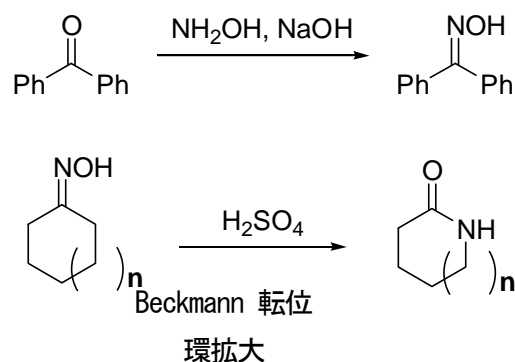


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	2. 保護基
中項目	2-2. カルボニル基の保護
小項目	2-2-2. オキシム化

概要（200字以内）

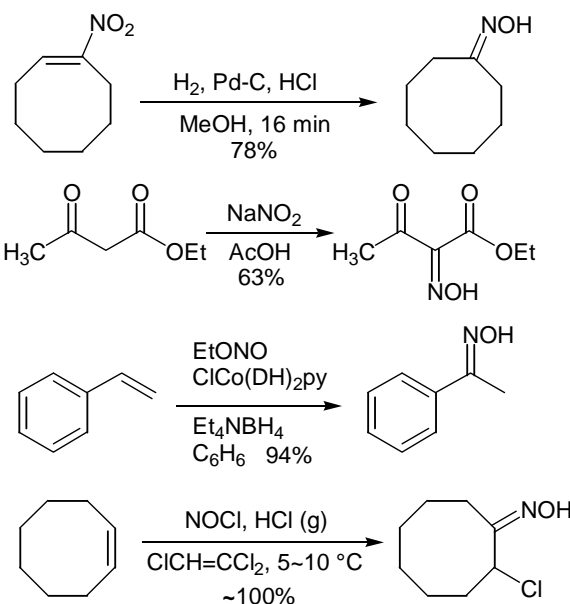
オキシムはカルボニル化合物の保護基として有用であり、また Beckmann（ベックマン）転位の鍵中間体である。特に環状オキシムは環拡大によりラクタムを生じ、ナイロン製造の重要な合成中間体となっている。オキシムは通常ヒドロキシアミンとカルボニル化合物との脱水縮合により合成されるが、この他にも、ニトロアルケンの還元やニトロソ化物の転位などによる合成法も利用されている。



現状と最前線

オキシム誘導体の合成法

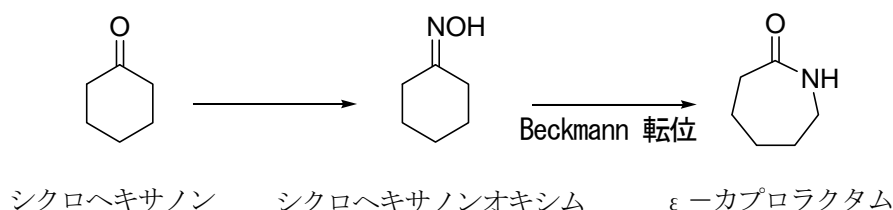
- ・縮合反応による合成：ヒドロキシアミンとカルボニル化合物との脱水縮合による合成法で、もっとも一般的な手法。
- ・還元反応による合成：ニトロアルケンの水素添加による方法。
- ・酸化反応による合成：活性メチレン化合物と亜硝酸エステルとの反応により α -ニトロソ化と続く転位により合成する方法。
- ・置換反応による合成：亜硝酸エステルに対する置換反応を鍵ステップとする合成。
- ・付加反応による合成：塩化ニトロシルのアルケンへのマルコフニコフ型付加反応。
- ・転位反応による合成：亜硝酸エステルの光照射による合成法。Barton 反応として知られ、ステロイドに多用されている。



オキシム合成の最前線

・ 硫安フリーのラクタム合成

ナイロン6の原料であるカプロラクタムは、従来のプロセスでは大量の硫安（アンモニウム）が副生するだけでなく、副原料製造・硫安回収のための多大な設備が必要である。これに対して、住友化学は、「硫安フリーのカプロラクタムプロセス開発とその工業化」により経済産業省から第1回経済産業大臣表彰「ものづくり日本大賞」を受賞した（化学工業日報：2005年8月3日、詳しくは住友化学ホームページに掲載）。



以上のように、オキシムは保護・脱保護という古典的な反応から、さらにこれを鍵中間体とする新たな合成反応（例えば、奈良坂紘一ら、TCl メール、2005年4月）が検討されており、合成中間体として魅力あるものとしてさらに大きな展開を見せることが期待される。

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

オキシムの合成法は、様々な条件での合成法が確立されており、研究段階から実用化への道を歩んでいる。しかしながら、近年、環境問題という新たな問題が浮上してきている。オキシムに限らず、縮合反応の多くは、酸性、アルカリ性の条件下で行う場合がほとんどであり、従来は反応後これを中和して排水していたが、徐々にこのような方法は規制がかかってきている。したがって、安価で、中性条件での合成法が求められる。

また、シクロヘキサンの酸化によるニトロソ化物の合成法は将来性の高いオキシム合成法として注目される（Y. Ishii, Chem. Asian J., 2006, 1, 712）。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

オキシムは応用的な利用にその研究課題が広がってきている。特に、将来的な窒素酸化物の大幅な規制に向けて、現在の研究の指向はこのような問題をほぼ正確に捕らえていると考えられる。したがって、いかなる条件においてもアンモニウム塩などの廃棄物を生じない製造法の確立が大きく求められる。

キーワード

ベックマン転位、カルボニル保護、ラクタム製造、含窒素化合物合成中間体、硫安フリーのカプロラクタムプロセス

（執筆者： 小川 昭弥 ）