

エタノール水溶液から酢酸を合成する触媒系の開発に成功

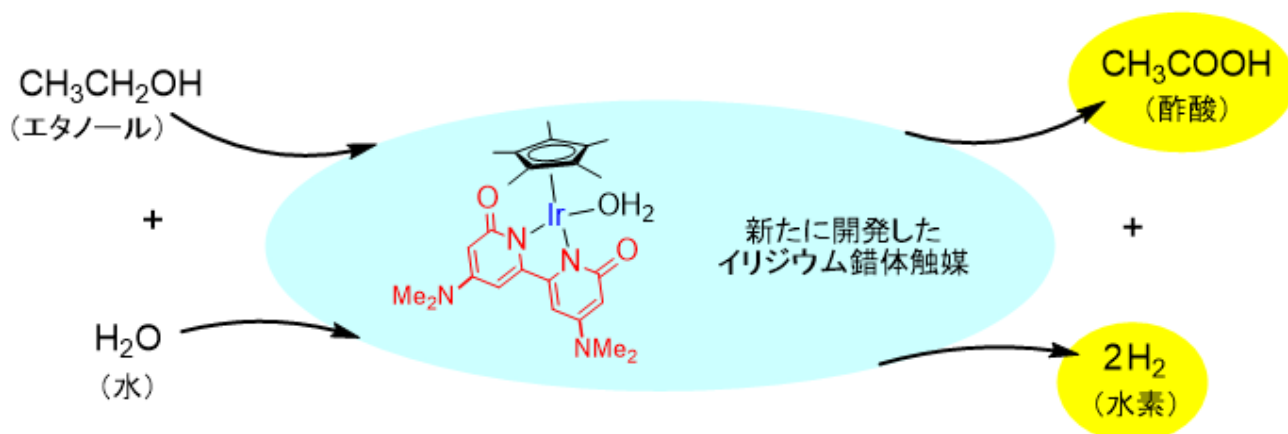
—環境に優しい持続可能な合成手法を確立—

概要

酢酸は全世界で年間 650 万トン消費され、合成樹脂・繊維・フィルムそしてペットボトルの製造に欠かせない重要な有機化合物です。現在はメタノールと一酸化炭素との反応によって工業生産されていますが、メタノールは枯渇性の化石資源である天然ガスを主な原料とするため、持続可能性の観点から、植物由来の再生可能資源から得られるエタノールを原料として合成することが望ましいと考えられます。しかし、エタノールから酢酸への変換は環境負荷が非常に大きく、この手法を大スケール化することは困難でした。

藤田健一 京都大学大学院人間・環境学研究科 教授らの研究グループは、入手が極めて容易で安全なエタノール水溶液を原料として用い、新しく開発したイリジウム錯体を触媒として活用することによって、上記の課題を解決する新しい触媒系の開発に成功しました。じつに興味深いことに、今回開発した新しい触媒系によれば、合成化学的に有用な酢酸を収率 99%ときわめて効率的に得られるだけでなく、エネルギー源として利用価値の高い水素を 95%という高収率で同時に生産できるという利点もあります。さらに、このイリジウム錯体触媒は、空気や水にも安定で取り扱いやすく、反応後に回収して再利用することも可能です。また、他の第一級アルコールを原料にすれば、対応するカルボン酸の合成もできるため、応用性の非常に高い手法といえます。

本研究は、2018 年 5 月 28 日に、国際学術誌「ChemCatChem」にオンライン掲載されました。



1. 背景

酢酸は全世界で年間 650 万トン消費されている重要な有機化合物で、合成樹脂の原料となる酢酸ビニル、繊維やフィルム合成に欠かせない酢酸セルロース、さらには塗料等の溶剤としての需要が非常に多い酢酸ブチルの合成等に用いられています。また、酢酸はそれ自体、ペットボトルの原料であるポリエチレンテレフタラートの前駆体であるテレフタル酸を合成するときの反応溶媒としても大量に用いられています。

酢酸は現在、工業的にはメタノールと一酸化炭素との反応（モンサント法およびカティバ法）によって製造されています。メタノールは枯渇性の化石資源である天然ガスを主な原料とするため、持続可能性の観点から、植物由来の再生可能資源から容易に得られるエタノールを原料として酢酸を合成することが望ましいと考えられます。しかし、エタノールを酢酸へと変換するためには大量の酸化剤を必要とし、環境負荷が著しく大きくなるため、この手法を大スケール化することは難しいという問題がありました。

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一連の錯体触媒の開発に成功しました。目的とする有機物質変換反応において、これらを適切に使い分けて使用することにより、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。さらに現在は、これらの触媒系を応用し、再生可能な植物資源等から持続的に得られる有機小分子（主として C1~C3 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、合成化学的価値の高い有機物質の新しい合成手法を開発することに注力しています。

このような背景から本研究では、入手が極めて容易で取り扱いも非常に安全なエタノール水溶液を原料に用い、新しく開発したイリジウム錯体を触媒として活用することによって、世界中で大規模に使用されている酢酸を合成するための新しい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、当研究グループが既に開発していたイリジウム錯体触媒を使って、エタノール水溶液の脱水素化による酢酸合成反応を調査しました。このイリジウム錯体触媒はアルコールの脱水素化に高い活性を示しますが、酢酸は低収率でしか得ることができませんでした。イリジウム錯体触媒中に導入した機能性配位子の電子的特性と酢酸合成反応における触媒性能の相関を詳しく調べてみたところ、電子が豊富な機能性配位子を導入することによって、触媒性能が向上するであろうとの仮説に至りました。そこで、この仮説に基づいて電子の豊富な新しい機能性配位子の合成を行い、これをイリジウムに結合させた新しい錯体触媒を合成することに成功しました。

こうして得られた新規錯体触媒を用いて、エタノール水溶液の脱水素化による酢酸合成反応をあらためて調査しました。その結果、触媒性能が著しく向上していることが明らかとなり、エタノール水溶液から酢酸を収率 99%で得ることができるようになりました。しかも、反応の実施方法は、エタノール水溶液に塩基を加えて加熱還流するだけの簡単なものです。

さらに興味深いことに、今回開発した新しい触媒系では、合成化学的に有用な酢酸を効率的に得られるだけでなく、エネルギー源として利用価値の高い水素を同時に生産できるという利点もあります。例えば、酢酸を収率 99%で得た反応では、同時に水素を収率 95%で得ることができます。まさに一石二鳥の触媒系を開発したといえます。

なお、新しく開発したイリジウム錯体触媒は、空気や水にも安定で取り扱いやすく、反応後には回収して再利用が可能であることも大きな特長です。さらに、他の第一級アルコールを原料に使えば、対応するカルボン酸を合成することもできるので、応用範囲の点でも注目に値します。

3. 波及効果、今後の予定

現代の有機合成化学は、その原料のほとんどを枯渇性の化石資源に依存していることが大きな問題であるといえます。将来的な資源枯渇に備えるとともに、天然有機資源の有効活用の観点から、エタノールをはじめとする非枯渇性資源を原料とする環境調和性に優れた新しい合成反応を開発することが、専門的学問領域から求められており、その社会的要請も大きいものです。本研究で新たに開発した触媒系は、この点において重要度が高く、化石資源に依存しない社会へと移行するための基盤技術となる物質変換法として注目されます。本研究の登場によって、今後同様の観点から研究に取り組む研究者の増加が予測され、人々の暮らしを支えるテクノロジーの充実に貢献すると見込まれることから、大きな波及効果が期待できると考えています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省科学研究費「新学術領域研究：精密制御反応場」（課題番号：16H01018 ならびに18H04255）による支援を受けました。

<用語解説>

機能性配位子：配位子とは、金属に結合する原子や原子団のことを指します。配位子は、金属中心の電子的および立体的な特性を制御するために導入されますが、一般的な配位子は触媒反応の過程でその構造が変化することはありません。一方、機能性配位子とは、触媒反応の過程において、その構造を変化させながら金属と協働して能動的に働くもののことであり、一般的な配位子とは呼び方を変えて区別しています。

錯体触媒：金属原子と複数の配位子とが結合して形成した分子のことを金属錯体と呼びます。これを化学反応における触媒として用いる場合、錯体触媒と呼ばれます。錯体触媒は、金属に結合させる配位子を工夫することによって、触媒性能や反応の選択性を精密に制御できるという特長があります。

C1～C3 資源：有機分子中に含まれる炭素原子の数によって、C1、C2、C3 資源いうふうに区別して呼びあらわされることが多くあります。最近では、植物資源の発酵法等が大きく発展を遂げつつあり、様々な C1～C3 資源を化石資源によらずに手に入れることが可能となり、これらを有用な化合物へと変換する触媒的手法の開発が強く求められています。

<論文タイトルと著者>

タイトル： A Sustainable Method for the Synthesis of Acetic Acid Based on Dehydrogenation of an Ethanol-Water Solution Catalyzed by an Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand

著者： Masato Kuwahara, Masaaki Nishioka, Masato Yoshida, and Ken-ichi Fujita*

掲載誌： ChemCatChem DOI：10.1002/cctc.201800680 * Very Important Paper