



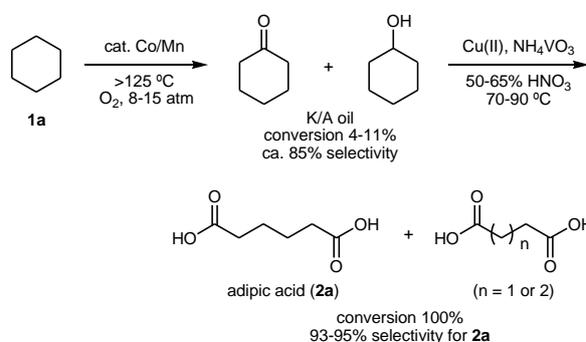
常温・常圧下におけるシクロヘキサンからアジピン酸への
有機触媒的直接酸化法
**Synthesis of Adipic Acid via the Organocatalytic Direct Oxidation of
Cyclohexane under Ambient Temperature and Pressure**

松本 洋平、栗山 正巳、山本 耕介、西田 孝洋、尾野村 治 (長崎大院医歯薬)

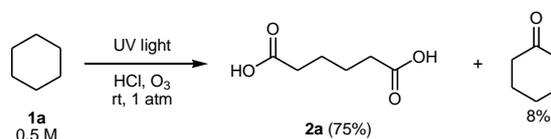
アジピン酸はナイロン-6,6やその他ポリエステルを合成するために世界で年間350万トン以上消費されている重要な合成中間体である。現在、アジピン酸の合成は硝酸酸化による二段階法が主に採用されている。一段階目において、シクロヘキサンを酸素により酸化することでK/Aオイルへと変換するが、高い選択性(85%)を維持するためにコンバージョンを低く抑える必要がある(4-11%)ため代替となる効率的手法が求められている¹⁾(Scheme 1a)。今までに、一段階から多段階に至るまで数多くのアジピン酸の合成方法が開発されている中で、金属触媒の存在下効率的にシクロヘキサンから一段階でアジピン酸を合成する手法が注目を集めてきた。

より最近では、環境調和性の観点からメタルフリーの合成法に焦点が移ってきている。例として、HwangらはUVとオゾンを用いたシクロヘキサンからアジピン酸への直接酸化法を報告している²⁾(Scheme 1b)。この酸化法は非常にシンプルかつ効率的であるが、工業規模においては大スケールなUVリアクターの開発や副生成物としてペルオキシドの爆発性を考慮する必要がある。有機触媒は様々な反応において現在大いに研究されている分野であるが、シクロヘキサンからアジピン酸への酸化反応においてはほとんど報告例がなく、有機触媒的に高いコンバージョンと選択性を達成することはいまだ挑戦的な課題であるといえる。本研究では、*N*-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)誘導体が有機分子触媒として有効に作用することを見出し、穏やかな条件下金属を用いずに高効率、高選択的にアジピン酸を得ることに成功している(Scheme 1c)。詳細な反応条件の検討や適用範囲、予想される反応機構について発表する。

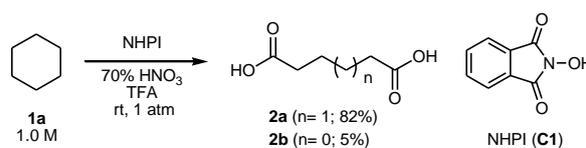
(a) Nitric acid process (industrial method)



(b) Ozone-UV approach (Hwang)



(c) Organocatalytic approach (*this work*)



Scheme 1. Synthetic approaches towards the production of adipic acid.

<参考文献>

- 1) A. Castellan, J. C. J. Bart, S. Cavallaro, *Catal. Today* **1991**, 9, 237–254.
- 2) K. C. Hwang, A. Sagadevan, *Science* **2014**, 346, 1495–1498.

発表者紹介

氏名 松本 洋平 (まつもと ようへい)
所属 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科

学年 博士課程 4年
研究室 医薬品合成化学研究室

