

## 6. IUPAC グリーン・サステイナブルケミストリーコンファレンス

第1回 **International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry** が、ドイツのドレスデンで9月10-15日に開催された。概要を報告する。

### 1) 概要

理研の野依良治理事長を初め3件の plenary lectures、合成、エネルギー、再生可能資源、プロセス、教育の5分野・19項目について16件の keynote speech と89件の講演、278件のポスター、合計約390件の発表が行われた。

参加者は45カ国から約400名、通常の学会では珍しい国々からの発表があり、一方でアメリカからの参加が少ない貴重な会議で、IUPACの第1回グリーンケミストリー会議としては盛会であったと云えよう。ただし、発表のキャンセルが比較的目標立った様である。

分野は以下の通りである：

#### I. Benign syntheses routes

- I.1. heterogeneous catalysis
- I.2. homogeneous catalysis
- I.3. enzymatic catalysis
- I.4. alternative solvents
- I.5. new reagents
- I.6. "End of pipe" technology

#### II. Future green energy sources

- II.1. hydrogen technology
- II.2. fuel cell technology
- II.3. biodiesel
- II.4. energy saving

#### III. Use of renewables

- III.1. starch, cellulose, sugar
- III.2. new detergents
- III.3. biomass technology

#### IV. Benign process technology

- IV.1. micro reactor technique
- IV.2. robotics, combined with HTE
- IV.3. micro wave technology
- IV.4. photo chemistry
- IV.5. new regulation devices

#### V. Education in green chemistry

## 2) Plenary Lecture

基調講演として以下の3件が行われた。

### ① Future Outlook – Social Change and Innovation in the 21st Century (Opening Lecture)

21世紀のイノベーションと社会変化 – 将来展望

F. Ruff, Berlin/D (DaimlerChrysler)

### ② Will Fusion Ever be a Safe, Clean and Sustainable Source?

核融合は安全、クリーン、サステイナブルなエネルギー源か？

J.-M. Ané, Saint Paul les Durance/F (Euratom)

### ③ Pursuing Practical Elegance in Chemical Synthesis

優雅な実用化学反応を求めて

R. Noyori, Saitama/J (理研)

人類の健康と日常生活は多くの化学反応の結果得られる人造製品に依存しており、化学者は安価な原料から高価な物を生み出している事を誇りにしている。しかし、現在の化学合成はまだ未熟で、不要な副生物を生じたり、非効率的な溶媒回収による環境汚染などを齎している。高い原子効率、低い E 因子の反応を実現しなければ化学産業はサステイナブルにはなれない。グリーンケミストリーは単に科学技術の問題ではなく、複雑で深刻な社会問題であると考えなければならない。研究者もこの方向に向かって21世紀の世論と政府の政策を喚起する必要がある。

科学としては、分子触媒が重要な役割を有し、特に水素化反応が重要である。最近の不斉水素化の進歩の例を紹介する。

## 3) 講演

keynote lecture を含む主な講演をいくつか紹介する。

### I. Benign syntheses routes 環境に優しい合成法

#### I.1. Heterogeneous catalysis 異相系触媒

##### ① **Keynote Lecture** : Towards an industrially viable synthesis of 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin – a musk in shades of green

麝香のグリーン合成 – 工業化に向けて

Newman, C.P., Canterbury/イギリス, Quest (ICI)

多環ムスク化合物の内 Tonalid 或いは Extralide 等として知られる 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin の Quest3 段合成プロセスについて解説する。

##### ② Inorganic Crystalline-Supported Metal Complex Catalysts for Environmentally Benign Organic Synthesis

環境に優しい有機合成のための無機結晶担持金属錯体触媒

Kaneda, K., 大阪大

ヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、モンモリロナイトなどの無機結晶を担体とする新規な異相系触媒を開発し、空気酸化、炭素-炭素結合生成、ワンポット反応などでのユニークな性能を見出した。

③ High surface area metal fluorides supported palladium and platinum: Novel heterogeneous catalysts

高表面積金属フッ化物担持パラジウム、白金触媒

Patil, P.T. et al, Humboldt Berlin 大/ドイツ

HF や HCl の生成を含むクロロフルオロカーボンの不均化反応などに関して、金属フッ化物を担体とする触媒が関心を持たれている。ゾルゲル法を用いて高比表面積の金属フッ化物  $AlF_3$ 、 $MgF_2$  を作成、Pt、Pd 触媒の担体として用いた。これらの触媒は R-22 の脱塩素化、鈴木-園頭反応などに有望な活性を示した。表面積、酸度と活性の関係を検討した。

④ Environmentally friendly heterogeneous acid and base catalysis for the methylation of 1,2-diphenol: chances for the control of regio- and chemo-selectivity

環境に優しい 1,2-ジフェノールのメチル化用異相酸・塩基触媒: 位置、化学選択性の制御

Cavani, F. et al, Bologna/イタリア

カテコールの非ハロゲン化合物 (メタノール、蟻酸メチルなど) によるメチル基導入を気相で行う事を試み、酸・塩基の種類による比較を行った。

⑤ Alkylation-acylation of *p*-xylene with  $\gamma$ -butyrolactone and vinylacetic acid catalyzed by heteropolyacid supported on silica

シリカ担持ヘテロポリ酸触媒による *p*-キシレンの  $\gamma$ -ブチロラクトンとビニル酢酸によるアルキル・アシル化

Kamiya, Y. et al, 北海道大

*p*-キシレンの環境に優しいフリーデルクラフツ反応を  $SiO_2$  を担体とする  $H_4SiW_{12}O_{40}$  固体酸触媒で行った。ゼオライトやイオン交換樹脂などに比べて活性、選択性共に優れている。

⑥ Supported gold nanoparticles are more selective than palladium for the aerobic solvent-less oxidation of allylic alcohols;

担持金ナノ粒子によるアリルアルコールの無溶媒空気酸化-パラジウムより高選択性

Garcia, H. et al, Valencia/スペイン

アルコールの酸化をグリーン化するために、金のナノ粒子をセリア等に担持した触媒を

用いたところ、パラジウムよりも選択性が高くなることを見出した。

⑦ A novel route for fine chemicals: cinnamaldehyde hydrogenation over Supported Ionic Liquid Catalysts (SILCA)

ファインケミカルへの新ルート：担持イオン流体触媒による桂皮アルデヒドの水素化  
Mikkola, J.-P. et al, Abo Akademi Univ. / フィンランド

不飽和アルデヒドのアルコールへの選択的還元反応を、Pd を含む担持イオン性流体触媒 (SILICA) で検討した。桂皮アルデヒドから 90%以上の選択率で hydrocinnamaldehyde が得られ、hydrocinnamylalcohol がこれに次いで、条件によってはその他の生成物は生じない事が分かった。

⑧ Sustainable, Gas-phase Methanol Carbonylation with Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis

担持イオン流体触媒によるメタノールの気相カルボニル化  
Jorgensen, B. et al, デンマーク工業大 / デンマーク

イオン性流体を用いる Monsanto 型のメタノールのカルボニル化触媒を検討、高活性・高選択率の新規な担持型触媒 (SILP) を見出した。

## I.2. Homogeneous catalysis 均相触媒

① **Keynote Lecture** : Catalysis and Green Chemistry: the Key to Sustainability

触媒とグリーンケミストリー：サステイナビリティへの鍵  
Sheldon, R. A., デルフト工科大 / オランダ

究極のクリーンな触媒プロセスは、細胞内反応のようなワンポットの触媒カスケードプロセスである。この様な例を紹介する。

② Green Chemistry in Practice: Examples from Degussa

グリーンケミストリーの実例：デグッサの例  
Almena, J., Degussa AG / ドイツ

Degussa の均相触媒 catASium<sup>®</sup>と cataCXium<sup>®</sup>の最近の進歩とそのプロセスの開発状況を紹介する。

③ Rhodium Catalyzed Decarbonylation of Aldehydes

ロジウム触媒によるアルデヒドの脱カルボニル化  
Kreis, M. et al, デンマーク工科大 / デンマーク

市販されている  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と二座ホスフィンによる in situ 合成触媒を用いて、アルデヒドの脱カルボニルを行い、各種のアルデヒドが反応することを確認し、そのメカニズム

を明らかにした。

- ④ Environmentally Benign Synthesis of Substituted Quinolines by Iridium Catalysis  
イリジウム触媒による置換キノリンのグリーン合成

Shimizu, I. et al, 早稲田大

キノリンの合成は多量の酸或いはアルカリの存在下で行われるが、イリジウム触媒の存在下で、ワンポットでアリルアミン、アリルアルデヒド、脂肪族アルデヒドと酸素から置換キノリンをクリーンに合成する方法を開発した。

- ⑤ An Effective Metal-Catalysed Hydroarylation of Styrenes

金属触媒によるスチレン類の水素アリール化

Nachtsheim, B. J. et al, ゲーテ大学 Frankfurt (Main)/ドイツ

Bi(OTf)<sub>3</sub>を触媒に、スチレン類を水素アリール化する方法を開発した。

- ⑥ Sustainable Oxidation Processes in the Laboratory and in Technical Scale

ラボ・パイロットスケールでのクリーンな酸化プロセス

Lenoir, D. et al, 環境化学研究所 Neuherberg/ドイツ

2級アルコールのカルボニルへの選択的酸化を比較検討。

### I.3. Enzymatic catalysis 酵素触媒

- ① **Keynote Lecture** : Contributions of Biocatalytic Processes to Industrial Green Chemistry

工業グリーンケミストリーにおけるバイオ触媒プロセスの役割

Witholt, B., ETH Zurich/スイス

脂肪族、芳香族、複素環化合物のオキシゲナーゼによる酸化反応は将来のエネルギーおよび材料源として重要である。P450 酵素を含むオキシゲナーゼは、工業的に用いられているプロテアーゼ等よりも複雑で、扱いも難しく経験的な要素が多い。今後の検討に期待するところが大きい。

- ② Dynamic kinetic resolution of amines with heterogeneous Pd catalysts and lipases  
異相パラジウム触媒とリパーゼによるアミンの速度論的分割

Parvulescu, A.N. et al, K.U.Leuven/ベルギー

アルカリ土類或いはシリカを担体とする Pd と *Candida Antarctica* lipase B を固定化した触媒により、ベンジルアミンのワンポット分割反応 (DKR) を行った。低温、低水素圧で 85%以上の R アミド収率と 98%以上の ee を得た。

- ③ Biocatalytic oxidoreductions for enantioselective and environmentally benign syntheses : catalyst discovery and cofactor recycling

バイオ触媒による環境に優しい位置選択的酸化還元反応：触媒の探索と補酵素リサイクル  
Li, Z., シンガポール国立大/Singapore

新たに開発した酵素試験法により見出した炭素原子の位置・立体選択性が高い水酸化反応バイオ触媒を用いて ethyl 3-keto-4, 4-trifluorobutyrate の還元と補酵素 NADPH の再生再使用を行った。

#### I.4. Alternative solvents 代替溶媒

- ① **Keynote Lecture** : Chemical Reactions in Supercritical Fluids

超臨界流体中での化学反応

Poliakoff, M., ノッチンガム大学/イギリス

(予稿なし)

- ② Intensification of Ionic Liquid Production Processes

イオン性流体製造プロセスの合理化

Stark, A. et al, フリードリッヒ-シラーJena 大学/ドイツ

プロセス的な検討があまり行われていないイオン性流体の製造について、反応の熱力学的解析と合成法の検討、抽出法の実験を行い、プロセス合理化を試みた。

- ③ Highly Effective Dehydration of Alcohols in Ionic Liquids

イオン性流体中でのアルコールの高効率脱水反応

Ignatiev, N. et al, Merck/ドイツ

アルコールを脱水してオレフィンを得る反応をイオン性流体中で行う方法を検討した。イオン性流体 (EMIM+HSO<sub>4</sub>) は触媒として作用するばかりでなく生成する水を除去して、反応を長期に継続させる一方、生成オレフィンは溶解しないので分離が容易である。グリーン反応として工業的にも優れている。

- ④ Green Processes for Asymmetric Dehydroxylation of Olefins

オレフィンのグリーンな不斉脱水酸化反応

Branco, L. C. et al, Lisbon/ポルトガル

オスミウム触媒によるオレフィンの不斉脱水酸化反応 (AD) はジオール製造の重要な方法であるが、毒性とコストが実用化を妨げている。イオン性流体と超臨界 CO<sub>2</sub> を用いて AD を行う方法を検討、分離と触媒再使用が可能となることを明らかにした。

- ⑤ Synthesis of nickel nanoparticles dispersed in porous polystyrene microspheres

by compressed CO<sub>2</sub> antisolvent process

多孔ポリスチレン微粒子に分散したニッケルナノ粒子の超臨界 CO<sub>2</sub> 中での生成

Han, B. H. et al, 中国科学院化学研究所／北京

ポリスチレンのアセトン溶液にニッケル粒子を分散させ、超臨界 CO<sub>2</sub> で処理して Ni/PS 複合粒子を得た。

⑥ Quantitative large-scale syntheses without solvents for sustainable production giving pure product while avoiding purifying workup

精製工程なしで純粋製品を得る無溶剤大量合成プロセス

Kaupp, G., Oldenburg 大／ドイツ

微粒子固相反応のスケールアップにつき検討。ナノ技術により反応物質の微粒化が可能になり、グリーンな固相反応の範囲が拡大している。

#### I.5. New reagents 新規反応物質

① **Keynote Lecture** : Green Approaches to Highly Selective Processes: Reactions of Dimethyl Carbonate Over Zeolites and Bases

高選択性プロセスの探索：ゼオライトと塩基上でのジメチルカーボネートの反応

Selva, M., 環境化学大学連合 Venezia／イタリア

高い選択性を与えるメチル化剤としてのジメチルカーボネート (DMC) が注目されている。活性 CH<sub>2</sub> 化合物、一級芳香族アミンのメチル化、メチルカーバメート合成の他に、アミノフェノール等との反応も重要である。反応条件の影響、反応メカニズムについて論ずる。

② Water soluble polymers for environmentally benign applications

水溶性ポリマーの環境に優しい用途

Chitanu, G. C., Petru Poni 高分子化学研究所／ルーマニア

無水マレイン酸コポリマーは高分子電解質として興味深い親水性のポリマーで、地熱水の開発、廃水からの Cr 除去、農業用土の改良など環境汚染防止にも応用できる。その他、染料との積層、電子・光電子材料への応用、結晶化制御剤への応用について検討した。

③ Ionic Liquids and Clays, Greener Solvents and Catalysts

イオン性流体とクレイ — グリーン溶剤と触媒

Scott, J. L. et al, Monash 大／オーストラリア

蒸留可能なイオン性流体、イオン性流体とクレイの組合せによる触媒作用、について検討した。

#### I.6. "End of pipe" technology 末端処理技術

- ① **Keynote Lecture** : End of the pipe off-gas treatment in Nitric Acid plants  
硝酸プラントの排ガス処理

Tissler, A. et al, Sued Chemie & Uhde/ドイツ

アンモニアの酸化による硝酸の製造には多量の温暖化ガス NO の発生を伴う。この NO 処理用の触媒が各種開発されているが、Uhde と Sued Chemie はシリカゼオライト系の触媒を用いるプロセスを開発、06 年秋にエジプトのプラントに適用した。年間 110 万トンの CO<sub>2</sub> に相当する 24 万 m<sup>3</sup>/h のガスを処理できる。

- ② Evaluation of an electrochemical process to treat industrial wastewaters  
工業廃水の電気化学処理プロセスの評価

Baune, M. et al, Bremen 大/ドイツ

廃水の COD、BOD の高度処理に電気化学的方法が有効で、各種電極材料が開発されている。ボロンをドーピングしたダイヤモンド膜にニオブ或いはチタンをコートした電極および酸化イリジウムにチタンをコートした電極を検討、排水中の塩素の存在が効率に大きく影響することが明らかになった。

## II. Future green energy sources 未来のグリーンエネルギー源

### II.1. Hydrogen technology 水素技術

- ① **Keynote Lecture** : The CO<sub>2</sub> Dilemma in the March to a H<sub>2</sub> Economy  
水素経済移行における CO<sub>2</sub> ジレンマ

Armor, J. N., Global Catalysis Inc/アメリカ

CO<sub>2</sub> 発生なしに水素を製造できるようになるまで、エネルギー消費が増えれば CO<sub>2</sub> 発生は減らせない。CO<sub>2</sub> の微生物処理、水の光分解の実用化に期待する。

- ② A multi-stage bioprocess for hydrogen and methane production from biomass  
バイオマスからの水素・メタン製造多段バイオプロセス

Modigell, M. et al, Aachen 大/ドイツ

バイオマスからバクテリアにより水素と CO<sub>2</sub> を生成し、CO<sub>2</sub> 循環により更に CH<sub>4</sub> を合成する多段バイオプロセスを開発した。CO<sub>2</sub> は膜分離を用いて外部には排出されない。

- ③ PVC hydrocracking with recovering of a large amount of H<sub>2</sub>. Characterization of the catalysts and the products after each step of the process  
水素回収を伴う PVC の水素化分解：工程ごとの触媒と生成物の分析

Ishihara, A. et al, 東京農工大

PVC の熱分解・生成物の改質ガス化・HCl 回収の 3 工程からなる PVC の分解プロセスを検討。回収した水素は触媒のデコーキングに用いる。

- ④ Direct synthesis of hydrogen peroxide from  $H_2$  and  $O_2$  using supported Au-Pd catalysts  
担持 Au-Pd 触媒による  $H_2$  と  $O_2$  からの  $H_2O_2$  直接合成

Edwards, J. et al, Cardiff 大/イギリス

水素と酸素から過酸化水素を合成する Au-Pd 触媒の担体（シリカ、チタニア、活性炭など）の酸処理による効果について。

- ⑤ Synthesis of  $H_2O_2$  from  $H_2$  and  $O_2$  and selective oxidation of phenol on nano-sized Pd metal catalyst deposited on Ti-containing zeolite by a photo-assisted deposition (PAD) method

Ti 含有ゼオライトに PAD 法による Pd ナノ粒子を堆積した触媒を用いる  $H_2$  と  $O_2$  からの過酸化水素合成とフェノールの選択的酸化

Yamashita, H. et al, 大阪大学大学院

Ti 含有ゼオライト (TS-1) を担体に光照射下で Pd を蒸着した触媒を用いて、水素と酸素から直接過酸化水素が生成することを確認した。また、これにフェノールが共存するとその部分酸化が起こる事が分った。

- ⑥ Hydrogen yield from water catalyzed radiolysis

水触媒放射線分解による水素生成

Cecal, A. et al, Iasi 大/ルーマニア

ゼオライト存在下で水を  $Co60$  で照射すると水素が発生する。放射性廃棄物を利用して水素を製造することが出来よう。

- ⑦ Bio-hydrogen production by catalytic ethanol steam reforming

エタノールの触媒水蒸気改質によるバイオ水素製造

Rass-Hansen, J. et al, デンマーク工科大

$Ru/MgAl_2O_4$  を触媒にした充填層でエタノールを水添分解、水素、 $CO/CO_2$  を得た。エタノールは 100% 反応、炭素の沈積は見られなかった。

## II.2. Fuel cell technology 燃料電池技術

- ① **Keynote Lecture** : Alternative Powertrains - Innovative Solutions for Reduction of Consumption and Emissions

燃料消費・排出削減の革新的解決策 — 代替動力源

Lamm, A., Daimler-Chrysler/ドイツ

自動車燃料消費節減のため、ダイムラー-クライスラー社では 5 段階の方策を講じているが、将来的にはハイブリッドと燃料電池 (FC) が重要になろう。FC 車では、03 年中にバス

を欧州 10 都市に 30 台、05 年迄にシンガポール・カリフォルニア・日本・ドイツに 60 台の乗用車を配置、トータルの走行距離は 100 万 km を超えている。堅牢性／寿命 (6,000 時間)／低温スタート (-20°C)／熱除去／コストがポイントとなる。

② New fuels as methanol substitutes in DMFC

DMFC 用メタノール代替新燃料

Dubois, J.-L. et al, Arkema／フランス (旧 Atofina)

DMFC (直接メタノール型燃料電池) にはメタノールの毒性に関する懸念があるので、これに代わる燃料として  $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_3$  (POM-M<sub>n</sub>) を検討、使用可能であることを見出した。エタノール系でも使用できるが、効率を上げるために特別なセルの開発が必要とされる。

③ Sulfonated Poly(ether sulfone)s for Fuel Cells by Solvent-Free Polymerization

無溶剤重合による燃料電池用のスルホン化ポリエーテルスルホン

Meier-Haack, J. et al, Leibniz ポリマー研究所／ドイツ

自動車用燃料電池に用いられるペンダントフェニル基を有するポリアリレンエーテルを無溶剤で重合し、温和な条件でスルホン化した。イオン交換能 (IEC) が 1.1mmol/g までのものではメタノールの拡散係数が Nafion より一桁小さかった。

④ Recycling of polyolefins in steam-cracking

水蒸気分解におけるポリオレフィンのリサイクル

Tungler, A. P. et al, Budapest 技術経済大／ハンガリー

低分子量 LDPE などをガスオイル (軽油) に溶解して直接水蒸気分解した。コーキングもなく、オレフィン類を得る事が出来、廃ポリオレフィン処理として有望と思われる。

## II. 3. Biodiesel バイオディーゼル

① **Keynote Lecture** : Biodiesel

バイオディーゼル

Freund, E., Institut Francais du Petrole／フランス

バイオマスからディーゼル油を得る新触媒プロセスを開発、実用化に近づいている。原料面の制約は無く、動物油からの軽沸油や木材からの軽沸油・潤滑油の製造も可能である。また、エタノールの転換も検討している。植物油のエステル化ルートよりも将来性が大きく開けている。

② Solid catalysts for conversion of vegetable oils to biodiesel and biolubricants

植物油をディーゼル油、潤滑油に変換する固体触媒

Srinivas, D. et al, 国立化学研究所／インド

バイオマスのトランスエステル化とエステル化を一段で行う鉄-亜鉛系の固体触媒を見出した。水が存在しても活性は影響されない。

③ SunDiesel - a new promising biofuel for sustainable mobility

Sun ディーゼル油 - 新バイオ燃料

Krinke, S. et al, フォルクスワーゲン+ダイムラー=クライスラー／ドイツ

自動車 2 社が共同してバイオマスからの自動車燃料 (BtL) プロセスを開発、原油からのディーゼル油と LCA 比較を行ったところ、BtL 油は大幅に CO<sub>2</sub> を削減する可能性があることが分った。Sun ディーゼル油は、バイオマスをガス化しフィッシャートロプシュ合成により得る。

④ Process Intensification in Biodiesel Production by a Robust Hybrid Reactor

ハイブリッド反応装置によるバイオディーゼル油製造プロセスの合理化

Ambrosini-Broxtermann, T. et al, Bremen 大／ドイツ

触媒充填層と膜反応器を組合せたハイブリッド反応システムにより、菜種油のトランスエステル化プロセスを合理化した。

### III. Use of renewables 再生可能資源の利用

#### III.1. Starch, cellulose, sugar でんぷん、セルロース、砂糖

① **Keynote Lecture** : Biodegradable Plastic materials from Renewable Resources

再生可能資源からの生分解性プラスチック材料

Bastioli, C. et al, Novamont／イタリア

再生可能性資源の利用について。商業化されているプラスチックは Novamont のデンプンからの Mater-Bi と Nature Works のポリ乳酸である。バイオプロセスが低コストで実現すれば、その他工業化される可能性があるものは多い。

② Green Chemistry for Sustainable Development: L'OREAL's Commitment

持続可能な発展のためのグリーンケミストリー : L'OREAL のコミットメント

Philippe, M. D., L'OREAL 研究所／フランス

化粧品への再生可能資源 (脂質、多糖類、糖類) の利用について。

③ Dehydration of glucose in superheated steam

過熱蒸気によるグルコースの脱水

Sasaki, M. et al, 産総研 (北海道)

グルコースの脱水を管状反応器で行い、1,6-anhydro-β-D-glucopyranose を含む液状生

成物と反応温度の関係を考察した。

④ Transformation of Sugars to C-Glycosides in Water

水中での砂糖の c-グリコシドへの転換

Cavezza, A. et al, L' OREAL 研究所／フランス

ヒアルロン酸などグリコサミノグリカン (GAGs) の環境に優しい合成法。再生可能材料から水を溶媒に短ステップで反応させる。

⑤ Production of biodegradable polymers from organic wastes by mixed microbial cultures enriched in sequencing batch reactors

連続バッチ反応槽を用いた混合微生物培養による有機廃棄物からの生分解性ポリマーの製造

Dionisi, D. et al, ローマ大／イタリア

有機性廃棄物から生分解性ポリマー、ポリヒドロキシアルカノエート (PHA) を3段のバイオプロセスで作る。2段目のポリマー製造 (培養) 工程の最適化が重要で、この工程を効率的に進める微生物の選定が工業化のキーポイントとなる。

### III. 2. New detergents 新しい洗剤

① **Keynote Lecture** : Surfactants based on Renewable Resources for Personal Care and Home Care

再生可能資源からのパーソナル、ホームケア用界面活性剤

Hill, K., Cognis ドイツ／ドイツ

植物性油脂を原料にする油脂化学は人と環境に優しい製品を作り出す。界面活性剤も植物からの脂肪酸アルコールと脂肪酸から成る。将来、バイオ燃料との資源競争が懸念される。

② Synthesis of O- and N-Acylated surfactants of fatty acids on UL-MFI type materials  
UL-MFI 型材料上でのアシル化脂肪酸系界面活性剤の合成

Parvulesco, I. V. et al, Bucharest 大／ルーマニア

### III. 3. Biomass technology バイオマス技術

① **Keynote Lecture** : The Chemistry Transforming Bio-Mass into Liquid Fuel

バイオマスを液体燃料に変換する化学

Zhu, Q., Hefei/PRC (中国・合肥、中国科学技術大学)

(講演中止)

② Renewable Feedstocks: New Syntheses with Oils and Fats

再生可能原料：油脂による新規合成

Biermann, U. et al, 純粹・応用化学研究所／ドイツ

③ Green Synthesis of Ureas and Carbamates Using CO<sub>2</sub> as a C<sub>1</sub> Building Block

CO<sub>2</sub>を炭素源とする尿素とカーバメートのグリーン合成

Ion, A. et al, Leuven カトリック大／ベルギー

塩基触媒と NMP (1-メチル-2-ピロリジノン) の存在下 CO<sub>2</sub> を炭素源として対称・非対称尿素が効率的に合成できる。これを応用して、CO<sub>2</sub>・アミン・アルコールからのカーバメート直接合成を試みた。

④ Formation of Carbonated Methyl Soyate from Epoxidized Soybean Oil

エポキシ化大豆油からの炭酸大豆メチルの生成

Holser, R., 国立農産物利用研究センター／USA

⑤ Novel non-phosgene polycarbonate production process using by-products CO<sub>2</sub> as a starting material

副生 CO<sub>2</sub> を出発原料とする非ホスゲン法ポリカーボネート製造プロセス

Fukuoka, S. et al, 旭化成

副生 CO<sub>2</sub> を原料とするビスフェノール A からポリカーボネートを製造するグリーンなプロセスを開発した。65 千トン／年の本プラントが 02 年に台湾でスタート、06 年に 150 千トンに増強された。GSC 賞等を多数受賞。

⑥ Future Challenges in Sourcing Biomass as Base Material for Chemical Industries

バイオマスを原料とする未来の化学産業

Schwarze, S. et al, 連邦環境庁／ドイツ

IV. Benign process technology プロセス技術

IV.1. Micro reactor technique マイクロリアクター

① **Keynote Lecture** : Microreaction Technology: Benign by Design

マイクロリアクション技術：環境に優しいデザイン

Lerou, J. J., Velocys Inc／アメリカ

マイクロ反応システムを用いる事例を紹介。原料・製品の有害性が高くても安全な生産が可能になる。

② Sustainable Production in the Chemical Industry

化学産業における持続可能な製造

Krause, B. et al, 連邦環境庁／ドイツ

(発表なし)

③ Research on Photoreactions in Microreactors

マイクロリアクターにおける光反応について

Ichimura, T. et al, 東工大

幅 0.2-0.5mm、深さ 0.01-0.5mm のマイクロチャンネルを有する水晶製反応器内壁に TiO<sub>2</sub> をコート、YAG レーザー光など照射下でアミンのアルキル化などを行った。通常の反応器中よりも速やかに反応し、光効率も大幅に向上することを見出した。

IV.2. Robotics, combined with THE THE (毒性・健康・環境) に関わるロボット技術  
(発表無し)

IV.3. Micro wave technology マイクロ波技術

① **Keynote Lecture** : Microwave - Dream or Nightmare?

マイクロ波 - 夢か悪夢か

Ondruschka, B., Friedrich-Schiller University／ドイツ

86年にマイクロ波を反応に用いる最初の論文が出されて20年、実用化例も出てグリーンケミストリーのキーの一つとして更なる発展を期待したいが、高コストが懸念される。

② Microwave-Assisted Organic Synthesis in Near-Critical Water at 300 C. A Proof-of-Concept Study

300°C近臨界水でのマイクロ波を用いた有機合成 - 概念実証研究

Kremsner, J. M. et al, Karl-Franzens 大／オーストリア

2.4GHz、1400Wのマイクロ波反応器を用いて、エステル加水分解などを近臨界水中で行った。

③ Greener routes to pharmaceutically and industrially important compounds

医薬品工業で重要な化合物のグリーンな製造

Parmar, V. S., Delhi 大／インド, Watterson, A. C., マサチューセッツ大／USA

バイオ触媒、マイクロ波、イオン性流体を用いて各種反応を行った。

④ Microwave-assisted Transformation of Glucose into Anhydroglucose

マイクロ波を用いたグルコースの無水グルコースへの転換

Kaga, H. et al, 産総研北海道

木材の熱分解反応のために大型マイクロ波反応器を設置、グルコースの転換を検討した。  
無触媒で40%以上のレボグルコサンがグルコフラノースと共に得られた。

- ⑤ Microwave promoted hydrolysis of plant seed gums on Alumina support  
アルミナ担体上での種子ガムの加水分解のマイクロ波による促進  
Singh, V. et al, Allahabad 大/インド

#### IV.4. Photo chemistry 光化学

- ① **Keynote Lecture** : Photocatalysis and Solar Hydrogen Production

光触媒と太陽光水素製造

Kudo, A., 東京理科大

水の光分解で水素を得る NiO/NaTaO<sub>3</sub>:La や ZnS 触媒の開発が進んでいるが未だ実用化には遠い。グリーンなプロセスには微粉状触媒が求められる。

- ② Photochemistry in synthesis: where, when, why

合成における光化学：どこで、いつ、なぜ

Albini, A. et al, Pavia 大/イタリア

- ③ "Green Photochemistry" - The Production of Fine Chemicals with Sunlight

グリーン光化学 - 太陽光によるファインケミカルの生産

Oelgemoeller, M. et al, Dublin 市立大/アイルランド

太陽光を用いたナフトキノンのアシル化、シトロネロールの酸化、ジヒドロキシナフトレンの酸化を行った。いずれも短時間で高い転化率を達成した。

- ③ Radical Addition of Tertiary Amines with Alkenes - Application to the Synthesis of Nitrogen Containing Heterocycles

3級アミンのアルケンラジカル付加反応-N含有複素環状化合物合成への応用

Hoffmann, N., アルデンヌ大/フランス

3級アミンの立体選択的付加によるアルケンへの転換反応を光照射下で高収率で実現できる事を見出した。TiO<sub>2</sub>を増感剤として用いる事も可能で、立体選択的なN含有複素環化合物が容易に合成できる。

#### IV.5. New regulation devices 新しい制御装置

- ① **Keynote Lecture** : Novel Devices and Monitoring Strategies for Green and Sustainable Chemistry Processes

GSCプロセスの為の新しい装置とモニター法

Brett, C. M. A., コインブラ大/ポルトガル

グリーンケミストリーの条件の中に、汚染を防ぐ為にリアルタイムでのオンライン分析・制御が挙げられており、優れた（化学）センサーが求められる。炭素フィルム電極を用いるセンサー、イオン性流体の利用などの例を示す。

## V. Education in green chemistry 教育

### ① *Keynote Lecture* : Development a Green Chemistry Degree Program

大学におけるグリーンケミストリーカリキュラムの開発

Raston, C., Monash 大/オーストラリア

### ② How will REACH contribute to sustainable chemistry?

REACH のサステイナブルケミストリーへの影響

Steinhaeuser, K. G. et al, 環境庁/ドイツ

ヨーロッパの化学企業は環境保護意識が低い。REACH は本質安全を求めるが、サステイナブルと同義ではない。

### ③ The work of Chemistry Department of Moscow M.V.Lomonosov State University on the education and enlightenment in the field of green chemistry

モスクワ Lomonosov 大化学科でのグリーンケミストリー教育と啓発活動

Lokteva, E. S. et al, Lomonosov 大/ロシア

### ④ Developing a Green Chemistry Module for Undergraduate Students

学部学生用のグリーンケミストリーシラバスの開発

Seyhan, H. G. et al, Ankara/TR (トルコ)

### ⑤ Green Chemistry Education within Chemical Education

化学教育におけるグリーンケミストリー教育

Mammino, L., Venda 大/南アフリカ

### ⑥ Green Chemistry, The Need to Develop, A Developing Country' s Perspective

グリーンケミストリー — 発展途上国の視点

Tawfic Ahmed, M., スエズ運河大/エジプト

### ⑦ Sustainability in the Organic Chemistry Lab Courses

有機化学研究課程でのサステイナビリティ

Bahadir, M., Braunschweig 工科大 / ドイツ  
有機化学教室の教科書（というよりデータベース）をオンラインで公開しており、新しい知見をメンバーが書き加えることが出来る。こうして、持続可能性を保とうとしている。  
<http://www.oc-praktikum.de> で閲覧可。

#### 4) ポスター

##### I. 1. Heterogeneous catalysis

###### ① Cyclohexane Oxidation with Molecular Oxygen using Ceria-Zirconia Catalyst

Hoshino, M. et al, 住友化学

CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> を触媒にするシクロヘキサンの分子状酸素による酸化により、ポリアミド原料中間体であるシクロヘキサンとシクロヘキサノールを得る反応で、触媒の製法と構造・活性の関係を検討した。

###### ② Propylene Oxide synthesis via Homogeneous Radical Chain Reaction Initiated by Supported Mo-Oxide Radical Generators

Mimura, N. et al, 産総研

###### ③ Green oxidation catalyzed by new metallosilicate zeolites structurally analogous to MWW and with expanded interlayer channels

Tatsumi, T. et al, 東工大

###### ④ Solid state mechanochemical oxidation of C60 by gaseous oxygen and their mechanisms

Watanabe, H. et al, 慶応大

###### ④ Solid state addition reaction with imidazole via charge transfer complex with autogenous fusion

Hiraoka, R. et al, 慶応大

他 合計 56 件

##### I. 2. Homogeneous catalysis

###### ① Synthesis of $\beta$ -Amino Ketones by an Iridium(III)-catalyzed Mannich Reaction

Sueki, S. et al, 早稲田大

###### ② Ru-catalyzed hydroformylation of alkenes with CO<sub>2</sub> directed toward to a VOC-free process

Tominaga, K. et al, 産総研

- ③ Synthesis of Dimethyl Carbonate from Dense Carbon Dioxide

Choi, J.-C. et al, 産総研

- ④ New ruthenium-lipase combo catalysts for the dynamic kinetic resolution of secondary alcohols

Sheldon, R. A. et al, Delft 工科大／オランダ

他 合計 30 件

### I. 3. Enzymatic catalysis

- ① Baeyer-Villiger oxidation of cycloalkanone derivatives by fungi

Kawamoto, M. et al, 立教大・食総研

- ② Biotransformation of alcohols by *Spirulina subsalsa* NIES-39

Okada, S. et al, 立教大・慈恵医大・常熟工科大(中国)

- ③ Introduction of Single Mutation Changes Arylmalonate Decarboxylase to Racemase

Terao, Y. et al, 慶応大

- ④ Immobilization of biocatalysts on ceramics from rice hulls

Nakamura, K. et al, 京都大・神戸大

- ⑤ Biocatalytic hydrolysis and esterification of bifunctional aromatic compounds

Takemura, T. et al, 東理大

他 合計 19 件

### I. 4. Alternative solvents

- ① Reaction Behavior of Oxygen-containing Organic Compounds in Sub- and Supercritical Water

Kobiro, K. et al, 高知工科大

- ② Chemical Modification of Fullerene by Diels-Alder reaction and amination in High-pressure Carbon Dioxide

Okuyama, M. et al, 三菱化学

他 合計 40 件

## **I. 5. New reagents**

合計 11 件

### **II. 1. Hydrogen technology**

- ① Photocatalytic water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using Z-scheme photocatalysis system with visible light response

Kato, H. et al, 東理大

- ② Effect of Perovskite-type Oxide Supports on Catalytic Activity of Cobalt for Steam Reforming of Ethanol

Matsukata, M. et al, 早稲田大

他 合計 8 件

### **II. 2. Fuel cell technology**

- ① Fixation of anthraquinone-2,6-disulfate on a porous graphite electrode and its application to a microbial fuel cell as anode

Adachi, M. et al, 荏原総合研究所

他 合計 5 件

### **II. 3. Bio diesel**

合計 3 件

### **II. 4. Energy saving**

- ① Study on activated coke production for SO<sub>2</sub> adsorption by using exhaust gas from coal fired boiler

Li, J. et al, 名古屋大

他 合計 4 件

### **III. 1. Starch, cellulose, sugar**

- ① New Type of Sulfated Polysaccharides Secreted by Cyanobacterium Formed Ecological Water-Absorbents

Kaneko, M. et al, 産総研 (石川)

他 合計 24 件

### **III. 2. New detergents**

① New Solutions for Industrial Cleaners - Ecological Improvement by LCA

Kralisch, D. et al, フリードリッヒシラー大 Jena/ドイツ

他 合計 2 件

### III. 3. Biomass technology

① Experimental Studies on Biomass Pyrolysis and Gasification in an Entrained Drop-tube Furnace

Zhang, Y. et al, 電力中研

② Water-Soluble Protein Hydrolysis Under the Saturated Sub-critical Water Condition

Abdelmoez, W. et al, 大阪府立大

③ Control of organic reactions in hot-compressed water in presence of heterogeneous additives

Watanabe, M. et al, 東北大

④ Thermoreversible Diels-Alder Polymerization of Furan-Terminated Butylene Succinate Oligomer and Bismaleimide

Shibata, M. et al, 千葉工大

⑤ Novel Refining System of Lignocellulosics to Carbohydrates and Functional Lignin Based Polymers - Phase-Separation System

Funaoka, M., 三重大

他 合計 21 件

### IV. 1. Micro reactor technique

① Microreactor and Ionic Liquid: *A Green Alliance*

Rahman, M. T. et al, 大阪府立大

② Efficiency and Stereoselectivity of Photochemical Reactions in Microfluidic Channels

Sakeda, K. et al, 東工大

③ Photo-Induced Radical Reactions Using a Microreactor and Black Light

Murata, A. et al, 大日本スクリーン・大阪府立大

他 合計 10 件

#### **IV. 3. Micro wave technology**

① Synthesis of pyrazine derivatives from 2-bromoketone using microwave

Utsukihara, T. et al, 立教大・慈恵医大

他 合計 17 件

#### **IV. 4. Photo chemistry**

合計 6 件

#### **IV. 5. New regulation devices**

合計 3 件

#### **V. Education in green chemistry**

合計 22 件