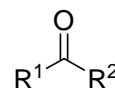
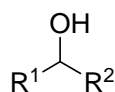


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	1. 酸化・還元
中項目	1-2. アルコールの酸化
小項目	1-2-1. 触媒的酸化

#### 概要（200字以内）

アルコールの酸化反応では、数々の量論反応が開発され実験室合成で使われてきた。しかし工業規模では様々な問題があり、環境調和性からも、過酸化水素または酸素分子を反応剤に用いる触媒的酸化が理想的である。過酸化水素ではタングステン酸触媒、酸素分子ではパラジウムや銅などの金属触媒や TEMPO など有機分子触媒が開発されているが、触媒回転数、選択性、基質適用範囲など全てを満足する理想の反応まで改良が必要である。

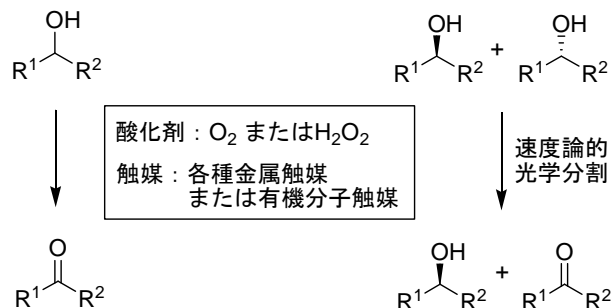


酸化剤：O<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
触媒：各種金属触媒  
または有機分子触媒

#### 現状と最前線

アルコールの酸化反応は、有機合成で極めて重要な反応であり、古くよりクロム酸、酸化マンガ、ジメチルスルホキシド、超原子価ヨウ素反応剤などの酸化剤を用いた量論反応が開発されてきた。これらは実験室規模の合成では非常に有用であるが、工業規模になると様々な問題が発生し実用化に困難を伴う反応とされている。そこで、経済性や廃棄物の少なさ、また近年重視されている環境調和性の観点から、反応剤として過酸化水素または酸素分子（空気）を用いる触媒的酸化が理想的と考えられ開発が進められてきた。過酸化水素を反応剤にする場合、タングステン酸と相間移動触媒を組み合わせた触媒系は最高 179000 回の触媒回転数を示し、また無溶媒条件で反応が行える場合もあることから実用上大変優れた反応といえる。さらに反応条件の設定次第で、一級アルコールの酸化をアルデヒドで止めたり、カルボン酸まで酸化したり制御することもできる。基質によっては工業的実施が十分に可能であろう。酸性条件下での反応となるため保護基の選択に制約をうけることや、官能基許容範囲に関するさらに広範なデータが必要であること、不斉反応化は全く進んでいないなどの問題が残されており、今後のさらなる発展が期待される。一方、酸素分子を反応剤に用いる場合、古くから知られている固相担持白金触媒を始め、銅、鉄、金、コバルト、パラジウム、ルテニウム、バナジウムなど様々な金属錯体触媒および固相担持触媒が開発されてきた。また有機分子触媒として TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ) や NHPI (N-ヒドロキシフタルイミド) が開発さ

れてきた。反応系によっては有機分子触媒と金属錯体触媒が組み合わせて用いられる。酸素分子を用いる酸化では固相担持パラジウム触媒で 236000 回という触媒回転数が報告されている例もあるが、一般的には 1000 回以下で、典型的には 20–100 回程度のものが多い。また基質適用範囲も十分に広いとは言えず、ベンジルアルコール及びその誘導体に限定されている場合も多い。一方で、不斉反応に関しては進んでおり、数々の二級アルコールの速度論的光学分割が行える。パラジウム触媒では選択性（両鏡像体間の反応速度



比) は 20–50 程度と比較的良好であるが、不斉源が天然物 (スパルテイン) に限定されており、一方の鏡像体しか供給できない問題点がある。最近、ようやく異なる不斉源の利用が報告されている段階である。ルテニウム触媒による不斉反応ではこうした制約はないが光による活性化が必要である。金属触媒による酸素分子を用いる酸化は、実用化に向けて触媒回転数、基質適用範囲とも改良が必要であるが、反応機構が触媒によって異なっており、それぞれのメカニズムを考慮した対策が必要になる。一方、TEMPO や超原子価ヨウ素化合物  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  を用いる反応を触媒化し、酸素分子を酸化剤として使うことができるようになりつつある。これらも、触媒回転数、基質一般性などまだまだ課題が多いが、金属を用いない触媒反応として注目されており、今後の発展が期待される。

文献: 香月 昴、化学と工業、59 巻(5) 548–551 (2006)、辻 康之、化学と工業、59 巻(5) 552–554 (2006)、今 喜裕、佐藤一彦、化学と工業、59 巻(5) 555–558 (2006)

#### 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

実験室合成で、超原子価ヨウ素反応剤の代わりになる基質適用範囲を備えた触媒的酸化反応の開発。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

実験室合成、工業スケール合成、どちらにも適用できる幅広い基質一般性を備えて触媒回転数も十分に大きい触媒的酸化反応の開発

#### キーワード

酸素分子、過酸化水素、触媒回転数、基質適用範囲、選択性