

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656508

研究課題名（和文） 新規ノン・ホスゲン DPC 合成法の開拓

研究課題名（英文） Study of new phosgene-free synthesis of DPC

研究代表者

山中 一郎 (Yamanaka Ichirou)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：90240051

研究成果の概要（和文）：ポリカーボネートの基幹原料である炭酸ジフェニル（DPC）の新合成法を開発した。通常 DPC 合成は猛毒のホスゲンを用いて行われているが、本研究においてホスゲンをを用いない新規ノンホスゲン直接合成法を開発した。DPC は加水分解されるため酸素を用いたカルボニル化は不的確である。本研究において、パラジウム電極触媒を開発することで水が副生しない電解酸化カルボニル化による DPC の直接合成を実現すると共に反応機構を解明した。

研究成果の概要（英文）：Diphenyl carbonate (DPC) is the essential material for the polycarbonate manufacture in the current chemical industry. DPC is usually produced using deadly poisonous phosgene but a new and phosgene-free method has been developed in this study. Oxidative carbonylation with oxygen can't use for the DPC synthesis because of highly hydrolysis of DPC. Electrocarbonylation of phenol to DPC was found using a new Pd electrocatalyst. and the reaction mechanism was revealed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒反応・ノン・ホスゲン法

1. 研究開始当初の背景

(1)炭酸ジフェニル（DPC）は、工業的には猛毒のホスゲンとフェノールを反応させて合成するか、炭酸ジメチル(DMC)とフェノールとの交換反応を行いながら蒸留し、多量のエネルギーを投入することにより合成されている。従って、フェノールの直接カルボニル化による DPC 合成法の開発は、グリーンプロセス開拓の観点から興味深い研究課題である。

(2)求核性の弱いフェノールのカルボニル化は難度の高い反応であり、学術的にも大変興味深い。これまでも多くの化学者が各種触媒

を用いて、高温高圧条件下、酸素による酸化的カルボニル化反応に挑戦してきたが、十分な報告はない。酸素から副生する水による加水分解および過度の酸化力が主原因である。

(3)我々は、これまで主にメタノールの新規電解カルボニル化を行い、選択率 95% 以上で DMC 合成に成功している (*J. Catal.*, **2004**, 221, 110)。電解法は電位による酸化力の調整が容易であり、カルボニル化生成物の選択性の任意制御に成功している (*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5346; *J. Phy. Chem. B*, **2005**, 109, 9140)。これらの学術的な知識・技術の蓄積を DPC 合成に応用することを考えた。

2. 研究の目的

(1) フェノールの電解カルボニル化による DPC 直接合成を達成する。

(2) DPC 電解合成に有効な新規アノード触媒を開発する。

(3) DPC 生成機構を明らかにする。

(4) これらの知見を用いて更に高活性高選択性電極の開発を行う。

(5) これらの成果から、より強力な電解カルボニル化系を開発するための研究指針を明らかにし、工業的応用への可能性を探る。

3. 研究の方法

(1) DPC 生成における PdCl₂/AC アノードの電極触媒作用について透過型電子顕微鏡観察、粉末 X 線回折、電気化学的解析法などを用いて解析し、解明する。

(2) DPC 生成におけるナトリウムフェノキシド支持塩の機能について、塩基性支持電解質や酸性支持電解質添加効果と比較検討することにより解明する。

(3) フェノール電解カルボニル化反応について、電気化学的解析法、および反応速度論的解析法を適用し、DPC 生成機構を解明する。

(4) 新規 Pd 電極触媒を調製し、DPC 生成活性を 10 倍以上に向上させる。

4. 研究成果

(1) 予備的な実験から、塩化メチレン溶媒にフェノール、過塩素酸テトラブチルアンモニウム支持電解質、トリエチルアミン促進剤を溶解させた電解溶液を用いると DPC が生成することが分かった。

(2) 上記条件で塩化パラジウム担持活性炭アノードを用いて 1 mA の定電流電解を行った。1 時間毎にトリエチルアミンを添加しながら定電流電解を実施したところ、定常的に DPC が生成することが解った。DPC 生成の電流効率は 42% と比較的高かった。二酸化炭素が僅かに生成し、電流効率は 5% であった。別途実験でトリメチルアミンは量論的に DPC 生成反応を促進しており、触媒的に作用しないことが分かった。より効果的(触媒的)に DPC 生成を促進するプロモーターを探索する必要がある。

(3) トリメチルアミンは塩基として作用することにより、フェノールの電解カルボニル

化が進行したと推定した。そこで、支持電解質と塩基の両機能を有すると考えたナトリウムフェノキシドを用いて DPC 合成を行った。図 1 に示したように、反応開始後 10 分までは急激な DPC 生成が観測されたが、これ以降は定常的に DPC が生成した。定常状態での DPC 生成の電流効率は 40% であった。一方、二酸化炭素生成も反応初期の急激な生成が観測された。2 時間以降の電流効率は 15% 程度であった。

反応時間の延長により DPC 生成は 6 時間以降やや下に凸の曲線を描きながら定常的に生成することを確認している。DPC 生成のパラジウム当たりのターンオーバー数(TON)は 2 を越え、確かに電極触媒として機能することを確認した。また、添加したナトリウムフェノキシド基準での TON も 2 を越え、触媒的に DPC 生成反応を促進していることが分かった。

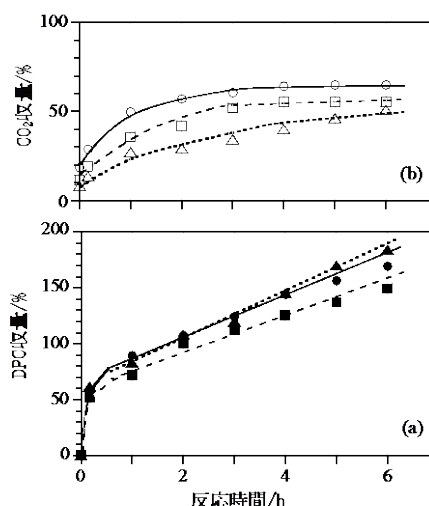


図 1. 塩化パラジウム担持活性炭電極触媒によるフェノールの電解カルボニル化反応：各種アルカリフェノキシド添加効果。電解反応液：フェノール/アルカリフェノキシド/アセトニトリル、一酸化炭素。反応温度 25℃。1 mA 定電流電解。
●, ○: ナトリウムフェノキシド
▲, △: リチウムフェノキシド
■, □: カリウムフェノキシド

(4) ナトリウムの代わりにリチウムおよびカリウムフェノキシドを用いて電解カルボニル化反応を実施した。両者とも DPC が生成し、生成活性はナトリウムフェノキシドを用いた場合と同じような時間変化を示した。二酸化炭素生成の時間変化は 3 者間で違いが観測されたが、6 時間後の収量は殆ど同じ値を示した。このことは、アルカリカチオンはフェノールのカルボニル化反応に対して直接的な影響を及ぼしていないことを示している。言い換えると、フェノキシドアニオンが

カルボニル化反応に対して重要な効果を及ぼしていることを意味している。

DPC 生成の電流効率は 42% 程度であり、比較的高い値を示したが十分とは言えない。

(5) 電解カルボニル化反応の反応機構について詳細な研究を行った結果、図 2 に示した機構で進行していることを明らかにした。パラジウムが電気化学的に酸化されてパラジウム(II)を生成し、これとフェノールおよび一酸化炭素が量論反応する。この際、ナトリウムフェノキシドがフェノールの水素イオンを受容し、カルボニル化反応が推進され、DPC が生成する。パラジウムは金属、ナトリウムフェノキシドはフェノールとナトリウムイオンに転化する。カソードでフェノールとナトリウムイオンから水素ガスの発生を伴いながら、ナトリウムフェノキシドが再生され、触媒的に作用する。パラジウム(II)、フェノールおよび一酸化炭素との量論反応は、別途実験で確認しており、十分な反応速度を有していることが分かった。この量論反応の速度を便宜的に電流値に換算すると 30 から 100mA に相当することが分かった。このことは、現反応条件ではパラジウムの電気化学的再酸化反応が遅いことを示している。言い換えれば、電解電流密度を大きく増加できる可能性を示している。

二酸化炭素の生成機構についても別途実験を行い、電気化学的に生成したパラジウム(II)と溶媒やナトリウムフェノキシド中に含まれる水(不純物)との量論反応で生成することが分かった。従って長時間の電解反応を行うと、反応系中の水が消費され、二酸化炭素の生成が抑制されることが観測された。従って、反応時間が経過すると、DPC 生成の電流効率が 40% 程度から 45% 程度まで上昇する傾向が観測された。如何に反応系を脱水するか、重要な操作となる。

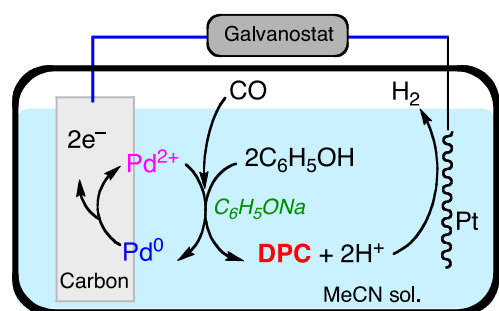


図 2. 塩化パラジウム担持活性炭電極触媒による炭酸ジフェニル生成機構。

DPC 生成の電流効率は 45% 程度であり、残りの 40% 程度の電流の消費機構が解明できて

いない。反応溶液中には、副生物の生成は観測できなかった。おそらく、フェノールは酸化されやすい物質であることから考えると、電解カルボニル化反応中にフェノールが電極上で単独酸化されてしまった可能性が高いと考える。しかし、フェノール酸化物であるカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどは検出できなかった。このことからフェノールは電極上で酸化重合され、オリゴマーを形成し、電極上に吸着している可能性が高いと考えられる。

(6) 本研究でフェノールの電解カルボニル化による DPC 直接合成を達成した。我々以外の報告はなく、極めて独創的な成果である。この結果は世界の化学者に大きなインパクトを与えることができた。

現在のところ、本研究で見出したフェノールの電解カルボニル化反応の電解電流密度は 1 mA である。この電流密度は反応原理を実証するためには十分であるが、工業的に実現させるためには不十分である。工業化を見据えた場合、電解電流密度を最低でも 10 倍、できれば 100 倍の 100 mA で DPC を選択的に合成できることを実証しなければならない。

この目的を達成するには、前記したように電解酸化カルボニル化中のフェノールの単独酸化を如何に抑制できるかが重要な技術となることが予測できる。今後、このような副反応抑制技術の開発を念頭に置きながら、フェノールの電解カルボニル化による DPC 合成反応を開発することを計画している。

本反応系を飛躍的に発展させることができれば、猛毒のホスゲンを使用している現在のポリカーボネート製造プロセスを、DPC を用いたグリーンプロセスに置き換えることで、新ノン・ホスゲン法の開拓に結びつき、持続的社会的建設に貢献できる。また、フェノールのカルボニル化の化学の新しい側面が開拓でき、新規機能性物質の合成への応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Toru Murayama, Tomohiko Hayashi, Ryoichi Kanega, Ichiro Yamanaka, Phosgene-Free Method for Diphenyl Carbonate Synthesis at the Pd⁰/Ketjenblack Anode, 査読有り, Journal of Physical Chemistry C, **2012**, 116 (19), 10607-10616.

DOI:10.1021/jp300809s

② Toru Murayama, Tomohiko Hayashi, Yuji Arai, Ichiro Yamanaka, Direct Synthesis of

Diphenyl Carbonate by Mediated Electrocarylation of Phenol at Pd²⁺-Supported Activated Carbon Anode, 査読有り, Electrochimica Acta, **2011**, 56, 2926-2933. DOI:10.1016/j.electacta.2010.12.087

〔学会発表〕(計4件)

- ① 兼質量一, 林外茂彦, 山中一郎, Pd·NHC電極触媒による炭酸ジフェニルの直接合成, 第111回触媒討論会B, 3月26日, 大阪, 2013.
- ② 兼質量一, 山中一郎, Pd(insitu-NHC)電極触媒による非ホスゲンDPC合成, 第110回触媒討論会A, 9月24日, 福岡, 2012.
- ③ Ryoichi Kabega, Tomohiko Hayashi, Ichiro Yamanaka, Phosgene free synthesis of diphenyl carbonate by Pd electrocatalyst, International Congress of Catalysis 15, 7月2日, ミュンヘン, 2012.
- ④ Ichiro Yamanaka, Electrocatalysis of nano palladium loaded carbon material for direct synthesis of diphenyl carbonate, ICEAN, 2012, 10月24日, ブリスベン, 2012

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:

番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山中 一郎 (Yamanaka Ichirou)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 90240051