

修飾ヘテロポリ酸を用いた高選択的ビスフェノール-A合成

(名古屋大) 清水研一・紺谷宗一郎・薩摩 篤

(三菱化学) 山田聡一郎・高橋 豪・西山貴人

ビスフェノール-A(以下 BPA)はポリカーボネート樹脂の原料であり、DVD 等の電子情報機器や自動車部品の消費拡大に伴って近年需要が増加している。現在多くの工業プロセスではチオール類で修飾したイオン交換樹脂の触媒とするフェノールとアセトンの縮合反応により合成されている。近年、代替無機固体酸触媒の研究が盛んであるが、現行触媒に匹敵する触媒の報告は極めて少ない。本研究では無機固体酸であるヘテロポリ酸の一種 $H_3PW_{12}O_{40}$ (タングストリン酸) を有機分子であるチオール類で修飾した触媒(図1)が BPA 合成に対して優れた特性を示すことを見出した。

ヘテロポリ酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$) そのものでは BPA 選択率、触媒活性 (BPA 生成速度) とともに低い。ジエチルアミノエタンチオール (DEAT) と Cs イオンで複合修飾したヘテロポリ酸 ($Cs_{2.5}H_{0.25}DEAT_{0.25}PW_{12}O_{40}$) 触媒は高い BPA 選択率(95%)と触媒活性を示した。触媒構造解析の結果、複合修飾によりヘテロポリ酸上のプロトン酸点近傍に助触媒である SH 基を配置させることで高い触媒性能を示すことが示唆された。

開発触媒($Cs_{2.5}H_{0.25}DEAT_{0.25}PW_{12}O_{40}$)の BPA 選択率はチオール修飾イオン交換樹脂に匹敵し、触媒活性は 40 倍以上の値を示した。本研究の成果は、従来触媒よりも熱安定性の高い無機系の固体で BPA 合成用触媒が設計できる可能性を示している。

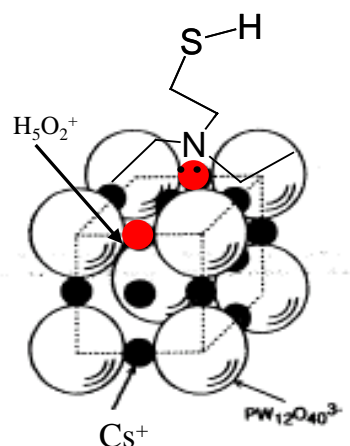
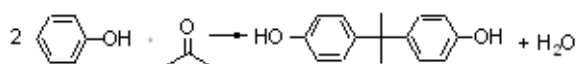


図1 触媒の模式図

表1 修飾ヘテロポリ酸触媒による BPA 合成反応



触媒	BPA 選択率(%)	一活性点当たりの BPA 生成速度(h^{-1})
$H_3PW_{12}O_{40}$	46	8
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	40	25
$DEAT_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	74	15
$Cs_{2.5}H_{0.25}DEAT_{0.25}PW_{12}O_{40}$	95	87
イオン交換樹脂	97	2

反応条件: フェノール 20 mmol, アセトン 2 mmol, 触媒 0.1 g, 温度 80 .