

4. 最近の Green Chemistry 誌から

2005 年 1 号から 6 号までの報告を紹介する。(この内 1) ~ 4)については既報でタイトルのみ紹介済)

1) Industrial application of ionic liquids as performance additives

機能性添加物としてのイオン性流体の工業的利用

B.Weyershausen et al; 2005, 7(1), 15-19

水性顔料ペーストの分散助剤としてイオン性流体を用いる検討を行った。イオン性流体は VOC の削減につながり、持続的発展・レスポンシブルケアに関して化学工業の主導的なポジション形成に役立つと考えられるが、そればかりでなく均相触媒の固定化、顔料分散剤として塗料用途にも応用可能であることを示した。

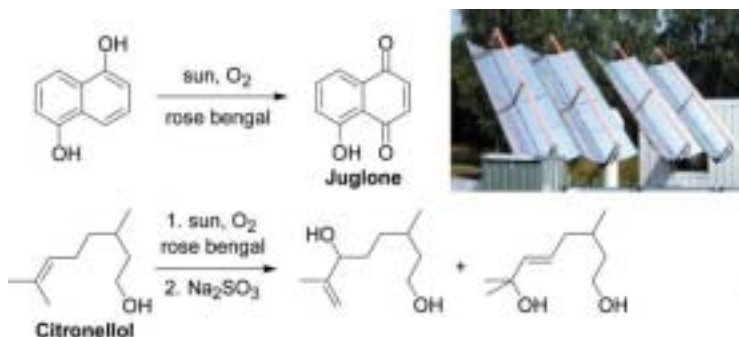
2) Green photochemistry: solar photooxygenations with medium concentrated sunlight

グリーン光化学：中強度太陽光による光酸素化

M.Oelgemoeller et al; 2005, 7(1), 35-38

ファインケミカルの製造プロセスでの適当に集光された太陽光の利用について。

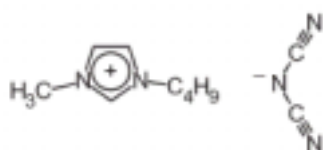
比較的短時間の照射で、kg オーダーのスケールまで 100%の反応率が得られた。



3) Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations

炭水化物を高度に溶解する室温イオン性流体

Q.Liu, R.Sheldon et al; 2005, 7(1), 39-42

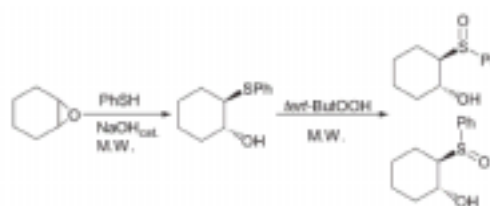


炭水化物を再生可能原料として用いる際、水以外の溶剤に溶け難い点が大いに障害となっている。ジシアナミド(dca)イオンを含むイオン性流体は1リター 당りに約200グラムのグルコース、サクロース、シクロデキストリンを溶解する。Candida antarctica lipase Bを用いてdcaを含むイオン性流体中でドデカン酸によるサクロースのエステル化を行った。

4) Microwave-promoted synthesis of α -hydroxy sulfides and β -hydroxy sulfoxides in water

ヒドロキシスルハイドと β -ヒドロキシスルホキサイドのマイクロ波による水中合成
V.Pironti et al; 2005, 7(1), 43-45

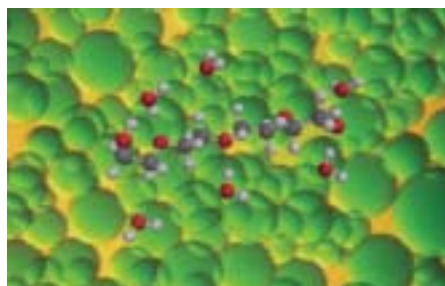
水中における α -ヒドロキシスルファイドと β -ヒドロキシスルホキサイドの合成にマイクロ波を用いると収率は高く、無触媒でも反応速度は大きく、精製が不要となつて、廃棄物も少量で済む。



5) Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media
グリーンな反応媒体としてのポリエチレングリコールとその溶液

Ji Chen, R.D.Rogers et al; 2005, 7(2), 64-82

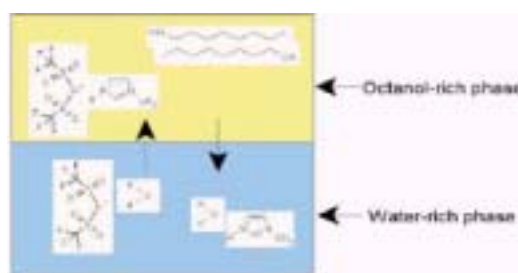
水性2相反応抽出操作(ABRE)におけるポリエチレングリコール(PEG)の溶剤特性を検討・レビューした。PEGを用いるABREは酵素反応を含む有機合成反応のグリーン化に有用であり、今後が期待される。



6) Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids
イミダゾリウムベースのイオン性流体のオクタノール-水の分配係数

J.F.Brennecke et al; 2005, 7(2), 83-90

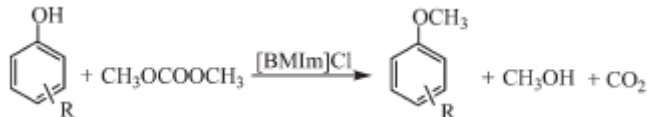
イミダゾリウムイオン性流体のオクタノール/水系の分配係数を測定した結果、生物濃縮、生体蓄積の可能性は小さいことが予測された。



7) Catalytic O-methylation of phenols with dimethyl carbonate to aryl methyl ethers using [BMIm]Cl

[BMIm]Cl 中のジメチルカーボネートによるフェノール類の触媒 0-メチル化によるアリルメチルエーテル合成

Zhen Lu Shen et al; 2005, 7(2), 97-99



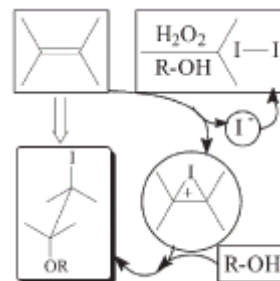
フェノール類とジメチルカーボネートからアリルメチルエーテルを合成する反応を [BMIm]Cl (1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド) の存在下、常圧、120 で行った。99%以上の収率、100%のオルト選択率が得られ、また [BMIm]Cl は活性低下もなく再使用できる。

8) Hydrogen peroxide induced iodine transfer into alkenes

過酸化水素によるアルケンへのヨード転位

Marjan Jereb et al; 2005, 7(2), 100-104

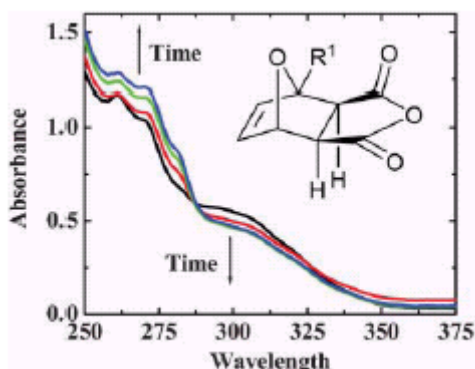
30%過酸化水素存在下に、ヨウ素によるアルケンの部位・立体選択的な活性化を酸・金属を使わずに効率的に環境にやさしく行う。



9) Diels-Alder reactions between maleic anhydride and furan derivatives in supercritical CO2

超臨界 CO2 中での無水マレイン酸とフラン誘導体のディールス = アルダー反応

J.D.Holmes et al; 2005, 7(2), 105-118



無水フタル酸とフラン誘導体を含むディールスアルダー環化付加反応を超臨界CO₂で効率的に行う。

- 10) Introducing undergraduates to green chemistry: an interactive teaching exercise
 学部学生のグリーンケミストリー導入教育：インタラクティブな授業法
 D.Lennon et al; 2005, 7(3), 121-128

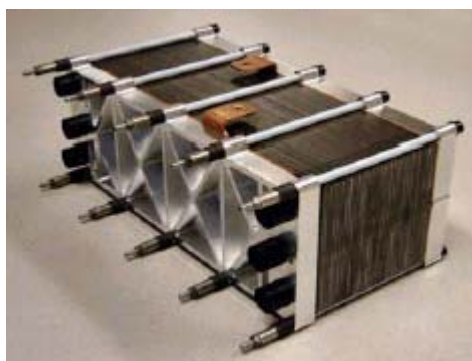
グラスゴー大学では学部学生に対するグリーンケミストリー教育として、環境上大きな問題を持つ3つの課題、冷媒の選択、食塩電解、酸化チタン製造を例にしてインタラクティブな方法 (ITU) により行う手法を開発、実行した。3つの課題は2年次までに実施し、効果を上げている。第4の課題 (ITU4) としてアトムエコノミーを取上げて、内容・プログラムを開発したので紹介する。

- 11) The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications
 移動 / 定置用燃料電池の最近の状況
 Frank de Bruijin; 2005, 7(3), 132-150

運輸ならびに電熱供給システムにおける燃料電池の利用は省エネルギーになると共に排出ガスを削減する。燃料電池技術の現状をレビューする。

PEM (プロトン交換膜) 電池、固体酸化物電池ならびに水素システムの現状に詳しい。

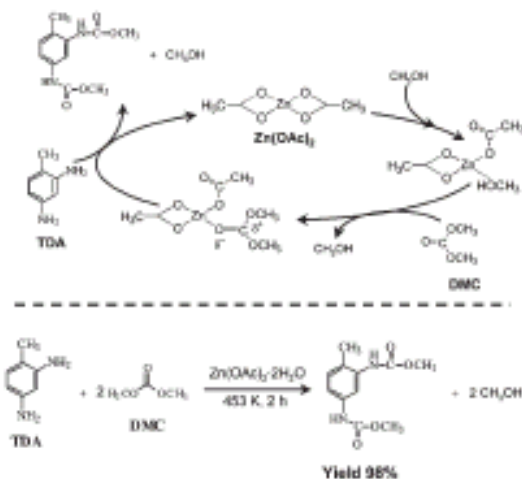
筆者は、オランダのエネルギー研究センターで燃料電池開発に従事。



- 12) Characteristics of methoxycarbonylation of aromatic diamine with dimethyl carbonate using a zinc acetate catalyst
 酢酸亜鉛触媒による芳香族ジアミンのジメチルカーボネートによるメトキシカーボニレーション反応の特性について

馬場俊秀、他（東工大、三井化学）；2005，7(3)，159-178

2,4-トルエンジアミン(TDA)のような芳香族ジアミンとジメチルカーボネート(DMC)のZn(OAc)₂触媒によるメトキシカーボニレーションについて、反応条件とカーバメート収率の関係を調べた。この反応ではジカーバメートの収率が98%に達し、触媒をメタノールで前処理する事で反応の誘導時間がゼロになる事を見出した。メタノールの作用機構、アミンの反応性についても検討した。



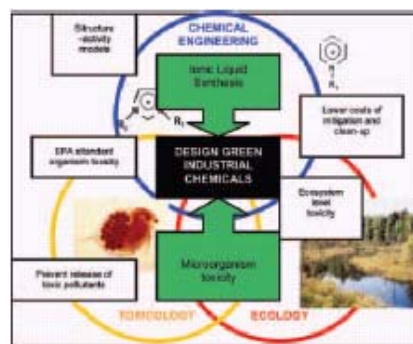
13) Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids

イオン性流体の毒性と抗微生物性

K.M.Docherty et al; 2005, 7(4), 185-189

イオン性流体は工業的にも有用であるが、イオン種によって物性と毒性が変化する。大量に環境に放出される前にこれらの毒性と抗微生物活性を知っておく必要がある。本研究では、イミダゾリウムとピリジニウム系のイオン性流体のアルキル鎖を変えて毒性の変化を調べた。アルキル基が大きくなる程、数が増える程毒性が増すが、アニオン強度にはよらな

いこと等を見出した。



14) Recovery of amino acids by imidazolium based ionic liquids from aqueous media

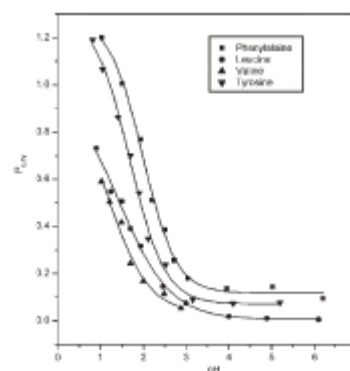
イミダゾリウム系イオン性流体による水性溶剤からのアミノ酸の回収

J. Wang et al; 2005, 7(4), 196-202

各種アミノ酸(L-トリプトファン、L-チロシンなど)の水系溶液から[C4mim][PF6](1-n-ブチル-3-メチルイミ

ダゾリウムヘキサフルオロフォスフェート)などのイミダゾリウム系のイオン性流体によりアミノ酸を回収する方法を

検討。分配係数は水系の pH とイオン性流体への水の溶解度により大きく影響される。今までの検討では、[C6mim][BF4]と [C8mim][BF4]が回収溶剤として優れていると考えられる。

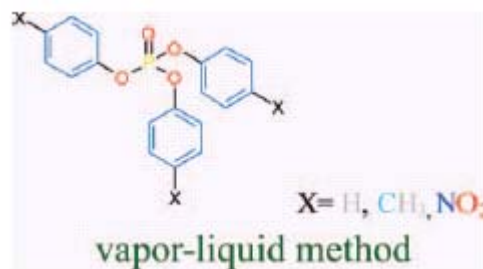


15) A new method for the synthesis of triaryl phosphates

トリアリルフォスフェートの新規合成法

G. Ilia et al; 2005, 7(4), 217-218

POCl₃ を加熱し窒素気流でヒドロキシアリル化合物の 20% 苛性ソーダ水溶液による溶液中に吹き込み、15-20 で反応させる。生成するトリアリルフォスフェートは固体で得られ、ろ過・再結晶・乾燥することにより高純度のものがほぼ量論的に得られた。NMR などにより同定を行っている。

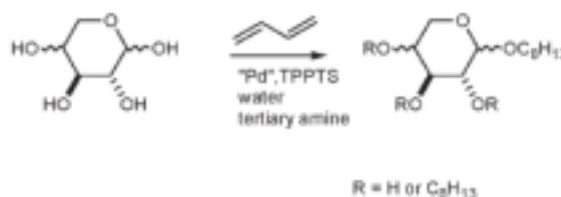


16) Telomerization of butadiene with pentoses in water; selective etherifications

選択的エーテル化反応；水中におけるブタジエンとペントースのテロメリゼーション

F. Henin et al; 2005, 7(4), 219-223

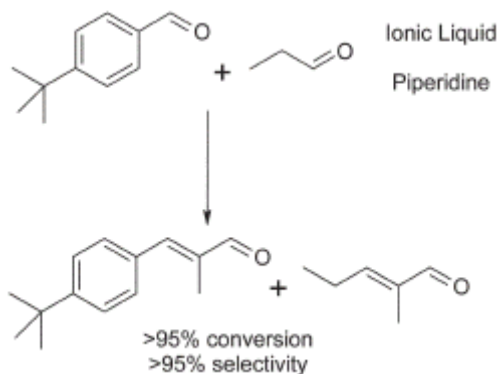
ブタジエンとペントース類（アラビノース、キシロース）の水媒体中での Pd 触媒によるテロメリゼーションの条件を検討し、3 級アミンの存在が必須である事を見出した。



17) Synthesis of 3-(4-tert-butylphenyl)-2-propen-1-one via an aldol condensation in an ionic liquid

イオン性流体を用いた香料 Lillial 前駆体のアルドール縮合による合成

C. Hardacre et al; 2005, 7(4), 224-229



香料であり、また殺菌剤 Fenpropimorph の前駆体でもある Lialal をイオン性流体中、ピペリジンを触媒としてアルドール縮合により合成することを検討した。イオン性流体中ではプロパナールの自己縮合反応が抑制されて、有機溶剤中の反応よりも収率が向上することを確認した。また、選択率も向上する。

- 18) Comparison of two preparative methods: a polymer-supported catalyst by metal-complexation with a polymeric ligand or by polymerization of a metal complex

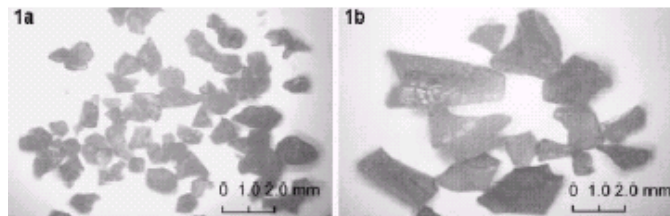
ポリマー担持触媒の製法による性能比較

木下信介、柴原文敏、野崎京子；2005，7(5)，256-258 東大、岐阜大

ポリスチレンを担体とする金属錯体触媒を異なる2つの製法により調製したときの触媒性能を表面分析と粒子径から比較した。

先に担体を共重合で用意してから Rh 錯体を担持する方法(1a)と、モノマーと Rh 錯体を形成した後共重合さ

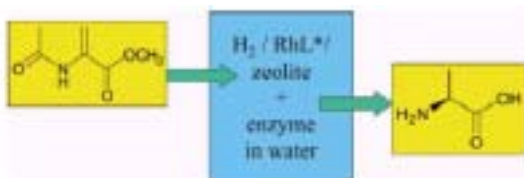
せる方法(1b)を比較。粒径は前者が小さく従って活性も大きい事が期待されたが、SEM による表面観察では差がなく、触媒活性には差が出なかったため、調製が容易な方を取れば良いと考えられる。



- 19) Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art

有機合成溶媒の最近の動向

R.A.Sheldon；2005，7(5)，267-278



有機合成のグリーン化が化学品・医薬品製造で大きな話題になっている。触媒の利用と回収、溶剤の問題が大きく、揮

発性有機溶媒に代わるベストは無溶剤反応、次いで水系2相反応に関心が寄せられている。また、超臨界CO2での反応も興味深い。フッ素系2相、イオン性流体も反応によってはメリットがある。究極的には多段反応をカスケード触媒によりワンポット化する技術がある。酵素反応では、架橋酵素(CLEAs)、コンビ CLEA

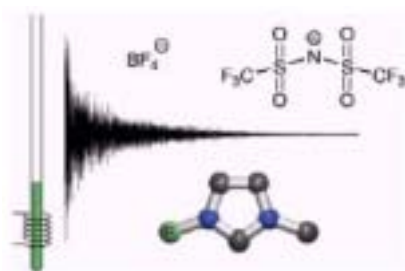
によるベンズアルデヒドからのマンデル酸ワンポット合成などについて紹介する。

20) High performance NMR in ionic liquids

イオン性流体と高性能 NMR

R. Giernoth et al; 2005, 7(5), 279-282 Koeln Univ

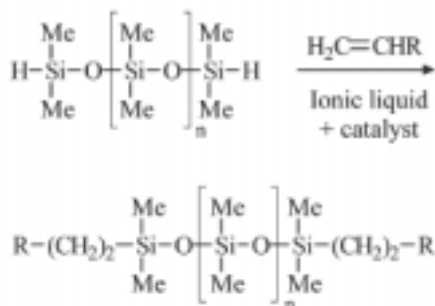
イオン性流体を用いる反応での NMR の in situ 利用について検討した。最適化すれば従来溶剤と同程度の解像度を得る事が出来る。



21) Industrial application of ionic liquids as process aid

プロセス助剤としてのイオン性流体の工業的な利用

B. Weyershausen et al; 2005, 7(5), 283-287 (Degussa)



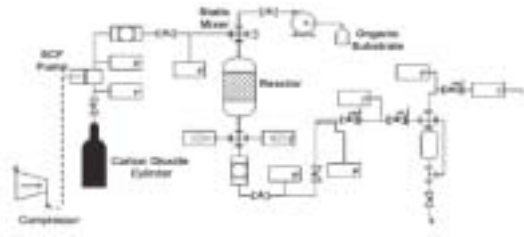
イオン性流体はもはや神秘的な存在ではなく、工業的な面でも様々な用途が見出され、利用される様になっている。本報では、有機ケイ素化合物合成の hydro-silylation を取上げ、イオン性流体による不動化、回収、触媒再使用について検討した。

22) Continuous reactions in supercritical fluids; a cleaner, more selective synthesis of thymol in supercritical CO₂

超臨界流体中の連続反応；超臨界 CO₂ 中のチモールの選択的合成

M. Poliakoff et al; 2005, 7(5), 288-293 Nottingham 大

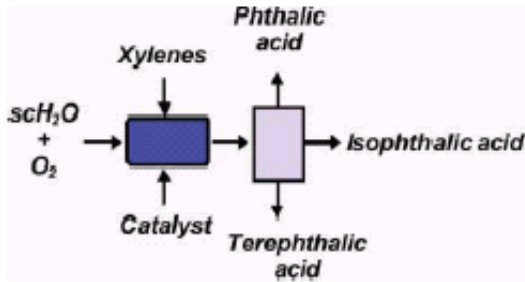
触媒固定層でフリーデル＝クラフツ反応によるメタクレゾールのイソプロパノール (IPA) とプロピレンによるアルキル化を超臨界 CO₂ を溶剤に連続的に行い、チモールを合成した。固体ルイス酸触媒 (アルミナ) と固体ブレンシュテッド酸触媒 (Nafion) を用いた。触媒によるチモールの選択率には大差がなかったが、副生物の組成が異なりアルミナ触媒の方が有利であると考えられる。また、プロピレンと IPA とでは水の生成に差があり触媒活性維持の点でプロピレンが有利であるが、安全性の点からは IPA の低濃度使用が好ましいと考えられる。



23) Simultaneous continuous partial oxidation of mixed xylenes in supercritical water

超臨界水中での混合キシレンの部分酸化

M. Poliakoff et al; 2005, 7(5), 294-300 Nottingham 大



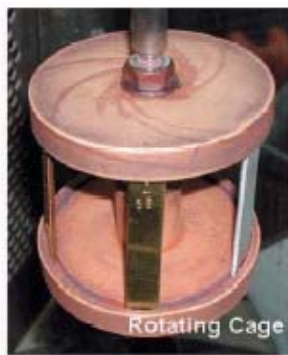
混合キシレン (o-, m-, p-キシレン及びエチルベンゼン混合物) を超臨界水中

で触媒酸化し、対応するカルボン酸混合物を得、その後に製品の分離を行うプロセスを検討。C8 化合物の反応性の差は小さくなり原料組成に対応するカルボン酸混合物が得られるので、反応後に分離精製を行うプロセスにより総合的には所要エネルギーが削減できると考えられる。また、有機溶媒を使わないプロセスを構築できる。

24) Corrosion behaviour of ionic liquids

イオン性流体の腐食性

M. Uerdingen et al; 2005, 7(5), 321-325 Solvent Innovation GmbH



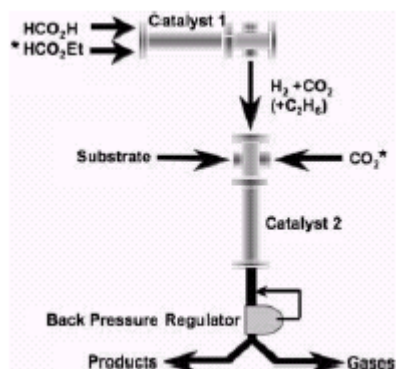
90 までの温度の 7 種のイオン性流体 (IL) を用いて、流れによるカーボンスチールなどの金属材料の腐食性を調べた。その結果、ステンレス鋼の耐食性が優れ、水希釈の場合でも腐食は見られなかった。カーボン鉄、アルミでは IL の構造により腐食性が異なった。一般に、アルミ合金は腐食しにくく、銅合金は弱い、防食は可能であることを示した。

25) Continuous hydrogenation reactions in supercritical CO2 "without gases"

超臨界 CO₂ 中での連続水素化反応

J. R. Hyde et al; 2005, 7(5), 357-361 Nottingham 大

固定層による連続水素化反応は超臨界条件下での反応の内最も有望なものの一つであろう。高圧水素を外部から供給するのではなく、蟻酸の分解により in situ で水素を作り反応に用いるので、装置的には液体だけを扱う簡単なものになっている。Nottingham 大学と HEL 社は共同で超臨界連続実験装置を開発・上市した。



26) Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids -- basis for an eco-design of sustainable products

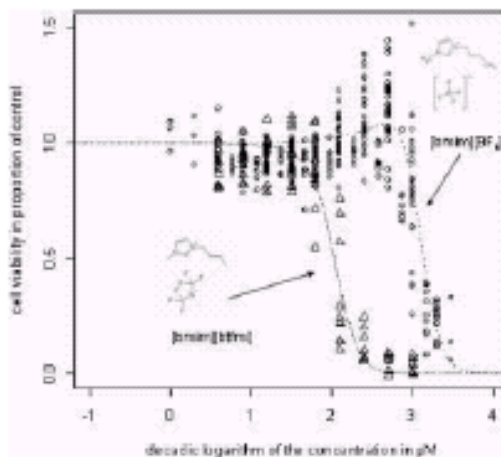
イオン性流体の潜在危険性評価の進歩

エコデザインの基礎

B. Jastorff et al: 2005, 7(5), 362-372 (Bremen 大学)

イミダゾリウム系のイオン性流体の側鎖が毒性に及ぼす影響、アニオンの細胞毒性について検討した。膨大な試験を要する為に一連の試験は未だ出ていないが、遺伝毒性の内 [bmim][BF₄] と [dmim][BF₄] の SCE アッセーの結果を記した。また、イミダゾリウム型カチオンの想定される代謝生成物の毒性は元の化合物よりも小さいことを報告した。

(概念的な報告に過ぎない。また、右図は原図が小さく不鮮明で申し訳ありません。原著を参照下さい-- 抄録者注)



27) Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant

A green route without methanol and methanol-water mixtures

半連続プラントによるポリカーボネートのケミカルリサイクル

- メタノール、水-メタノールを使わないグリーンルート - により

M. J. Cocero et al; 2005, 7(5), 380-387

ポリカーボネートを超臨界または亜臨界メタノール中で NaOH を触媒にしてモノマービスフェノール A (BPA) とジメチルカーボネート(DMC)に分解するプロセスの実用化を

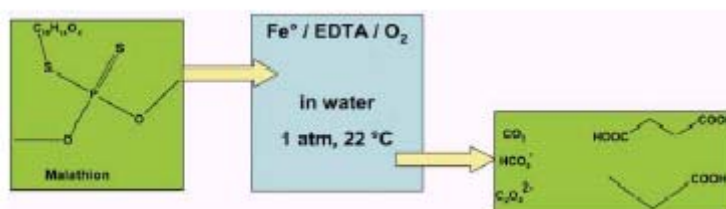
検討した。温度、圧力、メタノール/助溶剤比、触媒濃度などをパラメータとして収率、選択率、反応速度への影響を見た。

120 - 140 °C、10MPa の条件で、ポリカーボネート基準で BPA の収率は 80 - 90%、精製により BPA 純度は 99.9%、DMC 収率は 35%を得ている。メタノール使用により副生物は無視できる。

28) Detoxification of malathion a chemical warfare agent analog using oxygen activation at room temperature and pressure

化学兵器アナログとしてのマラチオンの酸素による常温常圧での無害化

C. E. Noradoun et al; 2005, 7(6), 426-430



神経ガス VX のアナログとして有機リン化合物のマラチオンを用い、無毒化の検討を行った。水中で 0 価の鉄存在下、EDTA、空気により常温で処理すると、4 時間後に GC-FID ではマラチオンは検出出来ないレベルに分解された。

29) New trends in pest control: the search for greener insecticides

害虫駆除の動向： グリーンな殺虫剤の探索

O. Lopez et al; 2005, 7(6), 431-442

害虫に対する選択性が高い殺虫剤が求められている。最近の進歩をレビューし、ピレスロイド、ネオニコチノイド、スピノシン・スピノソイド、昆虫成長調整剤等の合成・作用機構・環境影響の研究についてまとめた。また、微生物農薬についても最近の報告をレビューしている。



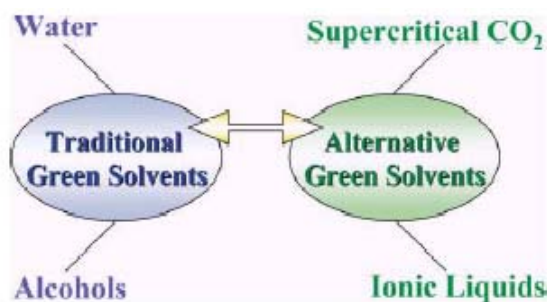
30) Liquid-liquid behaviour of ionic liquid-1-butanol-water and high pressure CO2-induced phase changes

イオン性流体 / 1 - ブタノール / 水系の液 - 液挙動と高圧 CO2 による相変化

M. N. da Ponte et al; 2005, 7(6), 443-450

本号(Vol .7 の 6 号)には、2004 年 10 月にドイツの Bruchsal で開催された Green Solvents for Synthesis で発表された講演が特集されている。

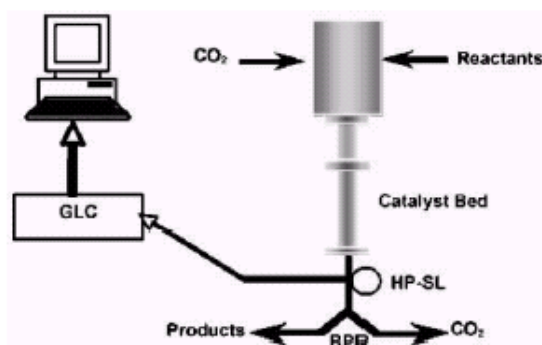
本報告はその1つで、イオン性流体とアルコール・水系の液液平衡とその高圧CO₂(超臨界CO₂)共存による平衡関係の変化を検討したものの。



31) The automation of continuous reactions in supercritical CO₂: the acid-catalysed etherification of short chain alcohols

超臨界CO₂中の反応の連続自動化：アルコールの酸触媒によるエーテル化

M. Poliakoff et al; 2005, 7(6), 456-463 (Nottingham 大学)



超臨界CO₂を溶媒とする触媒反応を連続・自動化する装置を開発した。オンラインサンプリング(GCによる連続分析)、気相生成物の定量化も可能である。実例としてC₁-C₅直鎖アルコールのエステル化を広い範囲の温度・圧力で実施した。

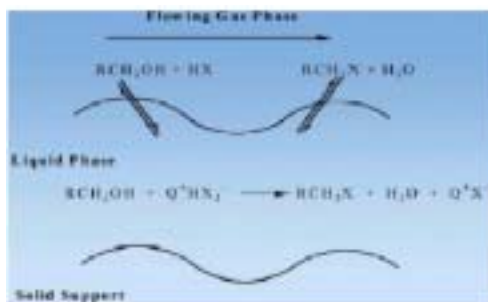
32) Continuous-flow, gas phase synthesis of 1-chlorobutane from 1-butanol and aqueous HCl(HBr) over silica-supported quaternary phosphonium salt

1-ブタノールとHCl/HBrからの4級フォスフォニウム塩触媒による1-クロロ(ブromo)ブタンの気相連続合成

P. Tundo et al; 2005, 7(6), 464-467

130 - 170 °C、常圧で1-ブタノールからの1-クロロブタン、1-ブロモブタンの合成を気相で連続的に行った。触媒としてシリカゲルに担持した塩化亜鉛あるいはフォスフォニウム塩を充填した塔に1-ブタノールとHClまたはHBr水溶液をフィードして反応させた。収率は30-87%、

空間反応速度は0.53h⁻¹に達した。触媒は再利用が可能である。

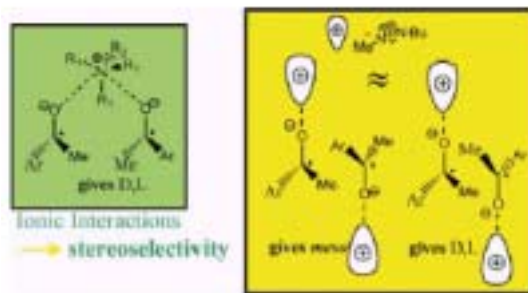


33) The influence of room-temperature ionic liquids on the stereoselectivity and kinetics of the electrochemical pinacol coupling of acetophenone

アセトフェノンの電気化学的ピナコールカップリングの選択性と反応速度に対するイオン性流体の影響

C. Lagrost et al; 2005, 7(6), 468-474

アセトフェノンのピナコールによる電気化学的カップリングを3種のイオン性流体 [BMIM][NTf₂]、[Me₃BuN][NTf₂]、[Et₃BuN][NTf₂]中で行った。イオン性流体を用いることにより、生成物の回収が容易になるばかりでなく、立体選択性と反応速度にも大きな効果が得られた。



34) Surprisingly high solubility of the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium chloride in dense carbon dioxide

イオン性流体の高密度CO₂への高溶解性

M. M. Hoffmann et al; 2005, 7(6), 475-478

イオン性流体（トリヘキシルテトラデシルフォスフォニウムクロリド）が高密度（高圧）CO₂ と容易に混合（溶解）する事を初めて見出した。CO₂ への溶解度は炭素数が同じアルカンよりも 1 桁大きく約 7% に達する。新たな反応溶剤としてこの均相系が有効に利用できるものと考えられる。

