

2003 年度 GSC 賞 - 文部科学大臣賞

環境調和型新規酸素酸化法の創成とその工業化

関西大学工学部応用化学科 石井 康敬
 ダイセル化学工業株式会社 八浪 哲二・中野 達也

N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)を鍵触媒として利用し、アルカンから炭素ラジカルを生成させることを基本原理とする酸素酸化法を開発した。NHPI 法は、穏和な条件での酸化を可能にし、従来改善がもはや困難と考えられてきた酸素酸化反応において、副生成物の削減、地球温暖化物質の抑制、省エネルギー化を達成し、生成物収率と選択率の飛躍的向上をもたらした。

N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)から生成するフタルイミド *N*-オキシド(PINO)ラジカルが穏和な条件のもとで種々の有機基質の炭素 - 水素結合から水素原子を引抜き、相当する炭素ラジカルを高い選択性で生成し、しかも触媒的に行えることを見出した。NHPI 触媒は「炭素ラジカル創生触媒」(Carbon Radical Producing Catalyst)(CRPC と略記)と呼ぶことができ、CRPC による触媒反応はこれまで知られておらず、新しい概念の触媒反応となった。CRPC を利用することによって、アルカンからケトンやカルボン酸などの含酸素化合物、ニトロアルカン、アルキルスルホン酸、オキシアルキル化物など、従来困難であったアルカンの官能基化が穏和な条件のもと極めて容易に高い選択性で達成されるようになった。CRPC を用いる反応はアルカンからのアルキルラジカルの革新的な生成法となり、化学工業界に大きなインパクトを与えている。

(1) アルカンの酸化

NHPI と極少量の Mn 塩を組み合わせることにより、常圧の酸素雰囲気のもとシクロヘキサンを一段で 70% 前後の転化率と高い選択性でアジピン酸に変換することに成功した。これによって、従来の硝酸酸化によるアジピン酸製造における課題であった、

大きな地球温暖化効果をもつ亜酸化窒素を副生しないクリーンなアジピン酸製造への道を拓いた。

アダマンタンを NHPI/Co 触媒系存在下、酸素雰囲気のもと酢酸中 75℃ で酸化すると 85% 前後の収率でアダマンタノール類と少量のアダマンタノンが得られる。反応条件を選ぶことによりモノオールとジオールを高選択的に得ることができる。本方法により合成されたジオールやトリオールから誘導されるアクリル酸やメタクリル酸エステル類は有用なフォトレジスト用のポリマー原料として製造されている。

また、NHPI と微量の Co(OAc)₂ よりなる触媒系を用いることにより、トルエンを常温・常圧の酸素雰囲気のもと良好な収率で安息香酸に変換することに成功した。トルエンのような炭化水素の炭素 - 水素結合を分子状酸素により常温・常圧で触媒的に酸化できたことは、酸化化学において大きな意味をもつことになる。

(2) ハロゲンフリーな触媒系によるテレフタル酸合成

NHPI 触媒を用いることにより *p*-キシレンのテレフタル酸へのハロゲンフリーな触媒系による酸素酸化法を開発した。NHPI をアセトキシ化した *N*-アセトキシフタルイミド(NAPI)を触媒に用いることによって、NHPI 触媒を用いる場合の 1/4 の触媒量でテレフタル酸が同程度生成することを見出した。また、最近トリヒドロキシミノシアヌル酸(THICA)が極めて高い触媒活性を示すことを明らかにした。

(3) アルカンのニトロ化とスルホン化

アルカンの触媒的なニトロ化やスルホン化反応はこれまで達成されていなかったが、NHPI 触媒を用いることにより、アルカンが NO₂ や硝酸により初めて穏和な条件 (70℃) のもとでニトロ化することに成功した。シクロヘキサンからはニトロシクロヘキサンが 60% 以上の収率で得られた。ニトロシクロヘキサンを水素化するとオキシムが生成することから、硫安を副生しないラクタム合成法となる。また、SO₂/O₂ 系を用いることによりアダマンタンをはじめとする種々のアルカンのスルホン化が 40℃ の低温で達成された。

(連絡先: ishii@ipcku.kansai-u.ac.jp)

(HP: <http://www.achem.kansai-u.ac.jp>)

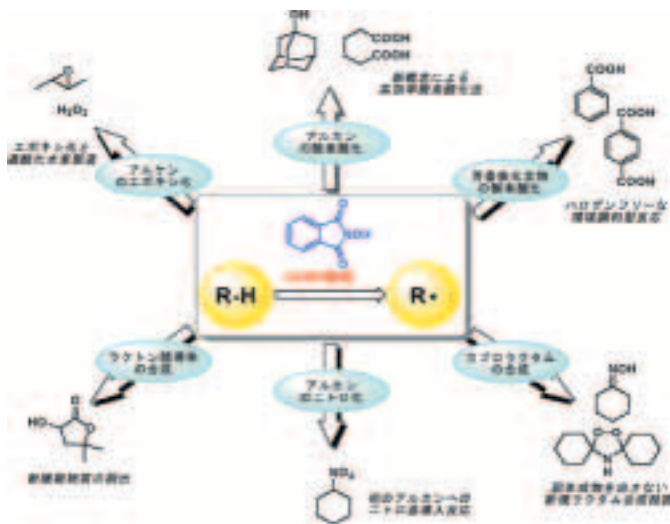


図1 NHPI 触媒を用いる新反応プロセス