



GSCN
Green & Sustainable
Chemistry Network

GSCNは化学技術の革新を通して 「人と環境の健康・安全」を目指し、 持続可能な社会の実現に貢献する 活動を推進する組織です

GSCN was established in 2000 to promote research and development for the Environment and Human Health and Safety, through the innovation of Chemistry .

四半世紀前の GSC

財団法人化学技術戦略推進機構 理事長 中島 邦雄



太陽光、水、炭酸ガスに触媒を作用させて澱粉が出来ないか、モーターなどの動力を使わずに筋肉が動くようにモノの移動、動きが出来ないか、と言ったことが今から4分の1世紀ほど前に検討された。生体の領域によって分子、細胞、組織・器官さらに個体の区分、また、研究分野として脳・神経、発生・増殖・分化、免疫、物質・エネルギー変換などを集中的に研究しようとする計画である。

人間を含む生体の持つ優れた機能の基礎研究である。将来の自然や人間との調和ある科学技術の展開に大いに資するとともに、今後の科学技術のシーズの宝庫として、これを長期的視点から国際的に推進しようとするものである。

今日の、地球温暖化、資源・エネルギーなどの問題は、当時より、さらに深刻となり解決が急がれている。

当時の中曽根総理は、これを東京サミットで発表する予定であったが、準備が整わず翌年のベネチアサミットで提唱し、さらにその翌年に竹下総理がカナダのサミットで具体的な方針を出した。

日本が基礎研究国をあげて提言することにサミット諸国は驚き、特にアメリカでは最初の段階では、「僅かばかりの資金を出し、アメリカなどの基礎権究の成果を日本は持ち帰るだけではないか。」と言った猜疑心があった。しかし、会合を重ねるに従いその様な疑いは晴れていった。現在「ヒューマン・フロンティア・サイエンス・プログラム」として世界の若き研究者へ研究資金を提供している。日本の研究者・政治家・行政官ばかりか主要国の関係者が参加して本計画は進められた。当初、2度にわたりサミット諸国へ説明にでかけてから25年が経った。

グリーンケミストリーを指向する有機電解合成

—イオン液体中での選択的電解フッ素化—

Electroorganic synthesis toward green sustainable chemistry -Electrochemical selective fluorination in ionic liquids-

東京工業大学大学院総合理工学研究科・教授 淵上 寿雄
助教 稲木 信介

有機電解合成は近年、グリーンケミストリーの牽引役として大いに期待されている。ここでは揮発性有機溶媒を用いないイオン液体中での有機化合物や導電性高分子の選択的電解フッ素化について我々の研究を紹介する。

グリーンケミストリーの旗頭としての有機電解合成

21世紀は環境の世紀と言われ、グリーンケミストリーを目指した環境調和型有機合成プロセスへの期待が高まっている。有機電解合成は酸化剤や還元剤を必要とせず、電極と基質との間で直接電子授受を行う酸化還元プロセスであるため、環境調和型有機合成プロセスとして有望視されている。

ところで、最近有機フッ素化合物のニーズは急伸しており、新規医薬品の開発にはフッ素が組み込まれたものが主要になりつつある。また、電池材料やELなどの機能性材料としても大いに注目されるなど有機フッ素化合物は今や先端医療やデバイス開発を支えるキーマテリアルとなっている。

有機化合物の電解フッ素化

選択的電解フッ素化は電解酸化により有機分子をカチオンラジカルまたはカチオンへと変換し、系中に存在するフッ化物イオン(F⁻)と反応させることによりフッ素化を行う(式1)。



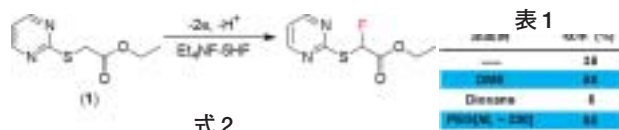
式1

F⁻は極めて酸化されにくく、基質が優先的に酸化されるためF⁻が酸化されてフッ素ガスが発生することはない。従って、一般にフッ素ガスもしくはフッ素ガス由来の危険で取り扱いの難しい試薬を必要とする化学的なフッ素化法に比べ、本法は穏和な条件下、安全なフッ化物塩を支持塩兼フッ素源として用いるために安全かつクリーンなプロセスであると言える。また、水素を直接フッ素で置換できるため原子効率の点でも優れている。フッ素源としてピリジンのポリHF塩やEt₃N·nHF(n=3~5)、Et₄NF·nHF(n=2~5)などが開発されている。これらのポリHF塩は室温で液状を示すイオン液体であり、しかも低粘性かつ耐酸化性に優れている。筆者らはこれまで有機溶媒中での電解フッ素化を開発し、多種多様な有機分子のフッ素化を達成してきた。しかしながら、有機溶媒は揮発性で可燃性であり、環境、健康面から問題がある。このような背景から、筆者らは以下に示すような有機溶媒を用いないポリHF塩イオン液体中での電解フッ素化を開発した。

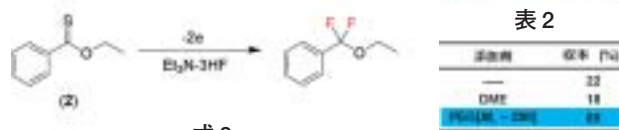
有機溶媒を用いないイオン液体中での選択的電解フッ素化

無溶媒系ではHF塩イオン液体のフッ化物イオンの求核性が低くなりフッ素化の効率が低下する。これに対し、エーテル系溶媒がフッ化物イオンの求核性

を向上させることに着目し、ジメトキシエタン(DME)やポリエチレングリコール(PEG, 分子量200)などのエーテル構造を持つ化合物を僅か数パーセント、HF塩イオン液体中に添加したところ2-ピリミジルスルフィド1の電解フッ素化の収率が著しく向上することを見出した(式2、表1)。さらに、このPEGの添加効果を利用し、チオエステル2の電解脱硫ジフッ素化にも成功した(式3、表2)。



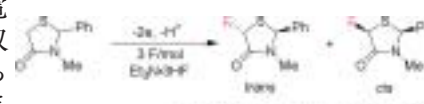
式2



式3

超音波照射下、イオン液体中での電解フッ素化

イオン液体中では粘性が高いため電極への物質移動が反応律速となるが、超音波照射により物質移動が著しく促進され、電解フッ素の効率が飛躍的に向上することを見出した。興味深いことに、超音波照射はチアゾリジノンの電解フッ素化の収率向上のみならず立体選択性まで変化させることを見出した(式4)。



機械撹拌下 収率 24% (isomers = 50/50)
超音波照射下 収率 77% (isomers = 35/62)

式4

イオン液体中での高分子化合物の電解フッ素化

高分子化合物の電解反応は従来困難とされてきたが、最近筆者らは電極上に塗布作成した導電性高分子膜を用いることで効率的な電解反応および機能化に成功した。HF塩イオン液体中、ポリフルオレン誘導体の脱硫フッ素化反応がほぼ定量的に進行することを見出した(図1)。イオン液体を用いることで膜の剥離を抑制し、また、フッ化物イオンの自発的なドーピングにより高反応率が達成された。

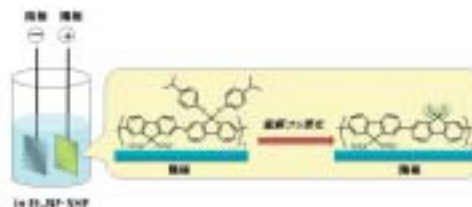


図1

金ナノ粒子触媒を用いたワンポット反応

One-pot Reactions Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 分子応用化学域 石田 玉青・春田 正毅

ファインケミカル製品の多くは多段階の反応を経て合成されており、各段階で大量の廃棄物が発生する。ワンポット反応は、一つの反応容器で複数の反応を連続して行うので、試薬使用量や廃棄物の低減、分離・精製プロセスにおけるエネルギーを削減できる。金ナノ粒子触媒を用いた液相反応は近年盛んに研究されており、パラジウムに比べて高い生成物選択性を示す。この高い選択性を活かした金ナノ粒子触媒によるワンポット反応について紹介する。

金はバルクの状態では化学的に極めて安定であるが、直径 10nm 以下のナノ粒子として卑金属酸化物上に分散・固定化すると、低温での一酸化炭素から二酸化炭素への酸化などの反応に対して高い触媒活性を発現する。金ナノ粒子触媒は気相反応だけでなく、アルコール酸化などの液相反応にも触媒活性を示す。パラジウム触媒では、基質に複数の反応性置換基がある場合、over-oxidation などの副反応が進みやすいのに対し、金触媒では目的の官能基だけを変換する能力に優れることから、生成物選択性の高さが金ナノ粒子触媒の最大の特徴であると言える。同一反応容器で複数の反応を行うワンポット反応は、中間生成物の分離・精製を行わないため高い収率が期待できる一方で、副反応を起こさずに選択的に反応を進行させる触媒設計が重要になる。従って、金ナノ粒子の生成物選択性の高さを利用したワンポット触媒反応の開発は、グリーンサステイナブルケミストリーに貢献できる。

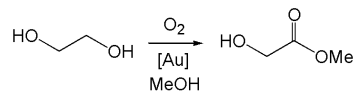
金触媒によるワンポット反応として例えば、日本触媒では、Au/SiO₂-Al₂O₃ を用いて、二価アルコールであるエチレングリコールをメタノール中で酸素酸化させると、水酸基 1 つだけが選択的に酸化される反応と溶媒のメタノールでエステル化する 2 つの反応が一段階で行えることを 2004 年に発表している (Scheme 1a)。このとき、エチレングリコールの 2 つ目の水酸基の酸化やメタノールの酸化によるギ酸メチルの生成は抑えられ、目的のグリコール酸メチルエステルが高選択的に得られる。一方で筆者らは、Au/NiO を用いてアミンをメタノール中で酸素下反応させると、アミン自身は酸化されず、(i)メタノールの酸化によるギ酸メチルの生成と、(ii)ギ酸メチルとアミンとの反応がワンポットで進行し、ホルムアミドが選択的に得られることを明らかにした (Scheme 1b)。このように、触媒担体の種類や反応条件・基質によって金ナノ粒子の触媒特性を大きく変化させることも可能である。

最近では、酸化・水素化を組み合わせたワンポット反応についても研究されている。Corma らは、Au/TiO₂ を用いて (i) ニトロベンゼンからアニリンへ水素化後、反

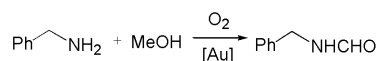
応ガスを酸素に置換し、(ii) アニリンの酸素酸化によるアゾベンゼンの合成を行う、2 段階の反応をワンポットで行っている。二段階目の酸素酸化でアニリンは、ニトロベンゼンに再酸化されることなく、高選択的にアゾベンゼンが得られる (Scheme 1c)。

筆者らは、金触媒のアルコール選択性を利用して、(i) アルコールからアルデヒドへの酸素酸化、(ii) アルデヒドとアニリンからのイミン生成、(iii) イミンの水素化による 2 級アミンの合成、の 3 段階の反応をワンポットで行った (Scheme 1d)。多孔性配位高分子を触媒担体として用いた場合、金が直径 2 nm 以下のクラスターとなったときに初めて、3 段階目の水素化が効率良く進むことが分かった。更に、金がクラスターサイズになると、塩基存在下で酸素・水素を必要とせず直接アニリンのアルキル化が進行し、2 級アミンが得られることが分かった。金がクラスターサイズになると触媒特性が劇的に向上する例がこれまでも多数報告されており、今後、金クラスター触媒を用いたワンポット反応の開発が大いに期待される。

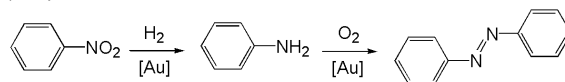
(a) Oxidation of ethyleneglycol to methyl glycolate



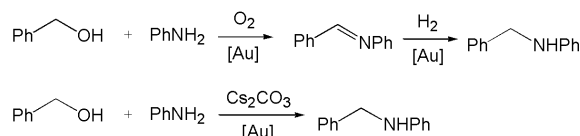
(b) N-Formylation of amine with methanol



(c) One-pot synthesis of azobenzene from nitrobenzene



(d) One-pot N-alkylation to secondary amines



Scheme 1 金触媒を用いたワンポット反応

第9回 GSC シンポジウム・ポスター賞の受賞者の感想文

住友ベークライト(株) PCRプロジェクトチーム

小出 太一

この度は、数ある興味深いポスターの中から、ポスター賞に選ばれ、大変光栄に思います。当社は超臨界流体技術を利用したフェノール樹脂の新規ケミカルリサイクル技術を開発し、実用化に向けた取り組みを進めています。ケミカルリサイクルは、原理的には何度繰り返しても特性が低下しないリサイクル方法ですが、実験的な検証を行いました。検証の結果、当社のケミカルリサイクル技術を用いれば、何度でも繰り返しリサイクルできることを裏付ける知見を得ることができました。

今後も、循環型社会に適合するようなプロセス等を開発し、豊かな地球環境の継続を目指し、貢献していきたいと考えています。

大阪大学大学院 工学研究科

岡 達也

この度は素晴らしい賞を受賞することができ、大変光栄に思います。GSC シンポジウムに参加して、環境問題に自分の研究がどのように関与していくべきかを考える良い機会となりました。私は高分子多孔体の作製法の開発とその応用を行っています。多孔体の作製では相分離を利用した手法に基づき簡略化と省エネルギー化を図りました。さらに作製した多孔体の応用としてキレート剤を導入することで、水質改善や資源回収が可能な分離・除去剤を開発し、資源・環境問題への貢献を目指しています。学会で学んだことを研究室メンバーと共有し、省資源・省エネルギー、かつ循環型社会の構築を実現できる化学技術の発展に貢献していきたいと考えています。

東京工業大学 資源化学研究所

大友 亮一

私はバイオマス資源の一つであるキシロースを原料に、固体触媒上で有用な化学物質を合成することを目的に研究しています。今回の発表ではフルフラール合成を目的としました。従来、硫酸存在下で行われている本反応は、スルホ基含有メソポーラス固体酸触媒上で進行することを見出しました。固体酸触媒を用いて合成できることによってグリーンなフルフラール合成が可能となり、今後はバイオマス資源をフルフラール経由で有用な化学物質に変換する試みにつなげていければと思っています。現時点では触媒活性、選択率に向上の余地が残っており、今後の研究での目標として今まで以上に研究に励んでいきたいです。

京都大学大学院 農学研究科

久住 亮介

私たちは、セルロースをはじめとするバイオマス構成成分の分子および分子集合体レベルでの特性理解に努め、環境・生体適合性の高い異種素材との微視的な複合化手法を駆使しつつ、バイオマスを次世代型の高機能材料へと導く研究を行っています。今回は、そのようなバイオマスの高度ユティリティ変換の好例である、「セルロースをベースとした生分解性グラフト共重合体の調製と酵素加水分解挙動の制御」について発表しました。参加者の方々との活発な議論を通じて得た貴重な経験を糧に、今後もバイオマス素材のより“モダン”な活用を達成すべく精力的に研究を進めていきます。

東京理科大学 理学研究科

加賀 洋史

「光触媒を用いたソーラー水素製造は、温和な条件下にて駆動し、かつ化石燃料に依存しないことから、理想的な水素製造法であるといえます。今回我々は、ソーラー水素生成反応に極めて高い活性を示す新規層状金属硫化物光触媒の開発に成功しました。第9回 GSC シンポジウムにおいて発表の場を与えて頂いただけでなく、ポスター賞に選定して頂き、大変光栄に思います。今後も、現在の成果に甘んじることなく、開発に成功した光触媒の高機能化、および更なる新規光触媒の探索を行い、実用化を目指した高性能な材料開発に挑戦していきたいと考えています。」

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

渡部 綾

この度、第9回 GSC シンポジウム・ポスター賞に選定していただき、誠に感謝しております。私の研究が評価された点は、ペロブスカイト型酸化物を触媒として、エチルベンゼン脱水素に応用し、その有意性を見出した点にあると考えております。従来、この酸化物は酸素雰囲気下でのみに利用されてきました。一方、私は、酸素を系内に含まない雰囲気中で利用できることを実証し、応用範囲を広げることに成功しました。この酸化物は、様々な金属種を構造中に導入でき、反応の活性・選択性の制御が可能である大変魅力的な材料です。私は、この酸化物の触媒特性を明らかにし、その応用範囲を広げ、エネルギーコスト削減に貢献したいと考えております。

グリーン・サステイナブルケミストリーネットワーク (GSCN)



(社)化学工学会 (社)高分子学会 触媒学会 (社)石油学会 (社)電気化学学会 (社)日本化学会 (社)日本分析化学会 (社)化学情報協会 (社)近畿化学協会 ケイ素化学協会 (社)高分子学会高分子同友会 (社)新化学発展協会 (社)日本ゴム協会 (独)産業技術総合研究所 (独)製品評価技術基盤機構 塩ビ工業・環境協会 石油化学工業協会 (社)日本化学工業協会 (社)日本塗料工業会 (社)プラスチック処理促進協会 (財)化学物質評価研究機構 (財)野口研究所 (財)バイオインダストリー協会 (財)油脂工業会館 (財)化学技術戦略推進機構

事務局 101-0051 東京都千代田区神田神保町 1-3-5

Tel 03-5282-7866 Fax 03-5282-0250

URL <http://www.gscn.net/>