

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                                 |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | パラジウム電解触媒による炭酸ジフェニル合成およびビフェニル合成と生成機構に関する研究                                                                                                                                                      |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                                                 |
| 著者(和文)            | 兼賀 量一                                                                                                                                                                                           |
| Author(English)   | Ryoichi Kanega                                                                                                                                                                                  |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第10126号,<br>授与年月日:2016年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:山中 一郎,和田 雄二,岡本 昌樹,高尾 俊郎,桑田 繁樹                                                                         |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第10126号,<br>Conferred date:2016/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                            |
| Category(English) | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                                 |
| 種別(和文)            | 論文要旨                                                                                                                                                                                            |
| Type(English)     | Summary                                                                                                                                                                                         |

論文要旨

THESIS SUMMARY

|                         |          |    |                                          |                     |
|-------------------------|----------|----|------------------------------------------|---------------------|
| 専攻：<br>Department of    | 応用化学     | 専攻 | 申請学位（専攻分野）：<br>Academic Degree Requested | 博士（工学）<br>Doctor of |
| 学生氏名：<br>Student's Name | 12D08015 |    | 指導教員（主）：<br>Academic Advisor(main)       | 山中 一郎 教授            |
|                         |          |    | 指導教員（副）：<br>Academic Advisor(sub)        |                     |

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

第 1 章「序論」

DPC はポリカーボネート製造における重要な中間原料であり、その需要が伸びている。現行の製造法およびその転換を図るため提案されている直接合成法について述べ、その問題点を明らかにした。また、ビアリアル類の有用性、および現在考案されている合成法と関連する触媒反応の研究例について述べ、その問題点を明らかにした。これらの問題点を解決するための糸口となる新規合成法の開発の意義を述べ、電解合成法を適用する理由について論じた。電解合成の特徴である精密な酸化力制御が可能な利点を活かした DPC 合成と強力な酸化力を利用したビフェニル合成を本博士論文の目的とすることの意義と重要性を述べた。

第 2 章「Pd(in-situ NHC)電解触媒による DPC 合成」

PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>電解触媒による DPC 生成反応に対して活性な配位子のスクリーニングを行った。その結果、NHC 配位子である IMes, IPr を用いて電解反応を行ったところ、DPC の生成量が電解時間の経過とともに直線的に増加した。NHC の添加により Pd<sup>0</sup>のアノードでの再酸化反応が効率よく進行し、定常的に電解カルボニル化が進行することを見出した。さらに、NHC の前駆体であるイミダゾリウム塩の IMesHCl, IPrHCl, I*t*-BuHCl, SI*t*-BuHCl を用いても、DPC 生成速度および電流効率が増加し、IMesHCl < IPrHCl < I*t*-BuHCl < SI*t*-BuHCl の順に DPC 生成反応を促進することを見出した。最適な条件において電流効率が最大で 79%まで向上した。電流値を 1 mA から 5 mA に増加させると電流効率が 40%以下に低下することが明らかとなり、改善すべき方向性を述べた。Pd(NHC)、電解触媒の作用機構について検討を行った結果、NHC 配位子(IMes および IPr)の役割は、Pd に配位することで Au アノード上での Pd<sup>0</sup>の Pd<sup>2+</sup>への酸化を促進し、DPC 生成速度、電流効率を増加させることがわかった。イミダゾリウム塩からの NHC の生成機構について検討した結果、PhONa の塩基の作用によりイミダゾリウム塩から NHC が発生するのではなく、イミダゾリウム塩のカソード還元により NHC が発生していることが強く示唆され、in-situ で発生した Pd(NHC) が電解触媒として作用していることが明らかとなった。

第 3 章「Au アノードの活性化と Pd(in-situ SI*t*-Bu)電解触媒による DPC 合成」

第 2 章の結果をうけて、高電解電流領域において高い電流効率を達成するために、Pd<sup>0</sup>の酸化反応場である Au アノードについて改善を行った。炭素担体上に微細な Au 粒子を担持させることにより、Pd<sup>0</sup>の再酸化速度の向上を目指した。炭素担体として、AC, XC72, KB<sub>60</sub>, GR-1, -2, -3 を用いて Au/C を調製し、DPC 生成活性を評価した。その結果、Au/GR-3 が最も効果的であることを見出した。Au NPs/GR-3 を調製するときの還元剤の種類、還元温度と保護剤の有無の Au 粒子径に対する影響を明らかにし、DPC 生成活性との相関を明らかにした。保護剤 (PVP) 存在下、208 K で NaBH<sub>4</sub>を用いて還元することにより、約 2 nm の Au 粒子が GR-3 上に担持され、最も DPC 生成活性を促進することを見出した。CV 測定から、微細な Au 粒子ほど、Pd<sup>0</sup>(NHC)の酸化速度が大きいことがわかった。Au の特異性を明らかにするため、Pt NPs/GR-3 アノードを検討した結果、Pt 表面に CO が吸着し Pd<sup>0</sup>は吸着できず、酸化されないことがわかった。Au NPs/GR-3 の優位性は Au 表面上に CO に吸着しにくく、Pd(NHC)を酸化できる点にあることが明らかとなった。

第 4 章「ベンゼンアノード酸化によるビフェニル合成」

電解触媒によるベンゼンのカップリング反応に対して触媒のスクリーニングを行った。ビフェニル生成の速度論的検討を行い、適切な反応条件の検討を行った。支持電解質の性質により反応経路が異なることがわかった。ビフェニル生成機構について検討を行った結果、アノード上でベンゼンの酸化が進行し、触媒は配位点として作用し、ビフェニル生成反応を触媒していることが強く示唆された。

第 5 章「総括」

第 2 章から第 4 章までの結果を総合的に論じ、本論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

専攻： 応用化学 専攻  
Department of  
学生氏名： 兼賀 量一  
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)  
Academic Degree Requested Doctor of  
指導教員(主)： 山中 一郎  
Academic Advisor(main)  
指導教員(副)：  
Academic Advisor(sub)

### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This doctor thesis is consists of following 5 chapters.

#### Chapter 1: Introduction

This doctor thesis includes study of electrosynthesis of diphenyl carbonate (DPC) and biphenyl. Accurately controlled electrochemical potential in DPC synthesis and strong electrochemical potential in biphenyl synthesis were used.

#### Chapter 2: Electrosynthesis of DPC by using Pd(in-situ NHC) electrocatalyst

Electrochemical carbonylation of phenol (PhOH) with CO to DPC was studied using a homogeneous Pd electrocatalyst. Various ligands were screened and N-heterocyclic carbene (NHC) groups, such as 1,3-di-mesitylimidazol-2-ylidene (IMes), were found to be effective for the electrocarbonylation. An in situ generated NHC derived from a 1,3-di-alkyl-imidazolium chloride was also effective for the electrocarbonylation and 1,3-di(tert-butyl)imidazoline chloride (SIrBuHCl) was the most effective NHC precursor to PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> electrocatalyst.

#### Chapter 3: DPC synthesis by Pd(in-situ NHC) electrocatalyst using Au nanoparticles anode

Electrochemical carbonylation of PhOH with CO (1 atm) to DPC was studied by using Pd-(SIr-BuHCl) electrocatalysts and graphene-supported Au nanoparticle (Au NPs/G) anodes. Au NPs/G anodes prepared by impregnation and liquid-phase reduction methods were characterized by using transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and inductively coupled plasma spectroscopy. The size of Au NPs could be controlled by preparation conditions such as types of reducing agents, reduction temperatures, and the with and without a stabilizer. Particle sizes of Au influenced the electrosynthesis of DPC. The formation rate and the current efficiency of DPC were high when smaller Au NPs were used as anodes. Studies of cyclic voltammetry of the electrochemical system indicated that oxidation rate of Pd<sup>0</sup> was accelerated at smaller Au NPs. As increasing the electrolysis current, the contribution of anodic side-reactions became major at the Au wire anode; as a result, the current efficiency of DPC formation lowered. On the other hand, smaller Au NPs anode efficiently enhanced the DPC formation at the severe electrolysis conditions and relatively high formation rate and current efficiency of DPC were achieved.

#### Chapter 4: Synthesis of biphenyl using anodic coupling reaction of benzene

Electrosynthesis of biphenyl with benzene was studied by using electrocatalyst. Studies of cyclic voltammetry of the electrochemical system indicated that anodic oxidation of benzene was important step for biphenyl formation.

#### Chapter 5: Summary

This doctor thesis was summarized.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).