

＜ 反応性をデザイン可能な水溶性酸化剤の探索研究 ＞

研究年度 令和 3年度
 研究期間 3年度～ 3年度
 研究代表者名 倉橋 拓也
 共同研究者名

・ はじめに

塩素系漂白剤の主成分である次亜塩素酸ナトリウムは強力な酸化作用を示す有用な薬剤で、排水処理やカビの除去など、社会の幅広い分野で長年にわたり利用されてきた。化学的に見た場合の次亜塩素酸ナトリウムの問題点は、有機化合物に酸素原子を付加する望ましい反応だけでなく、副反応として塩素化反応も進行する点にある（図1）。塩素化反応の結果生成する有機塩素化合物は塩素系漂白剤を使用した時の刺激臭の原因物質であるが、喘息などの呼吸器疾患を引き起こす懸念があるとの指摘もある。

この問題を解決するためには、塩素原子を含まない非塩素系の酸化剤を用いる必要がある。すでに酸素系漂白剤の主成分として過酸化水素が知られているが、次亜塩素酸ナトリウムと比べると反応活性が大きく劣っており代替するには力不足と言わざるを得ない。

本研究では、オゾンや過酸化水素などの既知の酸化剤を酸素原子の供給源にして、炭酸などの水溶性化合物を「酸素原子の中継ぎ」として利用することで、クリーンで強力な酸化活性を持つ新しい水溶性酸化剤の探索研究に取り組む。得られた新規薬剤と代表的な有機化合物の酸化反応を系統的に行うことで、次亜塩素酸ナトリウムとの反応性の違いを定量的に明らかにする。

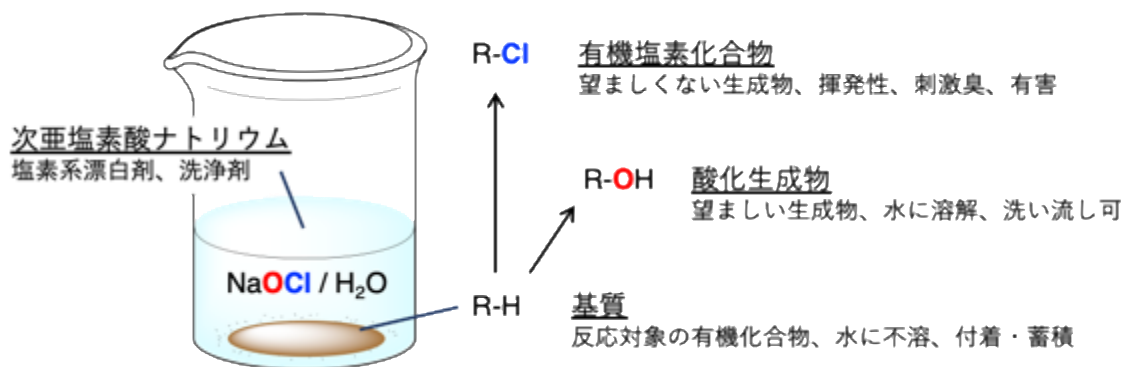


図1 次亜塩素酸ナトリウム酸化剤の問題点

・ 研究内容と研究成果

本年度は、(1) 紫外線照射によって反応系中に反応活性種を生成させる方法、(2) オゾンファインバブルを反応系中に導入する方法、の2つについて同時に検討を進めた。このうち(1)については、ごくわずかな程度の反応進行を確認したが、効率的に反応進行させることのできる手法開拓には至っていない。一方、(2)については反応性の低い有機化合物を効率的に反応可能であることがわかった。さらには炭素-炭素単結合解離を伴う非常に難易度の高い反応進行もわずかではあるが認められた。本項では、本年度大きな進展のあった(2)の研究について報告する。

使用した反応装置を図2に示す。この装置のポイントは、酸素ガスの流量とオゾン濃度を制御することで、反応系中に導入するオゾン量を厳密に制御することができる点にある。またマイクロレベルの穴が多数開いた多孔質ステンレススパージャーを通じてオゾンガスを吹き込むことで、オゾンファインバブル化することができる。

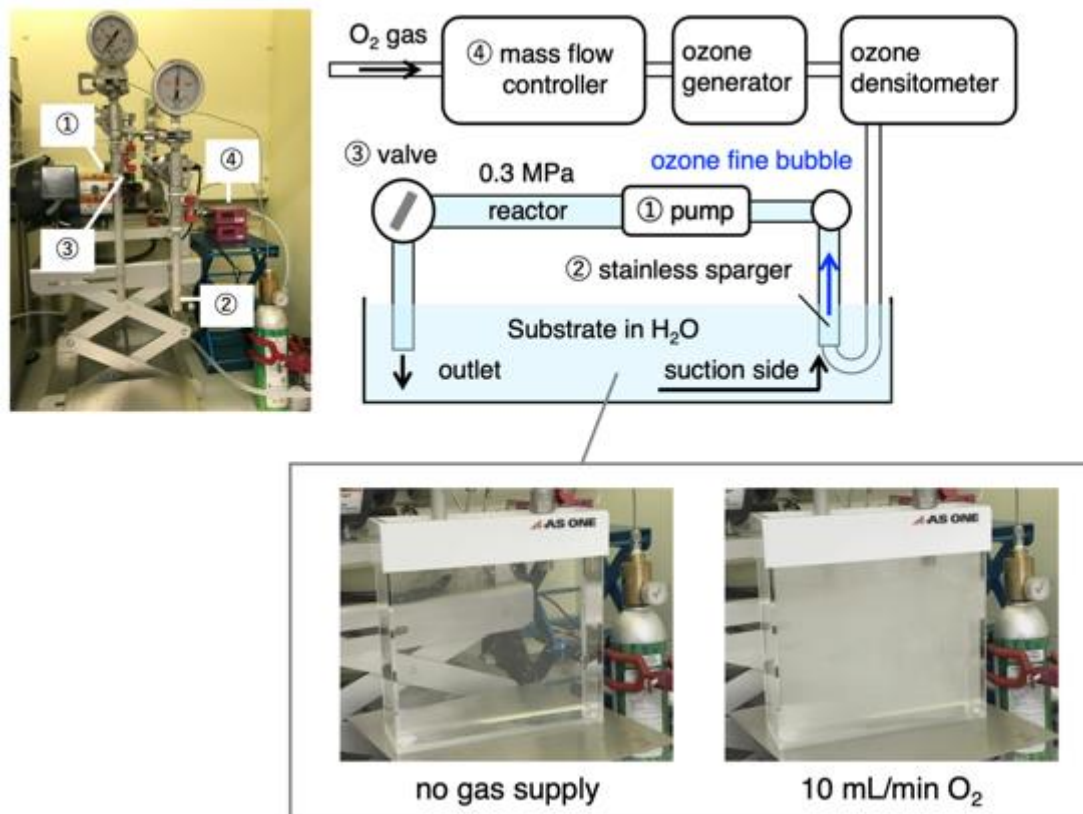


図2 ファインバブルオゾン反応装置の概略図

この反応装置を使って、水溶性有機化合物であるアルコール類の酸化反応を検討した（図2）。大学初年度の有機化学の教科書にもよく取り上げられる最も基本的な素反応である。この反応は、塩素消毒剤の次亜塩素酸ナトリウムやオキドール主成分である過酸化水素では全く進行しない。重金属を含む化学試薬や高コストの触媒が必要になる。

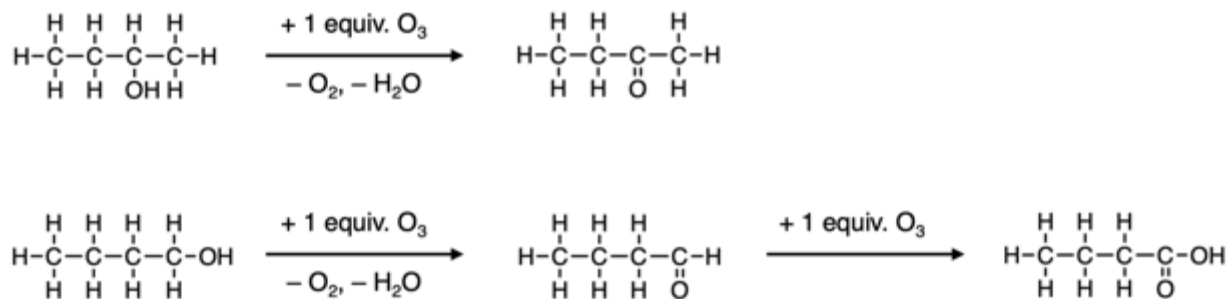


図3 アルコールの酸化反応と化学当量

上の 2-butanol の反応について、30分ごとにサンプルを採取しながら4時間反応追跡を行った（図4）。今回使用した基質はいずれも沸点が100℃を超えていて決して揮発しやすい有機化合物ではないが、ファインバブル条件下では容易に気相中に放出されることがわかった。この気相放出分を差し引き

して、オゾンとの反応分を算出した。その結果を見ると、投入したオゾンの物質量とほぼ同じ量の 2-butanol が消失していることがわかった。この結果から、ファインバブル化して反応系中にオゾンガスを留めおくことによって、ほぼ定量的にオゾンガスが反応に用いられていることがわかった。一方、酸化生成物としてケトンのみが観測されたが、概ね6割程度の収率であった。ただし生成物ケトンもファインバブル条件で揮発しており、その気相放出分を考慮するとこれよりも収率が高いと考えられる。2-butanol に関しては、オゾンがほぼ定量的に反応して高い収率でケトンを生成していることから、有機化合物が分解するような反応経路は存在しないことが明らかになった。

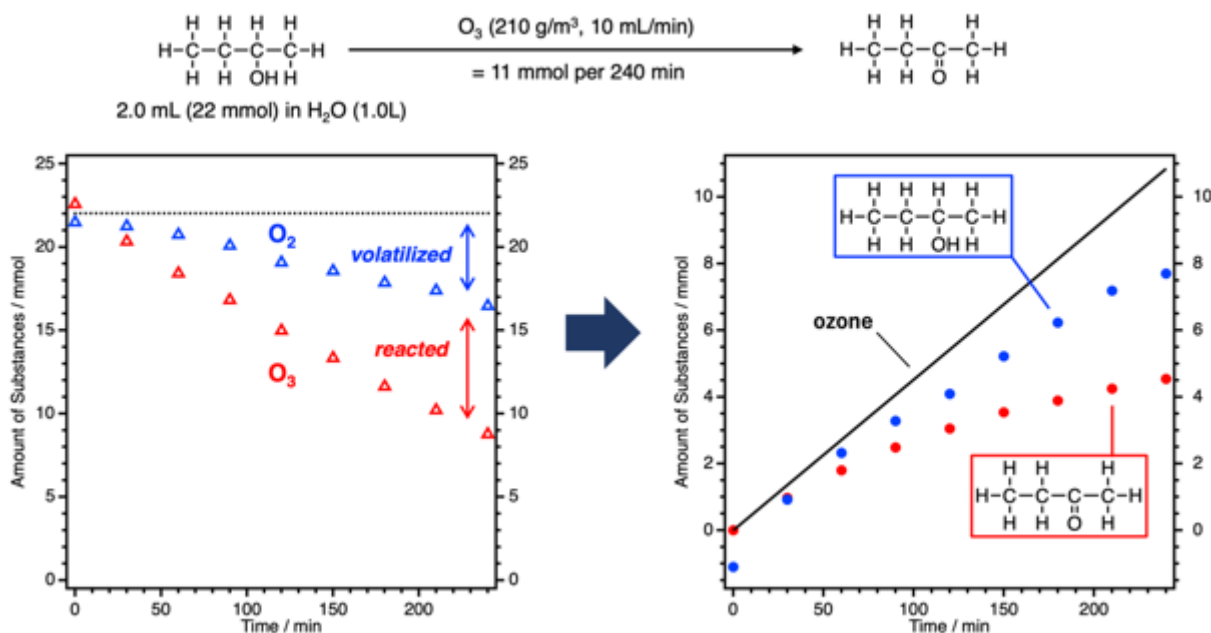


図4 オゾンと 2-butanol の反応

一方、図3下段の 1-butanol の反応についても投入オゾン量と基質消失量の関係を調べたところ、2-butanol と全く同じく投入したオゾンがほぼ定量的に反応に消費されていることがわかった (data not shown)。

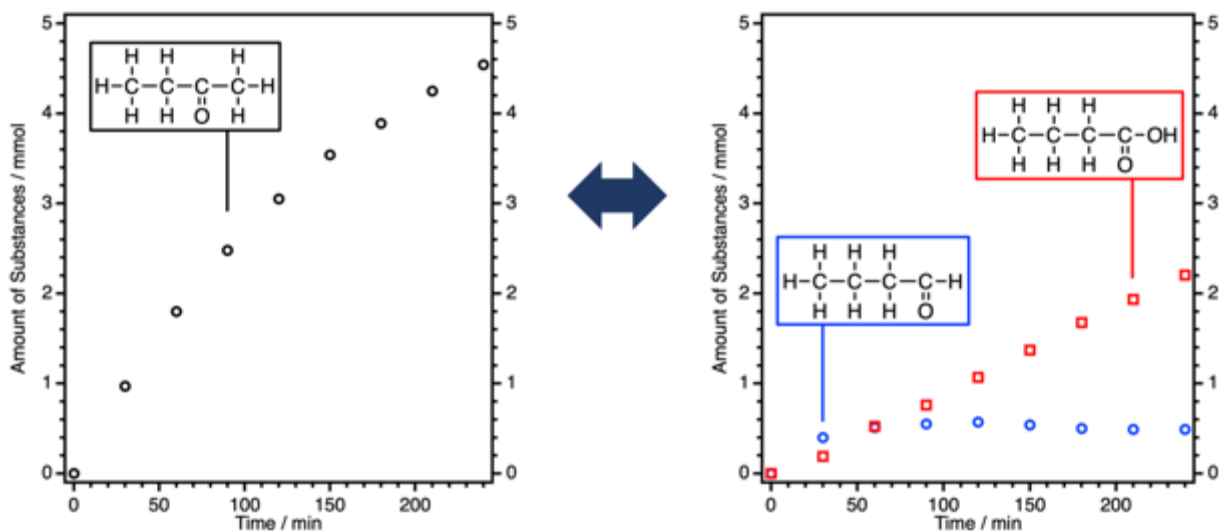


図5 2-butanol と 1-butanol のオゾン酸化生成物の相違

一方、1-butanolの酸化生成物としてアルデヒドとカルボン酸が検出された。生成量を2-butanolの場合と比較すると、半量程度であることがわかった（図5）。これはカルボン酸生成には化学当量として2等量のオゾンが必要なことに対応していると考えられる。つまり水溶液中の水和オゾンを使った反応は、ラジカル連鎖を伴う制御困難な反応がメインではなく、主としてクリーンな酸素原子移動で反応進行していることが明らかになった。ただし1-butanolのオゾン酸化についてのみ極微量の酸化分解生成物が検出された。炭素-炭素結合解離を伴う酸化分解反応は、目的によっては非常に有用であるため、今後、このマイナールートの更なる研究も必要だと考えられる。

・ おわりに

今回の研究の結果、ガス状オゾンをつラインバブル化することで、ほぼ定量的に水溶性基質と反応させることに成功した。この結果は、ガス状オゾンを経化学反応に活用する上で大きな意義があると考えられる。過剰量のオゾンを使って反応させる従来の方法では、腐食性のオゾンが未反応のまま大量に残存・放出されることになって、反応装置へのダメージも大きかった。また水溶性オゾンの反応はラジカル連鎖を伴う制御困難なものではなく、アルコールからケトンへのクリーンな酸化反応が進行していることもわかった。

本研究は、今年度卒業の学生が卒業研究として参画し、1年半にわたって取り組んだ研究成果を含んでいる。ここまでの研究成果は、当該学生と連名で今年度末の全国レベルの学会で学会発表を行う。⁽¹⁾

(1) Takuya Kurahashi, Yuka Nakao “Catalyst-Free Oxidation of Alcohols with Ozone Fine Bubble”

日本化学会 第102春季年会