

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	1-1-4. アリル位の酸化

<p>概要（200字以内）</p> <p>オレフィンのアリル位の酸化反応は、アリルアルコール誘導体の合成法として重要である。最近では光学活性な配位子からなる金属錯体を用いた、触媒的不斉酸化反応の研究が活発に行われ、光学活性アリルアルコール誘導体の合成法の一つとなりつつある。また、オレフィンのアリル位の酸化はα,β-不飽和ケトン、アルデヒドの直接的な合成法にもなる。しかし、オレフィンのアリル位の酸化反応では、官能基ならびに位置選択性のさらなる向上が求められる。</p>																			
<p>現状と最前線</p> <p>オレフィンのアリル位の酸化反応は、アリルアルコール誘導体の一段階合成法である。また、α,β-不飽和ケトンやアルデヒドもオレフィンのアリル位の酸化により合成が可能である。表1にオレフィン類のアリル位の酸化に用いられる代表的な酸化法ならびに主生成物をまとめた。</p>																			
<p>表1. オレフィンのアリル位の酸化法</p>																			
<table border="1"> <thead> <tr> <th>酸化法</th> <th>酸化生成物</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>cat. $\text{SeO}_2 / t\text{-BuOOH} / \text{AcOH}$</td> <td>allyl acetate</td> </tr> <tr> <td>$\text{Hg}(\text{OAc})_2 / \text{AcOH}$</td> <td>allyl acetate</td> </tr> <tr> <td>cat. $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{cat. Cu}(\text{OAc})_2 / \text{cat. Quinone} / \text{O}_2 / \text{AcOH}$</td> <td>allyl acetate</td> </tr> <tr> <td>cat. $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{cat. NPMoV} / \text{cat. Quinone} / \text{O}_2 / \text{AcOH}$</td> <td>allyl acetate</td> </tr> <tr> <td>cat. $\text{CuBr} / \text{PhCOO}t\text{Bu}$</td> <td>allyl benzoate</td> </tr> <tr> <td>Metal/Porphyrin/$\text{O}_2 / \text{h}\nu$</td> <td>α,β-unsaturated ketone</td> </tr> <tr> <td>$\text{SO}_2 / \text{O}_2 / \text{AcOH}$</td> <td>$\alpha,\beta$-unsaturated ketone</td> </tr> <tr> <td>CrO_3-Pyridine complex</td> <td>α,β-unsaturated ketone</td> </tr> </tbody> </table>	酸化法	酸化生成物	cat. $\text{SeO}_2 / t\text{-BuOOH} / \text{AcOH}$	allyl acetate	$\text{Hg}(\text{OAc})_2 / \text{AcOH}$	allyl acetate	cat. $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{cat. Cu}(\text{OAc})_2 / \text{cat. Quinone} / \text{O}_2 / \text{AcOH}$	allyl acetate	cat. $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{cat. NPMoV} / \text{cat. Quinone} / \text{O}_2 / \text{AcOH}$	allyl acetate	cat. $\text{CuBr} / \text{PhCOO}t\text{Bu}$	allyl benzoate	Metal/Porphyrin/ $\text{O}_2 / \text{h}\nu$	α,β -unsaturated ketone	$\text{SO}_2 / \text{O}_2 / \text{AcOH}$	α,β -unsaturated ketone	CrO_3 -Pyridine complex	α,β -unsaturated ketone	<p> $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R} \longrightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OR}')-\text{R}$ $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R} \longrightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ </p> <p>$\text{R}' = \text{H, alkyl, acyl etc.}$</p>
酸化法	酸化生成物																		
cat. $\text{SeO}_2 / t\text{-BuOOH} / \text{AcOH}$	allyl acetate																		
$\text{Hg}(\text{OAc})_2 / \text{AcOH}$	allyl acetate																		
cat. $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{cat. Cu}(\text{OAc})_2 / \text{cat. Quinone} / \text{O}_2 / \text{AcOH}$	allyl acetate																		
cat. $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{cat. NPMoV} / \text{cat. Quinone} / \text{O}_2 / \text{AcOH}$	allyl acetate																		
cat. $\text{CuBr} / \text{PhCOO}t\text{Bu}$	allyl benzoate																		
Metal/Porphyrin/ $\text{O}_2 / \text{h}\nu$	α,β -unsaturated ketone																		
$\text{SO}_2 / \text{O}_2 / \text{AcOH}$	α,β -unsaturated ketone																		
CrO_3 -Pyridine complex	α,β -unsaturated ketone																		

オレフィンと二酸化セレンとの反応はアリル位の酸化法として有用であり、アリルアルコール誘導体の合成に用いられている。通常、酢酸が溶媒として用いられるため、生成物はアリルアセテート誘導体となる。二酸化セレンを触媒的に用いる目的で、触媒量の二酸化セレンと化学量論量あるいは少過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドや過酸化水素等の酸化剤よりなる反応系が用いられる。酸素を用いたオレフィンの酢酸エステル誘導体への変換法としては、酢酸溶媒中、酢酸パラジウムを触媒に用い、系中で生成した Pd(0) の再酸化剤としてキノンを共存させる方法が知られている。最近では、さらにあわせてキノンも触媒的に用いる試みがなされ、系中で生成したヒドロキノンを酢酸銅、二酸化マンガンやヘテロポリ酸を用いて再酸化する方法が見出されている。他の有用なオレフィンのアリルエステルへの酸化法としては銅触媒を用い、等量のパーエステルを酸化剤とする Kharasch-Sosnovsky 反応が知られている。特にこの反応は、光学活性な (+)- α -シウノウ酸エチルやアミノ酸からなる銅(II)塩により不斉アリル酸化反応が進行することが見いだされて以来、不斉アリルエステルの合成法として注目されている。しかし、反応速度が遅いなど解決すべき問題点は多い。また、酢酸アリルへの変換法としては、酢酸水銀を化学量論量に用いた方法があり比較的収率は良いが、水銀化合物の使用が問題となる。

α,β -不飽和カルボニル化合物への酸化法としては、Collins 試薬を化学量論量用いる方法や、光照射下でのポリフィリンを用いた酸素酸化法、二酸化硫黄—酸素共存系での反応などが知られる。しかし、いずれの酸化法も基質が限定され、また、アリル位の酸化と共に炭素—炭素二重結合の酸化も競争的に起こるなどの問題点がある。

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

- 1) オレフィンのアリルアルコールへの直接酸化を可能にする酸化法の開発
- 2) 高収率かつ高エナンチオ選択的なアリル位酸化法の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 共酸化剤を用いることなく、酸素のみでのオレフィンのアリル位の酸化を可能とする触媒の開発
- 2) 高位置選択的な酸化法の開発

キーワード

酸化反応、オレフィン、アリル位

(執筆者： 西 山 豊)