

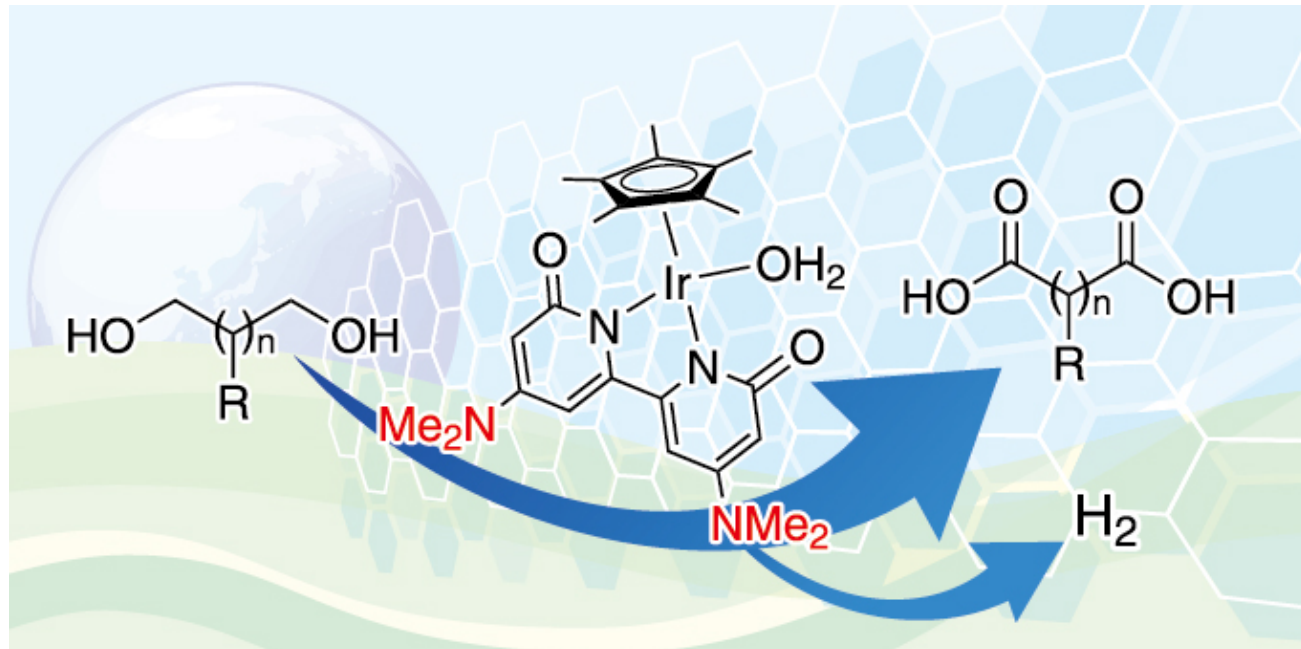
ジオール水溶液の脱水素化によるジカルボン酸合成に成功 —有用有機化合物と水素を同時に生産する新触媒システムを開発—

概要

京都大学大学院人間・環境学研究科 藤田健一 教授、豊岡源基 同博士課程学生らの研究グループは、ジオール水溶液の脱水素化によるジカルボン酸合成の効率的合成を実現する、新しい触媒システムの開発に成功しました。

ジカルボン酸類は、ナイロンやプラスチックをはじめとする高分子化合物の製造原料として工業界において大規模に生産されています。しかし、ジカルボン酸の工業的生産のためには、枯渇性の有機資源が利用されることが多く、製造手法も有害な酸化剤が使用されているなど、改善が望まれます。本研究では、天然資源から持続的に入手できるジオール水溶液を原料として用い、有害酸化剤を使用しない触媒的手法によってジカルボン酸類を高効率に得ることに成功しました。さらに特筆すべきは、有用有機化合物であるジカルボン酸だけでなく、エネルギーとして利用価値の極めて高い水素を同時に生産できることです。すなわち、今回開発した新規触媒系により、ジカルボン酸類の大規模生産が実現されたならば、高分子製造原料の革新的合成手段となるだけでなく、同時生成する水素を有効活用できるため、水素社会の発展に貢献できると期待されます。

本研究成果は、2020年7月8日に国際学術誌「ChemSusChem」に校正済完全版がオンライン掲載されました。



1. 背景

ジカルボン酸類は、ナイロンやプラスチックをはじめとする高分子化合物の製造原料として工業界において大規模に生産されています。例えば、6,6-ナイロンを合成するための原料であるアジピン酸は、世界的な年間生産量は 400 万トンを超えますが、その生産には主に化石資源に由来するシクロヘキサンが利用されています。また、シクロヘキサンからアジピン酸への変換過程においては、有害な酸化剤の使用が避けられません。さらに、アジピン酸以外のジカルボン酸の工業的生産においても、枯渇性の有機資源が利用されることが多く、製造手法も多くの場合、環境に負荷がかかるものが多いため、その改善が望まれています。

最近、藤田教授らの研究グループでは、イリジウムと協働的に働く機能性配位子を導入した錯体触媒の開発に注力し、成果をあげてきました。これまでに開発してきた一連のイリジウム錯体触媒を用いることによって、アルコール類や環状構造のアミン類を脱水素化して、有用な物質へと変換できることを見出してきました。さらに最近では、再生可能な植物等から持続的に得られる有機資源を原料として高難度の分子変換を達成することにより、合成化学的価値の有用有機化合物の新しい合成法を開発することを目指してきました。

このような背景から本研究では、入手が容易で取り扱いも安全なジオール水溶液を原料に用い、イリジウム錯体触媒を活用することによって、工業界で大規模に生産されているジカルボン酸を合成するための触媒系を開発することを目指しました。

2. 研究手法・成果

最初に、1,6-ヘキサンジオール水溶液の脱水素化によるアジピン酸の合成反応をとりあげ、当研究グループがこれまで開発してきたイリジウム錯体触媒を使用して効率的な反応条件の探索に取り組みました。その結果、アルカリ性のジオール水溶液に触媒を添加して加熱するだけで、アジピン酸を極めて高い収率で合成できることが明らかとなりました。このとき興味深いことに、目的生成物であるアジピン酸に加えて、その 4 倍当量の水素が同時に生成していることがわかりました。水素は、電気エネルギーへと容易に変換できるうえに、エネルギー変換の際には無害の水しか副生しないため、未来社会における理想的なエネルギー源として注目されています。

また、本研究では、原料のジオール水溶液をさまざまな種類に変えて反応を行うことによって、各種ジカルボン酸類を高収率で生産でき、これらの場合にも水素を同時生産できることがわかりました。このように、本研究では、「有用有機化合物」と「エネルギー源として有益な水素」とを同時生産するという、これまでの触媒的有機合成の研究領域では意識されてこなかった新しい方法論を提供するものといえます。この成果はまさに、一石二鳥の触媒系を開発したといえると考えています。

3. 波及効果、今後の予定

本研究は、有用有機化合物としてのジカルボン酸類の効率的合成手法の提供という側面だけではなく、将来的に到来する水素社会における水素の供給手法の一部を担う技術として発展する可能性を備えています。すなわち、工業界において大規模生産が実施されているジカルボン酸製造と水素生産とを同時に実現するという新機軸によって、水素社会への移行の契機となると期待しています。我々が水素社会へと向かうためには、学術の概念や体系の見直しが必要なだけでなく、既存の科学技術の殻を打ち破るための大きな発想の転換ならびに斬新な方法論の導入が希求されており、本研究はその一助となると考えています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学研究費「新学術領域研究：水素ジェノミクス」（課題番号：19H05053）、「新学術領域研究：精密制御反応場」（課題番号：18H04255）、基盤研究B（課題番号：19H02715）、市村清新技術財団地球環境研究助成による支援を受けました。

<研究者のコメント>

我々の暮らしを支える高分子化合物の製造を、枯渇性資源に依らないで可能にする新しい技術を追い求めることは現代化学の大きな課題です。これに加え、水素社会実現のための基盤構築に貢献することも化学研究に携わる者としての使命だと思っています。本研究の成果が、人々の暮らしを変える技術開発の契機のひとつになれば、この上ない喜びです。



藤田教授

<論文タイトルと著者>

タイトル：Synthesis of Dicarboxylic Acids from Aqueous Solutions of Diols with Hydrogen Evolution Catalyzed by an Iridium Complex（ビピリドナート配位子をもつイリジウム錯体触媒によるジオール水溶液からの水素生成をともなったジカルボン酸合成）

著者：Genki Toyooka and Ken-ichi Fujita*

掲載誌：ChemSusChem DOI：10.1002/cssc.202001052