

研究成果報告書

神戸大学大学院理学研究科 教授 林 昌彦

研究テーマ

活性炭—酸素系による環境調和型酸化プロセスの開発

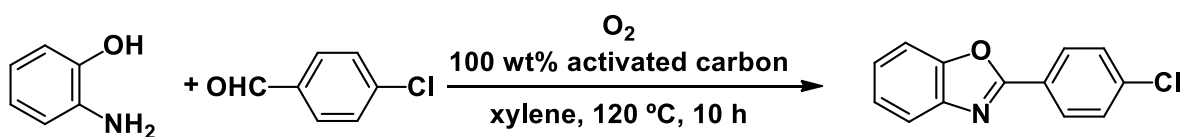
研究報告

1. 研究の背景と目的

人類が健康的、文化的社会を維持するために必要な医薬品、農薬、香料、染料さらには機能性材料などの有用な物質を環境に負荷をかけることなく合成し、供給することは、持続可能な社会の構築のためにも必要不可欠な技術である。物質生産プロセスにあたっては、地球環境保全、グリーンケミストリー、エネルギー問題の観点から原料、触媒も枯渇性資源ではなく、環境に負荷をかけることなく、また再生可能な資源を用いる必要がある。本研究目的は、「活性炭」を触媒として用い「空気」を酸化剤とする環境を汚染しない究極的な環境調和型酸化反応を開発し、それを用いて有用な化合物を合成することである。たとえば、アジピン酸合成の現行プロセスとして、シクロヘキサノンの硝酸酸化が広く用いられているが、この場合、反応終了後に環境に悪い NO_x が発生する。酸性雨の原因となるばかりでなく、NO_x の地球温暖化力は二酸化炭素の約 300 倍と言われている。従来の酸化プロセスにとって替わる環境調和型の真に新しい環境調和型の酸化プロセスの開発が強く求められているゆえである。1,6-ジオールから「活性炭—空気酸化プロセス」によりアジピン酸を合成することができれば、目的物であるアジピン酸の他、生じるのは水のみであり、環境面から理想的な方法といえる。私たちはこれまでに、「活性炭—酸素系」による酸化反応を報告している。この活性炭—酸素系を用いる酸化反応は、分子状酸素が酸化源として用いられており、目的の酸化生成物の他の共生成物は反応量の水のみである。そのため、グリーンケミストリーの観点からも有用であるといえる。この反応で活性炭がどのような働きをしているか、活性炭のどの部分が反応の促進に重要なのかを調べた。さらに、実験室スケールレベルでは、酸素を充填したバルーンを用いることで問題はないが、この反応の工業化を考えるに際し、直接酸素を封入する作業は、爆発性の点で問題が残る。そこで、今回、「活性炭—酸素系」にとって代わる「活性炭—30%過酸化水素系」を用いた種々の酸化反応についても検討したのであわせて報告する。

2. 研究成果及び考察

2.1. 活性炭の物性と酸化反応における活性の検討: 活性炭のどのような活性炭が酸化反応に有効かについては、これまでの検討の結果、大きな比表面積、細孔容積に加え、加熱して一酸化炭素として抜ける官能基の存在が重要であり、そのためにも高温で行う水蒸気賦活ではなく、低温で行う薬品賦活が適していることがわかっている。今回、新たに、窒素系官能基の存在も重要であることがわかった。



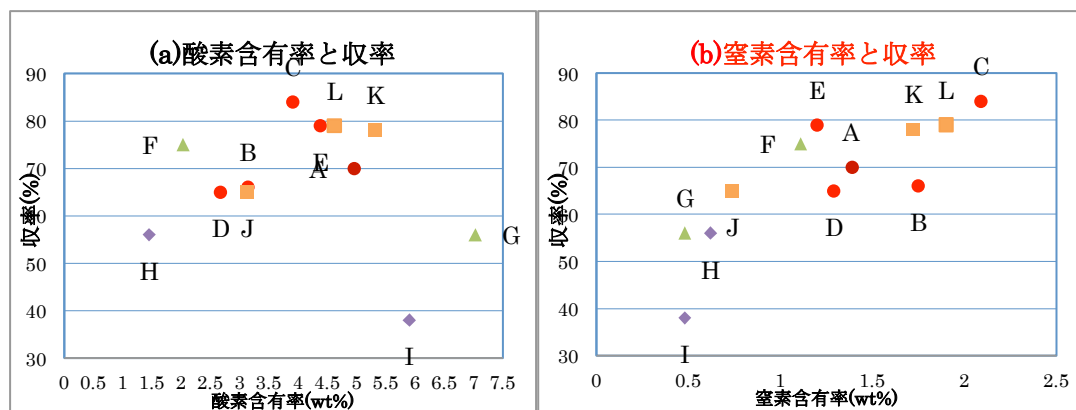
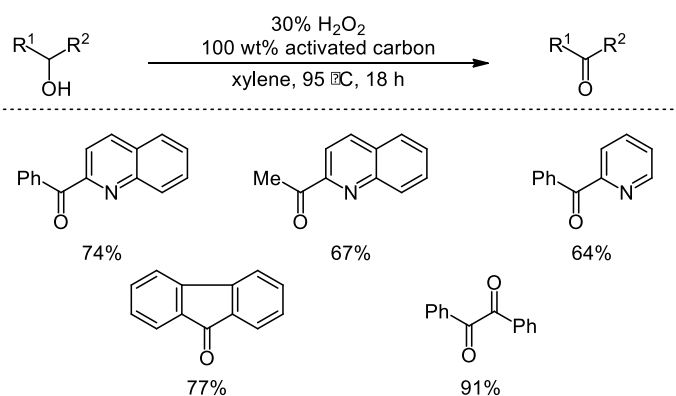


Figure 1. Relationship of the contents of oxygen function and nitrogen function with chemical yield.

● 石炭系 ◆ ヤシがら系 ■ フェノール樹脂 ▲ 石炭原料

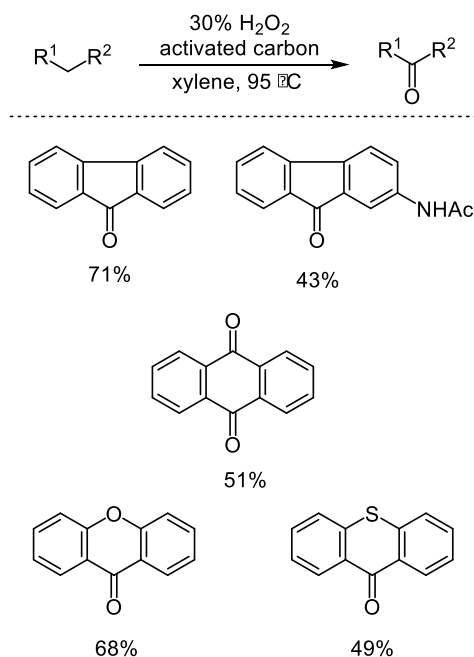
2.2. 活性炭—30%過酸化水素系を用いたアルコールの酸化反応およびカルボニル化反応：キシレン溶媒中、100 wt %の活性炭と基質を用いて、30% 過酸化水素水を加えて、95 °Cで、酸化反応を行なった。9-フルオレノールの酸化反応にこの系を適応させ、酸化剤の量の検討を行なった。4当量、10当量と30% 過酸化水素水を増やしていくと収率の向上が見られた。本反応条件で行った種々のアルコールの酸化反応の結果を Table 1 に示す。

Table 1. Oxidation of various alcohols to the corresponding carbonyl compounds



次に、同様の反応条件下、カルボニル基の直接導入反応を検討した(Table 2)。

Table 2. Carbonylation using H₂O₂—activated carbon system.



以上の結果より、「活性炭—30%過酸化水素系」がこれまでの、「活性炭—分子状酸素系」にとって代わることが明らかとなった。

3. 将来展望

今回の研究で活性炭—酸素系および活性炭—30%過酸化水素系が酸素導入反応に有効であることが分かった。さらに、活性炭のどの物性が酸化反応活性に重要なのかに関する知見も得ることができた。今後は、フェノールやアジピン酸など重要な化合物の合成へと展開する。

4. 研究発表

A. Ando, R. Matsubara, S. Takazawa, T. Shimada and M. Hayashi, Fluorofuroxans: Synthesis and Application as Photo-induced Nitric Oxide Donors *Asian. J. Org. Chem.*, in press (2016)

DOI: 10.1002/ajoc.201600149

R. Matsubara, A. Ando, Y. Saeki, K. Eda, N. Asada, T. Tsutsumi, Y.-S. Shin, and M. Hayashi “Synthesis of Furoxans (1,2,5-oxadiazole 2-oxides) from Styrenes and Nitrosonium Tetrafluoroborate in Non-Acidic Media and Mechanistic Study”, *J. Heterocyclic Chem.* in press (2016).

EL-DEEB, Ibrahim; FUNAKOSHI, Tatsuya; DEN, Tian; MATSUBARA, Ryosuke; HAYASHI, Masahiko, Practical synthesis of resorcinol derivatives using Pd/C—ethylene system 日本化学会第 96 春季年会, 2016. 3.24-27.