

未来開拓学術推進研究事業「高度プロセス」 環境調和型触媒プロセス

特集 プロジェクト研究

村橋 俊一*

Environmentally Friendly Catalytic Process

Key Words : atom economy, biomimetic oxidation, redox Lewis acid and base, homogeneous catalyst

1. はじめに

未来開拓学術研究推進事業は、政府の科学技術基本計画の策定を受けて、21世紀に向けて地球規模の問題解決、豊かな国民生活の実現に資する創造的学術研究を推進する目的で、日本学術振興会のプロジェクトとして平成8年度から開始されたもので、学術研究に加えてより明確なかたちでの社会貢献の実現を指向した研究を推進しようとするものである。

本研究プロジェクトは、高度な社会文明を支える有用物質の創製と環境調和の観点から洗練された化学変換プロセスの開拓を目指す研究分野「高度プロセス」の1つとして、環境調和型触媒プロセスの開拓研究を行っている。以下に本研究の概要を述べる。

持続的に人類社会を発展させていくためには、環境と調和した社会を構築していくことが必須である。現在我々が用いている物質変換プロセスの中には、この問題に対応しきれないものが多く、環境調和型プロセスを世界に先駆けて開拓していく必要がある。従来の化学製造プロセスでは、強い酸化活性、塩基性、ルイス酸性等の高反応性を有する金属化合物等の活性化剤を用いて、所望の効率と選択性を達成してきた。しかしながら、この手法では重金属等の産業廃棄物の副生が免れず、後処理行程によって弱毒

化して環境へ放出しても、現状のままでは、環境への重大な悪影響が懸念されている。環境と調和した新しいプロセスを構築するためには、高い効率と選択性を発現しつつも、原子を浪費しない“atomeconomy”に適応し、さらに環境の影響を数値化したE-factor(廃棄物の重量/生産物の重量)の小さく、中性条件下で進行する触媒システムの構築が不可欠である。本研究では、この観点から次の2つの概念に基づき、環境の保全を実現するための新触媒システム構築に取り組んでいる。

一つは肝臓の酸化分解酵素が行っている精緻な代謝機能の原理を抽出し、これを遷移金属錯体でシミュレートする独自の手法で、アミド、 β -ラクタムや不活性な炭化水素に穏和な条件下で選択的に活性基を導入するクリーンな生合成型酸化プロセスを開拓しようとするものである。もう一つは酸化還元能を有するルイス酸や塩基となる遷移金属触媒を創製して、従来の酸、塩基の反応を中性条件下に触媒的に行わせようとする独自の概念に基づいている。これらのアプローチにより、重金属化合物や塩化アルミ、苛性ソーダを使用し、大量の塩を廃棄する既存化学プロセスに替わる、環境に調和した基本的な未来型プロセスの確立が期待される。

酵素の機能をシミュレートした クリーンな触媒プロセスの開拓

酸化プロセスは、物質変換法のうち大きな比重を占める重要なプロセスの一つである。従来使用されているクロム酸酸化やスワーン酸化では重金属やハロゲン系の有害な廃棄物が大量に排出されることから、これらに代わる選択的な酸化触媒反応の開拓が必要である。本研究では、この問題の抜本的解決を目指して、生物が異物を代謝するために用いている



* Shun-ichi MURAHASHI
1937年5月12日生
1963年(昭和38年)大阪大学大学院工学研究科修士課程修了
現在、大阪大学大学院・基礎工学研究科化学系、教授、工学博士、有機化学
TEL 06-6850-6220
FAX 06-6850-6224
E-Mail mura@chem.es.osaka-u.ac.jp

シトクロム P-450 酸素やフラビン酵素などの強い酸化酵素の機能の原理を抽出し、金属触媒でシミュレートすることで、生物が行うクリーンで無駄のない化学反応をフラスコの中で実現しようとする研究を行っている。例えば、シトクロム P-450 酵素には Fe=O という特異な反応性を持つ活性部位が強力な酸化力の源になっているが、これをシミュレートして Ru=O 活性種を発生させることで肝臓の酵素が行う反応を効率よく行えるようになって、(図1)

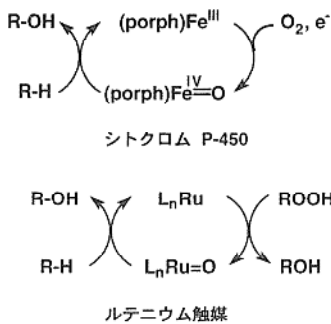


図1 金属触媒による酵素のシミュレーション

この新手法によれば、アミン、アミド、アルコール、フェノール等のヘテロ原子化合物や飽和炭化水素に酸素官能基を導入する生合成型の特異的な酸化反応が温和な条件下に行える。また、上記の原理を進展させ、分子状酸素とアセトアルデヒドの存在下、低原子価遷移金属錯体からオキソ金属活性種を発生させる新手法を見だし、未来型の酸素酸化反応確立への道が拓かれている。

これらの方法を用いると、化学工業の基幹原料の製造や医薬品、ファインケミカルス合成をクリーンな方法で製造できるようになってきている。例えば、上記酸化反応の手法によりナイロンの原料となるシクロヘキサノンを経由してシクロヘキサノールをシクロヘキサノールから1気圧の酸素で酸化するという、最も直接的で安価な方法で製造できることになり、この方法は現在工業化に向けて様々な検討が加えられている(図2)。さらに、第3世代の抗生物質として市販されているカルバペネム系抗生物質の中間体1の合成の工業化が行われ、現在年産60トン規模の製造プラントが稼働している(図3)。

また、不均一系酸化触媒の開拓研究から、低原子価遷移金属層と塩基層の層状構造を有するハイドロタルサイトがオレフィンのエポキシ化反応に、また巨大

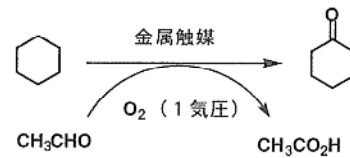


図2 基幹工業原料のシクロヘキサノールをシクロヘキサノールより直接合成する酸化触媒プロセス

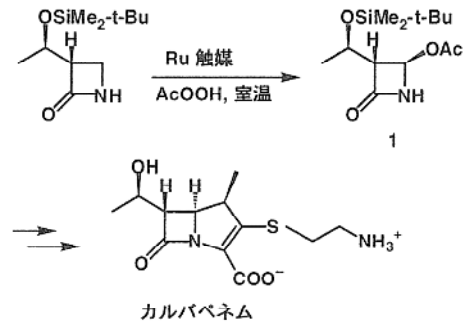


図3 第3世代の抗生物質カルバペネムの合成

パラジウムクラスターを酸化チタンで担持した不均一系触媒が分子状酸素によるアルコールの脱水素型酸化反応に対して、高い触媒能を発現することを見いだしている。

さらに、分子状酸素による酸化触媒プロセス開拓研究の一環として、有機ラジカル触媒によるC-H開裂を鍵とする不活性基質への分子状酸素による酸素官能基導入法が開発されている。効率のよいラジカル発生源として、N-ヒドロキシフタルイミドを触媒に用いた不活性炭化水素の酸素酸化を検討したところ、アダマンタンの酸素酸化が1気圧の酸素雰囲気下で進行し、アダマンタノールが効率良く得られることが明らかになった。さらに同条件下シクロヘキサノールは炭素-炭素結合の開裂を起こし、ナイロン-6, 6の原料となるアジピン酸へ直接変換されることが見いだされている。

酸やアルカリにかわる中性触媒の開拓

苛性ソーダ、有機リチウム化合物に代表される塩基や、塩化アルミニウムに代表されるルイス酸は、化学工業に必要不可欠な反応剤となっているが、反応基質と等量以上の使用が必要で、上述のE-factorが大きく、環境保全の観点から触媒反応の開拓は急務の課題である。我々は、低原子価ヒドリドルテニウム錯体2が中性条件下で酸化還元能を有する特異な塩基性やルイス酸性を発現することを見いだ

しており、本研究ではこの新原理を多面的に検討することにより、多くの既存の酸および塩基法に置き換わる中性条件で進行する未来型触媒反応の開拓研究を行っている。

我々は、ニトリルのヒドリド金属錯体への配位による炭素-窒素3重結合の活性化を鍵として、従来中性条件下では不可能とされていたニトリルの炭素-窒素3重結合への求核剤の付加が触媒的に行えることを明らかにしている。さらに、低原子価ヒドリド金属錯体がニトリルやカルボニル化合物等のプロ求核剤の α 位のC-H結合への酸化的付加に極めて有効であることを見だし、生成する中間体を親電子剤で捕捉することにより、中性条件下で α 位に炭素-炭素結合を形成させる新しい一連の触媒反応を見いだしている。

これらの新概念のうち最近見いだされたジニトリルとジアミンからポリアミドを合成するプロセスは、高い経済性、廃棄物が皆無でクリーンであること等、将来の環境調和型プロセスとしての諸条件を備えており、実用化が期待されている(図4)。

上記の研究で得られる成果により、環境に適応できない既存システムを根本的に代替するプロセスの構築が期待できる。特に、上述のアセトアルデヒド存在下にシクロヘキサンをシクロヘキサノンに1気

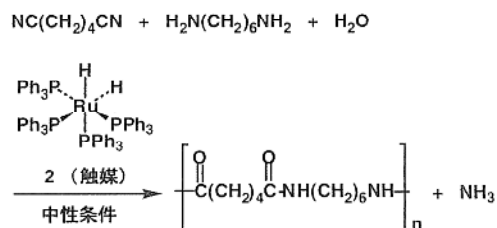


図4 ナイロン-6, 6の新製造法

圧の酵素で直接酸素酸化する方法や、ポリアミド合成プロセスは、従来法をはるかに凌ぐ選択性と触媒効率を示し、また、酢酸やアンモニア合成のサブシステムを有する高い経済性や、廃棄物がなくクリーンであること等、工業化に必要な諸条件を備えている。これらの実用化に成功すれば、すでに成功して現在年産60トン規模の生産ラインが稼働している β -ラクタムの酸化プロセスに続く、極めて安全で高効率な製造プロセス実現が期待でき、環境調和が要請される将来の工業プロセス開拓の視点から、社会への貢献度は大きいと考えられる。

この研究プロジェクトは、コアメンバーの関西大学工学部 石井康教授、大阪大学院基礎工学研究科 金田清臣教授との協力により行われている。