

有機ヨウ素化合物の電解製造プロセスの開発

育成研究：JSTイノベーションプラザ京都 平成17年度採択課題
「機能性材料を指向した有機ヨウ素化合物の資源循環型電解製造プロセスの開発」

代表研究者：京都大学大学院工学研究科 教授 吉田 潤一



研究概要

ヨウ素は国内で自給できる数少ない希少な天然資源であり、有機ヨウ素化合物は電子材料や医農薬の重要な合成中間体として広く使用されている。本プロジェクトでは、マイクロリアクターと電極反応を用い、効率的な有機ヨウ素化合物の製造法の実用化を目指す。

研究内容、研究成果

芳香族ヨウ素化合物の工業的な合成法として、芳香族化合物を芳香族ジアゾ化合物へ変換後、ヨウ化物イオンにより置換する方法が製造プロセスとして汎用されている（図1）。しかしながら、この方法は、多段階合成であること、危険なジアゾ化合物を経由しなければならないこと等の問題点を有し、有効な方法であるとはいえない。これに対して、ヨウ素の電解酸化によってヨウ素陽イオンを調製し、これを用いて直接芳香族化合物をヨウ素化する合理的な方法が知られている。我々は、この電解法が原理的に廃棄物の出ないクリーンな合成法である点に着目し、この方法の工業的利用を目指して研究を行った（図2）。

工業的に利用可能なヨウ素活性種の生成技術の確立

一般に有機電解は有機溶媒中で通電を可能とするために、テトラブチルアンモニウム（ Bu_4NBF_4 ）のような支持電解質を用いて行われる。これまでのヨウ素の電解酸化もこのような支持電解質を用いて行われてきたが、これらは一般に環境負荷が大きく、高価であり、しかも電解反応後の分離操作が煩雑になるなど、実用化を指向する上では大きな問題点となっていた。

本研究ではこの問題点を解決するべく、工業的に使用可能な（安価で分離が容易な）支持電解質の探索を行った。その結果、硫酸などの酸がヨウ素の電解酸化を行うための支持電解質として機能することを見出した。発生させたヨウ素陽イオンをヨウ素化剤としてトルエンと反応させると高収率でヨードトルエンが得られた（図3）。

選択的ヨウ素化技術の確立（オルト／パラ選択性およびモノ体／ジ体選択性の制御）

トルエンなどの一置換ベンゼン誘導体のヨウ素化を行う場合そのオルト／パラ選択性が問題となる場合がしばしばある。我々は、ヨウ素化の際、添加剤としてジメトキシエタンを加えることによって一置換ベンゼン誘導体のヨウ素化のオルト／パラ選択性が向上することを見出した（図4）。

一方、電解ヨウ素陽イオンを用いるジメトキシベンゼンなどの高活性芳香族化合物のヨウ素化は、混合比1：1で反応させた場合でも、最初に生成したモノヨウ素化生成物がさらにヨウ素陽イオンと反応してジヨード化生成物が生成する場合がしばしば見られる。これは、試薬が均一に混合するよりも反応速度が速いためである。我々は、このような問題をマイクロミキサーを用いて、フロー系でヨウ素陽イオンと芳香族化合物とを高速かつ効率的に1：1に混合することによって回避できることを実証した（図5）。本電解ヨウ素化システムを用いて、各種芳香族化合物を効率的にヨウ素化し、芳香族ヨウ素化合物を収率良く得ることができた（表1）。

今後の展開、将来の展望

電解法の利点を生かし、企業として新しいものをできるだけ早く世に出す力を身につけ世の中のニーズにいち早く応える。様々な芳香族ヨウ素化合物を合成、製造、上市までの時間を短縮し物質特許が取れる化合物の探索検討を行う。本プロジェクト終了後、JST等の研究開発事業の利用により京都大学、日宝化学株式会社およびダイソー株式会社の三者で、本研究開発を推進し、その後、製品化・事業化を目指す予定である。

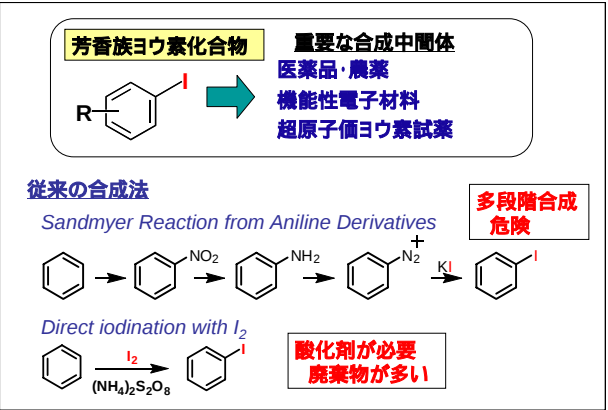


図1. 本プロジェクトの背景

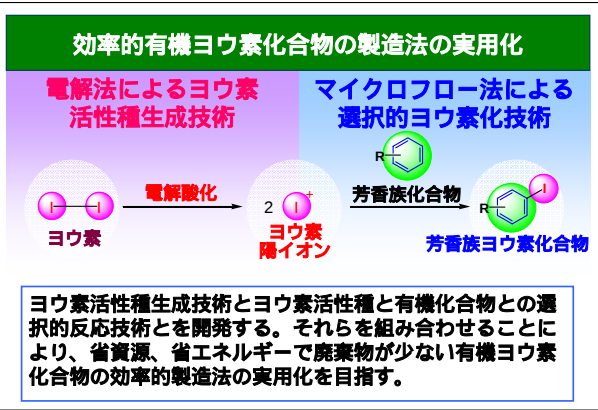


図2. 本プロジェクトの目標

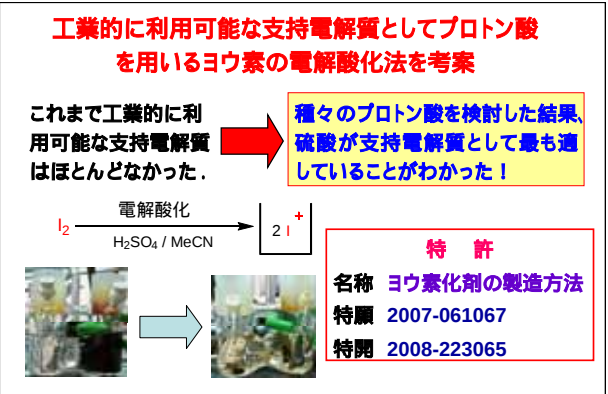


図3. 工業的に利用可能なヨウ素活性種生成技術の確立

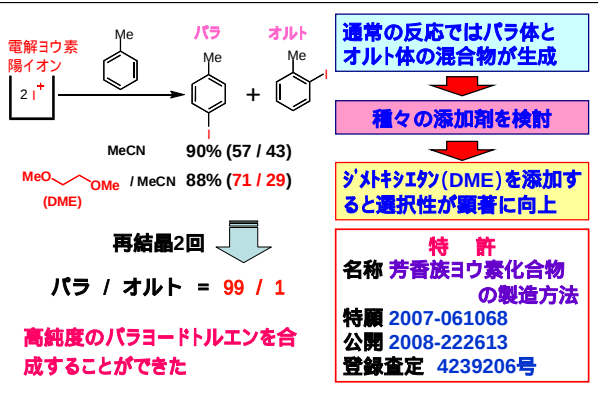


図4. 4-ヨードトルエンの選択的製造技術の確立
位置選択性の制御

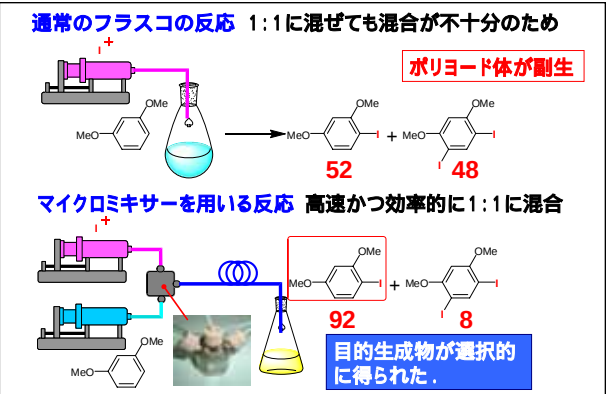


図5. マイクロフロー法による選択的ヨウ素化技術の開発
モノ体／ジ体選択性の制御

表1. I^+ を用いる様々な芳香族ヨウ素化合物の合成

芳香族化合物（原料）	芳香族ヨウ素化合物	芳香族化合物（原料）	芳香族ヨウ素化合物

本法により様々な芳香族ヨウ素化合物を合成できた

研究体制

- ◆ **代表研究者**
京都大学大学院工学研究科 教授 吉田 潤一
- ◆ **研究者**
菅 誠治（京都大学） 野上 敏材（京都大学） 三井 均（日宝化学） 谷森 滋（日宝化学）
緑川 晃二（日宝化学） 萩原 祐二（日宝化学） 塩満 さやか（日宝化学） 古川 喜朗（ダイソー） 井本 裕樹（ダイソー） 清水 宏勝（ダイソー） 片岡 和英（科学技術振興機構）
- ◆ **共同研究機関**
日宝化学株式会社、ダイソー株式会社

研究期間

平成18年4月 ～ 平成21年3月