



**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 .

### GSC のより良い理解と発展のために ニュースレター編集WGから

ニュースレター編集WG 主査 鈴木 正昭



GSCN ニュースレターは第2号の発行になります。今回は、編集WGの紹介とWGからのメッセージをお伝えします。編集WGは、主査の鈴木 正昭（東工大・理工学研究科）と以下5名のメンバー、岩田 忠久（理研・高分子化学）、北爪 智哉（東工大・生命理工学研究科）、坂倉 俊康（産総研・物質プロセス研究部門）、鈴木 孝弘（東工大・資源研）、福田 和彦（JCI）が担当しています。

ニュースレターは、企業の指導的立場におられる方々から高校生、大学生まで、幅広い層に GSCN 活動を理解していただくことを目的に季刊で発行されます。皆さんに気楽に読んでいただける紙面を作っ

ていくように努力しています。

GSCN は 10 の組織から成る大きなネットワークで、様々な活動を行っておりますが、GSCN が考えるところが、必ずしも一般の皆さんに理解されているわけではありません。もともと、化学工業ばかりでなくすべての科学技術や工業は、人々に快適な生活を提供するために発達してきたはずで、にもかかわらず、現代社会において、ともすれば科学・技術が人々に害を及ぼしたり、不幸を招いてしまったりすることが見られます。科学者・技術者自らの手で、真に安心できる快適な科学技術社会を作っていくとする活動の一つが、「GSCN」と考えれば分かり易いのではないのでしょうか。

ニュースレターの紙面は、このページを含めて4ページを基本として発行します。記事は様々な方からのメッセージ、GSCN に関係するトピックスや先端的研究の解説、GSCN が関係する行事の紹介記事を中心に、紙面が許す限り GSCN でよく使われる用語を分かり易く解説します。その他、研究者の皆さんのためには、GSCN 関連の研究費や補助金の公募に関するニュースも掲載します。GSCN 研究の発展に役立てていただければ幸いです。このように、幅広く役に立つニュースレターを目指して編集していく所存です。今後とも宜しくお願いいたします。

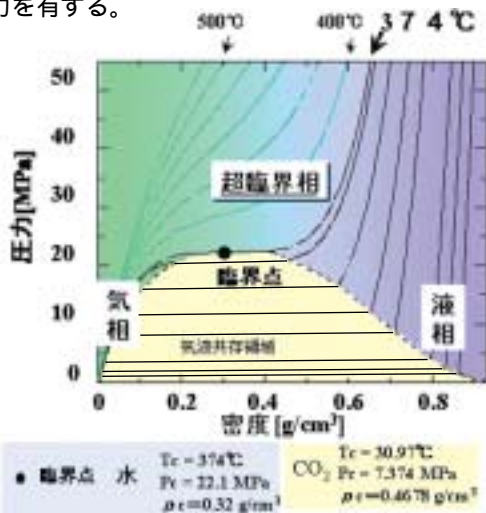
# 超臨界流体とグリーンケミストリー

東北大学大学院 工学研究科  
新井 邦夫

定性的には、物質の状態やその機能は、分子の種類及びその密度に応じて分子が集めようとする傾向、いわゆる凝集力と、分子の熱運動に応じて散らばろうとする傾向、すなわち拡散力のバランスで決まると言えます。20世紀においては、目的に応じた機能を発現させるために、凝集力の異なる種々の溶媒や薬剤が合成され、大量に使用されてきた結果、オゾン層の破壊や、環境汚染等の問題が顕在化しました。一方、分子の密度と温度を大幅に変えることで分子種のみならず、多様な機能が発現される可能性が有ります。ここに、超臨界流体の科学技術がグリーンケミストリー展開の基盤となる理由が有ります。

## 超臨界流体とは

超臨界流体は気液臨界点をを超えて、高密度に圧縮された流体として定義されるが、相図からも解るように、気相、液相をつなぐ流体相の一部として普遍的に存在する。すなわち、超臨界流体の存在を意識することにより、凝集力と拡散力のバランスを大幅に制御し、流体の機能を気相から液相まで連続的に変化させることが可能となる。このことは、複数の溶媒機能を温度や圧力操作のみで達成し得ることを意味し、従来の液相、気相反応では考えられない新規な反応プロセスや単位操作を実現し得る潜在能力を有する。



## 超臨界流体として何をを選ぶか

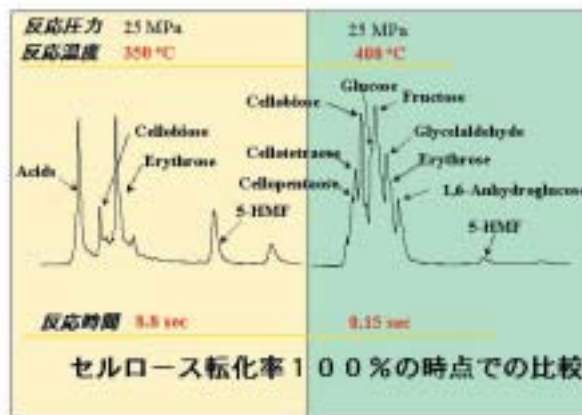
グリーンケミストリーの観点から、超臨界流体を選定すると二酸化炭素と水である。両者は地球上に普遍的に存在し、生命の存在に不可欠の物質である。二酸化炭素は極性が小さく室温付近に臨界温度を有し、ヘキサン等の有機溶媒の代替となる。

水は極性が大きく、臨界温度が極めて高く、安全で、高温では有機極性溶媒として見なすことも可能である。特に、地球の歴史を辿ると、超臨界水の環境が生命の誕生や鉱床等の形成に決定的な役割を果たしたことが推察され、その溶媒機能は計り知れないものがある。



## 超臨界水中での高速無触媒有機反応

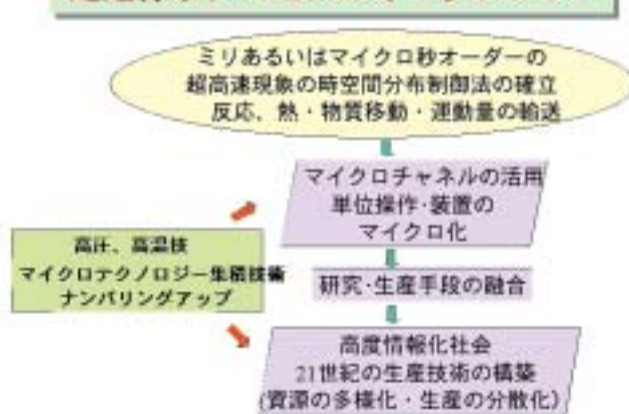
酸やアルカリで促進される有機反応が超臨界水中で無触媒で数オーダーも高速で進行することが見出されている。我々の研究室では超臨界水中でセルロースの加水分解が短時間で選択的に生じることを見出しており、生島らは選択的高速ベックマン転移反応を報告している。これら結果は広範な温度、圧力領域の水が多様な溶媒機能を発現し得ることを示しており、新たな有機化学の体系化が期待される。



## 超臨界水プロセスのキーテクノロジー

超臨界水プロセスを産業技術として実現し、化学プロセスのグリーン化を図るためには、ミリあるいはマイクロ秒オーダーの超高速現象の制御手段を確立することが肝要である。反応の超高速化は生産装置の小型化を可能にし、資源の多様化や物質循環社会で求められる生産の効率的分散化を可能にする。この有力な手段としてマイクロチャネルを高度に集積したマイクロリアクターの利用が最有力手段となると考えている。

## 超臨界水プロセスのキーテクノロジー



# ハロゲンを用いないグリーン触媒開発の試み

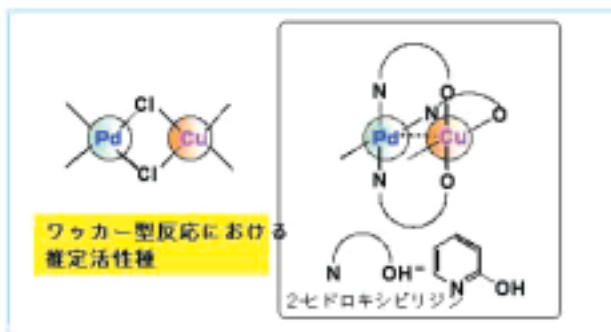
三菱化学株式会社 科学技術センター  
錯体触媒研究所 東島 道夫

工業触媒としてのハロゲンの使用は、反応設備の腐食や廃水処理等の環境負荷の増大をもたらし、その代替技術が望まれている。企業による非(低)ハロゲン触媒の研究開発事例を紹介する。

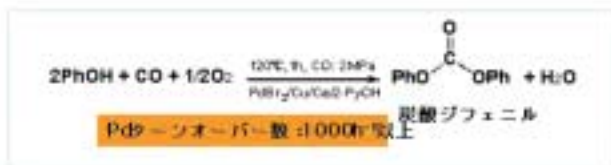
複数の金属を均一触媒として用いる液相反応において、ハロゲン元素が重要な役割を担うことが多々ある。有名な反応としては、塩化パラジウム/塩化銅系触媒を用いるプロピレンからアセトンの製造(ワッカー型反応)やコバルト/マンガン/臭素酸触媒を用いるパラキシレンの液相酸化によるテレフタル酸の製造などが、その代表例として挙げられる。最近、グリーンケミストリーの観点からハロゲン代替触媒技術が注目されている。

## 例1. ヘテロバイメタル錯体の酸化的カルボニル化反応への応用

ワッカー型反応で重要な活性種と考えられるハロゲンで架橋されたパラジウム/銅錯体に代わり、2-ヒドロキシピリジンで架橋された同様の錯体を調製し、直鎖アルコールの酸化的カルボニル化反応の触媒として用いた



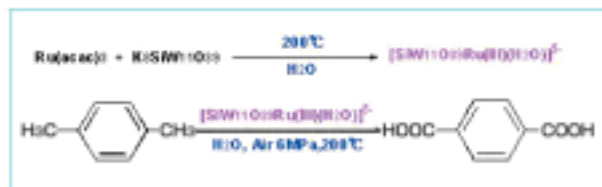
興味深いことに非ハロゲン条件にも拘わらず、炭酸エステルを効率良く生成することを見出した。更に、臭化パラジウムに由来する少量のハロゲンの存在下では、溶媒と第3金属(セリウム)を組み合わせることで、芳香族炭酸エステル生成についても高い活性を示すことが分かった。



2-ヒドロキシピリジン非存在下では、高濃度の4級アンモニウムハライド(数千~数万ppm)を添加しないと、この反応は殆ど進行しない。いずれの場合においても2-ヒドロキシピリジンなしでは反応後、パラジウム金属の析出が顕著に見られた。これらの系では、架橋配位子がハロゲン代替としてパラジウム-銅間の酸化還元を促進していると考えられる。

## 例2. 無機配位子を持つ金属錯体の空気酸化反応への応用

金属縮合酸であるヘテロポリ酸の欠損部位に遷移金属を包含させることが可能である。取り込まれた金属にとって、ポリ酸は酸化劣化とは無縁な無機配位子として機能する。ルテニウムを包含したヘテロポリ酸を、200℃、非ハロゲン水溶媒中でパラキシレン空気酸化に用いたところ、キシレン転化率100%、約80%の選択率でテレフタル酸を生成することが明らかとなった。



高温、加圧下でも、ポリ酸が安定にルテニウムの配位子として機能し、分子状酸素が活性化された結果であると考えられる。現在、大規模工業的に行われている酸化法では、臭素による腐食、及び酢酸溶媒の一部が完全燃焼して二酸化炭素を発生するという問題点があり、非ハロゲン水溶媒への転換が可能となれば、コストのみならず環境負荷へのメリットは大きいと考えられる。また、酸化反応の場合、エネルギー回収の点から高温反応は必ずしもデメリットにはならない。



ダイオキシンのような猛毒性化合物を根本的に生成させないためには、ハロゲンを用いない反応の開発が重要である。しかし、一方皮肉なことに、ハロゲンを用いる有機合成、触媒系は殊に優れた活性、選択性をもたらす反応系がいくかに多いことか。ハロゲンの代替技術を開発することは、それ自体、有機合成反応の骨格を変革する根本的な課題でもある。

## グリーン・サステイナブル ケミストリー シンポジウム2001 よこはま

2001年11月12日(月)、13日(火)

パシフィコ横浜(横浜市みなとみらい1) 会議センター

主 題：グリーン・サステイナブル ケミストリーの展開

2001.11.12(月)、13(火) 講 演 10:00~17:30 会議センターホール

J. H. Clark( York大 )、T. Collins( Carnegie Mellon大 )、新井 邦夫( 東北大「超臨界流体とグリーンプロセスの開発」)、碓屋 隆雄( 東工大「グリーン反応場としての超臨界流体の利用」)、辻 二郎( 東工大名誉「GSCを指向したパラジウム触媒プロセス」)、土肥 義治( 東工大「グリーンポリマーの開発」)、森川 眞介( 旭硝子「フッ素系洗浄剤 AK225 (代替フロン)の開発」)、矢木 修身( 東京大「バイオレメディエーション技術を活用した汚染土壌・地下水の浄化」)、安井 至( 東京大「グリーン度の評価法」)、和田 啓輔( 三菱化学「化学企業のグリーン・ケミストリー」)

2001.11.12 (月) ポスターセッション 15:30 ~ 会議センター 501

2001.11.12 (月) 懇 親 会 18:00 ~ 会議センター 502

ポスターセッションへの発表は、既に締め切っていますが、希望者は、GSCNの事務局 (e-mail : fukuda@jcii.or.jp) へご相談ください。

登 録 費：一般 3000円、学生 1000円 (11月1日以降：一般 4000円、学生 2000円)

懇 親 会：5000円 (一般、学生とも 11月1日以降：6000円)

締め切り日：ポスター申込み 2001年9月15日(土)

要旨締め切り 2001年10月1日(月)

参加登録及び懇親会申込み 2001年10月31日(水)

申込み方法：GSCNのweb site( <http://www.gscn.net/> )へ

主 催：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、(社)日本化学会、(独立行政法人)産業技術総合研究所、(社)日本化学工業協会、(社)新化学発展協会、(社)化学情報協会、(財)バイオインダストリー協会、(財)化学物質評価研究機構、(財)化学技術戦略推進機構の10団体で構成

協 賛：日本学術会議

### GSC用語解説

#### マイクロリアクター (Microreactor)

\* ガラスチップのような微小空間にポンプやバルブ、反応流路などを作り込み、効率的な混合や反応を行うためのリアクター。LSIの化学版でミニ化学プラントとも言える。反応速度が速く、必要とする物質を極微量作り出すことができるため、廃棄物を少なくコストを引き下げることが可能である。装置の個数を増やすことで多品種少量生産に対応した化学プラントを創出でき、現在、ドイツや米国で研究が進んでおり、特にドイツではベンチャーの創業も盛んである。

#### ヘテロポリ酸 (Heteropolyacids)

\* 過マンガンイオン ( $MnO_4^-$ ) やクロム酸イオン ( $CrO_4^{2-}$ ) のような金属酸素酸が脱水縮合してクラスター化したもの。ヘテロポリ酸の一般的な構造は、金属原子 (おもにMo, W, V, Nb) と酸素原子が規則正しい配列をした10 - 1000Å分子サイズの物質群であって、酸の性質と酸化力を併せ持つため触媒の他、電子素子、発光素子、分子カプセル、医薬等さまざまな分野での応用が期待されている。広義にはpolyoxometalatesとも呼ばれる。