ホスゲンをしないトリレンジイソシアナート合成法の開発

麻生 眞次*
馬場 俊秀

Development of Tolylenediisocyanate Synthesis Process without Phosgene

Shinji Aso* and Toshihide Baba

The carbamic acid esters (carbamates) are prepared by alkoxycarbonylation of 2,4-tolylenediamine with dimethylcarbonate, diethylcarbonate and di-*n*-butylcarbonate. Carbamates are obtained in good yields ($\geq 90\%$) using zinc acetate as catalyst. Intermediates in the reactions of carbonates and 2,4-tolylenediamine to carbamates are 3-amino-4-methyl phenyl carbamates and ureas.

Carbamates are pyrolyzed to tolylenediisocyanate and corresponding alcohols. The difference in isocyanate yields among carbamates prepared from dimethylcarbonate, diethylcarbonate and di-*n*-butylcarbonate is also discussed.

Key words: phosgene, carbonate, carbonylation, tolylenediamine, toluenediamine, tolylenediisocyanate, toluenediisocyanate, dimethylcarbonate, diethylcarbonate, di-*n*-butylcarbonate, methoxycarbonylation, carbamic acid ester, carbamate, urethane, pyrolysis, thermal decomposition

はじめに

イソシアナートは、分子中に $-N=C=O$ 基を有する化合物の総称であり、脂肪族、脂環式および芳香族の各種イソシアナートが工業的に製造されている。分子中に複数の $-N=C=O$ 基を含有するポリイソシアナートは、軟質・硬質フォーム、エラストマー、塗料、繊維、合成皮革等、ポリウレタンの原料として広範な用途で利用されている。工業的に特に重要な芳香族ジイソシアナートであるトリレンジイソシアナートおよびジフェニルメタンジイソシアナートの日本国内における生産能力は、合計で約50万トン(2001年)と推定されていて、世界の生産能力の13%を占めている¹⁾。

一般にイソシアナートは式(1)に示すとおり、対応するアミンをホスゲンと反応させることで製造される。

ホスゲンは安価である上に、カルボニル化剤としては極めて高い反応性を有しているため、この2つの点においてホスゲンに優るカルボニル化剤はないように思われ

る。しかし、ホスゲンをを用いる反応は次の問題点を抱えている。

- 1) ホスゲンの有毒性と流出時の危険性
- 2) 量論的に副生する塩化水素による装置の腐食、廃酸(塩化水素)処理
- 3) ホスゲンを使用する際の法的規制

3)についてはホスゲンの貯蔵や運搬が法的に規制されているので、ホスゲンを製造した場所でしか、それを使用できないという制約がある。

1) - 3)の問題点に加え、近年の世界的な地球環境保護に対する意識の高まりを背景に、イソシアナートの製法をホスゲン法からホスゲンやハロゲン系有機溶媒を使用しない反応プロセスに転換しようとする様々な試みがなされている。

本稿では、文献や出願特許から得た情報をもとに、ホスゲンを使用しないイソシアナートの製造法を概説した後、筆者らが取り組んでいる、ホスゲン代替化合物として有機炭酸エステルを使用するトリレンジイソシアナート合成法の研究について紹介する。

1. ホスゲンを使用しないイソシアナート合成法

イソシアナート製造法において、ホスゲン代替化合物として検討が行われている化学物質は、一酸化炭素、二酸化炭素、尿素、有機炭酸エステルが挙げられる。各物質を使用する合成反応を図1に示す。

* 三井化学(株)研究開発部門生産技術研究所

* Process Technology Laboratory, Mitsui Chemicals, Inc.

COソース	<div><chem>ClC(=O)Cl</chem></div> <div>ホスゲン</div>	<div><chem>C=O</chem></div> <div>一酸化炭素</div>	<div><chem>N=C(N)=O</chem></div> <div>尿素</div>	<div><chem>C=O</chem></div> <div>二酸化炭素</div>	<div><chem>ROC(=O)OR</chem></div> <div>炭酸エステル</div>
イソシアナート合成法			反 応		
直接カルボニル化			$\text{R-NO}_2 + 3\text{CO} \longrightarrow \text{RNCO} + 2\text{CO}_2$		
カルバマート熱分解法	カルバマート合成	CO法	$\text{R-NO}_2 + 3\text{CO} + \text{R}'\text{OH} \longrightarrow \text{RNHCOOR}' + 2\text{CO}_2$ $\text{R-NH}_2 + \text{CO} + 1/2\text{O}_2 + \text{R}'\text{OH} \longrightarrow \text{RNHCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$		
		炭酸エステル法	$\text{R-NH}_2 + \text{R}'\text{O-CO-OR}' \longrightarrow \text{RNHCOOR}' + \text{R}'\text{OH}$		
		尿素法	$\text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{N-CO-NH}_2 + \text{R}'\text{OH} \longrightarrow \text{RNHCOOR}' + 2\text{NH}_3$		
		イソシアン酸法	$\text{R-Cl} + \text{HNCO} + \text{R}'\text{OH} \longrightarrow \text{RNHCOOR}' + \text{HCl}$		
	カルバマート熱分解	液相法	$\text{RNHCOOR}' \longrightarrow \text{RNCO} + \text{R}'\text{OH}$		
		気相法			
尿素熱分解法	置換尿素合成	イソシアン酸法	$\text{R-NH}_2 + \text{HNCO} \longrightarrow \text{RNHCONH}_2$		
		尿素法	$\text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{N-CO-NH}_2 \longrightarrow \text{RNHCONH}_2 + \text{NH}_3$ $\text{RNHCONH}_2 + \text{HNR}'_2 \longrightarrow \text{RNHCONR}'_2 + \text{NH}_3$		
	熱分解	$\text{RNHCONR}'_2 \longrightarrow \text{RNCO} + \text{HNR}'_2$			
CO ₂ 法	$\text{R-NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{Base} \longrightarrow \text{RNHCOOH} \cdot \text{Base}$				
	$\text{RNHCOOH} \cdot \text{Base} + \text{脱水剤} \longrightarrow \text{RNCO} + \text{Base}$				

Fig. 1 Process for isocyanates production.

イソシアナート合成法としては、①一酸化炭素を原料として1段階で合成する直接カルボニル化法、②一酸化炭素、尿素、有機炭酸エステル等を原料としてカルバマート化合物を合成し、引き続き脱アルコール反応を行うカルバマート熱分解法、③尿素等を原料として合成した三置換尿素を分解する尿素分解法、④二酸化炭素を原料とするカルバミン酸塩からの脱水法に大別される。

1.1 直接カルボニル化法

この方法は、トリレンジイソシアナートをターゲットとして、式(2)に示すように、ジニトロトルエンを還元的にカルボニル化する方法で、1963年にACC社により見出された²⁾。

ホスゲン法によるトリレンジイソシアナートの合成では、式(3)に示すようにジニトロトルエンを還元してトリレンジアミンに変換し、ホスゲンとの反応を行っているため、ACC社の開発した1段階法は最短の反応ルート

と考えられる。この方法の最大の問題点は、パラジウムやロジウムといった高価な貴金属触媒を多量に使用しなければならないことである。また、反応条件の面でも～数十MPaの高圧が必要である。一酸化炭素を用いる方法では、1モルのイソシアナート基当たり3モルの一酸化炭素を必要とする。

1.2 カルバマート熱分解法

カルバマートを合成する反応については、1972年にARCO社がニトロ化合物と一酸化炭素、アルコールから、セレンや硫黄を触媒として用いる方法を発表した(式(4))³⁾。副生物のリサイクル法についても提案されている⁴⁻⁶⁾。

また、式(5)に示すように尿素を用いてカルバマート化合物を合成するルートも提案されている⁷⁻⁹⁾。

カルバマートを熱分解してイソシアナートへ変換する反応についても各社から種々の反応方法や触媒等に関する特許が出願されている¹⁰⁻¹³⁾。

1.3 尿素熱分解法

式(7)に示すように、尿素またはイソシアナ酸を原料として置換尿素を合成し、分解反応を行うことでイソシアナートを合成する方法も検討されている¹⁴⁻¹⁶⁾。

1.4 カルバミン酸塩脱水法

式(8)に示すようにアミンと二酸化炭素との反応でカルバミン酸塩を生成させ、強力な脱水剤で処理することにより、イソシアナートを合成するルートも提案されている¹⁷⁾。この方法の問題点は量論量の脱水剤を使用しなければならない点である。

2. カルボナート法概要

代表的な炭酸エステルであるジメチルカルボナートは、従来メタノールとホスゲンの反応で製造されていた。

近年、EniChemが開発した直接カルボニル化法(式(10))¹⁸⁾や、宇部興産が開発したアルキルナイトライド法(式(11))¹⁹⁾でジメチルカルボナートが工業的に製造されるようになったため、炭酸エステルをイソシアナート製造原料として利用できれば、実質的にホスゲンを使用しないイソシアナート製造法が実現される。

ジメチルカルボナート等の有機炭酸エステルと各種アミンとの反応によって、対応するカルバマートが生成することは良く知られている(式(12))。

ジメチルカルボナートを使用するカルバマート合成反応として、酸化鉛などの鉛触媒を用いたアニリンのメトキシカルボニル化反応が報告されている²⁰⁾。例えば、酸化鉛を用いると、160℃、1時間でフェニルメチルカルバマートが96%の収率で生成する。

均一系触媒の例としては、炭酸エチレンを用いてプロピルアミンと反応を行った例が報告されている²¹⁾。

Protaらはプロピルアミンと炭酸エチレンとの反応を行っている。触媒にはSnCl₂、FeCl₃、AlCl₃や金属酸化物を用いている。例えば、SnCl₂をもちいて60℃で反応を行うと100%の収率でカルバマートが得られる。

アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコラートを用いる方法²²⁾や、アミジン類を用いる方法²³⁾も報告されている。

固体触媒では、ジルコニウムとケイ素とを含む酸化物組成物を用いた例²⁴⁾がある。触媒はオキシ塩化ジルコニウム8水和物の水溶液を得る。これを300℃で焼成すると、酸素を除く原子比でZrSi₅となる組成の酸化物となる。こうして調製した触媒によって、各種アミンとジメチルカルボナートの反応が進行する。

これらのカルバマート化反応が、トリレンジアミンに適用できれば、得られたジカルバマートを熱分解することで、工業的に重要なトリレンジイソシアナートを製造するルートが開拓できることになる。

3. 検討結果

3.1 ジカルバマートの合成反応

2,4-トリレンジアミンを用いてジメチルカルボナートによるカルバマート化反応を行った。触媒種の影響を表1に示す。

無触媒では、トリレンジアミンは消費されるものの、目的とするカルバマートの生成は確認できなかった。LC-MSの測定の結果、多量のN-メチル化物が検出され、N-メチル化反応が選択的に進行していると推定される。

触媒を使用することで、カルバマートの生成が認められた。特に、亜鉛、鉛、錫(II)化合物を使用した場合に、ジカルバマートが高収率で生成することが確認された。

2,4-トリレンジアミンとジメチルカルボナートとの反応では、まず4位のアミノ基が選択的にジメチルカルボナートと反応し、式(13)に示すモノカルバマート体が生成することが、¹H NMRのNOESY測定および単結晶のXRD測定の結果から明らかとなった。

式(13)に示すように、MOPAC PM3によるフロンティア電子密度の計算結果では、2位のアミノ基窒素原子の0.30に比べ、4位の窒素原子上の電子密度が0.38と高く、また2位のアミノ基は隣接するメチル基の立体効果を受けるため、反応初期には4位のアミノ基のカル

Table 1 Comparison of catalytic activity on the methoxycarbonylation of 2,4-tolylenediamine.

触媒	トリレンジアミン 転化率 [%]	ジカルバメート 収率 [%]	ジカルバメート 選択率 [%]
無触媒 (145°C, 4h)	53.1	0	0.0
無触媒 (180°C, 4h)	94.5	0.4	0.5
無触媒 (230°C, 3, 5h)	100.0	0	0.0
無水酢酸亜鉛	100.0	≥98.0	≥98.0
酢酸スズ (Ⅱ)	100.0	92.7	92.7
酢酸鉛 (Ⅱ)・3水和物	100.0	92.6	92.6
酢酸スズ (Ⅳ)	29.8	1.6	5.3
塩化亜鉛 (無水)	98.1	0.0	0.0
チオシアン酸バリウム・2水和物	100.0	1.4	1.4
トリエチルアミン	100.0	1.7	1.7
酢酸サマリウム (Ⅲ)・4水和物	100.0	6.0	6.0
酢酸サマリウム (Ⅲ) (脱水品)	94.4	2.8	2.9
酢酸タリウム	100.0	58.1	58.1
酢酸インジウム (Ⅲ)	99.6	5.6	5.6
酢酸マンガン (Ⅱ)	69.9	0.1	0.1
酢酸クロム (Ⅱ) ダイマー	75.4	0.0	0.1
酢酸鉄 (Ⅱ)	89.3	1.1	1.2
酢酸モリブデンⅡ	74.1	0.0	0.0
酢酸イットリウム・4水和物	89.7	2.9	3.2
酢酸ストロンチウム・0.5水和物	63.9	0.1	0.2
イットリウムジヒドロキシメタネート	100.0	47.0	47.0
酢酸スカンジウム・n水和物	69.9	0.4	0.5

Reaction conditions

React. time : 4h, React. temp. : 180°C,
Tolylenediamine : dimethylcarbonate : cat.
= 1 : 25 : 0.1

バマート化が優先的に進行するものと推定される。モノカルバマートはさらにジメチルカルボナートと反応し、トリレンジメチルカルバマートに変換される。

図 2-1 には、2,4-トリレンジアミンと各種炭酸エステルとの反応試験結果を示す。ジカルバマートの基本的な生成挙動は、炭酸エステル種によらず同等であったが、式(14)で定義される炭酸エステル基準のジカルバマート収率は、ジメチルカルボナートを使用した場合にのみ 50%程度となった(図 2-2)。

Fig. 2-1 Alkoxy carbonylation of 2,4-tolylenediamine. (Yields of dicarbamate based on 2,4-tolylenediamine)

Fig. 2-2 Alkoxy carbonylation of 2,4-tolylenediamine. (Yields of dicarbamate based on carbonate consumption)

Reaction conditions

React. temp. : 180 °C, cat. : Zinc acetate,
Tolylenediamine : dialkylcarbonate : cat.
= 1 : 25 : 0.1

DMC : Dimethylcarbonate

DEC : Diethylcarbonate

DnBC : Di-n-butylcarbonate

炭酸エステル基準ジカルバメート収率 [%]

$$= \frac{\text{生成カルバメート基 [mol]}}{\text{消費炭酸エステル [mol]}} \times 100 \quad (14)$$

式(15)に示すように、ジメチルカルボナートがヒドロキシ化合物の O-メチル化剤として作用する反応が知られている^{25, 26)}。本反応系でも副生メタノールとの反応によりジメチルエーテルと二酸化炭素を生成した可能性がある。

ジメチルカルボナート以外の直鎖アルキル基からなる炭酸エステルを使用した場合には、炭酸エステル基準のジカルバマート収率は 90%以上と高く、ほぼ量論的に目的とする反応が進行することを見出した。

ジエチルカルボナートを使用した 2,4-トリレンジアミンのカルバマート化反応において検出された主要な副生物および生成挙動を図 3 に示す。

主要な副生物は、4 位のアミノ基のみがカルバマート化されたモノカルバマートおよびトリレンジアミンが尿素結合で 2 または 3 分子結合した尿素系化合物であった。

一般に尿素系化合物はリサイクル不可能な高分子量化合物とみなされるが、本実験の反応条件下では、反応初期に一旦生成した後、目的とするジカルバマートに逐次的に転化していくと推定される。このような副生物の生成挙動は、ジメチルカルボナートを使用したカルバマート合成反応でも同様であった。以上の結果から、カルボ

Fig. 3 Byproducts in ethoxycarbonylation of 2,4-tolylenediamine with diethylcarbonate.

Reaction conditions
React. temp.: 180 °C, cat.: Zinc acetate,
Tolylenediamine : diethylcarbonate : cat.
= 1 : 25 : 0.1

ナート種によらずモノカルバマートや尿素系化合物を中間生成物とする逐次反応でジカルバマートが生成すると考えられる。式(16)に推定されるルートを示した。

3.2 ジカルバマートの熱分解反応

ジカルバマートの分解は可逆反応であり、常温付近での平衡は大きく左に偏っている。平衡を右にずらすためには、高温および生成物を反応系から除去することが必要である。

今回は、高沸点溶媒中でジカルバマートを熱分解し、反応生成物であるトリレンジイソシアナートおよびアルコールを蒸気として留出させ、凝縮温度でこれらを分離する反応蒸留法を適用した。

図4にアルキル基の異なる各種カルバマートを熱分解

Fig. 4 Isocyanate and alcohol formation in pyrolysis of dicarbamates.

Reaction conditions
React. temp.: 250 °C, React. Pressure: 20 torr,
React. Time: 1 h
TDMC: dimethylcarbonate
TDEC: diethylcarbonate
TDBC: di-*n*-butylcarbonate

した際の生成物収率を示す。ジメチルカルバマートを熱分解した場合には、アルコール収率とイソシアナート収率の乖離が大きく、アルコールに見合うイソシアナートが生成していないことが示唆される。イソシアナートは図5に示すようなアロファナートやイソシアヌラートを生成する反応の他、種々の重合反応が知られている²⁷⁾。メチルカルバマートを熱分解する際には、熱分解反応に比べ、重合が有意な速度で進行するため、メタノール見合いのイソシアナートが生成しないものと推定される。

Fig. 5 Reactions of isocyanates.

図6には、ジメチルカルバマートに比較して熱分解反応時の副(重合)反応速度が低いと考えられるジエチルカルバマートを熱分解した結果を示す。

目的とするトリレンジイソシアナートおよび中間体のモノイソシアナート(TMI)は経時的に増加し、反応生成物の留出が終了する2時間経過後の収率は、トリレンジ

Fig. 6 Isocyanate and ethylalcohol formation by pyrolysis of diethylcarbamates.

Reaction conditions
React. temp.: 250 °C, React. Pressure : 20 torr

イソシアナート 60%, モノイソシアナートは 32% に到達した。モノイソシアナートは、さらに熱分解を行うことでジイソシアナートに転化することが確認できているため、ジイソシアナートとモノイソシアナートの分離を促進し、モノイソシアナートの熱分解反応器へのリサイクルを行うことにより、さらに高収率でトリレンジイソシアナートを合成することが可能となろう。

4. 今後の課題

炭酸エステルを原料とするトリレンジイソシアナート製造法を、工業的に実施可能な技術として確立するためには、連続反応技術の開発や触媒原単位の向上といった技術課題をクリアする必要がある。また、炭酸エステル類のコストダウンも重要な課題である。

ジメチルカルボナートの需要はこの 10 年間着実に伸長している。エステル交換法ポリカルボナートのカルボニル化剤、あるいはアルキル化剤としての用途の拡大に伴い、炭酸エステル類の生産量が増大し、大量に流通するようになれば、炭酸エステル類の大幅なコストダウンも実現されるものと考えられる²⁸⁾。

おわりに

量的拡大の 20 世紀から質的向上の世紀への転換がせまられるなか、より安全性の高い原料を利用するプロセス技術を開発し、原料転換・製法転換を推進してゆくことは高度文明社会の持続に必須な要件であり、化学技術者にとっての急務でもある。

本研究では、トリレンジアミンと炭酸エステル類からトリレンジイソシアナートを高選択率で合成することが可能であることを示した。過去に、多くの研究者が様々

なアプローチでホスゲンを使用しないイソシアナート製造法を検討してきたが、炭酸エステルを原料とするイソシアナート製造法は、他の方法に比べてもより温和な条件で実施可能であり、また、毒性の高い溶媒や触媒等を使用しないという面でも非常に優れた方法である。

本法を工業的な規模で実施可能な生産技術として確立するには、さらなる技術的なブラッシュアップが必要ではあるが、本技術が完成されれば、「環境にやさしいものづくりの化学」と定義されるグリーンケミストリーの 1 つの模範解答となることは間違いない。

本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構と財団法人化学技術戦略推進機構による「次世代化学プロセス技術開発」の一環として実施した。

(2003 年 2 月 7 日受理)

文 献

- 小西伸, 化学経済, 3 月臨時増刊号(2002)
- ウィリアム バプティスト ハーディ, ロバート プットナム ベンネット, 特公昭 昭 41-00791
- 平井寛, 特開昭 昭 51-098240
- 平井寛, 宮田勝治, 相賀誠, 長谷川誠治, 特開昭 昭 53-137930
- 平井寛, 宮田勝治, 相賀誠, 長谷川誠治, 特開昭 昭 54-024853
- 平井寛, 宮田勝治, 相賀誠, 長谷川誠治, 特開昭 昭 53-024854
- C. E. Schweitzer, USP, 2 409 712
- ペーテル ハイテンケル, 特開昭 昭 56-103152
- F. Merger, F. Towae, USP, 4 851 565
- 津村柳一郎, 高木卯三治, 阿部武司, 特開昭 昭 52-019624
- ハンス フォルクマル シュヴァルツ, 特開平 平 5-194352
- ゲルト ボームホルト, ウィルヘルム ハイトマン, 特開平 平 6-041054
- J. Dahmer, D. Schleensetin, H. Steude, O. Wilmes, C. Rasp, G. Ronge, K. Nachtkamp, W. Litz, S. Kabelac, USP, 5 731 458
- ルドルフ ローゼンザール, ジョン ジョージ ザジャヤック, 特開昭 昭 51-039628
- E. T. Shawl, H. S. Kesling, Jr., F. J. Riotta, Jr., USP, 4 883 908
- エドワード ティー ショウル, ヘイヴン エス ケスリング ジュニア, ジョーン ジー ザジャヤック, 特開平 平 3-048651
- W. D. McGhee, USP, 5 349 081
- ウゴ ロマーノ, フランコ リベッチ, リコーラ デムーゴ, 特公昭 昭 63-038018
- K. Nishimura, S. Yoshida, S. Tanaka, USP, 5214185
- T. Baba, M. Fujiwara, A. Oosaku, A. Kobayashi, R. G. Deleon, Y. Ono, *Appl. Catal. A : General*, 227, 1(2002)
- F. Porta, S. Cenin, M. Pozzotti, C. Crotti, *Gazz. Chim. Ital.*, 115, 275(1985)
- 楊井豊和, 糸数輝雄, 岡憲治, 特開昭 昭 64-085956
- リチャード アコート, ウィリアム ジョゼフ フォックス, 特表平 平 01-503627
- 島崎由治, 神戸英行, 外園正子, 特開平 平 07-328435
- S. Ouk, S. Thiebaud, E. Borredon, P. Legars, L. Lecomte, *Tetrahedron Lett.*, 43, 2661(2002)
- T. M. Jyothi, T. Raja, M. B. Talawar, K. Sreekumar, S. Sugunan, B. S. Rao, *Synth. Commun.*, 30, 3929(2000)
- 岩田敬治, “ポリウレタン樹脂ハンドブック”, 日刊工業新聞社, 1987, p9
- ファインケミカル, 31, 35(2002)

PROFILE

麻生真次 三井化学(株)生産技術研究所・主任研究員
〔経歴〕1990年九州大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了, 三井化学(株)入社。〔専門〕化学反応工学

馬場俊秀 信州大学工学部物質工学科・教授
工学博士
〔経歴〕1977年東京工業大学工学部化学工学科卒業, 1982年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了, 高知工業高等専門学校, 神戸大学大学院自然科学研究科, 東京工業大学工学部化学工学科を経て, 2001年4月より現職。〔専門〕触媒化学。〔連絡先〕
[Redacted]

次号予定

巻頭言

第三世代の化学.....平岡 哲夫

総説および総合論文

超微量海産神経毒シガトキシン CTX 3C の全合成.....大石 徹

ロジウム錯体触媒による有機金属試薬の炭素-ヘテロ原子および

電子不足炭素-炭素二重結合への付加反応.....大井 秀一ら

アルキニルおよびアルケニルセレニウム塩の反応性と有用な合成素子としての活用.....片岡 貞ら

高効率 CIEEL 型化学発光基質の設計と合成.....松本 正勝

ジペプチド包接結晶構造の多様性と分子認識.....赤染 元浩ら

ピレン修飾 DNA を用いた DNA 中のホール移動.....真嶋 哲朗ら

ラウンジ

含窒素天然物の全合成と反応開発研究.....福山 透

十字路

CIEEL 機構.....松本 正勝

化学発光.....松本 正勝

包接結晶.....赤染 元浩

DNA 中のホール移動.....真嶋 哲朗

新しい合成ほか