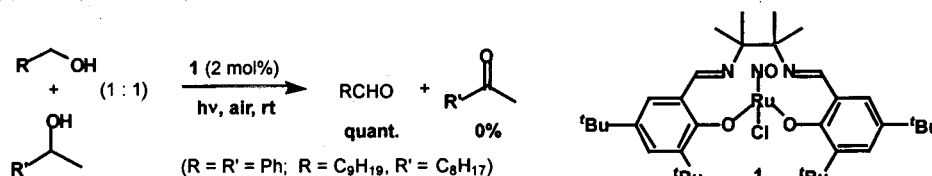


複雑な構造をもつ天然有機化合物などの合成では、第二級アルコールがしばしば必要となる。この目的のためにこれまでに多くの手法が開発されてきたが、それらの大部分は量論量の化学的酸化剤を必要としており、原子効率の低さ、環境への負荷が問題となっている。この両者を解決する酸化法として、分子状酸素を用いる触媒的酸化が注目されている。最近優れたアルコールの触媒的酸素酸化がいくつか報告されているが、これらの手法の多くは第二級アルコールも酸化することが知られている。以前著者らは、可視光照射下で活性化されるキラルなサレンルテニウム錯体を触媒に用いて、ラセミ第二級アルコールのエナンチオマー区別的酸素酸化を報告した。この反応では、アルコール酸素がルテニウムイオンに配位してからケトンに酸化される。一方、サレン錯体では金属イオンとエチレンジアミン部からなる5員環キレートが半イス型もしくはエンベロープ型の配座をとることが知られている。この二つの点から、キレート環上にアキシャル置換基を導入することができれば、アルコールの立体的高ささを区別して酸化ができるものと期待された。

そこで今回、テトラメチルエチレンジアミンと3,5-ジ-*t*-ブチルサリチルアルデヒドからアキシャルメチル基を持つサレンルテニウム錯体 **1** を新たに合成し、これらを用いて第二級アルコールの存在下で第一級アルコールの選択的酸素酸化を検討した。その結果、第一級アルコールの酸化が優先して進行し、対応するアルデヒドが定量的に得られることを明らかにすることができた。特にベンジルアルコールと1-フェニル-2-エタノール及び1-デカノールと2-デカノールの競争反応実験では、いずれもケトンはいずれも生成せず、アルデヒドのみが得られた。興味深いことに、本反応では生成したアルデヒドからカルボン酸への酸化は全く進行しない。さらに、本反応はニトロ基、エステル基、及びメトキシ基等の様々な官能基を持つアルコールの酸化にも適用でき、対応するアルデヒドを定量的に与えた。本反応は化学選択性が高く、空气中で室温という温和な条件下で円滑に進行するため、操作性に優れた環境調和型のアルコール酸化法としても極めて有用である。



プロキラルな環状ケトンの不斉 Baeyer-Villiger 反応は、有用なキラルビルディングブロックである光学活性なラク톤を直接与える合成化学的に重要な手法である。このため、これまでに活発な研究が行われてきたが、高エナンチオ選択性を示す基質は比較的限られている。例えば、最も簡単なプロキラルケトンである3-置換シクロブタノンの不斉 Baeyer-Villiger 反応では最高47% eeの選択性しか得られていない。今回我々は、Baeyer-Villiger 反応の反応機構に立脚した合理的な触媒設計を行うことにより、3-アリーールシクロブタノンの反応で良好なエナンチオ選択性を達成することができた。

Baeyer-Villiger 反応は、二段階よりなる。まず第一に過酸化物がルイス酸によって活性化されたカルボニル炭素を攻撃して Criegee 付加体を生成し、次いでカルボニルの  $\alpha$  炭素がペルオキシ酸素原子上へ転位する。それ故、Baeyer-Villiger 反応の不斉化には、過酸化物の付加における面選択性と転位における場選択性の制御を同時に行なうことが不可欠となる。前者は主に立体的要因によって規制されると考えられるが、後者の場選択の制御には Criegee 付加体の酸素-酸素結合のコンホメーションを制御することが必要である。このコンホメーションの制御は、Criegee 付加体が適切な不斉場をもつ金属イオンとキレート環を形成すれば達成されるものと期待される。効率よくキレート環を形成するためには、金属イオンは隣接した二つの空の配位座をもつことが必要である。そこで我々は、ルイス酸性が高く、かつ容易にペルオキシメタル種を生成するサレンコバルト錯体に着目し、上記の考え方に基づいて隣接した二つの空の配位座を与えるシス- $\beta$ 構造を有するキラルカチオン性錯体 **1** を設計した。**1** を触媒として不斉 Baeyer-Villiger 反応を検討した結果、3-アリーールシクロブタノン類の反応でいずれも75% ee以上の良好な選択性を得ることができた。

本研究の成果は、不斉 Baeyer-Villiger 反応触媒の設計に重要な指針を与えるものである。また、本法は溶媒にアルコール、共酸化剤に過酸化水素水を利用しており、操作性に優れた環境調和型反応である。

