

亜鉛陽極を用いる塩素置換フェノール類の電解脱塩素化反応 (I)

川淵 浩之*, 岡里 奈美

Electrochemical Dechlorination of Chlorophenols by Using Zinc Anode (I)

KAWAFUCHI Hiroyuki*, OKAZATO Nami

The halogenated organic materials such as polyvinyl chloride and brominated epoxy resin are widely utilized as packaging and electronic component materials. These materials, which fulfilled the role, become wastes. Therefore, the development of safely and environment-friendly recycling technology including the dehalogenation of the halogenated organic materials is desired, because these materials generate toxic substances such as dioxin by the incineration. For the purpose of the development of the dehalogenation of the halogenated organic materials, we report here the results of electrochemical dechlorination of chlorophenols by using zinc anode.

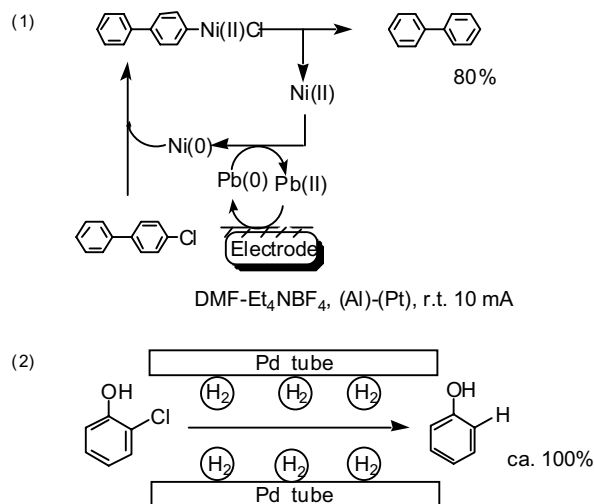
Key words: Electrochemical Dechlorination, Chlorophenols, Zinc Anode, PCB, Dioxin

1. 緒 言

ポリ塩化ビニルや臭素化エポキシ樹脂などハロゲン原子を含む有機材料は、包装材や電子部品材料などとして幅広く、大量に利用されている。しかしながら、それらは役目が終わると廃棄物となる。現在、有害芳香族塩素化合物を無害化(脱塩素化)する方法として、熱分解(焼却)による処理法があるが、生成する塩化水素ガス、塩素ガスおよびダイオキシンの副生など二次的な問題がある。⁽¹⁾また、高温高压下での処理法なども検討されているが、施設面、コスト面で実用化が難しい。その他にも超臨界水やアルカリ金属による分解などの新技術も考案されているが、やはりコスト面で実用化に問題がある。最近、岡山大学田中らのDMF溶媒中、アルミニウム陽極と白金陰極を用いる臭化鉛とニッケル錯体のダブルメディエーター系での電解脱塩素化法(活性化金属を用いる塩素化アリールの脱塩素

化方法)⁽²⁾や東京工業大学淵上らの水素吸蔵金属であるパラジウム管に水の電気分解で得た水素を蓄え、ここに有害芳香族塩素化合物を通して、塩素を水素に置換する方法⁽³⁾などが提案されている。これらの方法で電解法が注目されたが、未だ反応系(装置)としては複雑であり、試剤や試薬が高価である。含ハロゲン有機材料の脱ハロゲン化を含む安全かつ環境に

Electrochemical Dechlorination

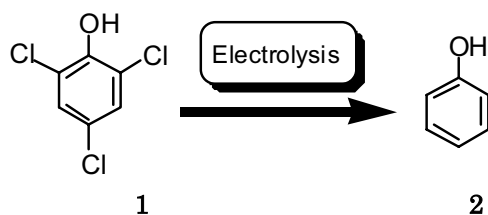


* 物質工学科

e-mail: kawafuti@toyama-nct.ac.jp

優しいリサイクル技術の開発が望まれている。

そこで今回、含ハロゲン有機材料の脱ハロゲン化の開発を目的に、実用可能である簡便な電解系として、亜鉛陽極を用いる塩素置換フェノール類の電解脱塩素化反応を検討した結果について報告する。モデル反応として、2,4,6-トリクロロフェノール **1** の電解脱塩素化反応を行った(Scheme 1)。(4)



Scheme 1

2. 実験結果及び考察

本実験では、電解により原料である 2,4,6-トリクロロフェノール **1** の脱塩素化反応の進行具合を定量的に知るために日本分光製高速液体クロマトグラフィー(HPLC)(カラム;Mightysil、展開溶媒;アセトニトリル:蒸留水:テトラヒドロフラン=24:56:20、吸収波長;280 nm、流量;0.500 mL / min)を使用した。まず、原料である 2,4,6-トリクロロフェノール **1** を実験で使用する量(59.2 mg, 0.30 mmol)だけ DMF 5 mL に溶かした溶液を 0.5 μ L サンプルングし、高速液体クロマトグ

ラフィー(HPLC)によりリテンションタイムと収率 100% のピーク面積を測定した。同様にしてフェノール **2** の DMF 溶液(0.3 mmol/5mL)のリテンションタイムと収率 100%のピーク面積を測定した。また、系には反応中間体として、フェノール **2** のモノクロロ体やジクロロ体なども存在していると考えられるので、2-クロロフェノール **3**、4-クロロフェノール **4**、2,4-ジクロロフェノール **5**、2,6-ジクロロフェノール **6** の各 DMF 溶液(0.3 mmol/5 mL)についても同様の操作を行った(Scheme 2, Table 1)。

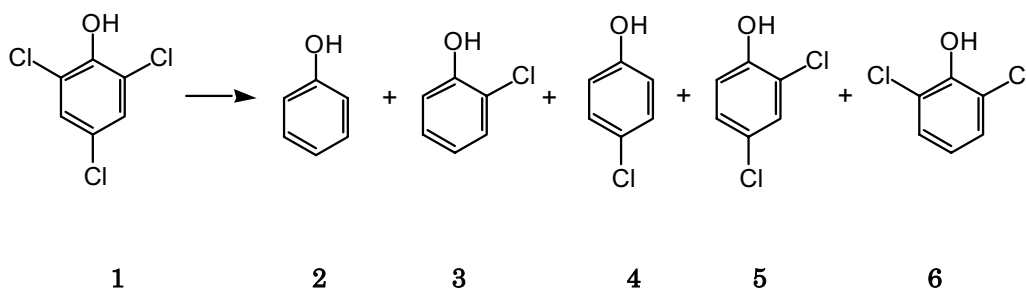
実験での脱塩素化反応の進行具合は、収率と脱塩素化率によって評価した。すなわち、収率は、各物質について得られたチャートの面積と相当する収率 100%のチャートの面積との百分率で表した。

$$\text{収率(\%)} = \frac{\text{実験で得られたピーク面積}}{\text{収率 100\%のピーク面積}} \times 100$$

また、脱塩素化率を次のように定義した。

$$\text{脱塩素化率(\%)} = \frac{\text{フェノール 2 の収率(\%)}}{\text{原料 1 の回収率+フェノール 2 の収率+}} \times 100$$

反応中間体 **3,4,5,6** の収率の和(\%)



Scheme 2

Table 1. HPLC Data of Standard Compounds^{a)}

Compound	Retaintion Time / min	Peak Area (Yield 100 %)
Substrate 1	10.0	14422418
PhOH 2	2.5	3048937
2-Chlorophenol 3	3.4	6338544
4-Chlorophenol 4	3.7	4881767
2,4-Dichlorophenol 5	5.3	5532982
2,6-Dichlorophenol 6	4.8	6774227

^{a)}Mightysil, CH₃CN : H₂O : THF = 24 : 56 : 20, 280 nm, 0.500 mL/min

上述の評価法を用いて、2,4,6-トリクロロフェノール **1** の電解脱塩素化における各種条件の最適化を行うため、1) 支持塩の選択、2) 溶媒の選択に着目して条件検討を試みた。

2-1 支持塩の選択

枝付き単一セル(Fig. 1)に、2,4,6-トリクロロフェノール **1** (59.2 mg, 0.30 mmol)を秤り入れ、溶媒としてDMF (5 mL)、各種支持塩(1.0 mmol)、添加物として蒸留水(0.05 mL)を加えて溶解させる。亜鉛電極(溶液との接触部分 1.0 cm×2.0 cm、電極間 8 mm)を取り付け、40℃、電圧 10 V の条件下で攪拌しながら 2 時間通電を行い、反応 30 分毎に、反応混合物の一部(0.5 μ L)をサンプリングし、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析した。支持塩の種類を変えて反応を行い、フェノール **2** の収率や電解脱塩素化率の変化を調べた(Tables 2,3)。

支持塩として Et_4NClO_4 を用いた場合、脱塩素化率 65 %であり、本電解脱塩素化反応において最も優れていることが分かった。また、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で反応の経過を追跡したところ、2 位の塩素より、4 位の塩素の方が脱離しやすいことが分かった。明確な理由は分からないが、4位の塩素の方が立体

障害が少なく、電解系で発生する活性亜鉛が接近しやすいためだと考えている。

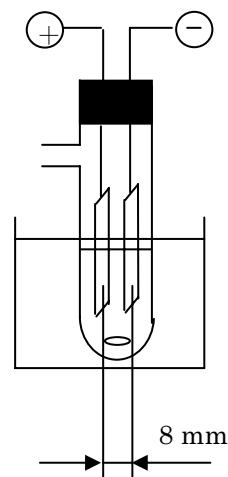


Fig. 1 Electrochemical Dechlorination in an Undivided Cell

2-2 溶媒の選択

次に、支持塩として Et_4NClO_4 を使い、溶媒の種類(DMF, NMP および DMSO)を変えて反応を行った。枝付き単一セルに原料である 2,4,6-トリクロロフェノール **1**(59.2 mg, 0.3 mmol)を入れ、各種溶媒 5 mLを加えて溶解させ、支持塩として Et_4NClO_4 (229.7 mg 1.0 mmol)を、添加物として蒸留水 0.05 mL を加え、(Zn)-

Table 2. Effect of Supporting Salt on the Electrochemical Dechlorination (I) ^{a)}

Supporting Salt	PhOH		Yield / %	
	Time / min			
	30	60	90	120
Et_4NClO_4	3	12	39	59
<i>n</i> - Bu_4NBF_4	18	27	33	34
Et_4NOTs	0	0	13	17
Et_4NBF_4	0	10	15	15

^{a)} Carried out by using **1** (59.2 mg, 0.30 mmol) in DMF(5 mL)- H_2O (0.05 mL)-Supporting Salt(1.0 mmol)-(Zn)-(Zn) system. Applied voltage of 10V was charged at 40℃.

Table 3. Effect of Supporting Salt on the Electrochemical Dechlorination (II) ^{a)}

Supporting Salt	Percentage of Dechlorination			
	Time / min			
	30	60	90	120
Et_4NClO_4	3	11	40	65
<i>n</i> - Bu_4NBF_4	17	22	27	29
Et_4NOTs	0	1	11	15
Et_4NBF_4	0	9	11	13

^{a)} Carried out by using **1** (59.2 mg, 0.30 mmol) in DMF(5 mL)- H_2O (0.05 mL)-Supporting Salt(1.0 mmol)-(Zn)-(Zn) system. Applied voltage of 10V was charged at 40℃.

(Zn)電極(溶液との接触部分 1.0 cm×2.0 cm、電極間 8 mm)を取り付け、40℃、電圧 10V の条件下で攪拌しながら 2 時間通電を行い、反応 30 分毎に、反応混合物の一部(0.5 μ L)をサンプリングし、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析した。その結果を Tables 4, 5 に示した。フェノール **2** の収率、2,4,6-トリクロロフェノール **1** の電解脱塩素化率から判断して DMF を溶媒として使用することが最も効果的だということが分かった。また、NMP、DMSO は 1 時間後から反応が進行しなくなった。これは、電流の流れる量が多く、亜鉛電極の消耗が早くなったためだと考えられるが、詳しい原因については分かっていない。

2-3 反応機構の考察

本電解脱塩素化反応の反応機構を次のように考えている(Fig. 2)。すなわち、陽極として使用している市販亜鉛 (Zn 99.99%, ニラコ製)が電解酸化され、亜鉛イオン (Zn^{2+})となる。この亜鉛イオンが陰極で電解還元され、活性亜鉛 Zn^{0*} (100%)が発生して 2,4,6-トリクロロフェノール **1** と反応した後、水により分解するものと考えている。

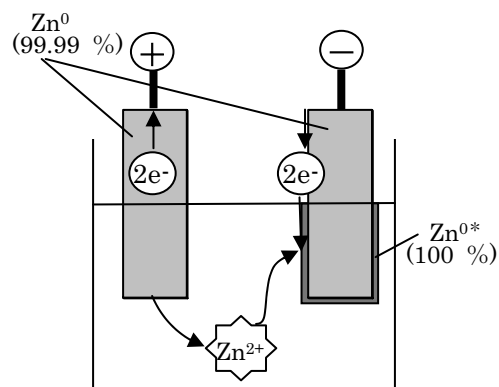


Fig. 2 Image Illustration of Reaction Mechanism

3. 結 言

含ハロゲン有機材料のモデル化合物であるクロロフェノール類として、2,4,6-トリクロロフェノール **1** を用いて検討を行ったところ、電解脱塩素化が進行することが分かった。この反応における最適条件は、溶媒として DMF(5 mL)、支持塩としては Et_4NClO_4 (1.0 mmol)、電極では亜鉛、添加物として加える蒸留水量は 0.05 mL であり、収率 59%、脱塩素化率 65%であった。水の共存下でも活性力を失わない活性亜鉛は、

Table 4. Effect of Solvent on the Electrochemical Dechlorination (I) ^{a)}

Solvent	PhOH 2 Yield / %			
	Time / min			
	30	60	90	120
DMF	3	12	39	59
NMP	5	9	11	11
DMSO	3	5	6	7

^{a)} Carried out by using **1** (59.2 mg, 0.30 mmol) in Solvent(5 mL)- H_2O (0.05 mL)- Et_4NClO_4 (229.7 mg, 1.0 mmol)-(Zn)-(Zn) system. Applied voltage of 10V was charged at 40℃.

Table 5. Effect of Solvent on the Electrochemical Dechlorination (II) ^{a)}

Solvent	Percentage of Dechlorination			
	Time / min			
	30	60	90	120
DMF	3	11	40	65
NMP	5	8	9	10
DMSO	4	7	7	7

^{a)} Carried out by using **1** (59.2 mg, 0.30 mmol) in Solvent(5 mL)- H_2O (0.05 mL)- Et_4NClO_4 (229.7 mg, 1.0 mmol)-(Zn)-(Zn) system. Applied voltage of 10V was charged at 40℃.

この脱塩素化反応にとっても適しているといえる。今後の課題として、収率や脱塩素化率の向上を計るための種々の条件検討が必要である。

本電解脱塩素化反応の特徴は、最もクリーンな試薬である電子を用いて反応を進行させることで、問題となっている塩化水素や塩化ガスがまったく発生せず、塩素原子を無害な塩素塩として回収できる点にある。よって、本研究を基礎として安全かつ環境に優しいリサイクル技術に発展させ、最終的には、PCB やダイオキシンなどの有害物質の電解脱塩素化(無毒化、無害化)に発展させて行きたいと考えている。

5. 謝 辞

本研究の一部は、平成18年度校長裁量経費(学内研究プロジェクト)を基に行われたものであり、深く感謝し、心から御礼申し上げます。

6. 参考文献

- (1) Blazso M., Czegeny Zs., Csoma Cs., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2002**, *64*, 249-261.
- (2) 田中 秀雄, 黒星 学, 公開特許公報(A), 特許公開 2002-265392 (2002 年).
- (3) 田嶋 宏章, 淵上 寿雄, 月刊ファインケミカル: シーエムシー出版 (2003 年).
- (4) 川淵 浩之, 竹島 悠太, 森井 里誌, 畔田 博文, 柴田 勝司, 第28回エレクトロオーガニックケミストリー討論会講演要旨集, 12-13 (2004 年).

(2007. 12. 28 受理)