

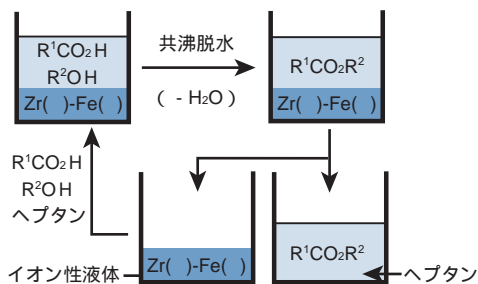
## 2002年度 グリーン・サステイナブル ケミストリー賞 文部科学大臣賞 回収・再利用が容易な脱水縮合触媒

名古屋大学 大学院工学研究科 生物機能工学専攻 石原 一彰

エステル及びアミド縮合反応はあらゆる有機化合物の製造に必要な不可欠であると言って過言ではない。従来の縮合法では原料のどちらかを大過剰に用いるか、予めカルボン酸を反応性の高い別の物質に変換しておくのが一般的である。しかし、近年はグリーンケミストリーの観点から高い原子効率と低いEファクターが強く求められており、原料の1:1混合物からの触媒的脱水縮合反応の開発が急務である。我々は回収・再利用可能な高活性エステル縮合触媒、アミド縮合触媒、ニトリルへの脱水触媒を開発した。

### 1. エステル縮合触媒の開発

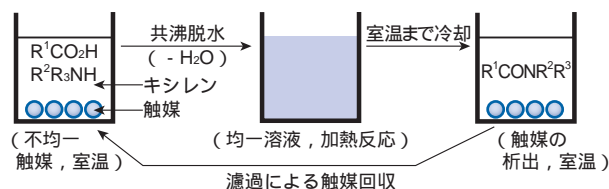
2000年、我々はカルボン酸とアルコールの1:1混合物からの触媒的脱水縮合反応に成功した。市販の $\text{HfCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$  (0.1~1.0 mol%)を用いて、カルボン酸とアルコールの1:1混合物をトルエン溶媒中で加熱還流して脱水し、目的のエステルをほぼ100%の収率で合成した。本法は高い触媒回転数と水のみを副生成物とする点で画期的である。3級アルコールを除く殆どすべての脂肪族及び芳香族のアルコールと脂肪族及び芳香族のカルボン酸に適用できる。注目すべきは $\text{HfCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ を用いて5万を越える数平均分子量を持つポリエステルが合成できることである。2001年にはエステル交換反応を促進しない $\text{HfCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ の特徴を利用して、2級アルコール共存下、触媒的1級アルコール選択的エステル縮合反応に成功した。さらに2002年、より安価な $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ にも $\text{HfCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ と同等な触媒活性があり、THF錯体よりもDMF錯体の方が空气中でより安定で扱いやすいことがわかった。また最近、Fe(III)が助触媒として有効であり、反応後、複合触媒Zr(IV)-Fe(III)をイオン性液体で抽出し、繰り返し回収・再利用することに成功した(図1)。



### 2. アミド縮合触媒の開発

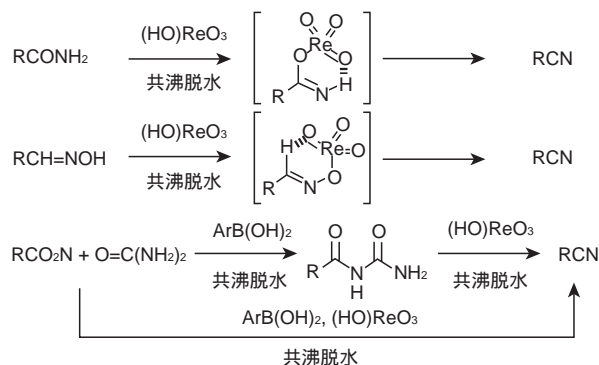
1996年、我々は酸、塩基、水、熱に比較的安定な3,4,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2$ を触媒に用いてカルボン酸とアミンの1:1混合物からの世界初の触媒的脱水縮合反応に成功した。ケブラーに代表されるアラミド(芳香族ポリアミド)は耐熱、耐炎性、耐強度繊維として重要であるが、その低い溶解性と芳香族ジアミンの低い求核性から熱重縮合による合成は不可能であるというのが常識であったが、我々はこのボロン酸触媒を用いて200~300℃に加熱することによりナイロン、アラミド、ポリイミド樹脂の合成に成功した(2000年発表)。さらに、回収・再利用が容易なフルオラス

ポロニウム触媒3,5-( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$ の合成に成功した(2001年)。このボロン酸はキシレンには室温で溶けないが加熱すると溶ける。従って、加熱環流中は均一触媒として働き、反応後室温まで冷やすことにより濾過・回収できるので工業的価値が大きい。本法はフルオラス触媒のフッ素溶媒を用いない[固/液]回収システムとして世界初である(図2)。



### 3. 脱水触媒によるニトリル合成法の開発

2002年、我々は市販の $(\text{HO})\text{ReO}_3$  (0.5~1 mol%)が1級アミド及びアルドオキシムからニトリルへの脱水反応の触媒となることを発表した。本反応は大量スケールにおいても遜色なく進行する。生成したニトリルをそのまま蒸留によって単離すれば、触媒のみがフラスコに残るため再利用も可能であるので工業的価値は大きい。過酸化レニウム特有の六員環遷移状態を経由する反応であることが推察される。また最近、3,5-( $\text{CF}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$ と $(\text{HO})\text{ReO}_3$ の混合触媒を用いてカルボン酸と尿素からN-モノアシル尿素を経由してニトリルに変換するワンポット合成法を開発した(図3)。



(連絡先: ishihara@cc.nagoya-u.ac.jp)