無公害で無尽蔵な太陽エネルギーを利用する精密有機合成

産業科学研究所　精密分子創製化学研究分野

教授 **滝澤 忍**

特任助教 **Mohamed S. H. Salem**

Researchmap https://researchmap.jp/read0068650

Researchmap https://researchmap.jp/mohamedsalem

研究の概要

安価な市販のアルデヒド化合物（以下、アルデヒド）を原料に太陽光と酸素から過酸を、廃棄物を排出することなく合成することに世界で初めて成功しました。本研究では、原料のアルデヒドから過酸が生成する反応経路と、系中で生成した過酸と原料のアルデヒドとの副反応経路について、反応速度論と数理モデル解析から、従来法の問題である過剰酸化反応、及び本過酸合成反応機構詳細を解明しました。

研究の背景と結果

市販試薬であるメタクロロ過安息香酸（mCPBA）は、有機合成化学分野において汎用されている過酸の一つです。mCPBA は、酸素原子を容易に供与する独特のペルオキシ基（-O-O-）を有し、このペルオキシ基が様々な有機官能基と反応することで多様な機能性材料を提供します。図1の点線四角に示すようにmCPBAの合成法としては、アミド・酸塩化物・カルボン酸を有機・無機過酸化物と反応が報告されています。しかし、既存法では過酸化物由来の大量の廃棄物が生じます。アルデヒドを原料とする過酸への自動酸化は、アルデヒドが容易に入手可能でコスト効率が高いという理由から、最も魅力的な合成法の1つとして期待されてきました。しかしながら、アルデヒドを原料とした場合、過酸の生成が遅く、生成した過酸は速やかに原料のアルデヒドと反応してカルボン酸のみを与える問題がありました。そこで本研究では、課題①アルデヒドの自動酸化を鍵とする効率的な過酸発生方法の開発と、課題②過剰酸化による副反応抑制の二つの条件を満たす有機合成反応条件の探索を行いました。課題①に関しては、酸素雰囲気下、太陽光（または395～405nmのLED光）を照射することで効率的に有機過酸を合成できることを見出しました。課題②を解決するには、本反応で系中に同時に起こる様々な反応の速度（アルデヒドから有機過酸が生成する速度k_1、生成した過酸がクリーギー中間体を経由してアルデヒドを酸化しカルボン酸を与える速度k_{2a}、またはフェノールを与える速度k_{2b}、生成した過酸が自己分解する速度k_3）を見積もり理解する必要があります（図2）。反応速度論と数理モデル解析の結果、これまで報告されている多くの条件では個々の反応速度が$k_{2a}>>k_1>k_{2b} \fallingdotseq k_3$であるのに対し、酢酸イソプロピルを溶媒に用いると$k_{2a} \geqq k_1$となり他の副反応も抑制できることが判明しました。本結果は酢酸イソプロピルのカルボニル基α位水素が水素移動反応の水素源として機能し過酸とアルデヒドとの副反応を防ぎ、さらに過酸の生成を加速することが理由と考えられます。

研究の意義と将来展望

本手法は、有機合成、材料科学、環境および医療の分野で多様な用途を持つ過酸を環境調和型かつテーラーメイドに合成可能な新手法です。芳香族アルデヒド化合物のみならず脂肪族アルデヒドにも適用可能です。反応操作も非常に簡便で、工業的に広く用いられている酢酸イソプロピルを溶媒に用いることができます。尚、本酸化法を活用した化成品合成への社会実装研究を2023年12月より展開しています。

無公害で無尽蔵な太陽エネルギーを利用する有機合成反応の開発は、カーボンニュートラル・サーキュラーエコノミーの観点からも大変重要な研究テーマです。今後人類の生活圏が大気圏外にまで拡張すれば、様々な反応を促進するに足る太陽光エネルギーが24時間連続供給されるため、太陽光エネルギーを利用する有機合成反応プロセスは益々重要となります。来るべき時代に備え、光反応開発分野でも世界をリードする研究を今後も発信していきます。

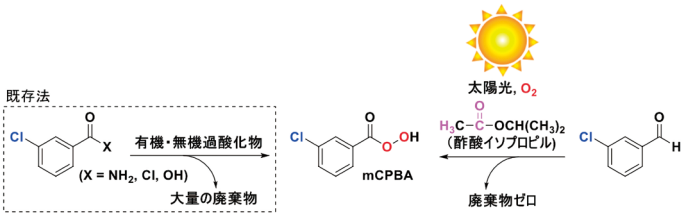

図1

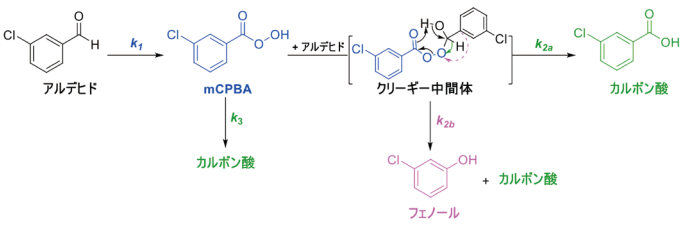

図2

特　　許	特願2023-192801
論　　文	Salem, Mohamed, S. H.; Takizawa, Shinobu; Kirihara, Masayuki et al. Light-induced autoxidation of aldehydes to peracids and carboxylic acids. Green Chemistry. 2024, 26(1), 375-383. doi: 10.1039/D3GC02951D Salem, Mohamed, S. H.; Takizawa, Shinobu; Kirihara, Masayuki et al. Green and efficient protocols for the synthesis of sulfonyl fluorides using potassium fluoride as the sole fluorine source. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2024, 12(32), 12135-12142. doi: 10.1021/acssuschemeng.4c03951 Salem, Mohamed, S. H.; Khalid, Md, Imrul; Takizawa, Shinobu et al. Electrochemical synthesis of hetero[7]helicenes containing pyrrole and furan rings via an oxidative heterocoupling and dehydrative cyclization sequence. Advanced Synthesis & Catalysis. 2023, 365(3), 373-380. doi: 10.1002/adsc.202201262
参考URL	https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/organization/srp/srp04.html
キーワード	太陽光エネルギー、精密有機合成、過酸