

## PEM 型リアクターを用いた置換シクロヘキサノン類のジアステレオ選択的電極触媒水素化反応

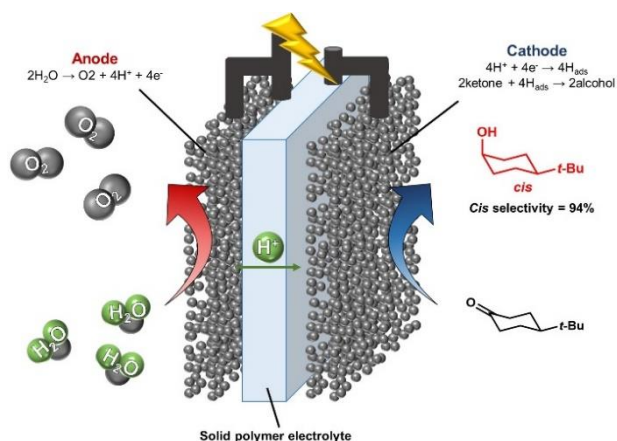
(横国大院理工) ○跡部 真人<sup>1</sup>・清水 勇吾<sup>1</sup>・信田 尚毅<sup>1</sup>・野村 淳子<sup>2</sup>

Diastereoselective Electrocatalytic Hydrogenation of Substituted Cyclohexanones Using a PEM Reactor (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University, <sup>2</sup>Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology) ○Mahito Atobe,<sup>1</sup> Yugo Shimizu,<sup>1</sup> Naoki Shida, Junko Nomura<sup>2</sup>

We performed the diastereoselective electrocatalytic hydrogenation of cyclic ketones using a proton-exchange membrane (PEM) reactor. Adsorbed monoatomic hydrogen species ( $H_{ads}$ ) generated from protons at the triple-phase boundary of the cathode were found to reduce the C=O bond of cyclic ketones with high diastereoselectivity; *cis*-selectivity as high as 94% was achieved under the optimal conditions using a Rh catalyst. *Operando* IR spectroscopy enabled the direct observation of adsorbed ketones involved in the reaction. We also demonstrated the gram-scale electrolysis of 4-*tert*-butylcyclohexanone by combining the hydrogenation process with water oxidation as an anodic reaction. This reaction successfully produced *cis*-4-*tert*-butylcyclohexanol, which is 52 times more expensive than the starting material based on commercial prices, using only electric energy and water as reagents and, importantly, without  $H_2$  gas.

**Keywords** : Organic electrosynthesis; PEM reactor; Electrocatalytic hydrogenation; Diastereoselective reaction; Cyclic ketones

プロトン交換膜 (PEM) 型リアクターを用いて置換シクロヘキサノン類のジアステレオ選択的な電極触媒的水素化反応を実施した (Fig. 1)。カソードの三相界面においてプロトンから生成した吸着単原子水素種 ( $H_{ads}$ ) が環状ケトンの C=O 結合を高いジアステレオ選択性で還元することがわかった。Rh 触媒を用いた最適条件下では 94% という高いシス選択性を達成した。オペランド赤外分光法では、反応に関与する吸着ケトンを見ることができた。また、4-*tert*-ブチルシクロヘキサノンの水素化反応と水の酸化反応を陽極反応として組み合わせることにより、グラムスケールの電解も実証された。このように本反応システムでは、 $H_2$  ガスを使用せず、電気エネルギーと水のみを試薬として使用し、出発物質の 52 倍も高価な *cis*-4-*tert*-ブチルシクロヘキサノンを生産することに成功した。



**Figure 1.** Schematic image of a PEM reactor.