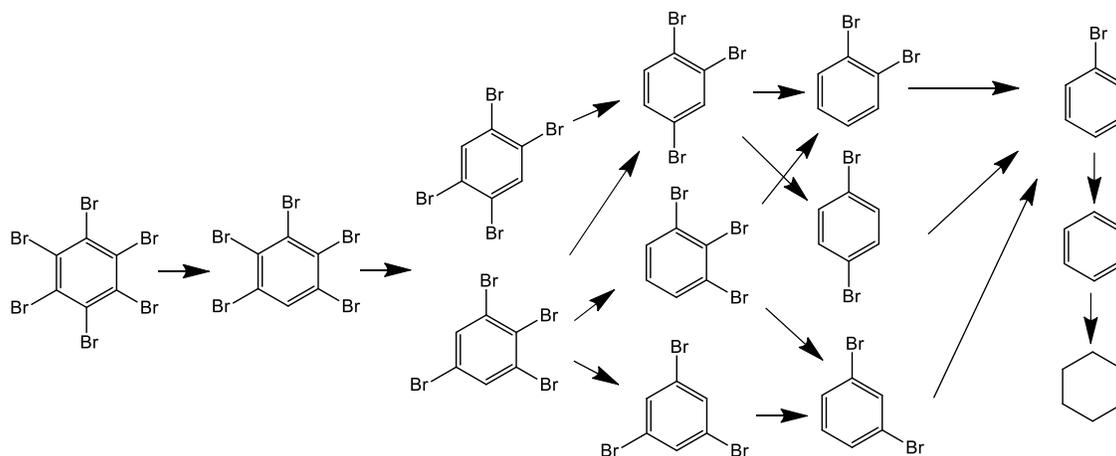


Fig. 19 Hydrodebromination pathway of hexabromobenzene by Ca-catalyst method

3-1-1 電子移動還元法によるヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応

金属カルシウムとアルコールによる電子移動還元法を用いたヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応の経時変化を Fig. 20 に示した。項目 3-1-0 の金属カルシウム触媒法によるヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応と比較するため、60 °C 下で反応を行った。その結果、わずか 3 時間以内に 98.0% のヘキサブロモベンゼンが還元され、1.3% のペンタブロモベンゼン、42.2% の 1,4-ジブロモベンゼン、48.6% のブロモベンゼン、5.9% のベンゼンが生成した。また、中間体の生成比の推移がみられず、1,4-DBB とブロモベンゼンが約 90% を占めている。加えて、反応開始から 6 時間後では、生成比に変化がみられないことから、金属カルシウムの活性が失われたと考えられる。

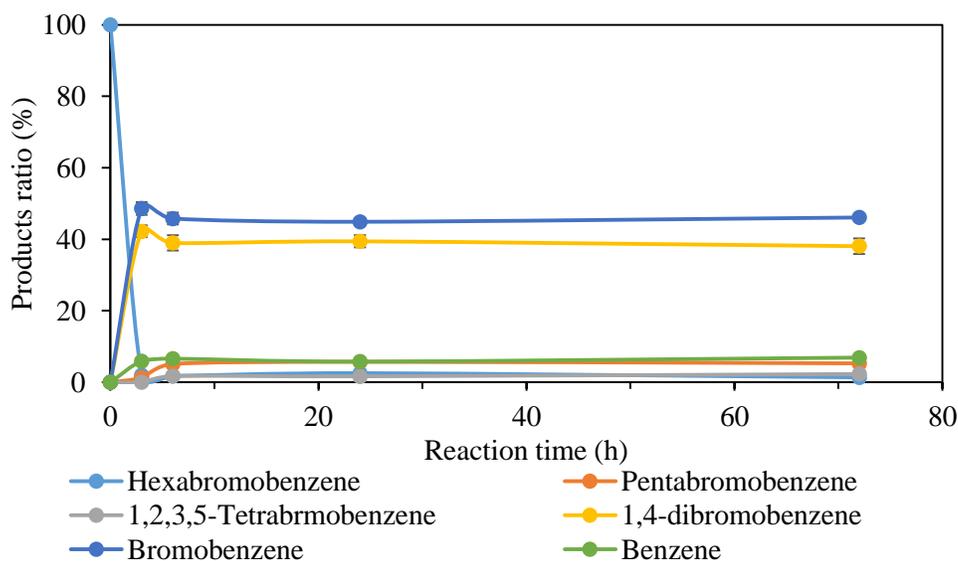


Fig. 20 Hydrodehalogenation of hexabromobenzene by electron transfer reduction by Ca. A mixture of hexabromobenzene (1 mmol), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 60 °C. Products were analyzed by GC-FID.

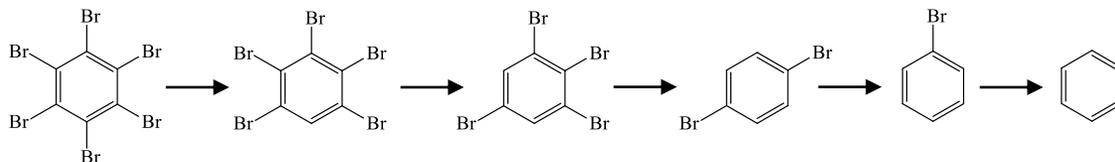


Fig. 21 Reduction pathway of hexabromobenzene by electron transfer reduction.

3-1-2 電子移動還元法によるヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応

電子移動還元法によるヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応の経時変化を Fig. 22 に示した。本反応についても、ヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応と比較するため、60 °C 下で行った。その結果、反応開始から6時間後に原料は急激に減少し、2.3%のペンタクロロベンゼン、0.7%の1,2,3,5-テトラクロロベンゼン、8.4%の1,2,4-トリクロロベンゼン、0.4%の1,3,5-トリクロロベンゼン、3.1%の1,2-ジクロロベンゼン、9.9%の1,3-ジクロロベンゼン、48.7%の1,4-ジクロロベンゼン、3.0%のクロロベンゼンが生成した。反応時間が6時間以上になると反応が進行しないことから、カルシウムの活性が低下したと考えられる。また、電子移動還元法では、ヘキサクロロベンゼンからクロロベンゼンまで還元反応が進行することが明らかとなった。

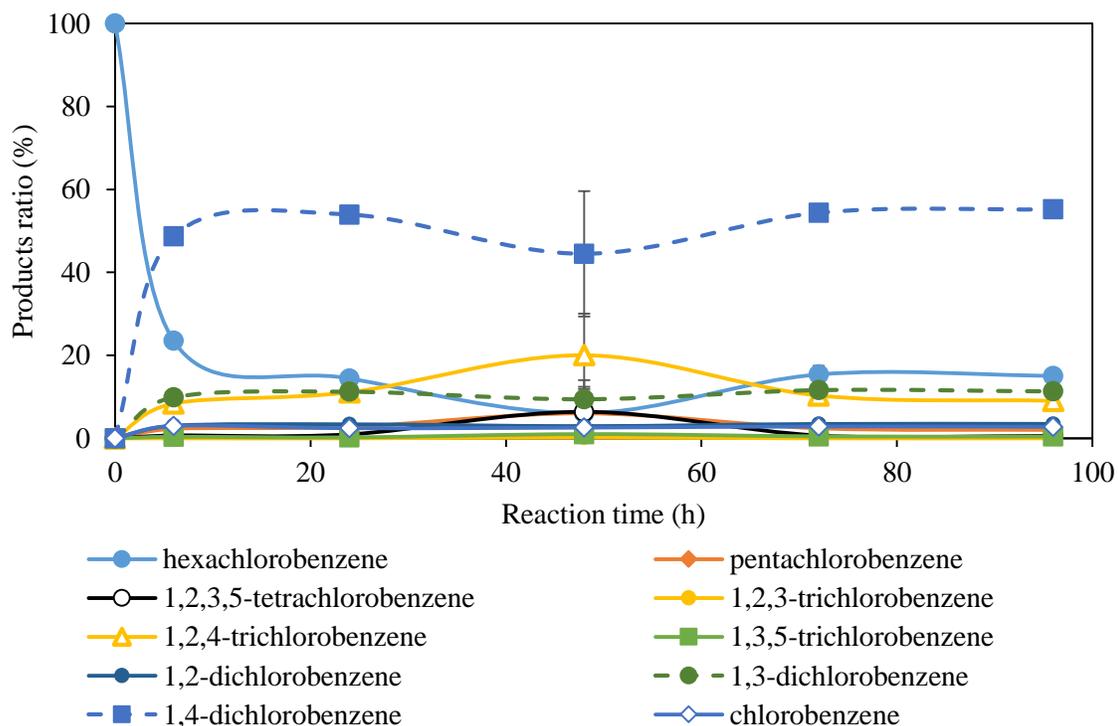


Fig. 22 Hydrodechlorination of hexachlorobenzene by electron transfer reduction by Ca. A mixture of hexabromobenzene (1 mmol), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 400 rpm and 60 °C. Products were analyzed by GC-FID.

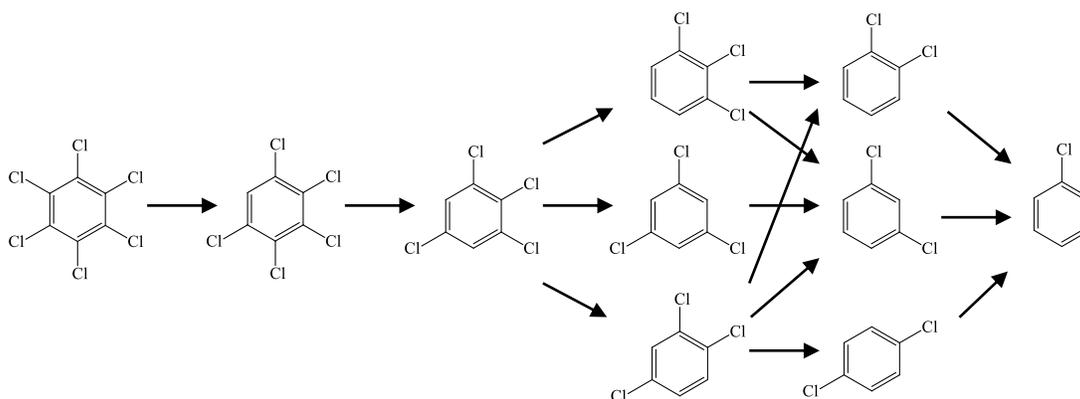


Fig. 23 Reduction pathway of hexachlorobenzene by electron transfer reduction by Ca.

3-1-3 クロロベンゼン類の脱塩素化反応との比較

本節では、すでに明らかとなっているヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応と、本研究で明らかとしたヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応を還元効率の観点から比較する。その還元効率を比較した表を Table 10 に示した。

両者に関して、分解生成物に塩素化または臭素化アルカンやジエンなどの部分環還元された化合物が生成されていないことから環還元反応よりも脱ハロゲン化反応の方が進行しやすいことが示唆される。

Table 10 Comparison of hydrodehalogenation efficiency of hexabromobenzene and hexachlorobenzene¹

X-	Time (h)	Hexa-	Penta-	Tetra-	Tri-	Di-	Mono-	Bn	Ch
Br	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	24	0	1.9	42.9	5.9	18.4	19.4	11.5	0
	72	0	0	10.4	14.5	27.4	15.1	32.8	0
Cl	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	24	100	0	0	0	0	0	0	0
	72	36.5	4.3	7.8	4.0	19.4	2.13	14.0	11.9

¹ A mixture of hexabromobenzene or hexachlorobenzene (1 mmol), Rh/C (0.1 g), Ca (5 mmol), EtOH (2 mL), and Et₂O (8 mL) was stirred at 60 °C.

反応効率に着目すると、24時間の反応時間から、すべてのヘキサブロモベンゼンが還元され、より低臭素体側へと推移した。一方、ヘキサクロロベンゼンは、24時間では反応は進行せず、72時間で約64%程度が還元された。このことから、塩素化合物よりも臭素化合物の方が還元しやすく、ハロゲンの種類によって、反応開始時間や速度に大きく差があることが明らかとなった。その理由として、結合解離エネルギーが関係していると考えられる。原子半径の大きさの違いから生じる結合間距離による影響から、C-Clの結合解離エネルギーは345 kJ/mol、C-Brの場合は291 kJ/molと臭素の方が小さい (Table 11)。このことから、臭素化合物の方が、より小さいエネルギーで C-Br 間の結合を切断することが可能であると推測できる。しかしながら、最終生成物であるシクロヘキサンはヘキサクロロベンゼンの方が生成されやすい結果となった。その理由として、まずベンゼンからシクロヘキサンへの環還元は、項目3-5で明らかとしたように触媒上で行われる (Table 9)。その触媒表面は、脱離した塩素イオンや臭素イオンが触媒の空軌道と相互作用を及ぼし吸着していると考えられる。この汚染により、触媒による反応性は弱まっていくが、臭素に比べて原子が小さい塩素の方が、汚染の程度は小さくなるためシクロヘキサンまで還元が可能となったと推測される。

Table 11 Atomic radius and bond dissociation energy

Element	Atomic radius (Å)	Combination	Atomic distance (Å)	Bond dissociation energy (kJ/mol)
C	0.67	C-Cl	1.78	345
Cl	0.79	C-Br	1.93	291
Br	0.94			

3-14

金属カルシウム触媒法と電子移動還元法の脱ハロゲン化反応経路の比較

金属カルシウム触媒法と電子移動還元法によるヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応経路と、同様にヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応経路をそれぞれ Fig. 25 および Fig. 26 に示した。

ヘキサブロモベンゼンに関しては、金属カルシウム触媒法と電子移動還元法では明らかに経路に違いがある (Fig. 25)。電子移動還元では、ヘキサブロモベンゼンからペンタブロモベンゼン、1,2,3,5-テトラブロモベンゼン、1,4-ジブロモベンゼン、ブロモベンゼン、ベンゼンと一つの経路のみ進行し、トリブロモベンゼンの生成は確認されなかった。一方、金属カルシウム触媒法は、テトラブロモベンゼンから電子移動還元とは異なる経路を辿り、すべての異性体のトリブロモベンゼンおよびジブロモベンゼンを通りブロモベンゼンへと還元した。このことから、触媒を加えることにより、段階的な脱ハロゲン化反応が進行し、電子的要因に加えて、立体的な要因から生成物に多様性が生まれたと考えられる。

ヘキサクロロベンゼンに関しては、金属カルシウム触媒法による還元経路と電子移動還元法による還元経路は非常に類似していることが明らかとなった (Fig. 26)。しかしながら、金属カルシウム触媒法では、1,2,3,5-テトラクロロベンゼンから1,3,5-トリクロロベンゼンは生成せず、1,2,3-トリクロロベンゼンと1,2,4-トリクロロベンゼンのみが生成した。したがって、ヘキサクロロベンゼンから1,2,3,5-テトラクロロベンゼンまでの還元反応は、電子的要因が優先し、電子移動還元が進行すると示唆される。そして、1,2,3,5-テトラクロロベンゼンの還元は、触媒反応に関わり立体的な要因を強く受け、1位(3位)または5位の塩素が優先的に還元したと考えられる。

以上のことを踏まえ、金属カルシウム触媒法によるヘキサブロモベンゼンとヘキサクロロベンゼンの脱ハロゲン化経路を比較すると、ヘキサブロモベンゼンはテトラブロモベンゼンから触媒上での反応が関与し、一方、ヘキサクロロベンゼンはトリクロロベンゼンから立体的要因が働くと考えられる。その理由として、塩素原子は、臭素原子よりも電子求引性が強いいため、より分子内で分極しやすい。そのため、カルシウムから放出される電子がより δ^+ となる場所を攻撃しやすく、電子移動還元が優先的に進行したと考えられる。

また、電子移動還元法による還元効率は、ヘキサブロモベンゼンおよびヘキサクロロベンゼン両者において、すべての臭素化（塩素化）ベンゼンが生成されず、また、1,4-ジブロモ（クロロ）ベンゼンが非常に多く生成したことから、段階的な脱ハロゲン化反応とは異なった分解経路があると予想した。それは、カルシウムが二つの電子を放出する過程で隣り合ったハロゲン原子がほぼ同時に水素化される還元経路である（Fig. 24）。この過程では、ベンザインが生成される可能性がある。しかしながら、現段階では生成が確認できないことから、疑似的な脱ハロゲン化反応（pseudo-dehalogenation）とした⁴³。

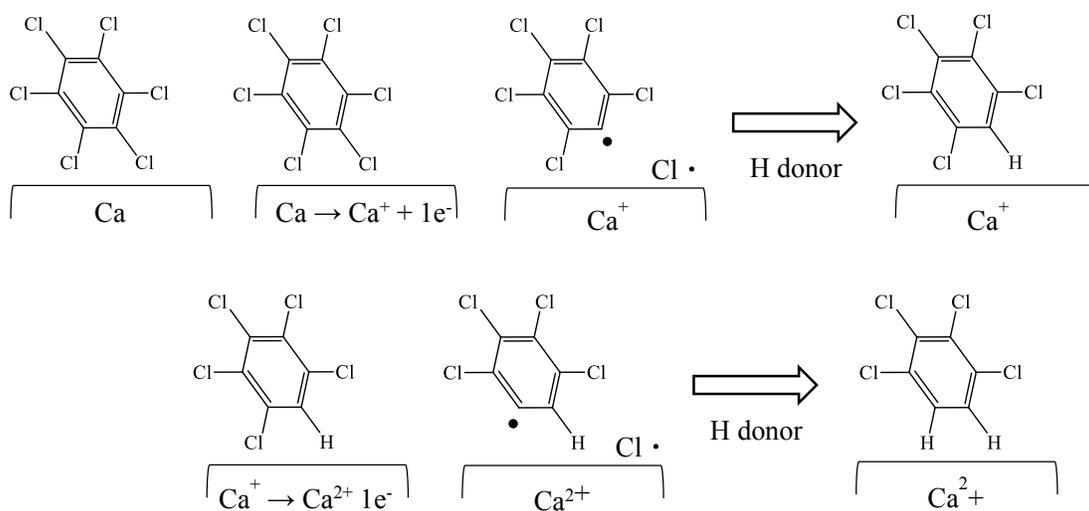


Fig. 24 Possible pathway for Ca assisted successive elimination of vicinal Cl (pseudo-dechlorination)

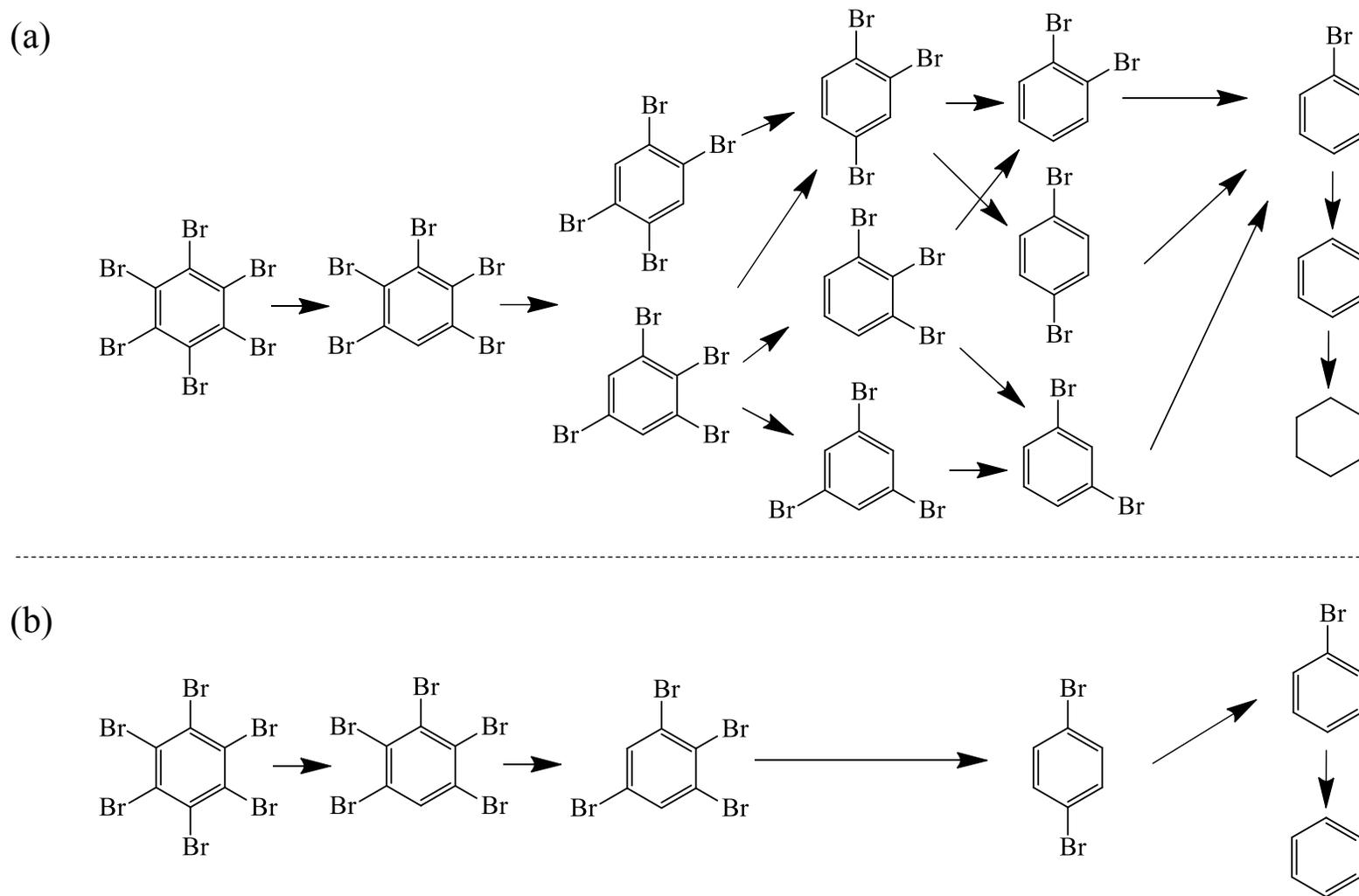


Fig. 25 Comparison of hydrodebromination pathway of hexabromobenzene. (a) Ca-catalyst method, (b) electron transfer reduction.

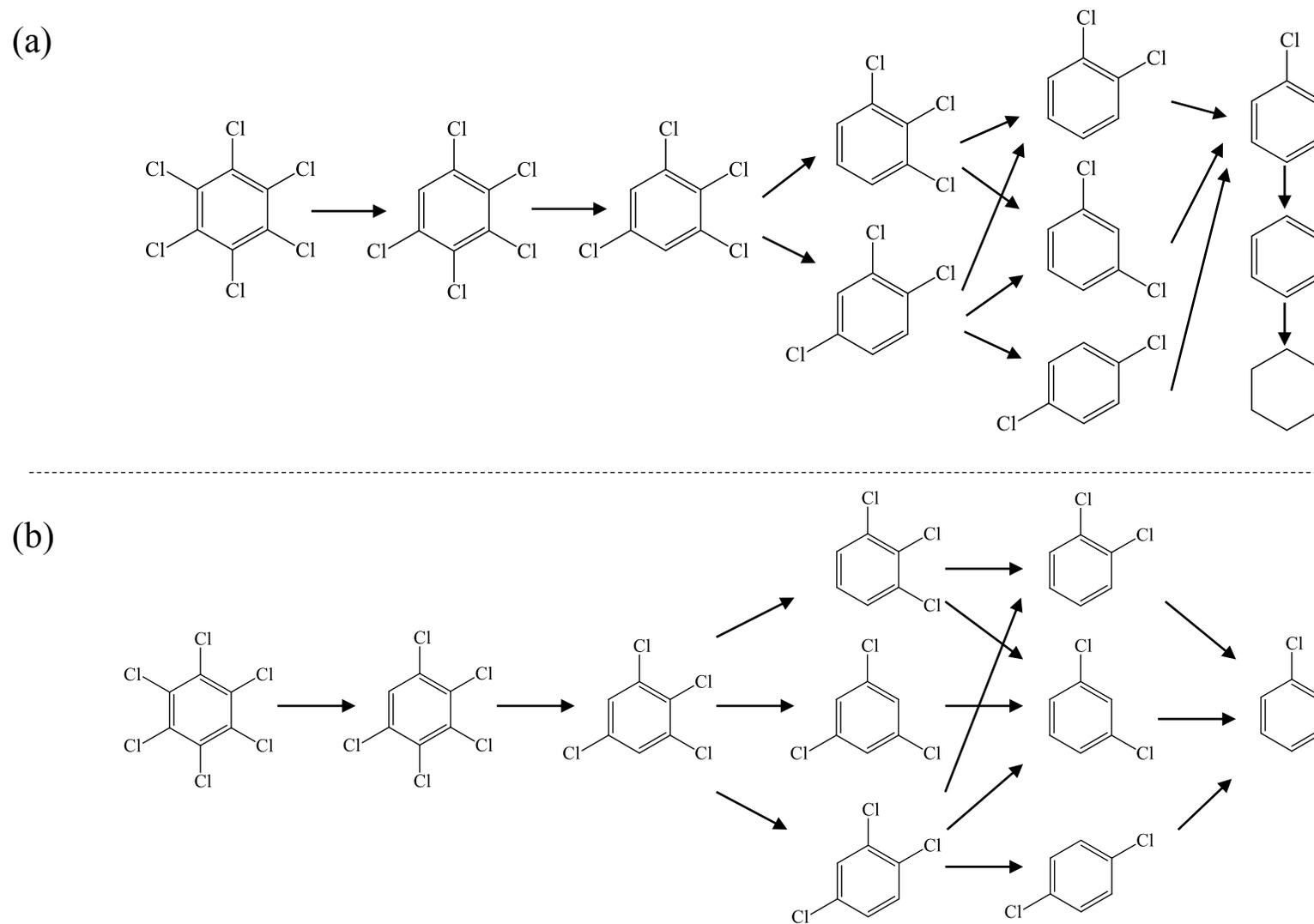


Fig. 26 Comparison of hydrodechlorination pathway of hexachlorobenzene. (a) Ca-catalyst method, (b) electron transfer reduction.

3-15 小括

本章は、金属カルシウム触媒法の分解特性を明らかにするため、POPs に指定しており、かつ脱離特性を知ることが可能な、ヘキサクロロベンゼンとヘキサブロモベンゼンを用いて分解効率や、分解経路の検討を行った。

まず、前任者によって最適化された条件をもとに、金属カルシウム、触媒、及びアルコールの三種の薬剤の組み合わせが与えるヘキサクロロベンゼンの分解効率への影響について評価した。その結果、すべての薬剤が共存すると、100%シクロヘキサンまで進行するが、薬剤が一つでも欠けると、原料回収や塩素化ベンゼン類が多く残存する結果となった。特に、金属カルシウムとアルコールによる電子移動還元では、モノクロロベンゼンまで脱塩素化反応が進行し、クロロベンゼンからベンゼンへと還元するためには触媒が必要である。これにより、金属カルシウムは電子源、触媒は反応場、メタノールは水素源としての役割を有することが実験的に明らかとなった。

次いで、臭素化ベンゼンの脱臭素化反応およびヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応の経時変化の検討をした。ヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応では、60 °C 条件下、24 時間以内にすべての原料が分解され、段階的な脱臭素化反応がみられた。本実験の条件では、48 時間後から反応速度が低下し、96 時間後の生成物は、1,2,4,5-テトラブロモベンゼンが 10.4%、1,2,3-トリブロモベンゼンが 5.2%、1,2,4-トリブロモベンゼンが 9.3%、1,2-ジブロモベンゼンが 20.3%、1,4-ジブロモベンゼンが 7.1%、ブロモベンゼンが 15.1%、およびベンゼンが 32.8%であった。この還元効率は、すでに明らかとなっているヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応と比較すると、脱臭素化反応が進行しやすいことが明らかとなった。

最後に、金属カルシウム触媒法と電子移動還元法によるヘキサブロモベンゼンとヘキサクロロベンゼンの脱ハロゲン化経路について比較した。その結果、ヘキサブロモベンゼンはテトラブロモベンゼンから触媒反応による立体的要因が働き、一方、ヘキサクロロベンゼンについては、トリクロロベンゼンから立体的要因が働くことが示唆された。金属カルシウム触媒法によるヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応経路、ヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応経路、及びカルシウムによる電子移動還元法による脱塩素化経路を比較すると、脱臭素化反応経路は電子移動還元法による経路と類似していたことから、電子的要因が塩素化合物よりも強く表れることが明らかとなった。それに対して、ヘキサクロロベン

ゼンは、低塩素化されるに従い、触媒上での分解が進みやすいことから、立体的な要因が働いていることが明らかとなった。また電子移動還元に関しては、すべてのハロゲン化ベンゼンが生成していないことや、生成物によって生成比に偏りがあることから、隣り合ったハロゲン原子がほぼ同時に還元する脱ハロゲン化反応（pseudo-dehalogenation）が進行していると考えられる。

第四章 ゼータ電位測定による触媒上原子状水素の評価

4-1 はじめに

本章では、金属カルシウム共存下、アルコール中で触媒のゼータ電位測定を行い、触媒上原子状水素の評価を行う。これにより、ゼータ電位と脱塩素化反応効率の相関を求めて、触媒上に原子状水素が吸着していることを明らかにするとともに、脱塩素化反応の生成物とゼータ電位の関係性を明らかにする。一般的に、ゼータ電位測定は、ナノ粒子の安定性や凝集の指標として利用されていることが多い⁴⁴⁻⁴⁶。本研究では、反応進行とともに表面電位が変化することに着目し、触媒上の原子状水素評価の指標として新たなゼータ電位測定の実用例として提案する。まず、以下にゼータ電位について解説する。

電気二重層を伴った固-液界面に、外部から電場の印加や流動を与えると、二重層の間に相対的な滑り運動が発生する。発生する運動とこれが引き起こす一連の現象を界面動電現象と呼ぶ。界面動電現象の解析から誘導されるゼータ電位は実測される唯一の界面電位で、微粒子分散系の安定性の解析に用いられる。その原理は次のとおりである。まず、コロイド粒子のまわりに拡散電気二重層 (Stern layer) と呼ばれるイオン雲が存在する。このイオン雲は、粒子の表面電荷と反対の符号の電荷をもつ対イオンが粒子の表面電荷からクーロン引力を受けて表面に近づくことや、同符号のイオンがクーロン斥力を受けて表面から遠ざかるようとするためである (Fig. 1)。このコロイド粒子が液体中を移動する時、粒

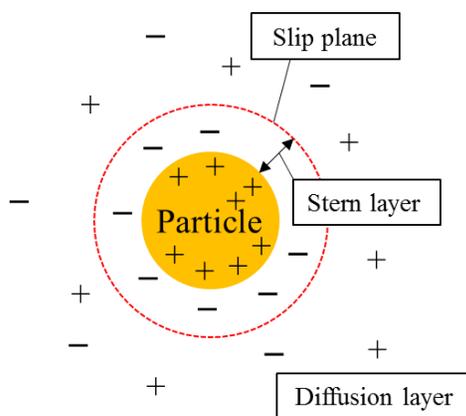


Fig. 1 Particle in aqueous solution

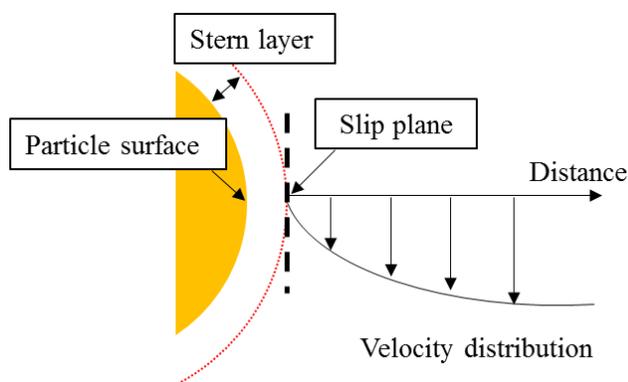


Fig. 2 Slip plane

子表面上に吸着した分子あるいはイオン層（Stern 層）も一体となって移動する。そのため、Stern 層の外縁から液体は粒子に対して相対運動を行うと考えられる（Fig. 2）。この外縁をすべり面（Slip plane）とよび、この電位がゼータ電位である^{47,48}。

しかしながら、非水系の場合、溶液中のイオン濃度が水系と比較して極めて小さくなることから、ゼータ電位は水系とは異なった挙動を示す。非水溶媒中に粒子を懸濁させても粒子は電荷を帯び難く固体表面上の電荷密度が小さいことや、溶媒中のイオン濃度が低い。その結果、粒子と溶媒中のイオン間のクーロン力が弱くなり、電気二重層の厚さは大きくなる（Fig. 3）^{49,50}。電気二重層の厚さ（ $1/\kappa$ ）は、水系と同様に非水系においても Poisson-Boltzmann の式で論じることができる（式 1）。

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2nZ^2 e^2}} \quad \dots \text{ (式 1)}$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 Z はイオンの原子価、 e は電気素量、 n はイオン濃度、 ϵ_r は比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率である。非水系の場合、イオン濃度が小さいことから、式 1 から電気二重層の厚さは大になる。非極性溶媒では、 ϵ_r は 2 程度であり水の約 1/40 程度、また n は水系の $1/10^7 \sim 10^8$ であることから、非水系の電気二重層の厚さは、水系と比較すると 1000 倍程度厚くなる（水系の場合、 $1/\kappa \approx 1 \sim 10$ nm、非水系の場合、 $1/\kappa \approx 1 \sim 10$ μm ）。そのため、電位の勾配は、Fig. 3(c)に示すように緩やかになり、 $\Psi_0 \approx \zeta_n$ （粒子の表面電位 \approx ゼータ電位）と考えられる⁴⁷。

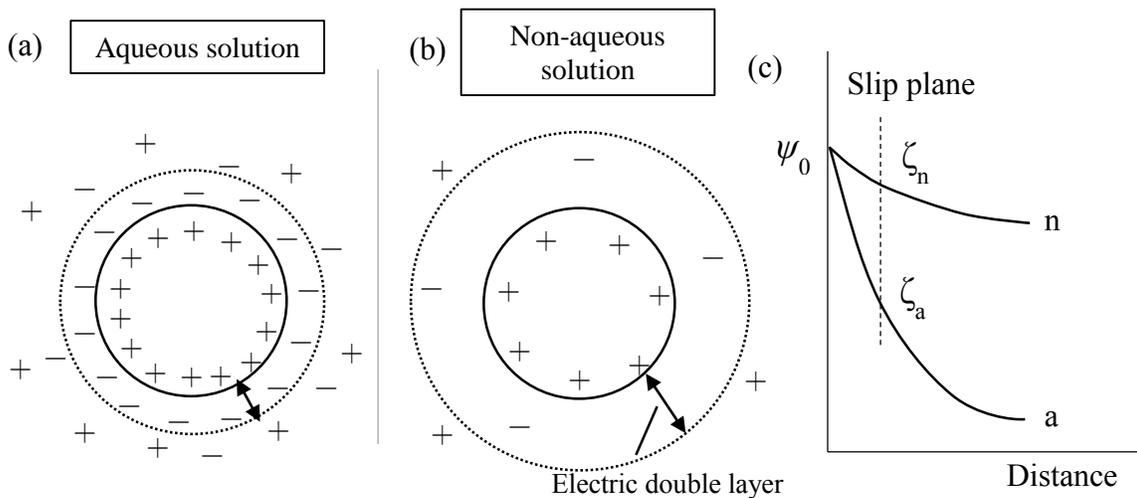


Fig. 3 Comparison of electric double layer between aqueous and non-aqueous solution. n = non-aqueous solution, a = aqueous solution.

以上より、有機溶媒中でのゼータ電位測定によって固体表面の状態を比較的直接的に観察することが可能である。そこで本研究では、非水溶媒中のゼータ電位測定によって、触媒上に吸着した原子状水素の評価を試みる。まず、触媒を考えてみると触媒の貴金属の空軌道に原子状水素が吸着した場合、原子状水素がもつ電子は、空軌道へと引きつけられ広がるため、表面はプラス性を帯びると考えられる (Fig. 4)。具体的に、カルシウム共存下、触媒のゼータ電位をメタノール中で測定し原子状水素の吸着を評価する (Fig. 5)。

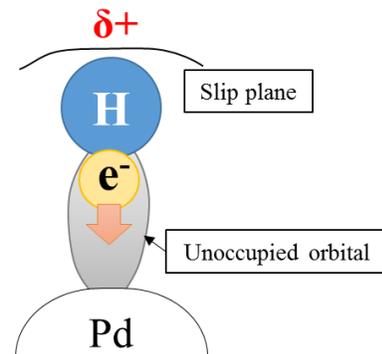


Fig. 4 Model of adsorption of atomic hydrogen on Pd

ゼータ電位を測定する方法は、電気泳動法、電気浸透法、流動電位法、沈降電位法、超音波電位法、動電音響法がある。本研究では、ゼータ電位測定で一般的な手法である電気泳動法を用いてゼータ電位測定を行った。電気泳動法とは、外部から電場をかけ、単位電場あたりの粒子の電気泳動速度を求めることでゼータ電位を算出する。今回、電気泳動速度を求めるために、顕微鏡電気泳動法を用いた。しかしながら、顕微鏡電気泳動法は、顕微鏡下でコロイド粒子（数マイクロン以下）が一定の距離を移動するのに要する時間を測定しているため、顕微鏡観察ができない程の小さい粒子や、粒子径が沈降するような大きいものは測定できない^{47,51}。そこで、一旦、アルコール中に一定量の触媒を混合した後、静置させることにより、大粒子径の触媒を沈降させ上澄み液をサンプルとして測定した。まず、カルシウムと触媒 (Pd/C) の混合時間とゼータ電位の関係性について検討した。次いで、コントロール実験として、担持材である活性炭と金属 Ca、金属カルシウムのみ、Pd/C と酸化カルシウムの組み合わせをそれぞれ測定し、貴金属触媒との電位差を検討した。そして、金属カルシウム存在下、4種 (Pd/C、Rh/C、Pt/C、及びRu/C) の貴金属触媒のゼータ電位測定を行い、貴金属種がゼータ電位に与える影響について評価した。最後に、Pd/C および Rh/C について得られたゼータ電位結果と、脱塩素化反応効率の相関関係の検討をした。基質にクロロベンゼンを選定し、カルシウム添加量と脱塩素化効率の関係を明らかにし、原子状水素が触媒上へ吸着したことを証明する手法をとった。

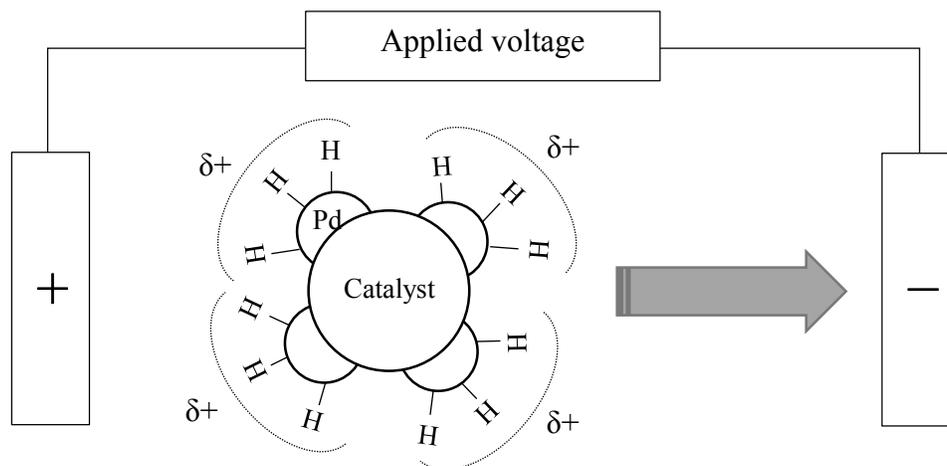


Fig. 5 Model of zeta potential measurement of catalyst

4-2 アルコール中におけるカルシウム共存下触媒のゼータ電位測定

10 mmol の金属 Ca と 20 mL の脱水メタノールを、不活性ガス置換条件下で所定の時間攪拌し、Ca 懸濁液を得た。次いで、10 mg の Pd/C, Rh/C, Pt/C, 及び, Ru/C (5 wt%) と 20 mL の脱水メタノールを混合した溶液に、Ca 懸濁液を 1 mL 加え、2 時間攪拌し、その後 30 分間静置した。静置後、上澄み液 (液面から約 6 mm) をゼータ電位測定用セルに 8 mL 注入し 150 V の泳動電圧で測定 (Fig. 6) を行った (Fig. 7)。なお、脱水メタノールは、メタノールに無水硫酸マグネシウムを加え一晩攪拌した後、4A モレキュラーシーブス (1/16 ペレット, 20 wt%) 中で保存したものをを用いている。

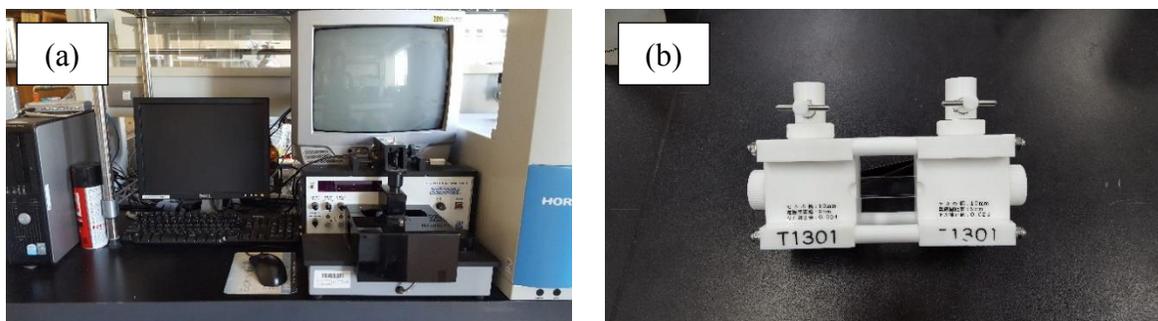


Fig. 6 Zeta potential analyzer. (a) ZEECOM ZC-2000, (b) H-type cell.

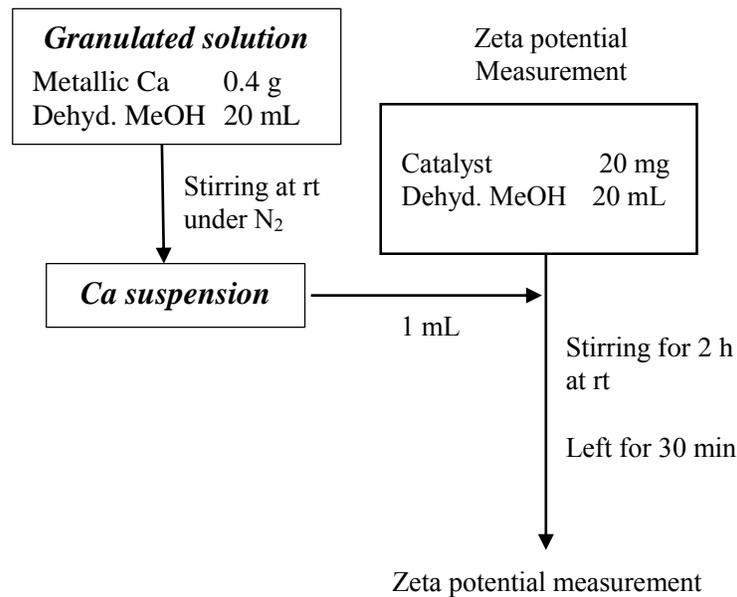


Fig. 7 Experimental flow chart

ゼータ電位は、単位電場当たりの粒子の電気泳動速度（泳動度）を u_e ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) とすると Smoluchowski の式より算出される（式 2）。本研究で用いるゼータ電位測定装置は式 1 を c. g. s 単位系で示した式 3 によって算出する。測定位置は式 4 より算出した。各測定条件は Table 1 に示している。

$$\text{zeta potential (V)} = \frac{4\pi\eta u_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad \dots (\text{式 2})$$

$$\left(u_e = \frac{v}{E}, \quad E = \frac{V}{L}\right)$$

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} \times \frac{v}{V/L} \times 300 \times 300 \times 1000 \quad \dots (\text{式 3})$$

$$\frac{hs}{b} = \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{128}{\pi^5 K}} \quad \dots (\text{式 4})$$

ただし、 ξ =ゼータ電位（単位 mV）、 η =溶液の粘性（poise）、 ε =溶液の誘電率、 v =粒子の速度（cm/sec）、 V =電圧（volt）、 L =電極間距離（cm）、 K =(セルの幅) ÷ (セルの厚み)、 b =セルの厚みの半分、 hs =静止層（セル中心からの距離）とする。印加電圧に関

しては、一般的に有機溶媒中におけるゼータ電位測定は、媒質液の抵抗が高いことから電場が数千 V/m になるように印加電圧を設定する（式 5）⁴⁷。しかしながら、25 V の印加電圧では、約 277 V/m となり参考値と比較して非常に低い電圧の条件下で測定をしていたため、媒質液の抵抗が粒子の移動度を阻害していた可能性がある。

$$\text{電圧 (V)} = \text{電極間距離 } d \text{ (m)} \times \text{電場 } E \text{ (V/m)} \quad (\text{式 } 5)$$

そこで、電場を 1500 V/m 程度となるよう印加電圧を 150 V に設定した。

Table 1 Measurement conditions of zeta potential

Equipment	ZEECOM ZC-2000 (MICROTEC CO., LTD)
Measurement position	0.15 mm
Interelectrode distance	9 cm
Applied voltage	150 V
Viscosity	0.00873 poise ⁵²
Measurement range	300 nm < particle size < 1 μm

Table 2 Chemical reagent

Reagent	Company
Pd/C (5 wt%)	SIGMA-ALDRICH Co.
Rh/C (5 wt%)	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
Pt/C (5 wt%)	SIGMA-ALDRICH Co.
Ru/C (5wt%)	SIGMA-ALDRICH Co.
Metallic calcium	Kishida chemical Co., Ltd.
Molecular sieve 4A, 1/16	Kishida chemical Co., Ltd.
Dehydrated magnesium sulfate (>97%)	Kishida chemical Co., Ltd.
Argon gas (99.999%)	Taiyo Nippon Sanso Co.

4-3 カルシウムと触媒の混合時間とゼータ電位の関係

Fig. 7に金属 Ca 懸濁液と触媒 (Pd/C) の混合時間とゼータ電位の関係について示している。混合時間が30分から2時間まではゼータ電位が正電位側へ大きくシフトする傾向がみられた。このことから、混合時間が長くなるほど、金属 Ca から原子状水素が多く発生し、触媒上へ移動していると考えられる。また、2時間から24時間では電位の変化がみられないため、2時間の混合時間で十分に金属 Ca から触媒へ原子状水素が移動することが明らかとなり、以降の検討では、金属 Ca と触媒の混合時間は2時間とした。

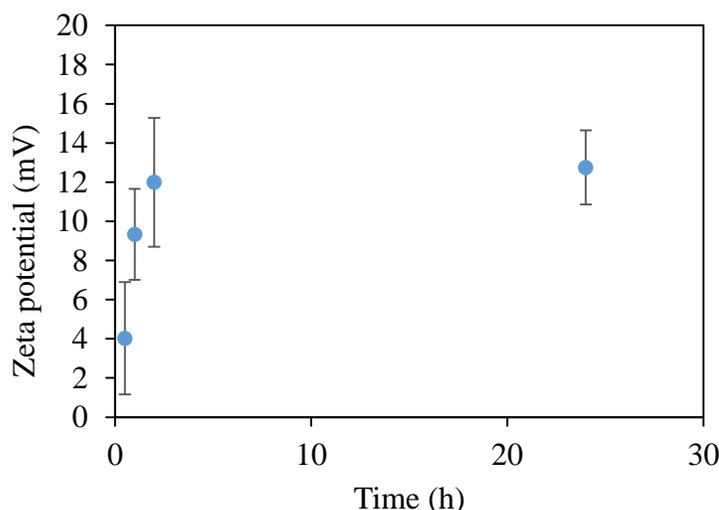


Fig. 7 Relationship between zeta potential and stirring time with Ca and Pd/C in dehydrated MeOH.

4-4 測定対象物質の証明と原子状水素の発生源・吸着場所の特定

本節では、金属 Ca とアルコールによって発生した水素が触媒上に吸着することをより明確にするため、三つの実験からなるコントロール実験を行った。まず、ゼータ電位測定対象物質が触媒であるか確かめるため、Ca 懸濁液のゼータ電位を検討した。次いで、原子状水素が触媒の担体または貴金属のどちらに吸着するか確かめるため、担持材である活

性炭のゼータ電位を測定した。最後に、金属 Ca によって発生した原子状水素が触媒上に吸着したことを確かめるため、不活性な酸化カルシウム (CaO) を混合した触媒のゼータ電位を測定した。

Ca 懸濁液のゼータ電位に関しては、Ca 懸濁液のみを 2 時間攪拌後の粒子径を測定して見ると、約 12nm (Fig. 8) であり、装置が測定可能な粒子径 (300 nm~1 μm) よりも懸濁状態の Ca 粒径の方が小さいため測定不可であった。よって、以降の検討は、Ca 共存下であっても測定している粒子は触媒のみであるということがいえる。次いで、金属 Ca 共存下、活性炭のゼータ電位を測定すると Ca 添加量に関わらず電位は 0 mV 付近を推移しており、電位シフトはみられなかった (Fig. 9)。これは、金属カルシウムとメタノールによって原子状水素が発生したものの、原子状水素の受け取り手である貴金属が存在していないため電位シフトが確認されなかったと考えられる。最後に、CaO 共存下 Pd/C のゼータ電位測定に関しても活性炭の場合と同様の結果が得られた。不活性な CaO に変更したことにより、原子状水素が発生せず触媒上に吸着していないことが示唆された。これらの結果に対して、Pd/C と金属 Ca の混合では、金属 Ca の添加量が増加するほど明らかに正の電位へシフトしている (Fig. 6)。以上より、金属 Ca によって発生した原子状水素は触媒の貴金属上に吸着していることが明らかとなった⁵³。

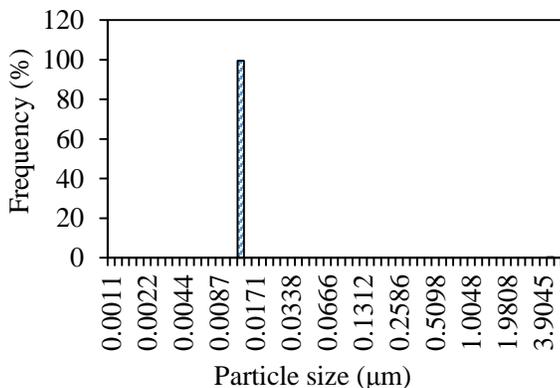


Fig. 8 Particle size of Ca suspension.
Solvent: methanol.

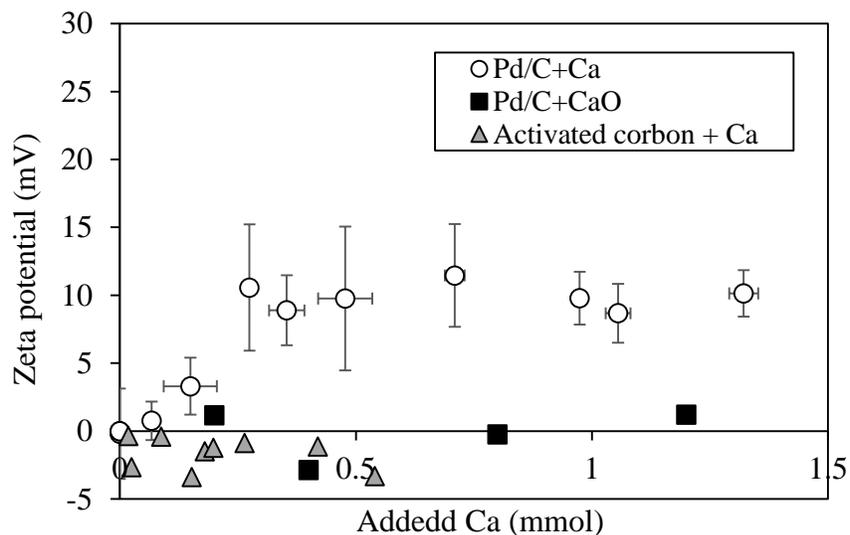


Fig. 9 Control experiments of zeta potential

4-5 金属カルシウム共存下における Pd/C のゼータ電位

前節より、Ca 懸濁液のゼータ電位は、粒子径が装置の測定可能範囲外であったため、本節以降の触媒のゼータ電位測定結果は、触媒を測定しており、金属 Ca が与える触媒のゼータ電位への影響を評価する。添加 Ca 量と Pd/C のゼータ電位の関係を Fig. 10 に示している。Pd/C のみを脱水メタノール中に懸濁させた場合、Pd/C のゼータ電位は 0 mV 付近であったが、わずか 0.1 mmol の Ca 共存下から正電位シフトがみられ、Ca 添加量が増加するほどゼータ電位が正電位シフトした。これは、触媒の貴金属上に吸着した原子状水素が増加したためだと考えられる。その後、Ca 添加量が 0.3 mmol 以上のときゼータ電位は約 10 mV へと収束したことから、貴金属上の原子状水素の吸着量と脱着量が見かけ上、平衡状態になったためだと考えられる。

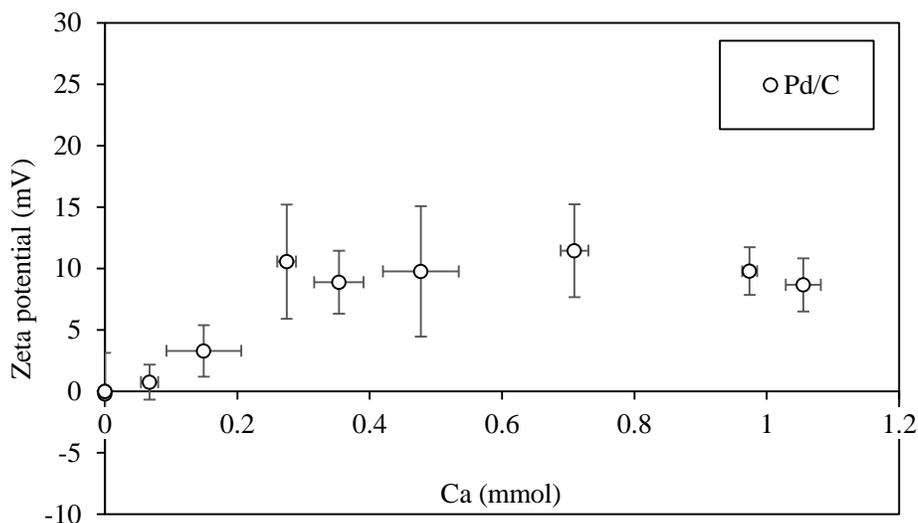


Fig. 10 Zeta potential of Pd/C with metallic Ca suspension in dehydrated MeOH

4-6 金属カルシウム共存下 Rh/C, Pt/C, Ru/C のゼータ電位

貴金属種が与えるゼータ電位への影響を明らかにするため、Rh/C、Pt/C、Ru/Cについても同様の検討を行った。Rh/Cに関しては、Ca非共存下では-5.9 mVとなり、約0.2 mmolのCa共存下ではわずかに正電位へシフトし0 mV付近の値となった。その後、0.8 mmolのCaまで0 mV付近を推移した。触媒上の約1.0 mmol以上のCa共存下で急激に正電位側へシフトし25 mVまで上昇した (Fig. 11-a)。また、1.5 mmol以上のCa添加量では、ゼータ電位が徐々に低下している。これは、Ca懸濁液を調製する際、長時間の攪拌により活性化カルシウム量が消費されたことや粒子表面が不活性化し原子状水素の生成量が減少したことにより、触媒上の原子状水素吸着量が少なくなったため、ゼータ電位が低下したと考えられる。Pt/Cに関しても同様の傾向がみられた。Ca非共存下では-2.82 mVを示し、約0.1 mmolから0.5 mmolのCa共存下でわずかに正電位側へシフトし0 mV付近の値となった。その後、1.0 mmol以上のCa共存下で急激に正電位シフトし約15 mVまで上昇し、収束した (Fig. 11-b)。Ru/Cに関しては、他の貴金属触媒とは異なり、Ca添加量が増加しても0 mV付近を推移しており、電位シフトがみられなかった (Fig. 11-c)。

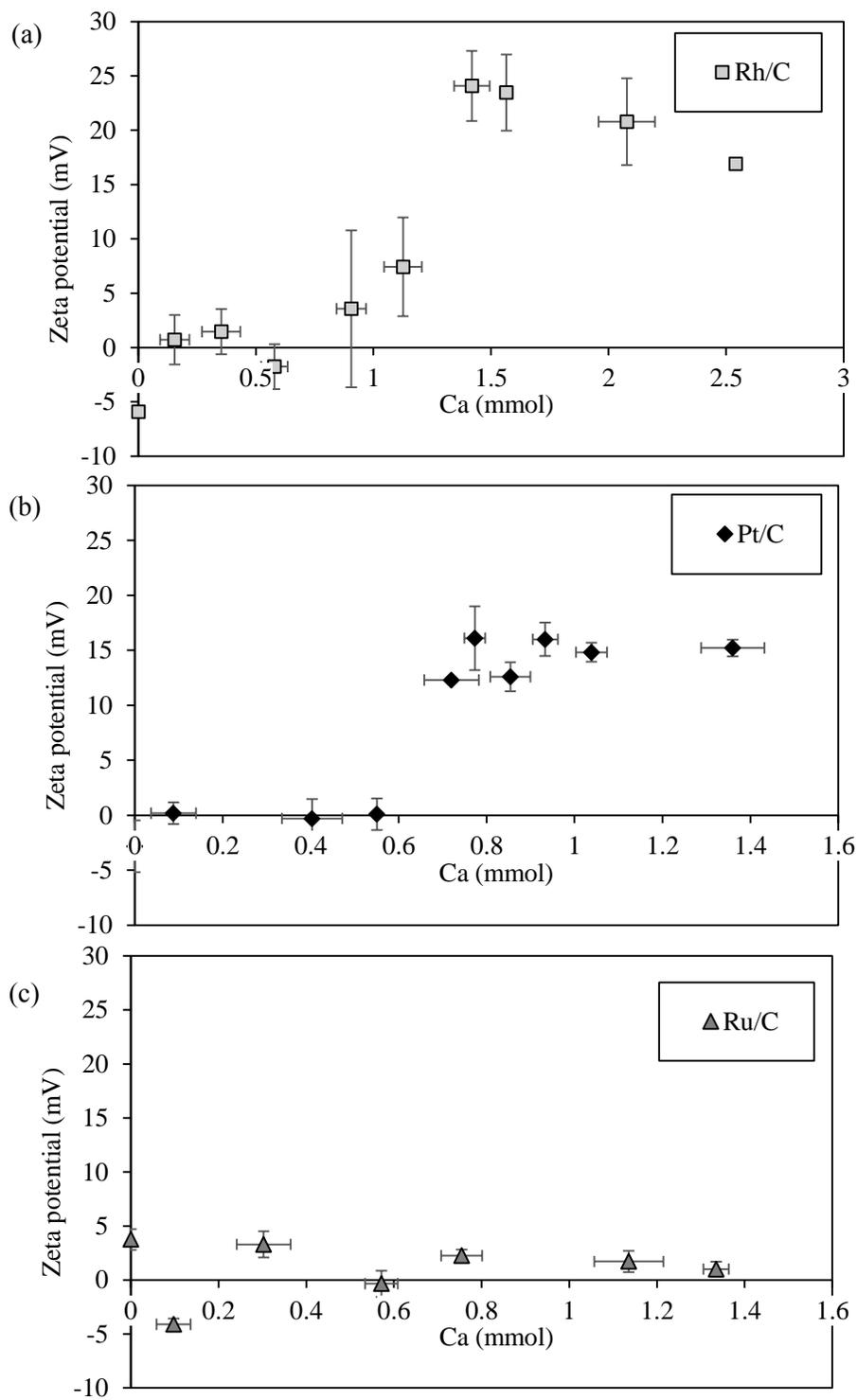


Fig. 11 Zeta potential of Rh/C, Pt/C, and Ru/C with metallic Ca in dehydrated MeOH. (a) Rh/C, (b) Pt/C, and (c) Ru/C.

4-7 貴金属触媒のゼータ電位の比較

Fig. 12 は、Ca 濃度と 4 種の貴金属触媒のゼータ電位の関係を示している。貴金属の種類によって電位推移の傾向が大きく異なっていることが明らかであり、Pd/C、Rh/C、Pt/C は、負の電位から正の電位へシフトする傾向がみられた。一方、Ru/C については、正の電位 (+3.75 mV) から徐々に低下していき、Ca が増加するほど 0 mV へ近づく傾向がみられ、他の触媒と比較して異なる性質を有していることが示唆された。まず、Ca 非共存下における電位 (V_0) を比較すると、Rh/C < Pt/C < Pd/C < Ru/C の順に電位が大きくなる (Table 2)。この電位差は、メタノール中の触媒の溶媒和 (≒電荷)、及び夾雑イオンの影響を受けていると考えられることから、今後、溶媒のイオン濃度を測定する必要がある。次いで、Pt/C と Rh/C の電位シフトに着目すると、二段階で電位の上昇が見られた。一段階目では、貴金属表面が酸化されていない部分、または、微量の Ca によって酸化物が取り除かれた部分に原子状水素が吸着したことから、わずかに電位の上昇が見られたと考えられる。二段階目では、Ca によって貴金属酸化物の還元が行われ、還元された貴金属表面に原子状水素が吸着したことで大幅に電位シフトしたと考えられる。最後に、Ca 共存下における収束した電位 (V_{sat}) では、貴金属表面上の吸着サイトが飽和したことで、見かけ上の原子状水素の増加が見られないため電位が収束したと考えられる。したがって、電位差 ($V_{sat}-V_0$) は貴金属表面上に吸着した原子状水素の総量を表していることが示唆された。

Table 2 Zeta potential of Pd/C, Rh/C, Pt/C, and Ru/C

Catalyst	V_0 ¹ [mV]	V_{sat} ² [mV]
Pd/C	-0.51	10.96
Rh/C	-5.92	21.00
Pt/C	-2.82	14.72
Ru/C	+3.75	0.64

¹ Without Ca ² Saturated voltage with Ca.

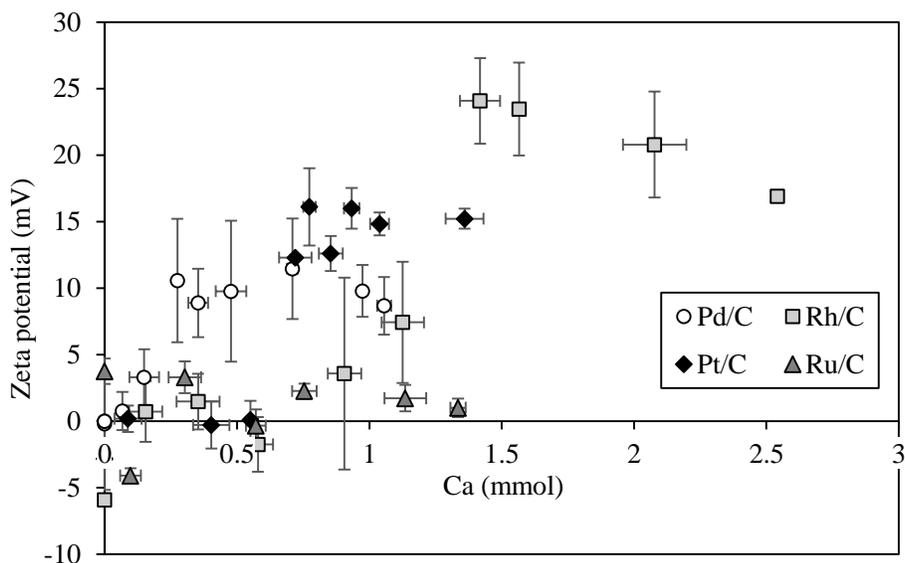
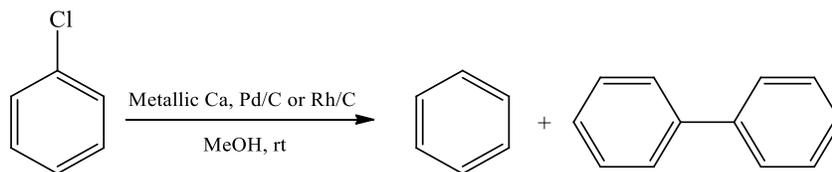


Fig. 12 Comparison for zeta potential of each precious metal

4-8 ゼータ電位と脱塩素化効率との整合性について

前節までに、ゼータ電位測定によって触媒上に吸着した原子状水素の評価を行った。その結果、Ca 添加量に依存して明らかな正電位シフトの傾向がみられたことから Ca とメタノールによって発生した原子状水素は触媒の貴金属上へ移動したことが明らかとなった。これらの結果をより確証づけるため、脱塩素化反応効率との整合性について検討する。この検討するにあたって、触媒上で脱塩素化反応が進行する基質を選定する必要がある。第三章の検討から、クロロベンゼンを脱塩素化するためには触媒が必要であることが明らかとなっている（第三章 三節）。したがって、クロロベンゼンを基質とし、ゼータ電位測定と同条件下で反応を行うことで、ゼータ電位と脱塩素化効率の整合性について検討する（Scheme 1）。ゼータ電位と脱塩素化効率の整合性をとることにより、触媒上に原子状水素が吸着している裏付けとなる。



Scheme 1 Dechlorination of chlorobenzene for proof of adsorption of atomic hydrogen on catalyst.

4-9 クロロベンゼンの脱塩素化反応の実験方法

エース高耐圧チューブ (35 mL 容) に 0.05 mmol のクロロベンゼン、5 mg の Pd/C または Rh/C、500 μ L の金属 Ca 懸濁液 (あらかじめ金属 Ca グラニュー溶液を脱水メタノール中で攪拌したもの)、10 mL のメタノール、及び攪拌子を入れ、25 $^{\circ}$ C 下で所定の時間攪拌した。攪拌後、硝酸水溶液 (60%硝酸 : 蒸留水 = 1 : 10) を 6 mL 加え、セライトを用いた吸引ろ過を行った。得られたろ液をジエチルエーテルで抽出後、蒸留水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより脱水を行った。サンプルは、GC-FID により定性分析 (Table 3) を行った (Fig. 13)。

Table 3 Retention time and boiling point of brominated compounds determined by GC-FID

Compound	Time ¹ (min)	bp ² ($^{\circ}$ C)
Benzene	2.4	80.1
Chlorobenzene	6.3	131.7
Biphenyl	16.9	254-255

¹40 $^{\circ}$ C (3 min) - 15 $^{\circ}$ C /min - 150 $^{\circ}$ C (0 min) - 40 $^{\circ}$ C /min - 250 $^{\circ}$ C (10 min), Rxi[®]-17 column : 30 m \times ϕ 0.250 mm, film thickness 0.25 μ m, Carrier gas N₂, split rate 20, INJ 200 $^{\circ}$ C. ² Scifinder database

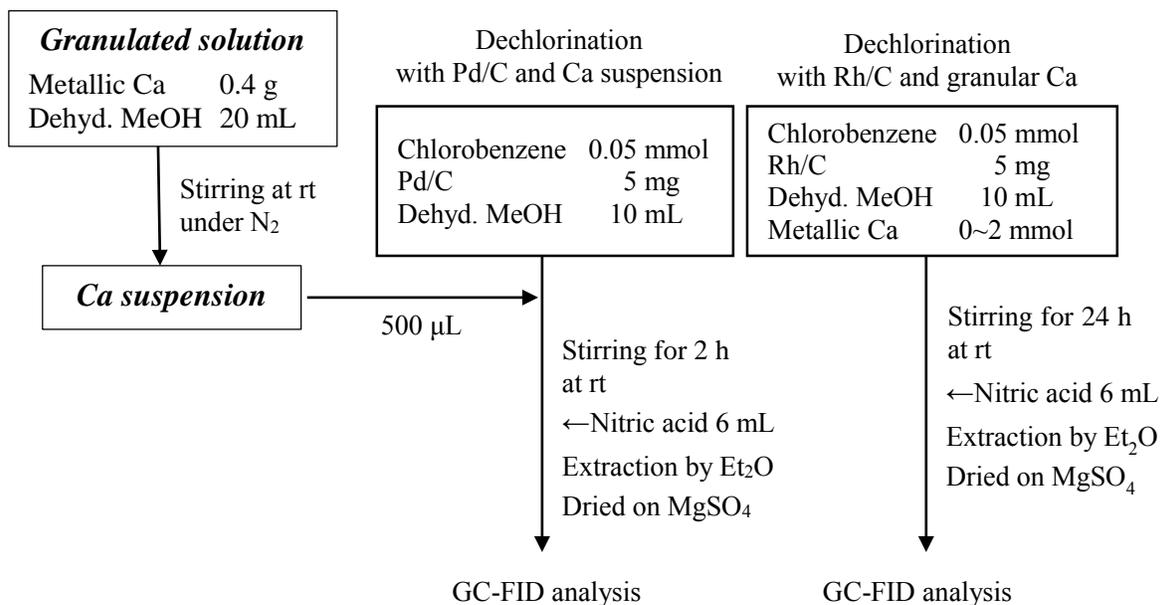


Fig. 13 Experimental flow chart

4-10 Pd/Cにおけるゼータ電位と脱塩素化反応効率との整合性

Fig. 14は、反応時間を2時間に固定した際のゼータ電位とクロロベンゼンの脱塩素化効率について、Ca添加濃度との相関関係を示している。すでに明らかとなっているように、ゼータ電位は、わずか0.1 mmolのCa共存下で正電位側へシフトし、0.4 mmolのCa共存下でおよそ10 mV付近に収束した。この現象は、0.1 mmolのCa添加によりCa上に生じた原子状水素が触媒の貴金属上に再吸着しはじめ、終には、0.4 mmolの添加時点で貴金属上の原子状水素濃度が、一定量に到達したことを示していると考えられる。即ち、原子状水素の生成と触媒上へのその供給、及び、貴金属上での脱塩素化反応による原子状水素の消費が平衡に達していると予想している。

これを踏まえて、脱塩素化反応について考察する。2時間後の脱塩素化効率は、わずか0.06 mmolのCa量においても反応が進行しはじめ、Ca添加濃度と関係なく0.5 mmol以上（ただし、反応時間は2時間で一定）のCa共存下で約40%が脱塩素化された。このことから、0~0.5 mmolのCa存在領域では、Ca添加量が増加することにより反応効率が向上していることから、触媒上の原子状水素吸着量が不足している状態であったと考えられる。そ

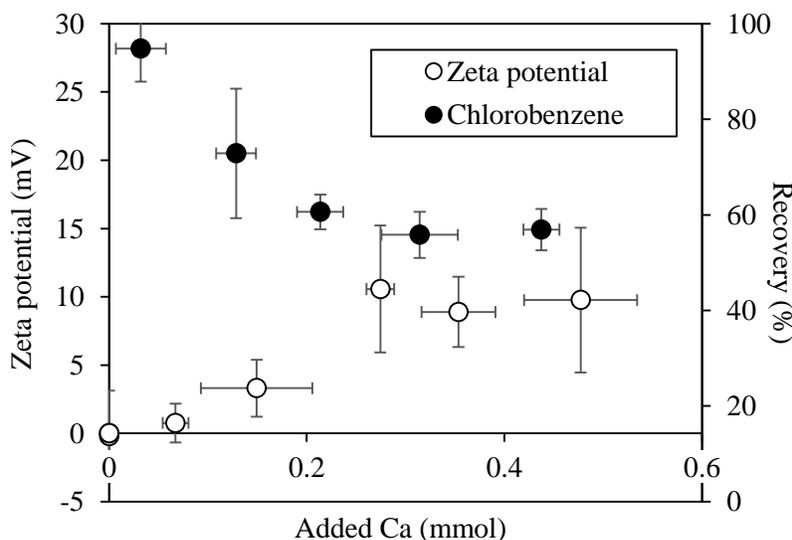


Fig. 14 Relationship between zeta potential of Pd/C and dechlorination efficiency. Reaction conditions: chlorobenzene (0.05 mmol), Pd/C (5 mg), Ca suspension, and MeOH (10 mL) was stirred in sealed tube at room temperature for 2 h.

れに対して、0.5 mmol 以上では触媒上の原子状水素吸着量が十分量になり一定の速度で脱塩素化反応が進行したため反応効率が収束したと考えられる。このように、得られたゼータ電位と脱塩素化効率の Ca 濃度に対する関係性は、予想する反応機構とも非常に整合性の高い結果となった。

次いで Fig. 15 は、0.25 mmol の Ca 共存下におけるクロロベンゼンの脱塩素化反応の経時変化を示した。Pd/C を用いたクロロベンゼンの脱塩素化反応では、ベンゼンとカップリング体であるビフェニルが生成した。Fig. 10 より、反応時間が長くなるほど脱塩素化効率が向上し、また、反応時間が 2 時間以上になると、ゆるやかにビフェニルの生成が増加した。反応時間 24 時間以内にすべてのクロロベンゼンが脱塩素化され、64.8%のベンゼンと 35.2%のビフェニルが生成された。Fig. 14 において、0~0.5 mmol の Ca 存在領域では触媒上の原子状水素吸着量が不足している状態であったが、Fig. 15 から反応時間を長くすることで反応が完全に進行することが明らかとなった。このことから、わずか 0.25 mmol の Ca 量でも十分に反応を進行することが可能な量であり、Ca と触媒、及び、触媒上原子状水素とクロロベンゼンの接触効率を改善することで、反応効率を向上することが可能であると考えられる。

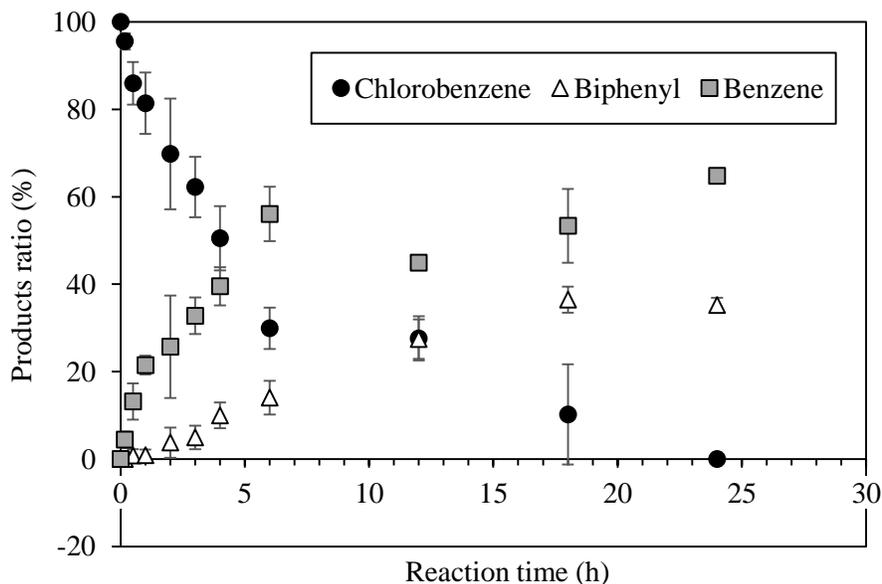


Fig. 15 Chronological change of products ratio of chlorobenzene, benzene and biphenyl. Reaction conditions: chlorobenzene(0.5 mmol), Pd/C(5 mg), Ca(0.27±0.05 mmol), MeOH(10 mL), sealed tube, 25 °C, GC-FID analysis.

また、2 時間未満の反応時間では、触媒上に原子状水素が十分量存在するため水素化脱塩素体のみが生成するが、反応時間が長くなるほど触媒上原子状水素吸着量が減少するため、カップリング体の生成が増加したと考えられる。加えて、反応時間 24 時間における 0.14, 0.29, 及び, 0.64 mmol の Ca 添加量でビフェニルの生成比を比較すると、Ca 添加量を多いほど、ビフェニルの生成が抑制される結果となった (Fig. 16)。このことから、ビフェニルの生成には Ca が関わっていることが示唆された。

また、Fig. 17 に二つのビフェニルの生成機構を示している。まず一つ目は、Ca から Pd の空軌道に移動した電子が、クロロベンゼンの一位の炭素をアタックすることで生成されるラジカル同士がカップリングする経路が考えられる (Fig. 12 上段)。二つ目は、Pd 上の空軌道に C-Cl 結合の電子が配位し、その電子が軌道上で広がり結合が弱まることでカップリングする経路を予想している (Fig. 12 下段)。このカップリング体の生成機構を解明するために、一つ目の生成機構はカルシウムから電子を供給されることで引き起こされる反応であることから、電子トラップ剤を共存させることでビフェニルの生成を抑制することが可能であると考えられる。一方、二つ目は副生成物として PdCl₂ が生成する可能性があることから、反応後の溶媒、もしくは、触媒上の Pd の定量を行うことで証明が可能であると考えられる。これらの検討事項を今後検証していく。

以上より、ゼータ電位と脱塩素化効率に相関関係があることが明らかとなり、触媒上原子状水素吸着量が反応生成物の種類に影響を与えていることが示唆された。

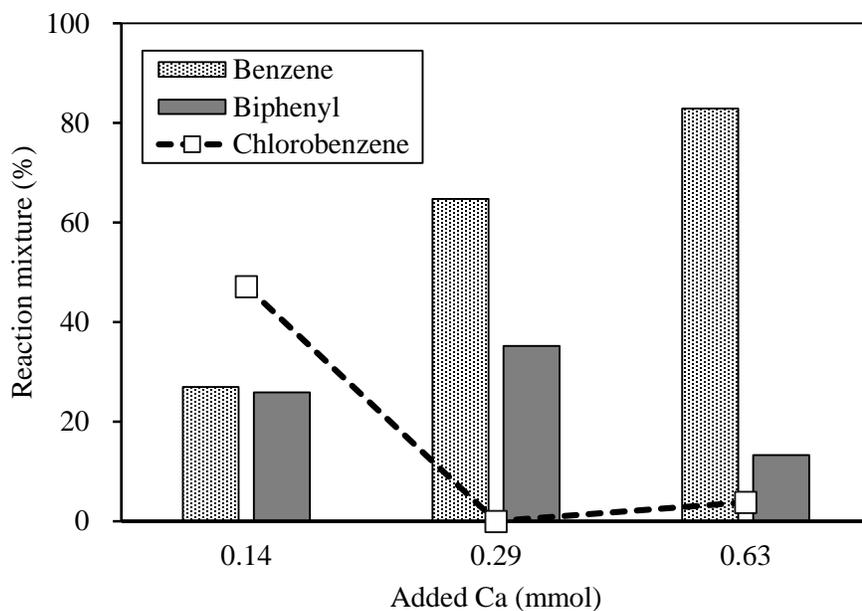


Fig. 16 Generation ratio of benzene and biphenyl with different added Ca.
 Reaction conditions: chlorobenzene(0.5 mmol), Pd/C(5 mg), MeOH(10 mL),
 stirring for 24 h in sealed tube, 25 °C, GC-FID analysis.

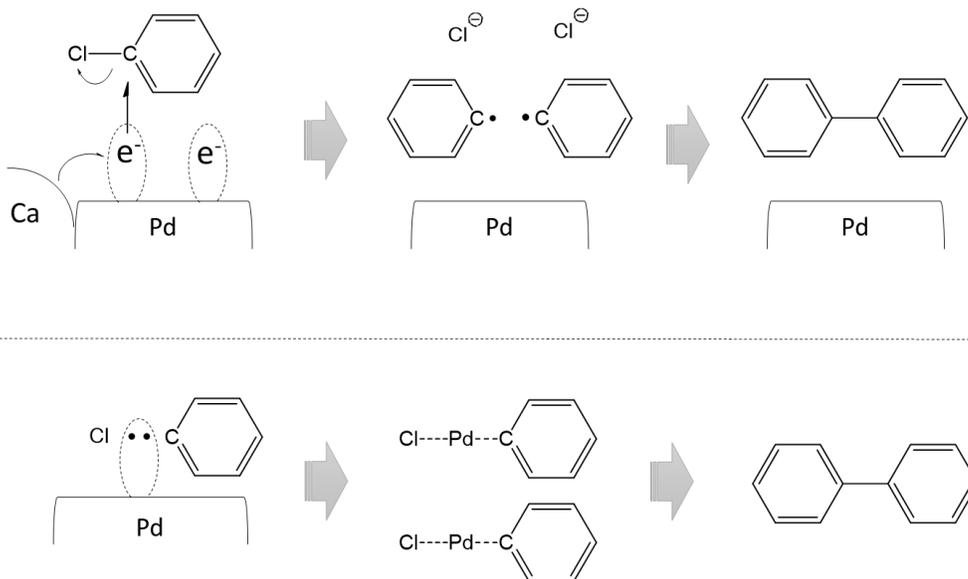


Fig. 17 Expected mechanism of coupling reaction on Pd/C

4-1-1 Rh/Cにおけるゼータ電位と脱塩素化反応効率との整合性

Fig.18はRh/Cに関する、ゼータ電位とクロロベンゼンの脱塩素化反応効率の関係を示している。ゼータ電位に関しては、すでに明らかとなっているとおり、Ca添加量が増加するほどゼータ電位が正電位側へシフトする傾向がみられているが、Pd/Cと異なり、電位シフトに要するCa添加量が多く必要であり、Pdよりも原子状水素の親和性が低いと考えられる。一方、電位幅はRhの方が大きいことから、ある一定のCa添加量存在下において、原子状水素の吸着が始まり、Pdよりも多くの原子状水素を保持することが可能であることが考えられる。このことから、ある量のCaを加えるとPd/Cよりも急激に脱塩素化反応が進行することが予想される。しかしながら、電位シフトに要する十分なCa量(2 mmol以上)を添加しているにも関わらず、100%の原料回収となった。その理由として、Rhは多くの原子状水素を保持できるが放出するのに時間を要すること、反応場である触媒の量が少ないことが考えられることから、次に反応時間および触媒量の検討を行った(Table 4)。その結果、反応時間の延長(Entry 1-4)や触媒量(Entry 5-7)の増加に関わらず、100%の

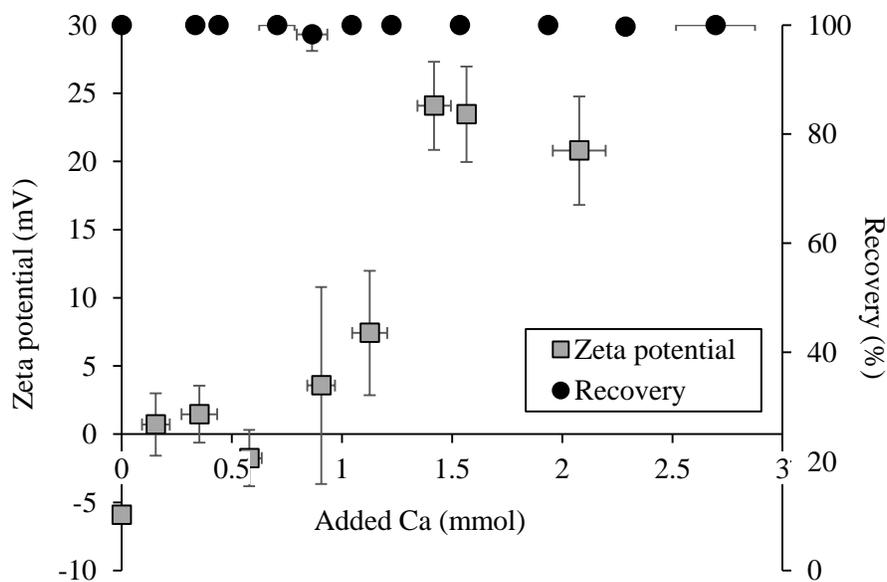


Fig. 18 Relationship between zeta potential of Rh/C and dechlorination efficiency. Reaction conditions: chlorobenzene(0.5 mmol), Rh/C(5 mg), Ca suspension, MeOH(10 mL), sealed tube, 25 °C, stirring for 2h, GC-FID analysis.

原料回収となり反応に影響しなかった。

そこで、反応の進行に金属 Ca の活性が大きく関係していると考え、添加した金属 Ca 懸濁液の活性について評価した。活性評価の方法は、内圧を測定し、発生した水素ガス量を求め、添加した金属 Ca 懸濁液と等量の塊状 Ca の場合と比較した。塊状の Ca の場合、測定開始から 3 時間程度で 0.025 MPa まで上昇したが、懸濁状の場合、わずか 0.0015 MPa の上昇であった。したがって、反応管内に気体として放出された水素ガスは、それぞれ 1.75 mmol および 0.11 mmol であり、塊状の Ca と比較して懸濁状 Ca は 10 分の 1 以下であった。このことから、塊状と懸濁状では Ca の活性が異なり、懸濁状 Ca では懸濁液の調製過程によってカルシウムアルコキッドが生成することやアルコール中の水分によって不活性化していることが推測される。

上記の結果から、塊状 Ca を用いて再度クロロベンゼンの脱塩素化反応を行った (Entry 8)。その結果、32.6%のベンゼンが得られ、脱塩素化反応が進行した。Entry 5 と Entry 8 の比較から、ほぼ等量の Ca を添加しているにも関わらず、Ca の状態が反応性に大きく影響を与えていることが明らかとなった。

以上の検討を踏まえ、塊状の金属カルシウムを用いて、金属カルシウム添加量とクロロベンゼンの脱塩素化反応効率の関係性について検討した (Fig. 19)。内圧の上昇傾向から、

Table 4 Dechlorination of chlorobenzene under different conditions¹

Entry	Condition			Recovery (%)	Benzene (%)
	Rh/C (mg)	Ca (mmol)	Reac. time (h)		
1			2		
2	5	Suspension 1.48	6	100	0
3			24		
4			72		
5			5		
6	10	Suspension 1.48	24	100	0
7	100				0
8	5	Granulated sol. 1.32	24	67.39	32.61

¹ Reaction conditions: chlorobenzene(1.5 mmol), MeOH(10 mL), sealed tube, 25 °C, stirring for 24h, GC-FID analysis, n=1.

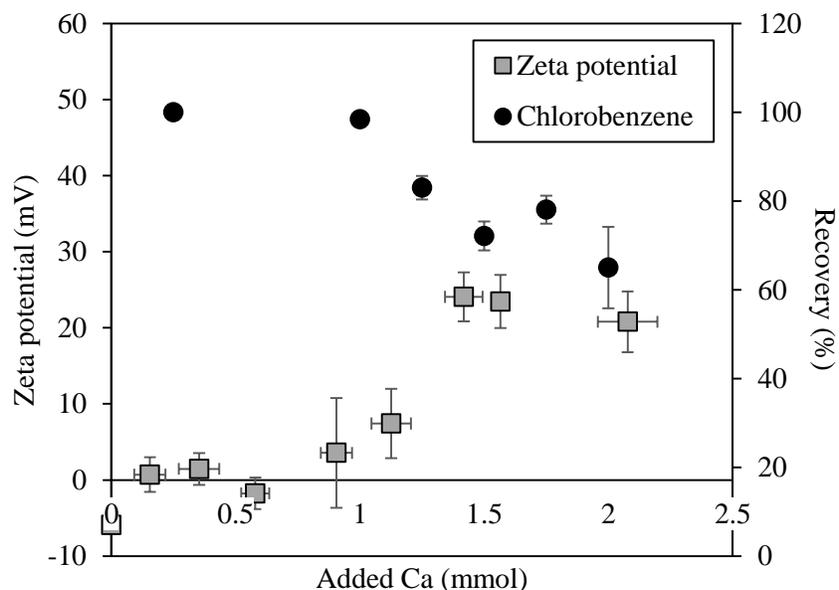


Fig. 19 Relationship between zeta potential of Rh/C and dechlorination efficiency. A mixture of chlorobenzene (0.05 mmol), Rh/C (5 mg), metallic Ca(1.5 mmol), and MeOH (10 mL) was stirred at 25 °C.

2 時間の反応時間では、内圧が上昇過程であるため十分に金属カルシウムとの反応が進んでいない可能性がある。そこで、反応時間を 24 時間に設定し検討した。すると、懸濁状の金属カルシウムでは、カルシウム添加量に関わらず 100%の原料回収であったが、塊状の場合、ゼータ電位が上昇すると脱塩素化反応が進行する傾向がみられた。今後、塊状の金属カルシウム共存下、24 時間後の触媒のゼータ電位測定を行い、相関関係が取れるか検討する必要がある。また、Rh/C は脱塩素化反応に加えて環還元反応が進行することが 3 章の検討により明らかとなっている。しかしながら、環還元体であるシクロヘキサンは生成されなかったため、環還元反応が進行するためには、他の要因があることが推測できる。

4-12 小括

本章では、金属カルシウム上で発生した原子状水素が、触媒上に原子状水素が吸着することを評価するために、ゼータ電位測定を用いて検討した。

コントロール実験から、金属カルシウム懸濁液のみでは、粒子径が小さく、装置の測定可能粒子径範囲外であったことから、ゼータ電位を測定することができなかった。したがって、以降の結果は、触媒由来のゼータ電位測定結果である。また、不活性カルシウム（酸化カルシウム）または活性炭を用いた場合、いずれもカルシウム添加量に関わらずゼータ電位が 0 mV 付近となり、電位シフトの傾向がみられなかった。それに対して、貴金属触媒（Pd/C）と金属カルシウムの混合した場合は、金属カルシウム添加量に応じて正電位側へシフトする傾向がみられた。以上の結果より、金属カルシウム上で発生した原子状水素は、触媒の貴金属上に吸着したことが明らかとなった。

次に、Pd/C、Rh/C、Pt/C、Ru/C を用いて貴金属種が与えるゼータ電位の電位シフトの傾向について比較した。Pd/C の場合、0.1 mmol のカルシウム添加量から電位シフトが開始し、0.3 mmol 以上で 10 mV へと収束した。Rh/C に関しては、Ca 非共存下では -5.9 mV となり、約 0.2 mmol の Ca 共存下ではわずかに正電位へシフトし 0 mV 付近の値となった。その後、0.8 mmol の Ca まで 0 mV 付近を推移した。触媒上の約 1.0 mmol 以上の Ca 共存下で急激に正電位側へシフトし 25 mV まで上昇した。Pt/C に関しても同様の傾向がみられた。Ca 非共存下では -2.82 mV を示し、約 0.1 mmol から 0.5 mmol の Ca 共存下でわずかに正電位側へシフトし 0 mV 付近の値となった。その後、1.0 mmol 以上の Ca 共存下で急激に正電位シフトし約 15 mV まで上昇し、収束した。Ru/C に関しては、他の貴金属触媒とは異なり、Ca 添加量が増加しても 0 mV 付近を推移しており、電位シフトがみられなかった。以上より、貴金属種によって電位シフトの傾向が大きく異なることが明らかとなった。この電位シフトは、電位差が触媒上に吸着した原子状水素の吸着量、また、電位シフトに必要な金属カルシウム添加量が触媒と原子状水素の親和性を表していることが考えられる。

最後に、得られたゼータ電位の結果と脱塩素化反応効率との相関関係を検討した。本研究では、Pd/C 及び Rh/C について検討した。反応基質には、触媒上で脱塩素化反応が進行するクロロベンゼンを用いた。いずれの場合も、ゼータ電位が正電位シフトすると脱塩素化反応が進行し、ベンゼンやカップリングであるビフェニルが生成した。したがって、ゼ

ータ電位と脱塩素化反応効率の間には相関関係があることが明らかとなり、クロロベンゼンが水素化されたベンゼンが生成したことから、触媒上に原子状水素が吸着していると示唆される。

以上より、金属カルシウム上で発生した原子状水素は、触媒の貴金属上に移動し吸着したことをゼータ電位測定によって明らかにした。加えて、脱塩素化反応効率との高い整合性が得られたことから、触媒上に原子状水素が吸着していることは明らかであり、新たな触媒評価の方法として期待できる。

第五章 総括

本研究では、金属カルシウム、貴金属触媒、及びアルコールを組み合わせた金属カルシウム触媒法が極めて低い圧力下において高効率な還元を達成することに着目し、カルシウム上で発生した原子状水素が、原子状のまま触媒上へ移動するという仮説をたてた。そこで、以下の検討内容により仮説の証明を行った。本章に総括を述べる。

第二章では、本研究で用いる貴金属触媒の基礎物性を粒度分布、電子顕微鏡、X線回折、及びX線光電子分光を用いて明らかにした。粒度分布測定では、触媒粒子の粒子径分布について把握した。Pd/C、Rh/C、Pt/C、及びRu/Cそれぞれの平均粒子径は、17.39 μm 、24.51 μm 、25.83 μm 、35.96 μm であった。

SEM-EDS 分析では、二次電子像から触媒粒子の大きさや形状について把握し、反射電子像から担持材である活性炭上の貴金属の分布状態について観察した。Pd/Cの場合は、他の触媒と比較すると、形が大きく異なっていた。Rh/C、Pt/C、Ru/Cの場合は、粒形が丸形の粒子が多く観察されたが、Pd/Cの場合、活性炭と類似した粒形であった。

X線回折では、バルクの結晶構造について観察した。Pd/Cに関しては、 $2\theta=40.0^\circ$ 、 50.0° 、 67.7° にそれぞれ、Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)の結晶面由来のピークが観測された。Rh/Cに関しては、 $2\theta=42.4^\circ$ 、 68.1° 、 81.4° にそれぞれ、Rh(111)、Rh(200)、Rh(220)、Rh(311)の結晶面由来のピークが観測された。Pt/Cに関しては、 $2\theta=39.8^\circ$ 、 45.8° にそれぞれ、Pt(111)、Pt(200)の結晶由来のピークが観測された。Ru/Cに関しては、 $2\theta=36.4^\circ$ 、 50.1° 、 68.0° にそれぞれ、Ru(100)、Ru(200)、Ru(220)の結晶面由来のピークの観測された。

X線光電子分光法では、X線回折分析から得られた元素をさらに分析し、その原子の価数について明らかにし、金属酸化状態について明らかにした。Pd/Cについては、Pd 3d_{3/2}及びPd 3d_{5/2}のピークが見られ、それぞれ3つのピークに波形処理をした。そのピークは、それぞれ335.5、337.2、430.8、342.6、338.7、344.5 eVに分離し、0価、2価、4価のPd由来のピークが見られ22.6%、65.2%、12.2%の存在率であった。Rh/C、Pt/C、Ru/Cも同様にピーク解析を行い、Rh/Cの場合、0価及び三価のRhが28.6%、71.4%みられた。Pt/Cの場合、0価、2価、4価のPtが17.9%、50.7%、27.2%みられた。最後にRu/Cの場合、0価のピーク

はみられず、4 価、水酸化物が 62.8%、37.2%みられた。これに対して、金属 Ca と触媒をメタノール中で 2 時間攪拌後の触媒を分析すると、4 価から 2 価、または 2 価から 0 価へ還元された貴金属酸化物がみられ、さらに Rh/C に関しては、 CaRh_2O_4 由来のピークがみられたことから、Ca から貴金属へ電子が移動していることに加えて、Ca と貴金属が結合したことが明らかとなった。

第三章では、金属カルシウム触媒法の分解特性を明らかにするため、POPs に指定しており、かつ脱離特性を知ることが可能な、ヘキサクロロベンゼンとヘキサブロモベンゼンを用いて分解効率や、分解経路の検討を行った。

まず、前任者によって最適化された条件をもとに、金属カルシウム、触媒、及びアルコールの三種の薬剤の組み合わせが与えるヘキサクロロベンゼンの分解効率への影響について評価した。その結果、すべての薬剤が共存すると、100%シクロヘキサンまで進行するが、薬剤が一つでも欠けると、原料回収や塩素化ベンゼン類が多く残存する結果となった。特に、金属カルシウムとアルコールによる電子移動還元では、モノクロロベンゼンまで脱塩素化反応が進行し、クロロベンゼンからベンゼンへと還元するためには触媒が必要である。これにより、金属カルシウムは電子源、触媒は反応場、メタノールは水素源としての役割を有することが実験的に明らかとなった。

次いで、臭素化ベンゼンの脱臭素化反応およびヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応の経時変化の検討をした。ヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応では、60 °C 条件下、24 時間以内にすべての原料が分解され、段階的な脱臭素化反応がみられた。本実験の条件では、48 時間後から反応速度が低下し、96 時間後の生成物は、1,2,4,5-テトラブロモベンゼンが 10.4%、1,2,3-トリブロモベンゼンが 5.2%、1,2,4-トリブロモベンゼンが 9.3%、1,2-ジブロモベンゼンが 20.3%、1,4-ジブロモベンゼンが 7.1%、ブロモベンゼンが 15.1%、およびベンゼンが 32.8%であった。この還元効率は、すでに明らかとなっているヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応と比較すると、脱臭素化反応が進行しやすいことが明らかとなった。

最後に、金属カルシウム触媒法と電子移動還元法によるヘキサブロモベンゼンとヘキサクロロベンゼンの脱ハロゲン化経路について比較した。その結果、ヘキサブロモベンゼン

はテトラブロモベンゼンから触媒反応による立体的要因が働き、一方、ヘキサクロロベンゼンについては、トリクロロベンゼンから立体的要因が働くことが示唆された。

金属カルシウム触媒法によるヘキサブロモベンゼンの脱臭素化反応経路、ヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応経路、及びカルシウムによる電子移動還元法による脱塩素化経路を比較すると、脱臭素化反応経路は電子移動還元法による経路と類似していたことから、電子的要因が塩素化合物よりも強く表れることが明らかとなった。それに対して、ヘキサクロロベンゼンは、低塩素化されるに従い、触媒上で分解が進みやすいことから、立体的な要因が働いていることが明らかとなった。また電子移動還元に関しては、すべてのハロゲン化ベンゼンが生成していないことや、生成物によって生成比に偏りがあることから、隣り合ったハロゲン原子がほぼ同時に還元する脱ハロゲン化反応 (pseudo-dehalogenation) が進行していると考えられる

第四章では、金属カルシウム上で発生した原子状水素が、触媒上に原子状水素が吸着することを評価するために、ゼータ電位測定を用いて検討した。

コントロール実験から、金属カルシウム懸濁液のみでは、粒子径が小さく、装置の測定可能粒子径範囲外であったことから、ゼータ電位を測定することができなかった。したがって、以降の結果は、触媒由来のゼータ電位測定結果である。また、不活性カルシウム (酸化カルシウム) または活性炭を用いた場合、いずれもカルシウム添加量に関わらずゼータ電位が 0 mV 付近となり、電位シフトの傾向がみられなかった。それに対して、貴金属触媒 (Pd/C) と金属カルシウムの混合した場合は、金属カルシウム添加量に応じて正電位側へシフトする傾向がみられた。以上の結果より、金属カルシウム上で発生した原子状水素は、触媒の貴金属上に吸着したことが明らかとなった。

次に、Pd/C、Rh/C、Pt/C、Ru/C を用いて貴金属種が与えるゼータ電位の電位シフトの傾向について比較した。Pd/C の場合、0.1 mmol のカルシウム添加量から電位シフトが開始し、0.3 mmol 以上で 10 mV へと収束した。Rh/C に関しては、Ca 非共存下では -5.9 mV となり、約 0.2 mmol の Ca 共存下ではわずかに正電位へシフトし 0 mV 付近の値となった。その後、0.8 mmol の Ca まで 0 mV 付近を推移した。触媒上の約 1.0 mmol 以上の Ca 共存下で急激に正電位側へシフトし 25 mV まで上昇した。Pt/C に関しても同様の傾向がみられた。Ca 非共存下では -2.82 mV を示し、約 0.1 mmol から 0.5 mmol の Ca 共存下でわずかに正電位側へ

シフトし 0 mV 付近の値となった。その後、1.0 mmol 以上の Ca 共存下で急激に正電位シフトし約 15 mV まで上昇し、収束した。Ru/C に関しては、他の貴金属触媒とは異なり、Ca 添加量が増加しても 0 mV 付近を推移しており、電位シフトがみられなかった。以上より、貴金属種によって電位シフトの傾向が大きく異なることが明らかとなった。この電位シフトは、電位差が触媒上に吸着した原子状水素の吸着量、また、電位シフトに必要な金属カルシウム添加量が触媒と原子状水素の親和性を表していることが考えられる。

最後に、得られたゼータ電位の結果と脱塩素化反応効率との相関関係を検討した。本研究では、Pd/C 及び Rh/C について検討した。反応基質には、触媒上で脱塩素化反応が進行するクロロベンゼンを用いた。いずれの場合も、ゼータ電位が正電位シフトすると脱塩素化反応が進行し、ベンゼンやカップリングであるビフェニルが生成した。したがって、ゼータ電位と脱塩素化反応効率の間には相関関係があることが明らかとなり、クロロベンゼンが水素化されたベンゼンが生成したことから、触媒上に原子状水素が吸着していると示唆される。

以上より、金属カルシウム上で発生した原子状水素は、触媒の貴金属上に移動し吸着したことをゼータ電位測定によって明らかにした。加えて、脱塩素化反応効率との高い整合性が得られたことから、触媒上に原子状水素が吸着していることは明らかであり、新たな触媒評価の方法として期待できる。

以上より、アルコール中に金属カルシウムと触媒を混合することにより、カルシウムから原子状水素が触媒の貴金属上へ移動することがゼータ電位測定により評価することに初めて成功した。この成果は、水素社会に向けた新規水素活用技術への展開や有機化学合成分野における生成物の新規選択的合成方法の開発への応用が期待できる。

参考文献

1. 環境省, POPs パンフレット, 2016年3月版
2. Katami T., Ohno N., Yasuhara A., Shibamoto T., Formation of dioxins from sodium chloride-impregnated newspapers by combustion, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **64**, 372-376 (2000).
3. 公害防止の技術と法規編集委員会, 公害防止の技術と法規〔ダイオキシン類編〕, 社団法人産業環境管理協会, p. 28-29 平成12年12月5日
4. Susan M. Bengtson Nash, Sean J. Wild, Darryl W. Hawker, Roger A. Cropp Hayley Hung, Frank Wania, Hang Xiao, Pernilla Bohlin-Nizzetto, Anders Bingert, Sara Broomhall, Persistent Organic Pollutants in the East Antarctic Atmosphere: Inter-Annual Observations from 2010 to 2015 Using High-Flow-Through Passive Smpling, *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 13929-13937 (2017).
5. 環境省, 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約に基づく国内実施計画 平成24年8月改正, 最終アクセス2018年1月11日
<http://www.env.go.jp/chemi/pops/plan/all-re.pdf>
6. (社)日本電機工業会, 変圧器等への微量PCBの混入可能性に関する調査結果について, 2003年11月, 最終アクセス2018年1月11日
<https://www.jema-net.or.jp/Japanese/pis/pcb/pdf/houkoku.pdf>
7. 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課, 絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(第3版), 平成23年5月, 最終アクセス2018年1月11日
https://www.env.go.jp/recycle/poly/manual/sim_method-io.pdf#search=%27%E7%B5%B6%E7%B8%81%E6%B2%B9%E3%81%A1%E3%82%85%E3%81%86%E3%81%AE%E5%BE%AE%E9%87%8FPCB+%E7%B0%A1%E6%98%93%E6%B8%AC%E5%AE%9A%E6%B3%95%E3%83%9E%E3%83%8B%E3%83%A5%E3%82%A2%E3%83%AB%27
8. Van den Berg, Martin; Birnbaum, Linda S.; Denison, Michael; De Vito, Mike; Farland, William; Feeley, Mark; Fiedler, Heidelore; Hakansson, Helen; Hanberg, Annika; Haws, Laurie; Rose, Martin; Safe, Stephen; Schrenk, Dieter; Tohyama, Chiharu; Tritscher, Angelika; Tuomisto, Jouko; Tysklind, Mats; Walker, Nigel; Peterson, Richard E., The 2005 World Health

- Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds, *Toxicological Sciences*, **93**(2), 223-241(2006).
9. Hagenmaier H., Horch, K., Fahlenkamp H., Schetter G., Destruction of PCDD and PCDF in refuse incineration plants by primary and secondary measures. *Chemosphere*, **23**, 1429-1437 (1991).
 10. Xingbao Gao, Wei Wang, Xiao Liu, Dechlorination reaction of hexachlorobenzene with calcium oxide at 300-400 °C. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 279-284 (2009).
 11. Kawai, T. *et al*, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2002**, P2002-121, 155A
 12. Stojkovski Stojan, Markovec Ladislav M., Magee Robert J., Studies on the dechlorination and detoxification of organochlorine compounds. I. PCBs and PCNs. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, **51**, 407 (1991).
 13. Ukisu Yuji, Miyadera Tatsuo, Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenze-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* **40**, 141-149 (2003)
 14. Zhang Qiwu, Saito Fumio, Ikoma Tadaaki, Tero-Kubota Shozo, Hatakeda Kiyotaka, Effects of quarts addition on the mechanochemical dechlorination of chlorobiphenyl by using CaO. *Environ. Sci. Technol.*, **35**(24), 4933-4935 (2001).
 15. Zhang Shiping, Rusling James F., Dechlorination of polychlorinated biphenyls by electrochemical catalysis in a bicontinuous microemulsion. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1375-1380 (1993).
 16. Ishikawa Masashi, Fukuzumi Shunichi, 10- Methylacridine derivatives acting as efficient and stable photocatalysts in reductive dehalogenation of halogenated compounds with sodium borohydride via photoinduced electron transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8864-8870 (1990).
 17. Bumpus John A., Tien Ming, David Aust, Steven D., Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus. *Science*, **228**, 1434-1436 (1985).
 18. I-Ming Chen, Wanit Wanitchapichat, Teeranuch jirakittayakorn, Sukanda Sanohniti, Wichidtra Sudjarid, Chalermraj Wantawin, Jarurat Voranisarakul, Jin Anotai, Hexachlorobenzene dechlorination by indigenous sediment microorganisms, *Jouranl of Hazardous Materials*, **177**, 244-250 (2010).
 19. Mitoma Yoshiharu, Satoko Nagashima, Cristian Simion, Alina M. Simion, Tomoko Yamada, Keisuke Mimura, Keiko Ishimoto, Masashi Tashiro, Dehalogenation of aromatic halides using metallic calcium in ethanol. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4145-4148 (2001).

20. Yoshiharu Mitoma, Maki Takase, Yoshiko Yoshino, Taizo Masuda, Hideki Tashiro, Naoyoshi Egashira, Takashi Oki, Novel mild hydrodechlorination of PCDDs, PCDFs, and co-PCBs inside fly ash using a calcium-promoted rhodium carbon catalyst in methanol. *Environ. Chem.*, **3**, 215-218 (2006).
21. Yoshiharu Mitoma, Naoyoshi Egashira, Cristian Simion, Highly effective degradation of polychlorinated biphenyls in soil mediated by a Ca/Rh bicatalytic system. *Chemosphere*, **74**, 968-973 (2009).
22. 伊藤聡, 県立広島大学総合学術研究科, 平成 23 年度修士論文「電子移動/接触水素型ハイブリッド還元法によるクロロアニソール類の脱塩素化反応, 2011 年 3 月
23. 山口拓哉, 柴原一博, 触媒粉体の表面物性評価技術, SCAS NEWS, 2013-II, p. 11-14
24. Jinfa hang, Xiujuan Sun, Ligang Feng, Wei Xing, Xiujuan Qin, Guangjie Shao, Effect of nitrogen-doped acetylene carbon black supported Pd nanocatalyst on formic acid electrooxidation. *J. Pow. Sour.*, **239**, 94-102 (2013).
25. R. Rahul, R. K. Singh, B. Bera, R. Devivaraprasad, M. Neergat, The role of surface oxygenated-species and adsorbed hydrogen in the oxygen reduction reaction (ORR) mechanism and product selectivity on Pd-based catalysts in acid media. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 15146-15155 (2015).
26. R. D. McKerracher, C. Alegre, V. Baglio, A. S. Aricò, C. Ponce de León, F. Mornaghini, M. Rodlert, F. C. Walsh, A nanostructured bifunctional Pd/C gas-diffusion electrode for metal-air batteries. *Electrochimica Acta*, **174**, 508-515 (2015).
27. Zhi-Li Wang, Jun-Min Yan, Hong-Li Wang, Yun Ping, Qing Jiang, Pd/C synthesized with citric acid: an efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate, *Scientific Reports*, **2**, 598 (2012).
28. Robert Liang, Anming Hu, John Persic, Y. Norman Zhou, Palladium nanoparticles loaded on carbon modified TiO₂ nanobelts for enhanced methanol electrooxidation. *Nano-Micro Lett.*, **5(3)**, 202-212 (2013).
29. Maria Vincenza Pagliaro, Marco Bellini, Manuela Bevilacqua, Jonathan Filippi, Maria Gelsomina Folliero, Andrea Marchionni, Hamish Andrew Miller, Werner Oberhauser, Stefano Caporali, Massimo Innocenti, Francesco Vizza, Carbon supported Rh nanoparticles for the production of hydrogen and chemicals by the electroreforming of biomass-derived alcohols. *RSC Adv.*, **7**, 13971-13978 (2017).

30. Q. He, S. Mukerjee, B. Shyam, D. Ramaker, S. Parres-Esclapez, M. J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, Promoting effect of CeO₂ in the electrocatalytic activity of rhodium for ethanol electro-oxidation. *J. Pow. Sour.*, **193**, 408-415 (2009).
31. Zeyu Li, Qiuming Gao, Hang Zhang, Weiqian Tian, Yanli Tan, Weiwei Qian, Zhengping Liu, Low content Pt nanoparticles anchored on N-doped reduced graphene oxide with high and stable electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. *Scientific Reports*, **4**, 43352 (2017).
32. S. S. Mahapatra, A. Dutta, J. Datta, Temperature dependence on methanol oxidation and product formation on Pt and Pd modified Pt electrodes in alkaline medium. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **36**, 14873-14883 (2011).
33. Wei Wang, Shirui Guo, Ilkeun Lee, Kazi Ahmed, Jiebin Zhong, Zachary Favors, Francisco Zaera, Mihrimah Ozkan, Cengiz S. Ozkan, Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam supercapacitors. *Scientific Reports*, **4**, 4452 (2014).
34. Nguyen Thi Bich Hien, Hyo Young Kim, Mina Jeon, Jin Hee Lee, Muhammad Ridwan, Rizcky Tamarany, Chang Won Yoon, Ru-N-C hybrid nanocomposite for ammonia dehydrogenation: influence of N-doping on catalytic activity. *Materials*, **8**, 3442-3445 (2015).
35. Wenjing Li, Linmin Ye, Pei Long, Jin Chen, Hiroko Ariga, Kiyotaka Asakura, Youzhu Yuan, Efficient Ru-Fe catalyzed selective hydrogenolysis of carboxylic acids to alcoholic chemicals. *RSC Adv.*, **4**, 29072-29082 (2014).
36. Joonmo Park, Jae Won Lee, Byeong UK Ye, Sung Hee Chun, Sang Hoon Joo, Hyunwoong Park, Heon Lee, Hu Young Jeong, Myung Hwa Kim, Jeong Min Baik, Structural evolution of chemically-driven RuO₂ nanowires and 3-dimensional design for photocatalytic applications. *Scientific Reports*, **5**, 11933 (2015).
37. Thermo XPS データベース, 最終アクセス 2018 年 1 月 10 日
<http://xpssimplified.com/periodictable.php>
38. NIST XPS データベース, 最終アクセス 2018 年 1 月 10 日
<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
39. Yoshiharu Mitoma, Norie Tasaka, Maki Takase, Taizo Masuda, Hideki Tashiro, Naoyoshi Egashira, Calcium-promoted Catalytic Degradation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs under a Mild Wet Process, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1849-1854, 2006.
40. Yoshiharu Mitoma, Mitsunori Kakeda, Alina Marieta Simion, Naoyoshi Egashira, Cristian Simion, Metallic Ca-Rh/C-Methanol, A High-Performing System for the

- Hydrodechlorination/Ring Reduction of Mono- And Poly Chlorinated Aromatic Substrates, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5952-5958, 2009.
41. 高木明日香, 卒業論文「金属 Ca 触媒法によるクロロベンゼン類の還元的分解」2012年3月
 42. 加藤遼, 卒業論文「金属カルシウム触媒法を用いたヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応経路の解明に関する研究」2017年3月
 43. Katayama Yumi, Aoyagi Mitsuru, Matsumoto Takuya, Harada Hiroyuki, Simion Alina M., Egashira Naoyoshi, Mitoma Yoshiharu, Simion Cristian. Hydrodehalogenation of hexachloro- and hexabromobenzene by metallic calcium in ethanol, in the presence of Rh/C catalyst. *Environmental Science and Pollution Research* (2017), **24(1)**, 591-597, 2015
 44. Dasari Ayodhya and Guttena Veerabhadram, Preparation, Characterization , Photocatalytic, Sensing and Antimicrobial Studies of *Calotropis gigantean* Leaf Extract Capped CuS NPs by a Green Approach, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **27 (Suppl I)**, S215-S230, 2017.
 45. Debora Bonvin, Ulrich J. Aschauer, Jessica A. M. Bastiaansen, Matthias Stuber, Heinrich Hofmann, Marijana Mionić Ebersold, Versatility of Pyridoxal Phosphate as a Coating of Iron Oxide Nanoparticles, *Nanomaterials*, **7**, 202, (2017).
 46. Rehab Mahmoud, Samah Abdel Moaty, Fatma Mohamed, Ahmed Farghali, Comparative Study of Single and Multiple Pollutants System Using Ti-Fe Chitosan LDH Adsorbent with High Performance in Wastewater Treatment, *J. Chem. Eng. Data*, **62**, 3703-3722, (2017).
 47. 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行, ゼータ電位－微粒子界面の物理化学, (株)サイエンティスト社, 1997年9月30日
 48. 林剛, 無機素材の表面処理と液中分散, *Journal of the Society of Inorganic Materials*, **13**, 5-15, (2006).
 49. 北原文雄, 有機溶媒中での粒子の荷電－主として非水系界面動電現象と関連させて－, 色材, **38** 巻, 540-545 (1965)
 50. 北原文雄, 非水系における粒子の分散・凝集, 色材, **39** 巻, 465-471 (1966)
 51. 大藪権昭, 川井均, 中西千長, 顔料－展色剤の界面電気化学的研究 (第1報), 色材, **35** 巻, 98-104 (1962)
 52. 木原博, 岡本郁男, 飯田孝道, 内田貞雄, 粘度の温度依存性が大きい液体の粘性に関する研究, 溶接学会誌, **41** 巻 (12), 1386-1401 (1972)

53. Mitoma, Yoshiharu; Katayama, Yumi; Simion, Alina M.; Harada, Hiroyuki; Kakeda, Mitsunori; Egashira, Naoyoshi; Simion, Cristian. Considerations on the mechanism of Ca/ethanol/Pd/C assisted hydrodechlorination of chlorinated aromatic Substrates. *Chemosphere*, **164**, 92-97, 2016

謝 辞

本研究は県立広島大学 総合学術研究科生命システム科学専攻 三苦好治教授のご指導によるものであり、終始変わらぬご指導並びにご鞭撻に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、有益なご教授並びにご助言を頂いた県立広島大学 総合学術研究科生命システム科学専攻 原田浩幸教授、青柳充准教授、また、合同セミナーにおいて数多くのご助言を頂いた大竹才人教授、西本潤准教授、松本拓也助教に厚く御礼申し上げます。

また、本論文を作成するにあたり、有益なご助言を頂いた県立広島大学 経営情報学部 経営情報学科 呉漢生教授に厚く御礼申し上げます。

機器分析でご指導頂いた、鹿児島大学 研究推進機構・研究支援センター 澤田剛准教授、久保臣悟氏、広島県西部工業技術センター 加工技術研究部 武田正良氏、藤本直哉氏に厚く御礼申し上げます。

最後に、共に研究室で研究を行った大学院生、学部生に感謝します。

2018年1月17日

片山 裕美