

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：32619

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655144

研究課題名(和文)フェノールの環境調和型直接合成法の開発

研究課題名(英文)Development of an Environmentally Friendly Process for Direct Synthesis of Phenol

研究代表者

田嶋 稔樹(TAJIMA, Toshiki)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：50361770

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ベンゼンと水から直接フェノールを合成する環境調和型合成プロセスを開発することを目的とした。具体的には、水中または水存在下におけるベンゼンの電解酸化によって“一旦”生成するフェノールをその場で分離する手法の開発を目的とし、フェノールと固体塩基の酸塩基反応の利用および親水性水酸基を有するフェノールと疎水性PTFEの反発作用の利用について検討を行った。しかしながら、何れもフェノールを十分に分離することは出来なかった。一方、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール中でベンゼンの電解酸化を行うと、ポリパラフェニレンが生成することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In order to develop an environmentally friendly process for direct synthesis of phenol, anodic oxidation of benzene in the presence of water was investigated using the concept of site isolation. However, the desired phenol was not obtained at all. On the other hand, it was found that anodic oxidation of benzene in 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol generates the corresponding polyphenylene films on the anode surface.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：有機工業化学 グリーンケミストリー

1. 研究開始当初の背景

フェノールは樹脂原料として工業的に必要不可欠であり、さらに医農薬、抗酸化剤、染料など、多くの分野で利用される最も重要な工業原料の1つである。現在、フェノールはベンゼンを原料とするクメン法によってその多くが製造されている(図1)。しかしながらクメン法は、①多段階(3段階)反応、②過酸化中間体を経由、③濃硫酸の使用、④低収率、⑤低エネルギー効率、⑥アセトンの副生など、環境調和型プロセスを指向する上で多くの課題を有している。

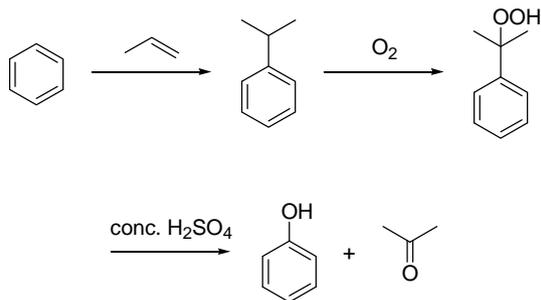


図1 クメン法

一方、ベンゼンの電解酸化を水中または水存在下で行うとフェノールが“一旦”生成することが知られている(図2)。しかし、“一旦”生成したフェノールはベンゼンよりも酸化を受けやすいため、フェノールは直ちに再酸化を受けてヒドロキノン、さらにはキノンに変換される。すなわち、フェノールを最終生成物として得ることは原理的に困難である。

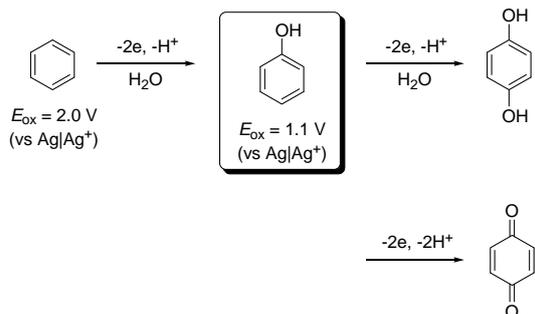


図2 水中または水存在下におけるベンゼンの電解酸化

2. 研究の目的

本研究では水中または水存在下におけるベンゼンの電解酸化によって“一旦”生成するフェノールをその場で分離する手法を開発し、ベンゼンと水から直接フェノールを合成する環境調和型合成プロセスを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) フェノールと固体塩基の酸塩基反応の利用

フェノールと固体塩基であるシリカゲルに固定化した1,3,5-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (Si-TBD) の酸塩基反応により、フェノールを共役酸塩基対として固体表面に捕捉可能なことが知られている(式1)。そこで、ベンゼンの電解酸化により生成するフェノールの再酸化を防ぐため、電解反応系に固体塩基を共存させることで“一旦”生成したフェノールをシリカゲル表面に捕捉し、陽極表面から分離する手法を開発すべく検討を行った(図3)。

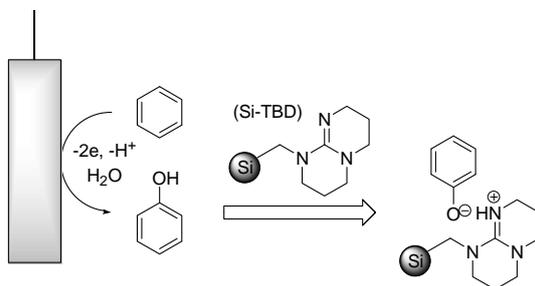
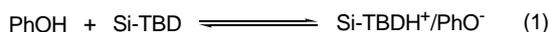


図3 フェノールと固体塩基の酸塩基反応を利用するフェノールの分離

(2) 親水性水酸基を有するフェノールと疎水性 PTFE の反発作用の利用

ベンゼンとフェノールの水への溶解度はそれぞれ 1.8 g/L と 83 g/L である。これらの水への溶解度の大きな違いはフェノールの親水性水酸基に由来する。そこで、ベンゼンの電解酸化により生成するフェノールの再酸化を防ぐため、陽極近傍に疎水性の PTFE ファイバーを配置することで、“一旦”生成した親水性水酸基を有するフェノールを疎水性 PTFE ファイバーとの反発作用により、陽極表面から分離する手法を開発すべく検討を行った(図4)。

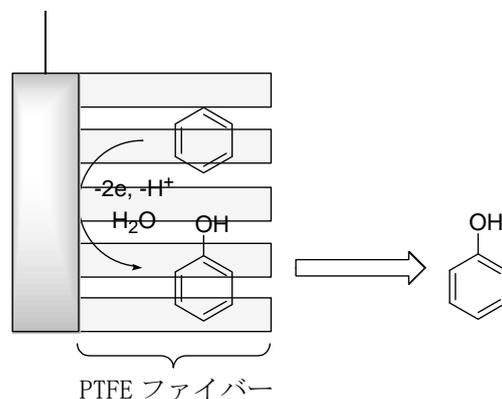


図4 フェノールと PTFE の反発作用を利用するフェノールの分離

(3) HFIP 中でのベンゼンの電解酸化

ベンゼンの酸化電位は比較的高いことから (2 V 以上)、ベンゼンの電解酸化を選択的に行うために、耐酸化性溶媒である 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) 中でのベンゼンの電解酸化について検討を行った。

4. 研究成果

(1) フェノールと固体塩基の酸塩基反応の利用

フェノールと Si-TBD の酸塩基反応について検討を行ったところ (式 1)、アセトニトリル (MeCN) を溶媒とした場合には酸塩基反応によりフェノールを Si-TBD に固定化し、フェノールを MeCN から分離することができた。一方、水を溶媒とした場合にはフェノールを分離することはできなかった。これは、水を溶媒とした場合には水と Si-TBD の酸塩基反応も同時に進行し、フェノールを Si-TBD に選択的に固定化することができなかったためと考えられる。

(2) 親水性水酸基を有するフェノールと疎水性 PTFE の反発作用の利用

陽極近傍に疎水性の PTFE ファイバーを配置しても、フェノールの再酸化を防ぐことはできなかった。これは、フェノールの再酸化がフェノールの生成と同時に起こっていることを示しており、フェノールの再酸化を防ぐためにはフローセルの利用など更に高度に反応を制御する必要があるものと考えられる。

(3) HFIP 中でのベンゼンの電解酸化

HFIP の酸化側の電位窓を測定したところ、3 V 以上であることが明らかになった。また、HFIP 中でベンゼンの酸化電位を測定したところ $E_{ox} = 2.0 \text{ V vs Ag} | \text{Ag}^+$ であり、ベンゼンが選択的に酸化されることが明らかになった。一方、ベンゼンの酸化電位の測定の際に電極表面に黒い析出物が確認されたことから、HFIP 中ではベンゼンの電解酸化をキーステップとする電解重合 (ポリフェニレンの電解合成) が進行することが示唆された。ポリフェニレンは有機エレクトロニクス材料として応用が期待されているが、不溶・不融性を有することから成型加工が困難であり、その応用は非常に限られてきた。これに対し、電解重合は重合と成膜を同時に行うことができる非常に有用な重合プロセスであることから、以下ベンゼンの電解重合について検討を行った。

まず初めに、 Bu_4NPF_6 を支持塩として用いてベンゼンの電位掃引重合を行った。その結果、電位掃引を重ねると重合膜の酸化還元応答が観察され (図 5)、電極表面において重合膜の成長が見られた。

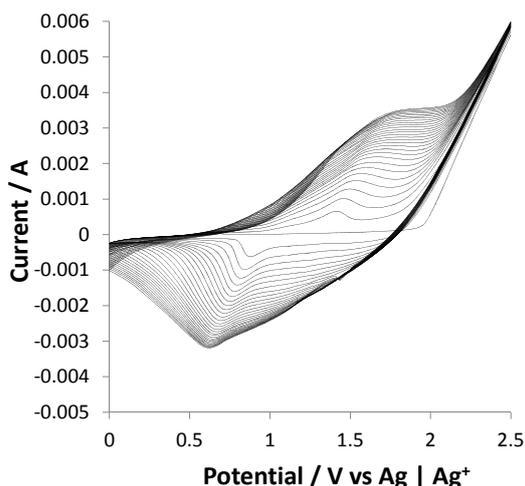


図 5 Bu_4NPF_6 を支持塩として用いた場合のベンゼンの電位掃引重合におけるボルタモグラム

次に、得られた重合膜の表面観察を行ったところ、粒塊が確認されるものの比較的平滑な膜であることが明らかになった (図 6)。また、得られた重合膜は電極から容易に剥離することが可能であり、十分な強度を有することも明らかになった。

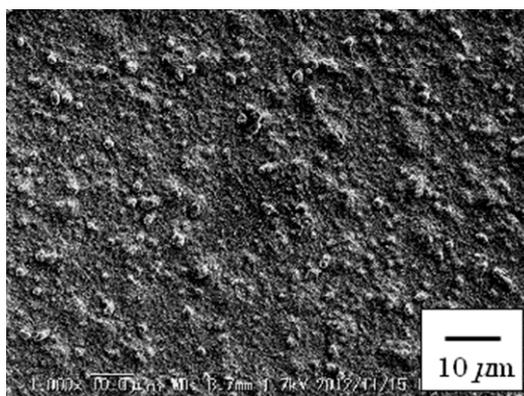


図 6 Bu_4NPF_6 を支持塩として用いた場合に得られた重合膜の表面

次に、得られた重合膜の IR 測定を行った (図 7)。808 および 1000 cm^{-1} 付近のピークが特徴的なピークとして挙げられ、これらはパラ置換体のベンゼン環の C-H 振動に由来するピークである。これに対し、オルト置換体だと 750 cm^{-1} 付近に、メタ置換体だと 780 および 700 cm^{-1} 付近にベンゼン環の C-H 振動に由来するピークが観測されることが知られていることから、 Bu_4NPF_6 を支持塩として用いた場合に得られた重合膜はその大部分はパラ位で結合したポリパラフェニレンであることが示唆された。

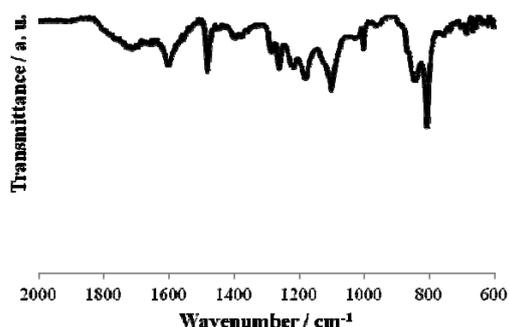


図7 Bu_4NPF_6 を支持塩として用いた場合に得られた重合膜の IR スペクトル

最後に、より平滑な重合膜を得るべく Bu_4NPF_6 を支持塩として用い、攪拌下、定電位重合法でベンゼンの電解重合を行った。その結果、非攪拌下 (図 6) と比べ粒塊の数が減少してより平滑な重合膜が得られた (図 8)。これは、攪拌により電極表面へのモノマー輸送が増大したことで重合初期の核形成がスムーズに進行し、重合膜が平滑化したものと考えられる。

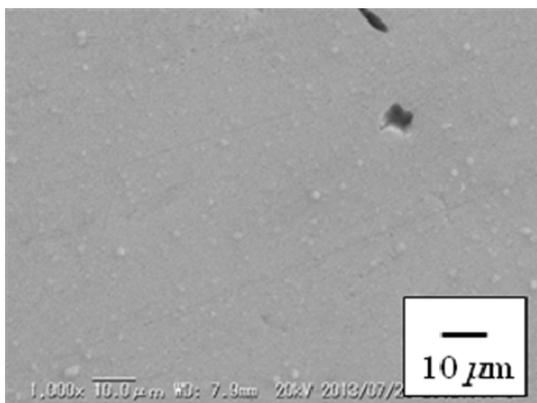


図8 攪拌下、 Bu_4NPF_6 を支持塩として用いた場合に得られたポリフェニレン膜の表面観察

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕 (計 6 件)

- ① 安藤拓海, 吉井広人, 田嶋稔樹, ポリフェニレン膜の電解合成とその光学特性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学
- ② Hiroto Yoshii, Takumi Ando, Toshiki Tajima, Electropolymerization of Benzene in Hexafluoro-2-propanol, The 4th German-Japanese Symposium on Electrosynthesis, 2013 年 12 月 3 日, 京都大学
- ③ 吉井広人, 安藤拓海, 田嶋稔樹, ヘキサフルオロイソプロパノール中でのポリフェニレンの電解合成, 2013 年電気化学秋

季大会, 2013 年 9 月 28 日, 東京工業大学

- ④ 吉井広人, 安藤拓海, 田嶋稔樹, ヘキサフルオロイソプロパノール中でのベンゼンの電解重合における支持塩の影響, 第 37 回有機電子移動化学討論会, 2013 年 6 月 20 日, 岡山大学
- ⑤ 吉井広人, 鈴木賢人, 田嶋稔樹, ヘキサフルオロイソプロパノール中でのベンゼンの電解重合, 電気化学第 80 回大会, 2013 年 3 月 29 日, 東北大学
- ⑥ 吉井広人, 鈴木賢人, 田嶋稔樹, 耐酸化性溶媒中でのベンゼンの電解重合, 日本化学会第 94 春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 立命館大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田嶋 稔樹 (TAJIMA, Toshiki)
 芝浦工業大学・工学部・准教授
 研究者番号: 50361770