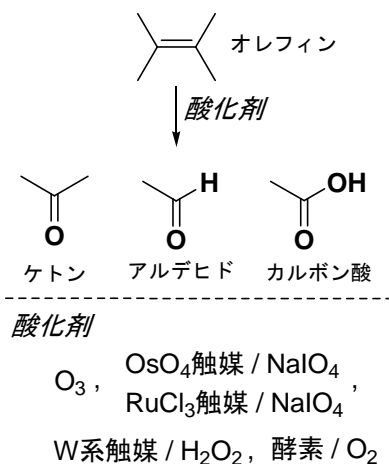


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	1. 酸化・還元
中項目	1-1. オレフィンの酸化
小項目	1-1-3. オレフィンの開裂

概要（200字以内）

オレフィンの酸化開裂は、ケトン、アルデヒドやカルボン酸などのカルボニル化合物を合成する反応として広く利用される。一般にはオゾン酸化剤に用いる方法と、四酸化オスmiumや塩化ルテニウムを触媒とし過ヨウ素酸ナトリウムを酸化剤に用いる方法がある。最近では環境問題を考慮し、過酸化水素や酸素を酸化剤とする触媒的反応の開発が活発に行われており、今後は上述の従来法が環境重視型の新規法に置き換わる可能性がある。



現状と最前線

オレフィンの酸化開裂反応によるケトン、アルデヒドおよびカルボン酸の合成は、有機合成化学において最も基本的な変換反応の一つであり幅広く利用されている。一般には、オレフィンをオゾン酸化することでオゾニドを得、次いで生成したオゾニドを亜鉛、ジメチルスルフィド、水素、ホスフィン類などの還元剤で処理することでアルデヒドやケトンが得られる。この反応は特殊な反応装置を必要とし、またオゾニドは不安定な化合物であるため、残存した状態で溶媒を留去して濃縮すると爆発の危険性があり取り扱いに注意が必要である。一方で、オゾン酸化の代わりにクロム酸や過マンガン酸塩による酸化開裂反応も知られている。

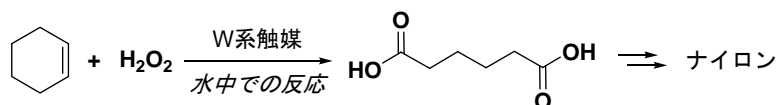
触媒量の四酸化オスmiumを用い、過ヨウ素酸ナトリウムを酸化剤としオレフィンの酸化開裂によりカルボニル化合物を得る方法もオゾン酸化と同様に広く利用されている。しかし、四酸化オスmiumには毒性があるなどの問題がある。塩化ルテニウム/過ヨウ素酸ナトリウムを用いた反応も数多く報告されており有用な手法の一つである。しばしば過ヨウ素酸ナトリウムの代わりにオキソンが酸化剤として使用されることもある。

これらの酸化開裂反応は、その開発の歴史は古いものの現在においても天然物や生理活性物質、医薬品などの合成において不可欠な手法である。しかしながら、それらの手法には反応の危険性や試薬の毒性など問題があるため、環境に配慮した方法として過酸化水素や酸素を酸化剤に用いた触媒反応の開発が近年活発に行われている。これらの酸化剤は、反応後酸化剤由来

の生成物としては水のみとなる。

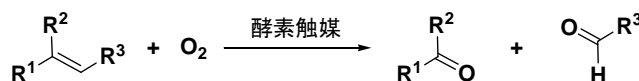
ペルオキシタングステン酸塩を触媒に用い、過酸化水素を酸化剤とするオレフィンの酸化開裂によるカルボン酸の合成は、生成物の収率も良く有用な方法である。タングステン酸触媒存在下、過酸化水素により水中でシクロヘキセンからアジピン酸を合成する方法が開発されている。既存のアジピン酸製造法においては、硝酸酸化を利用するため地球温暖化物質である窒素酸化物の生成は避けられないが、本法によるアジピン酸合成はナイロン合成のグリーンルートとして注目されている。

～ナイロン合成のグリーンルート～



一方、分子状酸素は無尽蔵に存在するため安価でかつクリーンな酸化剤であるが、その酸化力は弱いため酸素酸化によるオレフィンの開裂反応の成功例はほとんどなかった。最近酵素を用いることで、オレフィンの酸素酸化によるカルボニル化合物への酸化開裂反応が室温下で進行することが報告された。この反応は、バイオ触媒を用いた環境調和型の方法として注目されている。

～バイオ触媒を用いた新規な方法～



参考文献 第5版実験化学講座 17 有機化合物の合成Ⅴ 酸化反応, 日本化学会編

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
過酸化水素酸化を利用した合成反応の応用例の蓄積（反応の一般性の幅広い認知）
不均一系触媒を用いることによる触媒の回収および再使用の検討
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
常温・常圧の空気下での高効率触媒反応の開発
官能基選択的な酸化開裂反応の実現

キーワード

オゾン酸化・カルボニル化合物・触媒・環境調和型・グリーンケミストリー

(執筆者： 坂口 聡)