

平成 29 年度有機合成化学協会賞(技術的なもの)

日本軽金属株式会社 化成品事業部

市場開発部 部長

蒲原ケミカル工場 部長

蒲原ケミカル工場 研究員

イハラニッケイ化学工業株式会社

研究開発部 リサーチフェロー

静岡理科大学 理工学部

物質生命科学科 教授

杉山 幸宏氏

浅輪 智丈氏

岡田 倫英氏

木村 芳一氏

桐原 正之氏



杉山 幸宏氏



浅輪 智丈氏



岡田 倫英氏



木村 芳一氏



桐原 正之氏

(業績)「新規酸化剤「次亜塩素酸ナトリウム5水和物(SHC5)」の工業化とその酸化反応への応用」

次亜塩素酸ナトリウム水溶液はクリーンかつ安価な酸化剤として広く知られているが、工業的有機合成に使用する場合、希薄溶液であること、反応性、安定性が低いという課題があった。また、次亜塩素酸ナトリウムは5水和物として固体で存在しえるが、この工業的な製造方法は知られていなかった。そこで受賞者らは鋭意検討し、高純度な次亜塩素酸ナトリウム5水和物の工業的製造法を確立し、平成25年にニッケイジアソー®5水塩(SHC5)として上市した。さらにSHC5がこれまでにない高い酸化力を示すことを明らかにした。以下にその概要を述べる。

1. 次亜塩素酸ナトリウム5水和物($\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、SHC5)の工業的製法の確立

SHC5を高純度で単離するためには、SHC5だけでなく、副生する食塩の晶析挙動も把握する必要がある。そこで $\text{NaOCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系3成分相図を作成し、食塩が共晶しない晶析条件と、晶析原液に求められる組成を得るための反応条件を、それぞれ工業的に確立した。得られたSHC5は非常に高純度であり、次に示す新たな特徴を示すことを明らかにした。

2. SHC5の特性発見と有機合成反応への応用

受賞者らは、得られたSHC5が高純度であり、冷蔵保存下で非常に安定であることを明らかにし、前述した従来品の欠点を克服する化合物であることを示した。さらにSHC5を酸化剤とした反応検討を行った結果、従来品には見られなかった高い酸化力を示すことを明らかにした。

(1) アルコール類の酸化反応

TEMPO存在下、SHC5を用いることで第一級アルコールはアルデヒドに、第二級アルコールはケトンに高収率かつ選択的に酸化されることを示した。SHC5の酸化力が高いことから、従来品に比べpH調整が不要であり、立体的に嵩高い基質にも適用でき、さらに有機溶媒なしでの反応も実施可能であることを示した。

(2) 含硫黄有機化合物の酸化反応

通常ジスルフィドおよびチオールのスルホニルクロリド

への変換反応では、塩素ガスや塩化スルフリル等の毒性の高い試薬が必要であるが、SHC5を用いることで触媒を使用することなく短時間・高収率で反応が進行することを見出した。これは本反応系において、次亜塩素酸ナトリウムが使用可能であることを示した初めての例である。また、SHC5がスルフィドの酸化反応において、高選択的にスルホキシドまたはスルホンを与えることを明らかにした。本反応ではSHC5の当量規制と溶媒種の変更のみで酸化段階の制御が可能である。

(3) その他の応用例

SHC5は前述の酸化反応以外に、グリコール開裂やホフマン転位、オキサジリジン合成、芳香族ハロゲン化、ハロラクトン化反応等にも適用可能であり、簡便な操作で効率よく反応が進行することを見出している。

このようにSHC5は高純度・高酸化力に起因して様々な酸化反応に応用可能であり、さらに高濃度であることから高い容積効率、排水量の削減が可能となる環境調和型の酸化剤である。これらの観点から本研究成果は有機合成化学のみならず有機工業化学の発展にも大きく寄与しており、有機合成化学協会賞(技術的なもの)に十分値するものと認められる。

[略歴]

杉山 幸宏氏 昭和62年静岡大学大学院工学研究科修士課程修了、現在、日本電極(株)執行役員生産本部長

浅輪 智丈氏 平成9年東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了

岡田 倫英氏 平成23年埼玉大学大学院理工学研究科修士課程修了、平成28年博士号取得(岐阜薬科大学)

木村 芳一氏 昭和55年大阪府立大学大学院工学研究科博士課程修了

桐原 正之氏 平成2年大阪大学大学院薬学研究科博士課程修了