



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 .

狭い GSC の概念が代替物開発を阻害していないか

(独) 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 研究部門長
中西 準子



ある物質が環境に被害をもたらした場合の解決策として、代替物の開発は真っ先に考えるべきことである。そして、それはグリーン・サステイナブル化学 (GSC) の中心的な課題の筈である。しかし、どうも GSC という概念が代替物開発に有効に機能していないように見える。例えば、ハロゲンを使わない、鉛を使わない、だからグリーンであり、環境にやさしいという説明を、商品の宣伝だけでなく、学会の発表でもしばしば耳にする。

フロンは健康への有害性がなく、可燃性もなく理想的な冷媒と思われたが、成層圏におけるオゾン層を破壊することで禁止になった。温暖化係数も高かった。その代替物として、テトラフルオロエタン (HFC134a) がカーエアコンの冷媒として開発された。このオゾン層破壊係数は 0 だが、温暖化係数は 1300 とまだ高く、さらに温暖化係数の低い物質への代替は絶対必要である。この代替物探しの過程で、我が国では、フッ素を含まないことがノンフロであり、環境にやさしいという考え方が広がり、厳しい排水規制とも重なって、フッ素を含む代替物の開発は事実上ストップしてしまった。ところが、昨年从去年から今年にかけて、米国の複数の企業が温暖化係数のかなり低い冷媒を提案してきた。それらはフッ素を含む物質であった。ライフサイクルでの二酸化炭素排出量 (LCCP) も、現在使用している冷媒に比べて低いとの説明である。最終的にこの物質がいいかどうかはまだ判断できないが、我が国で広く広がっている GSC についての狭い概念が、良い代替物開発を妨げているのではないかと危惧してしまう。

今後、燃料電池は太陽電池の開発で、しのぎを削る競争が続くと思う。我が国の企業や研究者が、狭い、間違った GSC に陥ることがないようにしてほしいと切に希望する。

(GSCN については URL <http://www.gscn.net/> をご覧ください。)

2007年度 GSC賞

低原子価ルテニウム錯体触媒によるアルケンの高度分子変換手法の開発

Development of advanced molecular transformation of alkenes by low-valent ruthenium catalysts

京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 科学技術振興教授 近藤輝幸

Teruyuki Kondo

Department of Energy & Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

物質の高度利用に根ざした21世紀の人類社会の持続的発展のためには、環境に負荷を与えることなく新物質、新材料を生産できる環境調和型触媒的有機合成プロセスの構築が急務である。このような背景の下、筆者らは、低原子価ルテニウム錯体触媒に特徴的な異種アルケンの新規共二量化反応、および共三量化反応の開発に成功した。これら一連の反応の合成効率の高さ、環境負荷の低さは特記するものであり、21世紀の有機合成化学が目指すグリーン・サステイナブルケミストリー (GSC) に大きく貢献するものである。

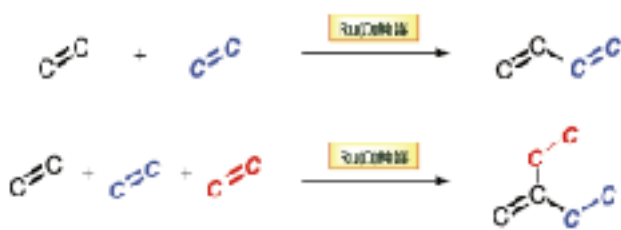
「副生成物を排出せず、「欲しいもの」だけを高い原子効率で選択的に合成する」、また「有機資源の高度分子変換により、新物質・新材料を創製する」ことは、環境・資源問題に直面した21世紀の社会の持続的発展のために必要不可欠である。中でも、有機資源として極めて重要なアルケンの高度分子変換反応の一つである異種アルケンの共オリゴメリゼーション (共二量化、共三量化反応等。スキーム1) は、クロスカップリング反応等で問題となる無機塩等の廃棄物を一切副生せず、中性条件下、高い原子効率で進行する「環境にやさしい」理想的な炭素-炭素結合生成・炭素骨格構築反応である。

筆者らは、低原子価ルテニウム錯体を環境調和型触媒に位置づけ、この困難な研究課題に挑戦した。まず1999年に独自の手法で初めて合成した0価ルテニウム錯体 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ [cot = 1,3,5-cyclooctatriene, dmfm = dimethyl fumarate] (図1) を原料とし、ホスフィン、アミン、アレーン、キノン、および水との反応を行うことにより、高度触媒機能が

期待される数多くの新規0価および2価ルテニウム単核、多核錯体群の創製に成功した。次に合成した新規錯体に特徴的な触媒機能の開発を行った結果、まず2-ノルボルネン類とアクリル酸誘導体との高位置および立体選択的共二量化反応が進行し、対応する *exo-trans* 型の共二量化体が高収率で得られることを見出した。また $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ 錯体触媒を第一級アルコール共存下で用いることにより、スチレン類の特異な *head-to-head* 二量化反応、およびスチレン類とエチレンとの鎖状共二量化反応が進行することを報告した。さらに、 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ が、電子豊富なN-ビニルアミド、電子不足のアクリル酸エステル、そして電子的に中性のエチレンという3種類のアルケンを高度に識別し、それらを位置および立体選択的に結合させる有効な触媒として働くことを世界で初めて明らかにした。本エナミド合成反応は、有機合成化学分野においては、マクロリド系抗癌剤である lobatamide C 等のエナミド誘導体の少数段合成に役立つ可能性を、また高分子化学分野においては、3元交互共重合反応の開発に繋がる大きな可能性を秘めている。

遷移金属錯体触媒を用いる異種アルケンの共オリゴメリゼーションは、紙に書いてみると非常に単純で基本的な反応であるが、世界中の多くの著名な化学者がこのテーマに取り組んでいるように、有機化学・有機金属化学が発展した現在も、なお難易度の高い重要な反応である。これらの研究成果は、この高難度の研究テーマについて、副生成物、排出物、および廃棄物をゼロにし、「人と環境の健康・安全」を最重要視することにより、省資源・省エネルギーを可能とする大きなブレークスルーを与えた。

以上のように、筆者らの研究成果は、21世紀の有機合成化学が目指すグリーン・サステイナブルケミストリー (GSC) に大きく貢献するものであり、国内外を問わず高く評価されている。



スキーム1. Ru(0)触媒を用いる異種アルケンの共二量化および共三量化反応

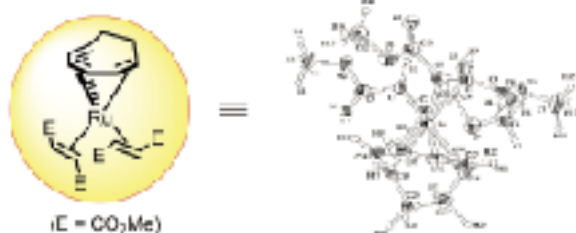


図1. 高度機能性0価ルテニウム錯体

2007年度 GSC賞

精密制御された金属酸化物クラスター触媒による グリーン酸化反応系の開発

Development of Green Oxidation Systems by Fine Control of Metal Oxide Cluster Catalysts

東京大学 大学院工学系研究科 応用化学専攻 教授 水野哲孝
Noritaka Mizuno

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo

我々は、(1) 原子レベルで活性点構造の制御が可能な酸化物クラスターアニオンであるポリオキシメタレート固体化合物を用いて、構造・機能・炭化水素選択酸化触媒特性の関係を添加金属イオンの役割を含めて原子レベルで解明した。そして、(2) (1)で得られた基礎的知見を基盤に、新規なポリオキシメタレートを精密に設計・合成し、過酸化水素を酸化剤としたアルカン選択酸化、アルケンやアリル型アルコールの選択的エポキシ化を高原子効率で行うことに成功した。さらに、酸素分子のみを酸化剤としたアルケンの触媒的エポキシ化が高原子効率で行えることを見出している。また、(3) 分離・回収・再利用が容易であり、より環境に優しい固体触媒として、(a) 固定化・複合化ポリオキシメタレートや、(b) 無溶媒あるいは水を溶媒として用いる選択酸化に対して高原子効率を示す新規なアルミナ担持ルテニウム固体触媒、の開発にも成功している。

酸化反応は化学工業の約7割に関連した非常に重要な反応であり、有用なエポキシド、アルコール、アルデヒド、ケトンなどの含酸素化合物を安全性、経済性、環境調和性高く合成することが社会的に切望されており、過酸化水素や分子状酸素などの酸化剤を用いた高効率な触媒的酸化技術の開発が急務とされている。

本研究では、金属酸化物クラスターの一種であるポリオキシメタレートの、(i)構成元素の置換により任意の原子配列を有する触媒活性点を構築できる、(ii)無機化合物であるために耐酸化性に優る、という特長を巧みに利用し、原子・分子レベルで制御された触媒活性点構造を有する分子触媒の設計を行い、過酸化水素や分子状酸素などのグリーンな酸化剤を用いた酸化反応系の開発を行った。例えば、2原子欠損型ポリオキシメタレート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ では単純オレフィンのエポキシ化反応が高活性・高選択的($\geq 99\%$)に進行することを見出した。従来、過酸化水素を用いたエポキシ化反応系では、過酸化水素の非生産的な分解が抑制できなかったため、過剰量の過酸化水素を用いる必要があった。一方、本研究で開発した触媒では過酸化水素の非生産的な分解を完全に抑制できた(過酸化水素有効利用率 $\geq 99\%$)。さ

らに、2核バナジウム活性点構造を有するポリオキシメタレート $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ が過酸化水素を効率よく活性化し、バナジウムオキソオキソ配位子に特長的な大きな立体障害により末端オレフィンに対して有機金属錯体触媒には見られない高いエポキシ化反応活性を示す、高い官能基選択性を有する、ことを見出した。さらにバナジウムを鉄に置換した2核鉄活性点構造を有するポリオキシメタレートは、これまでに実現されてなかった酸素分子を酸化剤とするオレフィンのエポキシ化反応に対する優れた触媒となることを見出した。また、シリカ表面をアニオン性イオン流体で修飾したアニオン交換体上にポリオキシメタレートをイオン交換担持すると触媒性能を損なうことなく固定化できる、不溶性の結晶性固体はそのまま固体触媒として反応に用いることができる、ことを示し、ポリオキシメタレートを分離・回収・再利用が容易な固体触媒として高度利用することにも成功している。

単核ルテニウム水酸化物が分子状酸素によるアルコール酸化に有効であるというポリオキシメタレート研究で得られた知見を生かして、新規な高原子効率を示すアルミナ担持水酸化ルテニウム固体触媒 $(\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3)$ とそれによる溶媒を用いない酸素を酸化剤としたアルコール類の選択酸化法の開発にも成功した。本反応系では副生成物は水のみであり、触媒は反応後容易に回収・再使用が可能であった。この触媒はアルコールのみならず、アミン、ナフトール、フェノール、芳香族炭化水素類の酸素酸化にも高い触媒活性を示すことを見出した。さらに、ルテニウム以外の種々の金属水酸化物種触媒(ロジウム、イリジウム、金、白金、パラジウムなど)の開発も行い、それらの特長を利用した種々のグリーンな官能基変換反応の開発にも成功している。

以上、我々は機能設計したポリオキシメタレート分子触媒を基盤とした、安全かつ安価な過酸化水素もしくは分子状酸素といった酸化剤を用いたグリーン酸化反応系の開発の開発を行ってきた。

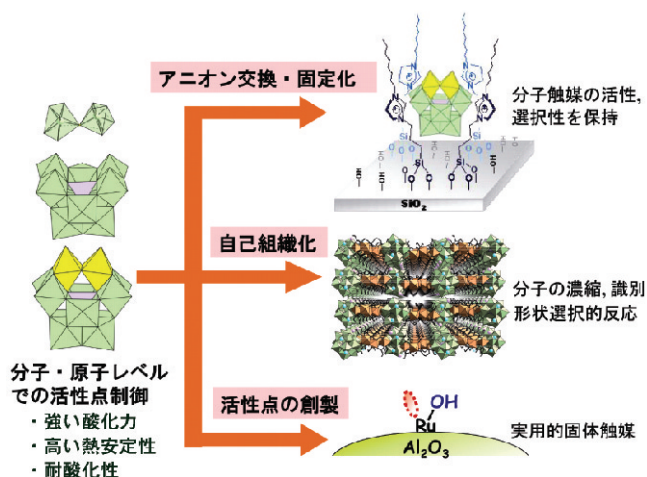


図1. 金属酸化物クラスター触媒によるグリーン酸化反応系の開発戦略

第3回 GSC Student Travel Grant Awards 候補者募集

GSC ネットワークは2000年3月の設立以来、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ことを目的に、グリーン・サステイナブルケミストリー（略称：GSC）の活動を推進しています。

活動の一環として、国内ではGSCシンポジウムを毎年開催し、GSCの普及・推進に努めています。また、世界に向けた取り組みとして2003年3月に第1回GSC国際会議を東京にて開催し、日本の産学官一体となったGSC活動のレベルの高さを世界に示しました。GSC国際会議はその後、欧米へ引き継がれ、第2回国際会議は2005年6月に米国で、第3回国際会議は2007年7月にオランダで開催されました。第4回国際会議（GCS-4）はアジアに戻り、2009年8月に中国での開催が予定されています。

GSC ネットワークでは第3回GSC Student Travel Grant Awardsを実施します。これはGSCの分野で優れた研究を行っている日本の大学院生が第4回GSC国際会議に参加

し、知見を深めることを支援するため、その参加費用を補助するものです。候補者を募集致しますので、奮ってご応募下さい。

募集要項

1. 候補者の資格

- (1) 2008年9月1日時点で我が国の大学に所属する大学院生であり、かつ2009年8月1日時点で大学院生であり、第4回GSC国際会議に参加して発表する意思を有するもの。
- (2) 担当教員から推薦を受けたもの。

2. 受賞者の人数

6名以内。

3. 詳細は下記のWebサイトを御覧ください。

<http://www.gscn.net/awards/index.html>

第9回 GSC シンポジウムのご案内

— 持続可能な社会へ向けた GSC の実践と展望 —

日 時：2009年3月9日（月）～10日（火）

場 所：学術総合センター・一橋記念講堂（東京）

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

ポスター発表募集中：2008年12月12日（金）まで

早期登録割引：2009年1月31日（土）

連絡先：(財)化学技術戦略推進機構内 GSC ネットワーク事務局

TEL: 03-5282-7272、e-mail: gscn@jci.or.jp

詳細は、web サイト(<http://www.gscn.net/>) を御覧ください。

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/>