



研究ノート

簡便かつクリーンな酸化剤としてのオゾン

野島 正 朋*

Ozone as a Convenient and Clean Oxidant

Key Words : Ozone, Carbonyl Oxide, Peroxide

1. はじめに

オゾン (O_3) は酸素の無声放電により容易に発生させることが出来る。その強力な酸化力 (飽和炭化水素でさえも酸化される), また運転, 維持管理の容易さ (電源の on-off でオゾンの発生を制御できる) から, 廃水および上水の処理, 食品の殺菌, 漂白, 脱臭, 空気の浄化, 金属のエッチング, 洗浄, 医療用機器消毒, 紙パルプの漂白等, その積極的な利用が顕著にひろがっている。このことに関連して, 高効率オゾン発生器の開発も進み, 例えば昭和エンジニアリング (株) 製 PSA SGL-60M 型発生器では, 1 時間あたり 30kg ものオゾンが発生することが出来る^{1,2)}。

さて有機工業化学の立場からすると, 高付加価値物質の製造プロセスとして, このクリーンかつ簡便なオゾン酸化を取り込むことが夢である。その可能性を示すものとして二つの例を上げる。図 1 はマラリヤの特効薬として注目を集めている Artemisinin の類縁化合物の合成³⁾ を, 図 2 にはマクロイド合成へのオゾン分解の利用⁴⁾ を示している。

我々のアプローチは, アルケンのオゾン分解で生成するカルボニルオキシド (R_2COO) を環状過酸化合物合成の鍵中間体として用いることである。種々の環状過酸化合物が特異な生理活性を示すことから⁵⁾, もしこの手法で多様な環状過酸

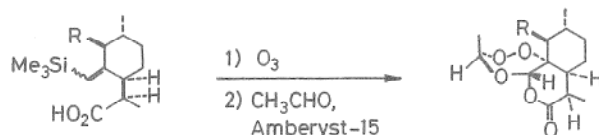


図 1

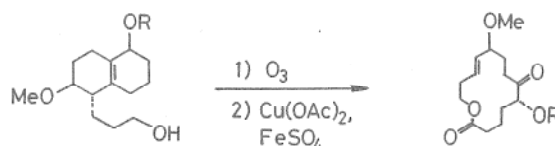


図 2

化物が効率良く合成出来るならば, それは新しい医薬品等の創製につながるのではと期待した。

2. カルボニルオキシドの選択的発生

我々の目的を達成するためには, カルボニルオキシドを効率良く選択的に発生する方法を開発することがまず必要である。カルボニルオキシド (3) の前駆物質として, ビニルエーテル (1) にまとをしぼった^{6,7)}。その理由として, (a) 電子に富むビニルエーテルのオゾンに対する反応性はきわめて高く, 結果として他の基質の存在下でも選択的にオゾンと反応すること, また (b) 一次オゾニド (2) の開裂の方向が選択的であることがあげられる (図 3)。実際に一連の

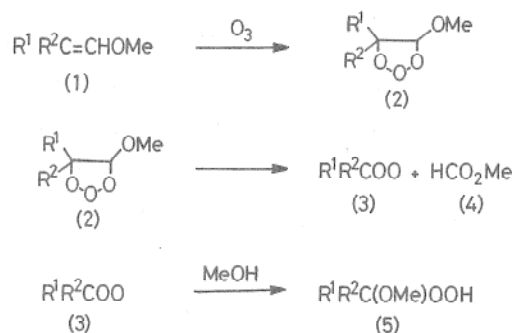


図 3



*Masatomo NOJIMA
1941年2月7日生
大阪大学大学院工学研究所博士課程, 昭和44年修了
現在, 大阪大学工学部プロセス工学専攻, 講師, 工学博士, 有機合成化学
TEL 06-877-5111

ビニルエーテルのオゾン化を検討したところ、種々の置換基をもつカルボニルオキシド (3) が効率良く発生する。このことに対応して、メタノール中でのオゾン化では、 α -メトキシアルキルヒドロペルオキシド (5) が高い収率で単離される。

3. カルボニルオキシドの反応

カルボニルオキシドが1,3-双極子としてカルボニル化合物に付加し、二次オゾニド (6) を与えることは古くから知られている (図4)。この

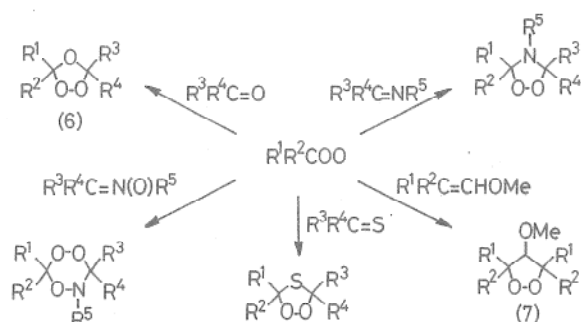


図4

カルボニル化合物に対する高い反応性の故に、しかしながら、カルボニルオキシドのもつ他の性質がおおい隠されてきたともいえる。すなわち、通常のアルケンのオゾン化では、カルボニルオキシドとともにカルボニル化合物が副生するが、この両者の反応が早いと、たとえ他の基質が存在する場合でも、二次オゾニド (6) の生成が優先することになる。一方、ビニルエーテルのオゾン化で副生する蟻酸アルキル (4) は、カルボニルオキシドに対して極めて低い反応性しか示さないため、この反応ではカルボニルオキシドの共存する1, 3-求双極子に対する反応が観測されることになる。

このことを利用して、種々1,3-求双極子存在下でのビニルエーテルのオゾン分解を行ったところ、ビニルエーテルに由来するカルボニルオキシドの1,3-求双極子への付加が容易に起り、対応する環状過酸化物が高い収率で得られた (図4)⁶⁾。ここで用いられた1,3-求双極子は、ケトン、 α -ジケトン、 α -ケトエステル、電子吸引性置換基をもつエステル、イミン、アジン、チオケトン、ニトロソ等広範囲にわたる。また無置換ビニルエーテルのオゾン化では、ホルム

アルデヒドオキシドが過剰に存在するビニルエーテルに環化付加し、対応する1,2-ジオキサラン (7) も得られる⁷⁾。結論として、数年前まではカルボニルオキシドはカルボニル化合物としか反応しないと考えられていたが、これら一連の発見により、カルボニルオキシドの化学が一挙に広がりを見せたことが判る。

4. おわりに

クリーンかつ簡便な酸化剤であるオゾンを用いる重要な有機工業化学プロセスは、残念ながらいまだ開発されていない。この理由の一つとして、オゾン分解反応で生成する過酸化物の爆発の危惧が、工業化プロセスとしての採用をためらわせるのであろう。裏返した見方をすると、この過酸化物そのものが高付加価値をもつ物質である可能性がある。またここでは述べなかったが、二次オゾニド (6) および α -メトキシアルキルヒドロペルオキシド (5) の高付加価値化合物への安全な変換方法が、実験室段階では開発されている。このように考えると、オゾン酸化は古い手法ではあるがいまだ多くの可能性を秘めているのではなからうか？

参考文献

- 1) P. S. Bailey, "Ozonation in Organic Chemistry," Academic Press (1978, 1982), Vol. 1 and 2.
- 2) 宗宮巧編著「オゾン利用水処理技術」公害対策技術同友会 (1989).
- 3) M. A. Avery, W. K. M. Chong, and J. E. Bupp, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1487 (1990).
- 4) L. Schreiber and W.-F. Liew, J. Am. Chem. Soc., 107, 2980 (1985).
- 5) S. Patai, Ed., "The Chemistry of Peroxides," Wiley (1983).
- 6) M. Nojima, Reviews on Heteroatom Chemistry, 5, 23 (1991).
- 7) R. L. Kuczkowski, "Advances in Oxygenated Processes," A. L. Baumstark, Ed., JAI Press (1991), pp.1-42.