第３回グリーン・サステイナブル ケミストリー賞
文部科学大臣賞

石井　康敬 氏
関西大学工学部応用化学科
八浪　哲二 氏、中野　達也 氏
ダイセル化学工業株式会社

「環境調和型新規酸素酸化法の創成とその工業化」

化学工業の６割強が酸化反応に関係したプロセスであり、特に合成樹脂や合成繊維の原料となるアルコール、ケトン、エポキシド、カルボン酸などの含酸素化合物の製造は化学工業において極めて重要である。今日、酸化反応においては、(1)高い原子効率、(2)低いＥ-ファクター、(3)低環境負荷 を満足する環境調和型酸化反応プロセスの開発が重要である。しかしながら、アルカンの酸化は、この半世紀にわたり大きな方法論的進展を見なかった。

本研究では、*N*-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)を鍵触媒として利用し、アルカンから炭素ラジカルを生成させることを基本原理とする画期的な酸素酸化法が開発された。NHPI 法は、穏和な条件での酸化を可能にし、従来改善がもはや困難と考えられてきた酸素酸化反応において、副生成物の削減、地球温暖化物質の抑制、省エネルギー化を達成し、生成物収率と選択率の飛躍的向上をもたらした。

例えば、アルカンであるシクロヘキサンを本触媒系により空気酸化すると、一段階でアジピン酸にまで転化率 73 %しかも選択率 73%で変換できる。現行二段酸化法では、一段目の転化率は 5%程度であり、二段目は硝酸酸化で行われるが、この際大量の地球温暖化物質である亜酸化窒素等を放出する。したがって、NHPI 法によるアジピン酸合成は、世界の化学工業界が注目するところとなっている。また、*p*―キシレンのテレフタル酸への空気酸化においては、現行法では、Mn/Co/Br 系触媒が用いられているが、臭素の大気への散逸と臭化物の副生が避けられないのに対し、NHPI 法ではハロゲンフリーな触媒系であり、テレフタル酸が 95%を越える収率で得られる。

本触媒技術の応用により、極めて温和な条件でシクロヘキサンのニトロ化が 70%を越える高い収率で得られ、さらに水素還元によりシクロヘキサノンオキシムが得られることから、硫安をまったく副生しない６-ナイロンの原料となるε-カプロラクタムの新規合成法が確立できる。また、シクロヘキサンの空気酸化により生成するＫ/Ａオイル(シクロヘキサノンとシクロヘキサノールの混合物)を酸素酸化し、ヒドロペルオキシドを in situ で生成させ、その後アンモニアで処理することにより、硫安を全く副生せずに、ε-カプロラクタムを合成することも可能である。

また、アダマンタンのアダマンタンポリオールへの変換は、次世代レジストポリマーの鍵となる原料を提供し、産業界に極めて大きなインパクトを与えている。これらの酸化技術は、日本発の革新的化学技術として広く世界に展開されることが期待されている。