

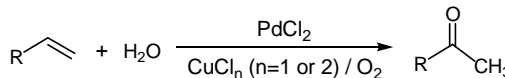
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	1. 酸化・還元
中項目	1-1. オレフィンの酸化
小項目	1-1-2. ヘキストワッカー型酸化

概要（200字以内）

ワッカー型酸化とは、 PdX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{OAc}$ 等) に配

位したアルケンに酸素求核剤等が付加し、その後 HPdX 脱離を経る反応を言う。一般に、 CuX_2



助触媒と O_2 酸化剤により触媒作用が営まれる。末端アルケンに対応するメチルケトンに容易に変換され、メチルケトン等価体となる。分子内ワッカー型酸化は複素環化合物の合成法となる。不斉ワッカー型酸化やグリーンケミストリーを目指したワッカー型触媒の開発が注目される。

現状と最前線

水溶液中で塩化パラジウムと塩化銅の二元系触媒と分子状酸素を用いて、エチレンからアセトアルデヒドを工業的に製造する方法をヘキスト・ワッカー法という。高級末端アルケンは、含水ジメチルホルムアルデヒド溶媒を用いる手法により対応するメチルケトン体を与える。多くの官能基は損なわれず、この手法は有機合成に広く用いられている（図1）。末端オレフィンに比べて内部オレフィンのケトン化は容易でない。水の代わりにアルコールやジオールを反応剤に用いる

とアセタール体を得られる（式1）。一般に、ワッカー型酸化と言わ

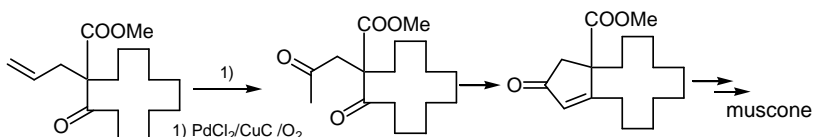
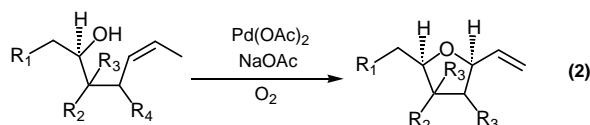
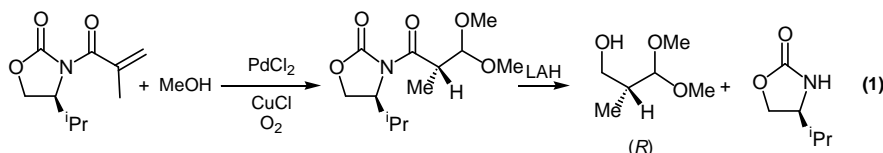


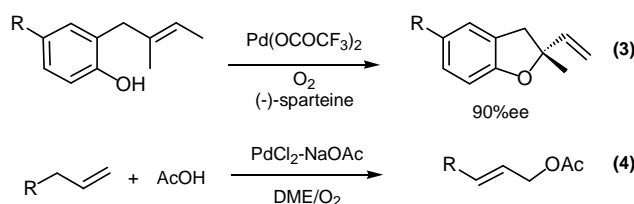
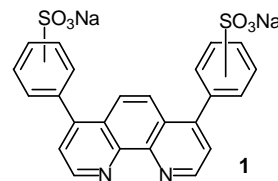
図1

れる反応は PdX_2 ($\text{X}=\text{Cl},$

OAc 等) に配位したアルケンに O や N 求核剤等が付加し、その後 HPdX 脱離を経る反応を言う。分子内に $\text{C}=\text{C}$ 結合と OH あるいは NHR 基などを持つ化合物は、分子内のワッカー型酸化により対応する複素環化合物を与える（式2）。



グリーンケミストリーの観点から、Pd(OAc)₂触媒を 1) ピリジンと 2-プロパノール, 2) 水溶性フェナンスロリン誘導体 **1** と NaOAc, あるいは 3) ヘテロポリ酸の一つであるモリブドバナドリウム酸 (NPMoV/C) と組み合わせた系が注目される。含水 N, N'-ジメチルアセトアミド中で PdCl₂ 触媒と分子状酸素のみを用いる方法や、不斉分子内のワッカー型酸化触媒とし Pd(OCOCF₃)₂[(-)-sparteine] を用いる系 (式 3) や、末端アルケンから末端位のアセトキシ化 (式 4) 等が、最近、報告されている。



一般に、この型の反応で生成する HPdX は Pd(0) と HX に分解し、式 5~7 で示される触媒機作で PdX₂ が再生されるとされている。しかし、CuCl₂ 助触媒がなくてもアルケンのケトン化が起こること等から、HPdX あるいは Pd(0) が O₂ と反応し、XPdOOH が触媒種として作用する機構 (図 2) に関心が寄せられている。

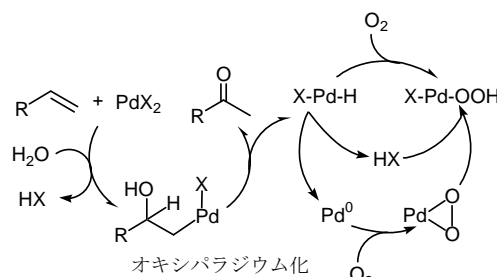
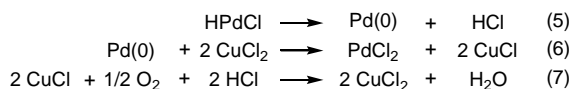


図 2

- 1) T. Hosokawa, *PETROTECH*, **25**, 801-805 (2002).
- 2) J. M. Takacs and X-t. Jiang, *Curr. Org. Chem.*, **7**, 369-396 (2003).
- 3) S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3400-3420 (2004).
- 4) T. Punniyamurthy, S. Velusamy, and J. Iqbal, *Chem. Rev.*, **105**, 2329-2363 (2005).

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

- 1) グリーンケミストリーとしてのワッカー型反応の利用
- 2) 高エナンチオ選択的不斉ワッカー型反応の開発
- 3) Pd と Cu 触媒に対する酸素分子の作用機作の解明

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) ワッカー型触媒を用いた末端アルケンからのアルデヒド合成法の開発
- 2) 分子内ワッカー型酸化反応を用いたファインケミカルズの実用的合成
- 3) 高効率触媒システムの開発

キーワード

アルケン, 塩化パラジウム, 塩化銅, 酸素分子, 酸素求核剤

(執筆者: 細川 隆 弘)