

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26620145

研究課題名(和文)芳香族イミンの光ハロゲン化を利用した有機物の全放置型脱ハロゲンプロセスの開拓

研究課題名(英文) Investigation of novel dehalogenation process of organic compounds through photo-halogenation of aromatic imines

研究代表者

直田 健 (Naota, Takeshi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：20164113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、申請者らが最近その端緒を見出した、光励起サリチルアルジミン種によるハロゲン化合物からの金属フリーなラジカル的ハロゲン移動反応を用いて、有機ハロゲン化合物からハロゲンを除去して飽和単価水素へ変換する高効率な脱ハロゲン化のための有機触媒反応を構築する事を目的とし、実施された。期間内に触媒化的脱ハロゲン化反応開発の足がかりとして、芳香族イミンによる脱塩素化反応の生成物の同定を各種分光学的解析によって試みた。

研究成果の概要(英文)：Novel dehalogenation process of organic compounds through photo-halogenation of aromatic imines has investigated.

研究分野：有機化学

キーワード：芳香族イミン ラジカル的ハロゲン移動反応 光ハロゲン化 脱ハロゲンプロセス

1. 研究開始当初の背景

ハロゲン置換化合物は、電気特性や柔軟性、耐摩擦性、高い洗浄能力など多くの目的物性が付与できる汎用炭素素材として、低分子、高分子を問わず用いられる。これら有用素材の近視眼的大量使用の帰結として使用後の直接廃棄と焼却処分による低温加熱によってダイオキシンをはじめとする強毒性ハロゲン生成物が発生したあげく、これが海洋を通じて大規模に環境へ拡散するという地球規模での汚染問題が顕在化している。途上国ではこれを放置、また先進主要国では高温焼却で生成したダイオキシンを継続燃焼させることで環境にCOとして放出し、残留ハロゲンは焼却残渣を中和させる機械工学的手法で、仮の解決を見ているものの、将来的視点での精密化学的手法による根本的解決の必要性は論を俟たない。

有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化は、その社会的要請から、多くの研究がなされている。リチウム、ナトリウム、亜鉛、ニッケルなどのアルカリおよび遷移金属を用いて複雑な脱ハロゲン型還元を経由し最終的に金属ハロゲン化物で回収する方法(式3)による伝統的な化学両論的手法のほか、特に最近ではハロゲン化合物を遷移金属触媒存在下に高压水素や還元剤、高压メタンを添加することで、炭化水素に変換する触媒的方法がよく研究されている(式4)。触媒的プロセスにおいては総じて下記に示す遷移金属によるC-X結合の酸化的付加による活性化、還元剤による金属ヒドリド種の生成と還元的脱離による触媒活性種の再生に伴う脱ハロゲン化合物の生成(スキーム1)が主たる作用機序となる。これらの手法では、高压水素、高温、ヒドリド金属を選択的に発生させる高価な還元剤、酸化的付加を効率よく起こす高価金属触媒が必須であり、その歴史的意義を基盤にさらなる低压、低温、非金属による安価で簡便な実用手法の開拓が望まれている。

申請者らは、ごく最近、 π 共有有機分子の蛍光発光特性の基礎研究の過程で、サリチルアルジミン分子のケトエナミンへの光異性化の際に、ハロゲン化アルキルの飽和炭化水素への変換が室温の温和な条件下に定量的に進行すること(式5)、さらに生成する新規化合物 cis-N-ハロケトエナミンは加水分解により元のサリチルアルジミンおよび次亜ハロゲン酸を経由してHXと酸素に変換されること(式6)を明らかにした。本研究ではこの新しい有機光反応とこれまで存在が知られていない新化合物の不安定性の原理を組み合わせ、図2に示す光有機触媒によるハロゲン化アルキルの飽和炭化水素への選択的かつ環境調和型の脱ハロゲンプロセスを構築しようとする点に斬新性がある。

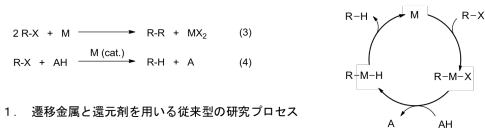


図1. 遷移金属と還元剤を用いる従来型の研究プロセス

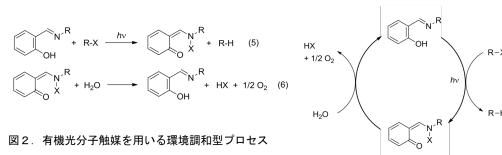
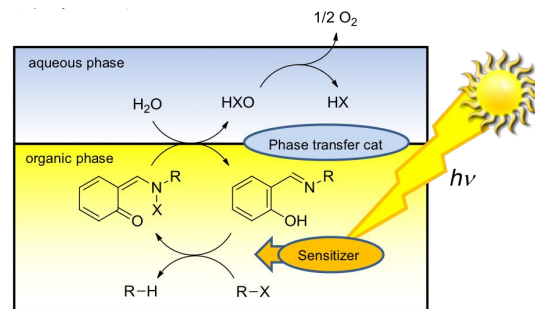


図2. 有機光分子触媒を用いる環境調和型プロセス



金属レドックスを使用する上記図1の従来型計画では、金属と配位子および還元剤の選択による高効率活性化とヒドリド種の生成が鍵である故に、極めて高価格システムにならざるを得ない。本手法では、安価な有機触

媒と水による蒸散防止型の触媒システムのため、自由度の高いシステム設計が可能となる。本研究では、最終的に究極のチャレンジとして、増感剤等を活用することで太陽光による全放置型の脱ハロゲン、炭化水素再利用システム構築に向けて研究を実施した。

2. 研究の目的

本研究では、次世紀の人類の発展にバランスするグローバルな環境擁護のために、新しく見出したハロゲンの光移動反応を鍵に簡便で安価な有機触媒による化学変換型の環境調和脱ハロゲンプロセス(式 2)の開拓を目標とする。ハロゲンを高精度で脱ハロゲン化する技術の確立は、炭素資源の有効利用の観点からも洗練された次世代プロセスとなる。

3. 研究の方法

申請者らは、ごく最近、有機金属分子の発光特性の研究の過程で、芳香族系イミノ化合物が、紫外光の照射下において温和な条件下にハロゲン化合物と反応して、ハロゲン移動反応が定量的に進行することを見出した(学術論文未発表)。例えば、N-ブチルサリチルアルジミンを CHCl_3 中室温で紫外光を照射させると、N-クロロ置換されたケトエナミン 2 が定量的に得られる。生成物は、水に対して極めて不安定であるが無水条件化での注意深い NMR, NOESY 等の分析によって、カルボニル基と塩素原子がシス配座で極度に近接固定された、これまででない高歪み化合物であることが明示された。さらにこの反応は多くの芳香環、窒素原子上への多くの置換体や、イミノピロールでも同様にハロゲン移動が効率よく進行する端緒をつかんでいる。本研究では、この反応の適用範囲に関して、下記に示す化合物群への適用可能性を探り、脱ハロゲン触媒として最適の反応性と安定性を有する化合物あるいは化合物群確定を目

指した。実際には、前述の塩素化反応の実施後、得られた化合物の NMR, IR 等による構造解析と、結晶化させた後、単結晶 X 線結晶構造解析による同定を目指した。現在までの所、NMR や IR から対応する化合物の生成が示唆されており、より直接的な証拠を得るための準備を進めている。目的物の単結晶も得られ、X 線結晶構造の解析が進行中である。

申請者らは上記反応で定量的に生成する N-クロロケトエナミンが容易に加水分解され、元のサリチルアルジミンと次亜塩素酸を与えることを見出している。次亜塩素酸は光照射で酸素への分解が容易に起こるので、この事実は以下に示す高度環境適応型脱ハロゲン有機触媒プロセスが可能であることを示している。これらの達成のため、上記反応を水添加した状態で実施することで、触媒的ハロゲン化と加水分解が起こる条件を目指して、NMR を用いた解析により追跡した。現在までのところ、触媒的な加水分解には至っていないが、様々な条件を検討するなかで、効率良い条件を探索中である。

4. 研究成果

本研究ではイミノピロールを用いた塩素化反応の様々な検討(基質適用範囲や速度論解析)や反応中間体の単離のための結晶化等を実施した。現在までのところ、中間体と思われる化合物の X 線結晶構造解析に成功しており、今後、これらの解析とともに詳細な機構研究を行っていく予定である。また、触媒的ハロゲン化物の分解反応の準備として、水添加状態での塩素化反応、続く加水分解の予備的な検討を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

直田 健 (Naota Takeshi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：20164113