

2005nen9

9. 最近の Green Chemistry 誌から

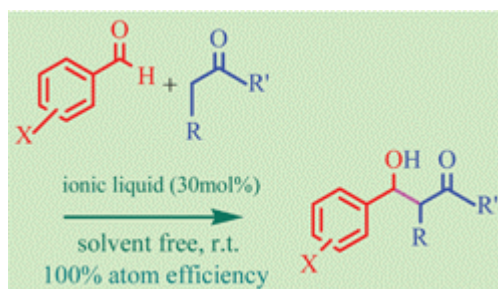
2005 年 7 号から 2006 年 1 号までの報告を紹介する。

1) Chemical Science in China; Green Chem., 2005, 7, 491

Green Chemistry 誌の 05 年 7 月号は中国からの報文特集とした。中国からの論文は最近では RSC (イギリス化学会) への投稿全体の 20% に達しており、中国での化学研究の発展を反映している。また、05 年は UK-China Partners in Science 年ともなっている。

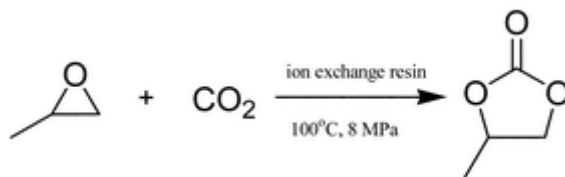
2) Direct aldol reactions catalyzed by 1,1,3,3-tetramethylguanidine lactate without solvent; Anlian Zhu, Tao Jiang, Dong Wang, Buxing Han, Li Liu, Jun Huang, Jicheng Zhang and Donghai Sun, Green Chem., 2005, 7, 514

室温、無溶媒での直接アルドール化反応にイオン性流体 1,1,3,3-tetramethylguanidine lactate ([TMG][Lac]) を回収可能な触媒として用いた。結果は良好で、ヒドロキシケトン製造のグリーンで効率的な方法である事を明らかにした。



3) Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins; Ya Du, Fei Cai, De-Lin Kong and Liang-Nian He, Green Chem., 2005, 7, 518

100、8Mpa で超臨界 CO₂ 中プロピレンオキシド (と CO₂) からプロピレンカーボネートを合成した。多孔性樹脂を担体とするアミノ基含有触媒を用いた。収率、選択率共に 99% 以上となり、ろ過により得られた製品の純度は 99.3% に達した。触媒も容易に回収可能で、再使用できる。

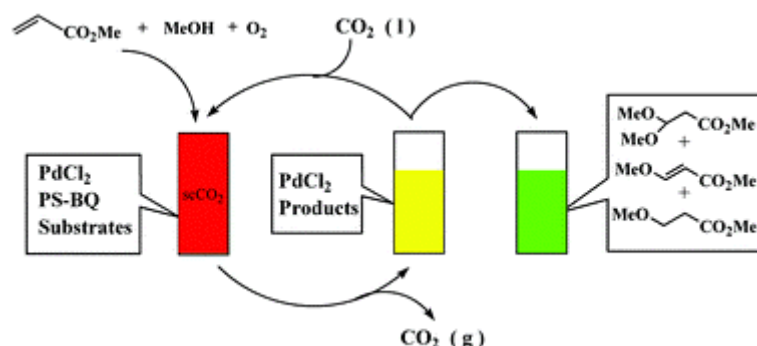


4) A novel highly active biomaterial supported palladium catalyst; Mark J. Gronnow, Rafael Luque, Duncan J. Macquarrie and James H. Clark, *Green Chem.*, 2005, 7, 552

膨張でんぷんを単体にするパラジウム触媒は、鈴木反応 / ヘック反応 / 園頭反応の高活性触媒となることを明らかにした。

5) PS-BQ: an efficient polymer-supported cocatalyst for the Wacker reaction in supercritical carbon dioxide; Zhao-Yang Wang, Huan-Feng Jiang, Chao-Rong Qi, Yu-Gang Wang, Yao-Sen Dong and Hai-Ling Liu, *Green Chem.*, 2005, 7, 582

ポリスチレンを担体とするベンゾキノン (PS-BQ) を助触媒とする塩化パラジウムを用いてオレフィンのアセタール化を超臨界 CO₂ 中、酸素雰囲気で行った。



6) Characterization of adsorption gels prepared from plant biomaterials; Mayumi Minamisawa, Hiroaki Minamisawa, Shoichiro Yoshida and Nobuharu Takai, *Green Chem.*, 2005, 7, 595

レモン、ゆず、コーヒー滓から合成した架橋ゲルによる Pd、Cu、Cd、Zn など重金属溶液の吸着を調べた結果、Freundlich の等温吸着式によく一致した。レモン、ゆずのペクチン酸による吸着効果は極めて大きいことが判明、これらが反応のグリーン化に役立つ事を示した。

7) Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers; Haibo Xie, Shenghai Li and Suobo Zhang, *Green Chem.*, 2005, 7, 606

イオン性流体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドは羊毛ケラチン繊維の溶解、再生剤として有用で、ケラチン・セルロース混紡繊維製造に直接用いる事が出来る。

8) Excellent dye fixation on cotton dyed in supercritical carbon dioxide using fluorotriazine reactive dyes; M. V. Fernandez Cid, J. van Spronsen, M. van der Kraan, W. J. T. Veugelers, G. F. Woerlee and G. J. Witkamp, *Green Chem.*, 2005, 7, 609

超臨界 CO₂ 中での綿の染色をフッ化トリアジンを含む反応性染料を用いて行った。燐酸

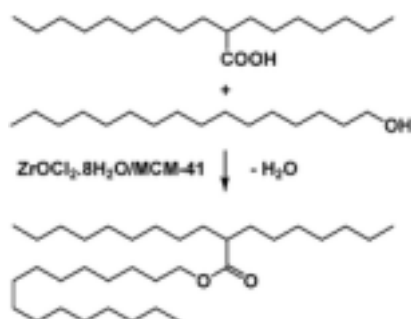
など酸の共存下布を損なうことなく効率的に染色できる事を見出した。水を用いない工業的染色法の開発が可能である。

9) Selection process of new solvents in temperature-dependent multi-component solvent systems and its application in isomerising hydroformylation; Arno Behr, Guido Henze, Dietmar Obst and Barbara Turkowski, *Green Chem.*, 2005, 7, 645

トランス-4-オクテンを Rh-BIPHEPHOS 触媒によりヒドロホルミル化して n-ノナール(ノニルアルデヒド)を高選択率で得る事を見出した。また、温度依存性多成分溶剤システム(TMS)を用いて、従来の抽出法を省略する手法を示す。

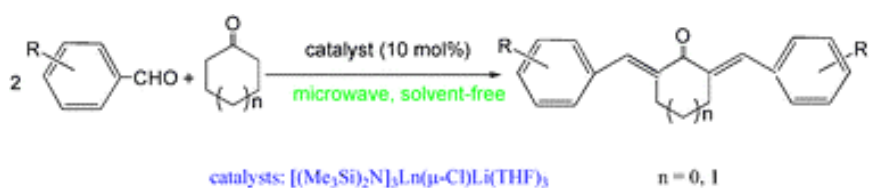
10) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ catalysts for the esterification of long chain aliphatic carboxylic acids and alcohols. The enhancement of catalytic performance by supporting on ordered mesoporous silica; Kshudiram Mantri, Kenichi Komura and Yoshihiro Sugi, *Green Chem.*, 2005, 7, 677

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ は長鎖カルボン酸を長鎖アルコールでエステル化する効率的な触媒であり、メソポーラスシリカを担体とするとさらに活性が高くなる。C10 - C18 の酸・アルコールからエステルを合成した。ジルコニウムイオンクラスターが活性種とみられる。



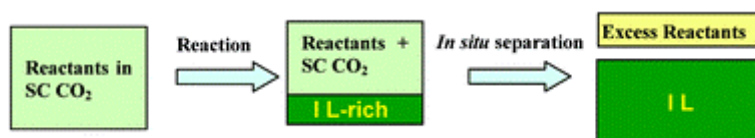
11) A solvent-free synthesis of α, α' -bis(substituted benzylidene) cycloalkanones catalyzed by lanthanide amides $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu-Cl)Li(THF)_3$ under microwave irradiation; Lijun Zhang, Shaowu Wang, Enhong Sheng and Shuangliu Zhou, *Green Chem.*, 2005, 7, 683

lanthanide amides $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu-Cl)Li(THF)_3$ を触媒として無溶剤、マイクロ波照射下でシクロヘキサノンの芳香族アルデヒドとのクロスアルドール反応を行った。マイクロ波照射が無い場合には、低収率で長時間を要した。



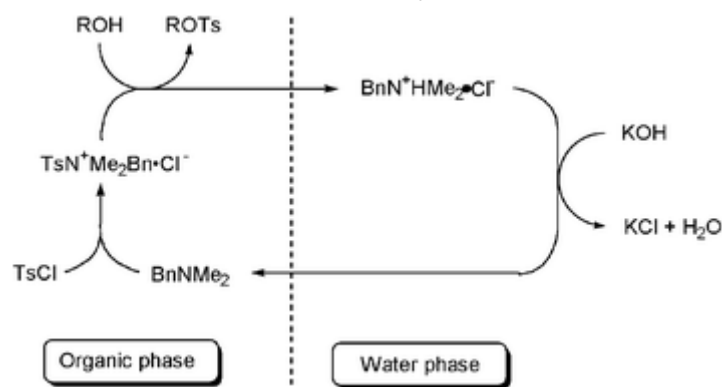
12) A green and effective method to synthesize ionic liquids: supercritical CO₂ route; Weize Wu, Wenjing Li, Buxing Han, Zhaofu Zhang, Tao Jiang and Zhimin Liu, *Green Chem.*, 2005, 7, 701

イオン性流体はグリーンな溶剤として有用であるがその合成のために揮発性の溶媒を用いる事が多く、問題があった。超臨界 CO₂ でイオン性流体の合成を試みたところ、100%の収率で目的物を得て、過剰分の除去も容易である事を示した。



13) Water-solvent method for tosylation and mesylation of primary alcohols promoted by KOH and catalytic amines; Jun-ichi Morita, Hidefumi Nakatsuji, Tomonori Misaki and Yoo Tanabe, *Green Chem.*, 2005, 7, 711

アルコールを p-トルエンスルホニルクロリド或いはメタンスルホニルクロリドによりスルホニル化する反応を KOH とアミンを触媒に水溶媒中に行なう方法を開発した。pH を 10 に保つことにより塩化スルホニルの分解を抑える。



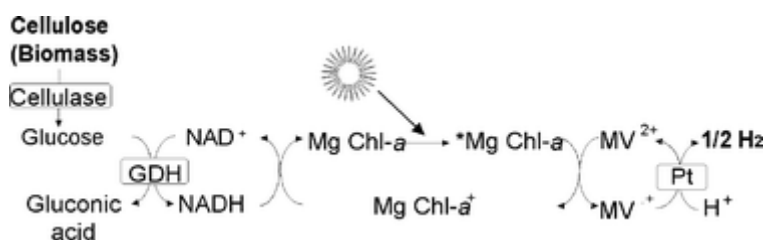
14) Hydrogenation in supercritical 1,1,1,2 tetrafluoroethane (HFC 134a); Andrew P. Abbott, Wayne Eltringham, Eric G. Hope and Mazin Nicola, *Green Chem.*, 2005, 7, 721

超臨界 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC134a) を溶剤に用いて、Rh / MonoPhos 触媒により各種化合物の不斉水素化を行なった。溶剤効果により高転化率 (100%)、高エナ

ンチオ選択率（約 90%）が得られた。

15) Green process for hydrogen production from cellulose derivative using visible light-harvesting function of Mg chlorophyll-a; Noriko Himeshima and Yutaka Amao, Green Chem., 2005, 7, 742

メチルセルロースのセルラーゼとグルコースデヒドロゲナーゼ（GDH）による加水分解と可視光での Mg クロロフィル-a の作用と白金コロイド触媒を用いた水素化を組み合わせたグリーンな水素製造のプロセスを開発した。



16) Principles of green chemistry: PRODUCTIVELY; Samantha L. Y. Tang, Richard L. Smith and Martyn Poliakoff, Green Chem., 2005, 7, 761

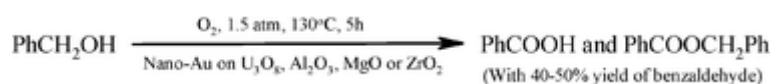
グリーンケミストリーの 12 原則を「PRODUCTIVELY」としてまとめた。

Condensed Principles of Green Chemistry

- P - Prevent wastes
- R - Renewable materials
- O - Omit derivatization steps
- D - Degradable chemical products
- U - Use safe synthetic methods
- C - Catalytic reagents
- T - Temperature, Pressure ambient
- I - In-Process Monitoring
- V - Very few auxiliary substances
- E - E-factor, maximise feed in product
- L - Low toxicity of chemical products
- Y - Yes, it is safe

17) A green process for chlorine-free benzaldehyde from the solvent-free oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over a supported nano-size gold catalyst; Vasant R. Choudhary, Anirban Dhar, Prabhas Jana, Rani Jha and Balu S. Uphade, Green Chem., 2005, 7, 768

金ナノ触媒を用いて、無溶媒でベンジルアルコールの酸素によるベンズアルデヒドへの酸化を選択的に行なう。金触媒の担体としてアルミナ、ジルコニア、MgO、U₃O₈などを用いる。高収率でベンジルネンゾエートの副生が少ない。

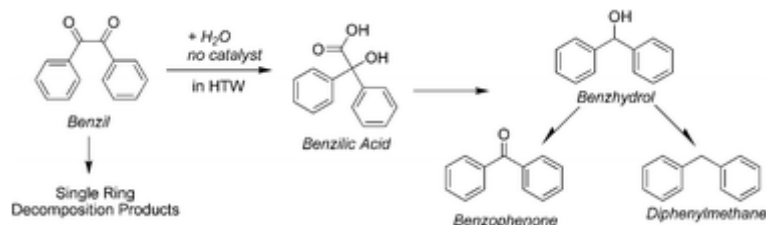


18) Preparation and catalytic activity of active carbon-supported Mo₂C nanoparticles; A. Celzard, J. F. Marêché, G. Furdin, V. Fierro, C. Sayag and J. Pielaszek, *Green Chem.*, 2005, 7, 784

活性炭に Mo₂C ナノ粒子を分散担持して触媒特性を調べた。インドールの水素化脱窒反応 (HDN)、水素化脱硫反応 (HDS) を行い、モリブデンカーバイドが水素効率の高い触媒であることを見出した。

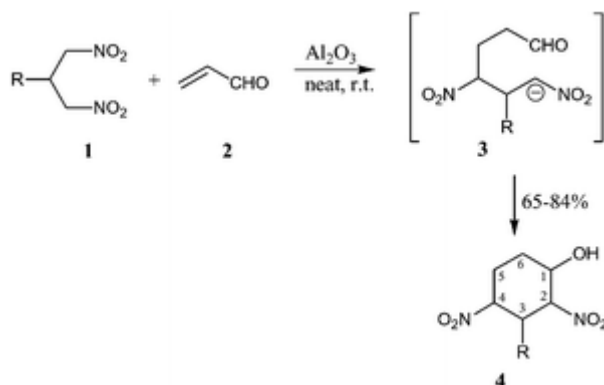
19) The benzil-benzilic acid rearrangement in high-temperature water; Craig M. Comisar and Phillip E. Savage, *Green Chem.*, 2005, 7, 800

ベンジルの高温水 (300 - 380 °C) でのベンジル酸への転位反応を行い、pH が選択率に影響する事を見出した。従来法のようにジオキサンを併用する必要はない。



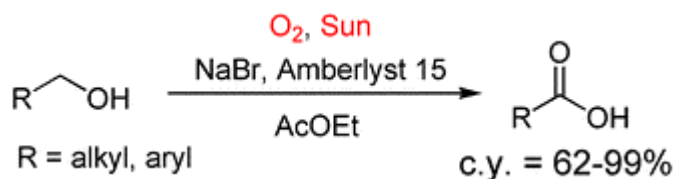
20) One-pot synthesis of 3-alkyl-2,4-dinitrocyclohexanols, under solventless conditions using basic alumina; Roberto Ballini, Luciano Barboni, Dennis Fiorini, Guido Giarlo and Alessandro Palmieri, *Green Chem.*, 2005, 7, 828

無溶媒、アルミナ触媒によりジニトロアルカンとアクロレインから 3-アルキル-2,4-ジニトロシクロヘキサノールを得るワンポット合成法を検討した。



21) Facile solar oxidation of alcohols with molecular oxygen; Akichika Itoh, Shouei Hashimoto, Kiyoto Kuwabara, Tomohiro Kodama and Yukio Masaki, *Green Chem.*, 2005, 7, 830

NaBr とイオン交換樹脂 Amberlyst15 を触媒に、アルコールを太陽光の下で空気酸化してカルボン酸或いはケトンにする方法を検討した。

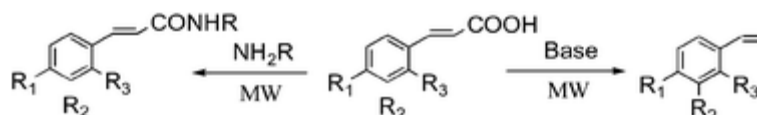


22) The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time; Kenneth M. Doll and Sevim Z. Erhan, *Green Chem.*, 2005, 7, 849

超臨界 CO₂ を用いて大豆油の環状カーボネート (CSO) を得る方法を検討した。相互溶解度が極めて高いので、従来の方法に比べて極めて反応が速く、触媒除去も容易である。CSO は、石油代替として有用で高分子原料に利用できると期待されている。

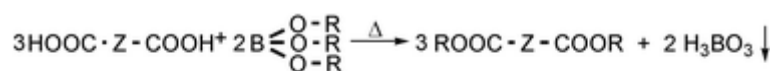
23) Rapid base-catalyzed decarboxylation and amide-forming reaction of substituted cinnamic acids via microwave heating; Eisaku Nomura, Asao Hosoda, Hajime Mori and Hisaji Taniguchi, *Green Chem.*, 2005, 7, 863

パラ位に水酸基を持つ置換桂皮酸の脱炭酸を塩基存在下マイクロ波を照射して行い、対応するスチレン化合物を得た。無溶媒での反応も可能。マイクロ波により副反応が抑制される。



24) Esterification of carboxylic acids by tributyl borate under solvent- and catalyst-free conditions; Yagoub Mansoori, Firdovsi Seyidov Tataroglu and Mitra Sadaghian, *Green Chem.*, 2005, 7, 870

無溶媒、無触媒でトリブチル硼酸によるカルボン酸のエステル化を行なった。副生するのは硼酸のみで、反応中に沈殿し容易に回収再使用できる。ブチルエステルは可塑剤、潤滑油原料として有用である。



25) Process intensification: oxidation of benzyl alcohol using a continuous isothermal reactor under microwave irradiation; R. J. J. Jachuck, D. K. Selvaraj and R. S. Varma, *Green Chem.*, 2006, **8**, 29

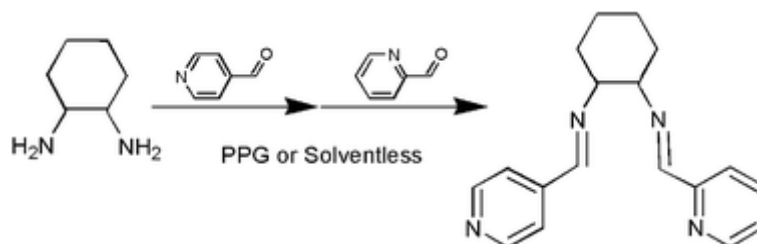
マイクロ波照射の等温流通 (narrow channel) 反応器を用いてベンジルアルコールのベンツアルデヒドへの酸化を行なった。

26) A simple and “green” method for the synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles; Poovathinthodiyil Raveendran, Jie Fu and Scott L. Wallen, *Green Chem.*, 2006, **8**, 34

水中でグルコース、スターチを併用して金、銀、金-銀合金のナノ粒子を作った。合金粒子の組成は均一でサイズも 10nm 以下の範囲であった。

27) Benign approaches for the synthesis of bis-imine Schiff bases; Tania R. van den Ancker, Gareth W. V. Cave and Colin L. Raston, *Green Chem.*, 2006, **8**, 50

無溶媒あるいはリサイクル可能な PPG 溶媒を用いて、脂肪族ジアミンとアルデヒドの縮合反応によりビスイミン Schiff 塩基を高収率、高純度で得る。



28) An environmentally benign process for the efficient synthesis of cyclohexanone and 2-methylfuran; Hong-Yan Zheng, Yu-Lei Zhu, Zong-Qing Bai, Long Huang, Hong-Wei Xiang and Yong-Wang Li, *Green Chem.*, 2006, **8**, 107

Cu-Zn-Al 触媒を用いて、シクロヘキサノールの脱水素とフルフラールの水素化を同時に行い、シクロヘキサノンと 2-メチルフランを得る新規プロセスを検討した。エネルギー効率、水素効率が良く環境にもやさしい。

