遷移金属触媒を用いたアルコールの 環境調和型酸化反応

林 昌彦*
川端 裕寿

Environmentally Benign Oxidation of Alcohols using Transition Metal Catalysts

Masahiko Hayashi* and Hirotohi Kawabata

Recently reported oxidation process of alcohols using molecular oxygen as an oxidizing agent in the presence of catalytic amount of transition metals such as copper, ruthenium, palladium compounds will be reviewed. Oxidation of alcohols based on hydrogen transfer reaction between alcohols and simple olefins such as ethylene is also described. That is, some benzylic and allylic alcohols can be converted into the corresponding carbonyl compounds using a catalytic amount of palladium on activated carbon (Pd-C) under ethylene atmosphere. The combination of Pd(OAc)₂ and vinyl acetate also works efficiently. Selective oxidation of hydroxy groups on carbohydrates (D-glycals) and steroids as well as simpler systems has been achieved. These environmentally benign oxidation methods have potentialities to replace the conventional stoichiometric chromium and other metal oxides reagents.

Key words: oxidation, transition metals, hydrogen transfer reaction, D-glycals, carbohydrates

はじめに

アルコールのアルデヒドあるいはケトンへの変換反応は、有機合成においてもっとも重要な反応の1つである¹⁾。従来、これらの反応では、化学量論量のクロム酸や二酸化マンガンが用いられてきた。一方、1970年代から、これらの重金属酸化物を量論量用いる方法にかわり、触媒量の遷移金属錯体を用い、さらに酸化剤として、ビス(トリメチルシリル)ペルオキシドやアミノオキシドのような有機酸化剤と組み合わせて用いる方法も研究されてきた²⁾。本総説では、この数年、活発に研究がなされている分子状酸素あるいは空気を酸化剤とし、触媒量の遷移金属触媒を用いる環境適応型の酸化反応を中心に解説する。

また、最近筆者らの開発した、パラジウム触媒/単純オレフィン系による水素移動反応を利用したアルコールの酸化反応についても紹介する。

1. 銅触媒を用いる方法

Jallabert と Rivière は 1977 年に、塩化銅(I) (CuCl) / アミン / 炭酸カリウム / 酸素系によるアルコールの酸化反応を報告している³⁾。彼らは、アミンとしてピリジンよりも 1,10-フェナントロリンの方が、よい結果を与え

ることを見いだしていたが、それでもこの系は、アルコールに対して 2 当量の CuCl とアミンを用いる必要があり、また、適用されるアルコールもベンジルアルコールに限られていた。その後、彼ら自身も銅錯体の構造を調べるなどして効率化をねらったが、触媒効率の向上は達成できなかった。1996 年に Markó らはこの CuCl / フェナントロリン系にアゾジカルボン酸ジエチル (DEAD) または、*tert*-ブチルエステル体 (DBAD) あるいはそれらのヒドラジン体 (DEADH₂, DBADH₂) を加えることにより、反応性の飛躍的な向上と触媒回転を実現した (式 1, スキーム 1)⁴⁾。すなわち、トルエン中、5 mol% の CuCl と 5 mol% の 1,10-フェナントロリンの触媒系を用い、分子状酸素あるいは空気を酸化剤として用いる酸化反応を報告した。この方法では、広範囲の第一級、第二級アルコールがアルデヒド、ケトンに酸化される。

2. ルテニウム触媒を用いる方法

触媒量のルテニウム化合物と酸化剤との組み合わせによるアルコールの酸化反応は数多く報告されている⁵⁾。中でも、過ルテニウム酸テトラ-*n*-プロピルアンモニウム (TPAP) と *N*-メチルモルホリン-*N*-オキシド (NMO) との組み合わせは複雑な天然物合成においてもよく用いられている。ここでは、酸化剤として分子状酸素もしくは空気をを用いた均一系触媒の反応例を中心に紹介する。1978 年に、Tang らは低収率ではあるが、水和 RuCl₃ を

* 神戸大学理学部化学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University ()

Scheme 1

用いた第二級アルコールのケトンおよび第一級アミンのニトリルへの酸化を報告した⁶⁾。その後、1981年に、松本らは、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ を用いたアリルアルコールの α 、 β -不飽和カルボニル化合物への酸化を⁷⁾、1984年には、 RuO_2 触媒を用いた不均一系の酸化反応を報告した⁸⁾。Dragoは3核ルテニウムカルボキシレート触媒 $\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3^n$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{PPh}_3$; $n = 0, 1$)を用いた脂肪族第一級アルコールのアルデヒドへの酸素酸化を報告している⁹⁾。Bäckvallらは、ルテニウム/コバルト/ヒドロキノン系による第一級アルコールのアルデヒドへの酸素酸化を報告した¹⁰⁾。金田らはルテニウム含有ハイドロタルサイト触媒を用いたアリルアルコール、ベンジルアルコールの分子状酸素酸化を報告している¹¹⁾。最近では、1997年に、Markóらが彼らの開発した銅触媒を用いる酸化反応をルテニウム触媒に展開させ、最終的にモレキュラーシーブス (MS) 4A 存在下に触媒量 (5 mol%) の TPAP をはたらかせるという、極めて単純な系を報告した (式 2)¹²⁾。彼らは、 RuCl_3 , RuCl_2

(PPh_3)₃, KRuO_4 , $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{RuO}_4^-$ は TPAP に比べて、効率が下がるとしている。溶媒についても、TPAP/NMO系で用いられる塩化メチレンやアセトニトリルは空気酸化には不適で、トルエン、フルオロベンゼン、1,2-ジクロロエタンを用いることが必須であるとしている¹³⁾。

また、石井、香月らはそれぞれ、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ /ヒドロキノンおよびニトロシルサレンルテニウム錯体を用いた照射下での空気酸化による第一級アルコールの選択的酸化を報告している (式 3 および 式 4)^{14, 15)}。香月らはキ

ラルなニトロシルサレンルテニウム錯体を用いたラセミ体の第二級アルコールの速度論的光学分割も報告している (スキーム 2)¹⁶⁾。

Scheme 2

3. パラジウム触媒を用いたアルコールの酸化反応

パラジウム化合物を用いたアルコールの酸化の例は古く、おそらく Berzelius の報告が最初であろう¹⁷⁾。しかしながら、この反応はパラジウム (K_2PdCl_4) を基質に対して化学量論量必要とする。実際、合成化学的に有用な方法とするためには、パラジウムを触媒量にしなければならない。パラジウム化合物を触媒量用い、分子状酸素を酸化剤に用いるアルコールの均一系酸化反応の最初の例は Schwartz らによる 1977 年の報告である¹⁸⁾。彼らは酸素雰囲気下、第二級アルコールに対し、1 mol% の PdCl_2 と 0.5 当量の酢酸ナトリウムを室温で作用させると、ケトン体が良好な収率で得られることを見いだした。酸素が再酸化剤として有効にはたらいっているとして

いる。この場合、Wacker 反応のように、Cu(II)塩を加えると、むしろ反応が阻害される。この系では、分子内に二重結合をもつアルコールは、パラジウムに強く配位して、触媒を失活させるため用いることができない。このように、Schwartz らによって報告された論文は、2 価のパラジウム化合物を触媒量用い、分子状酸素を酸化剤として用いた初めての例として重要であるが、用いることのできる基質の制限が大きく、適用範囲に大きな限界があった。その後、多くの研究者がこの 2 価のパラジウムを用いる方法に取り組んできた。たとえば、Muzart らは、1,2-ジクロロエタン中、炭酸ナトリウム存在下に、アルコールに触媒量の PdCl₂ および Adogen 464 を作用させる方法を報告した^{19,20)}。彼らは、1,2-ジクロロエタンが酸化剤としてはたらいっているとしている。しかしながら、この系では、第一級アルコールの場合に、アルデヒドとエステルの混合物が得られたり、 α 、 β -不飽和アルコールの場合には、二重結合の転位が起こったりと生成物の選択性に問題があった。1998 年に、植村、大江ら²¹⁾と Larock ら²²⁾はそれぞれ独自に、Pd(OAc)₂/pyridine/O₂/MS 3 A 系(式 5)および Pd(OAc)₂/DMSO/O₂/NaHCO₃ 系(式 6)によるアルコールの酸化

反応を報告した。Larock らの系が、第一級および第二級のアリルおよびベンジルアルコールの酸化に限られていたのに対し、植村らの系では、飽和の脂肪族第一級および第二級アルコールに対しても用いることができる点で、合成的に価値が高い。さらに、反応のメカニズムに関しても、両者は異なる機構を提案している。アルコールと Pd(II)化合物とから Pd(II)-アルコールが生じ、続いて β 脱離により Pd(II)-ヒドリド種とカルボニル化合物が生じるまでは両者とも共通である。Larock は、このパラジウムヒドリド種から、還元的脱離により Pd(0)が生じ、分子状酸素が、この Pd(0)を Pd(II)に再酸化していると簡単に記述している(スキーム 3)^{22,23)}のに対し、植村らは詳細な実験の結果、次のような反応機構を提唱している(スキーム 4)²⁴⁾。すなわち、アルコールと Pd(II)-ピリジン錯体とから Pd(II)-アルコールが生じ、続いて β 脱離により Pd(II)-ヒドリド種とカルボニル化合物が生じる。この Pd(II)-ヒドリド種が、還元的脱離を起こすのではなく、分子状酸素と反応して Pd(II)-ヒドロペルオキシド種 Pd(II)OOH となる。次

Scheme 3

Scheme 4

に、生じた Pd(II)-ヒドロペルオキシドがアルコールと配位子交換をして Pd(II)-アルコールを再生すると同時に過酸化水素が生じる。この過酸化水素は、MS 3 A のはたらきによって酸素と水に分解されることも確認されている。ここで、Pd(II)-ヒドロペルオキシド種とアルコールから配位子交換が起こって、Pd(II)-アルコールと過酸化水素になる段階は平衡である。この平衡は過酸化水素の酸性度の方がアルコールよりも高いため、過酸化水素が低濃度の状態では Pd(II)-アルコールに片寄っていると考えられる。従って、MS 3 A が存在する条件では過酸化水素が酸素と水に分解されるため、平衡は Pd(II)-アルコールの方に寄り、結果として酸化がより促進されることとなる。ここでピリジンの役割は Pd(II)に配位することによって、Pd(II)-ヒドリド種を安定化し、還元的脱離により Pd(0)と HX になるのを抑えていると考えられている。すなわち、Pd(0)が酸素により Pd(II)になるわけではなく、ずっとパラジウムは 2 価のままである、という機構である。反応が均一系の場合、この機構が妥当と思われる。ごく最近、Stoltz らは、この植村らの系に(-)-スバルテインを存在させることでラセミ体の第二級アルコールの速度論的光学分割が行えることを示した²⁵⁾。

植村らはさらに、Pd(II)-ハイドロタルサイト触媒を用いた常圧酸素あるいは空気下におけるアルコール類の

酸化も報告している²⁶⁾。また、金田らはパラジウムクラスター ($\text{Pd}_4\text{Phen}_2(\text{CO})(\text{OAc})_4$) 触媒²⁷⁾ あるいはジャイアントパラジウムクラスター ($\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$) 触媒を用いたアリルアルコールの α, β -不飽和アルデヒドへの酸化反応を報告している²⁸⁾。

筆者らは、最近、上記の反応とは機構的に全く異なる、パラジウム触媒/単純オレフィン系による水素移動反応を利用したアルコールのカルボニル基への変換反応を見いだした。パラジウム触媒としては、Pd-C の他、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、Pd ブラックを用いることもでき、また単純オレフィンとしてエチレンの他、酢酸ビニルを用いることもできるが、多くの場合、Pd-C とエチレン、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ と酢酸ビニルの組み合わせが良好な結果を与えた²⁹⁾。ここでは、Pd-C / エチレンの場合の結果を示してある (表 1)。本反応は第二級のベンジルアルコール、

Table 1 Oxidation of benzylic and allylic alcohols using Pd/C-ethylene system^a.

Entry	Alcohol	Solvent	Temp/°C (Time/h)	Product	Yield (%)
1		E	80 (18)		93
2		A	50 (48)		84
3		A	50 (72)		86
4		A	50 (15)		88
5		A	50 (92) ^b		64
6		A	50 (96) ^b		75
7		A	50 (96) ^b		84

^a All reactions were carried out under ethylene atmosphere in CH_3CN (A) or in EtOH (E) using 20 wight% of 10% Pd/C. ^b 50 weight% of 10% Pd/C.

アリルアルコールの酸化にとくに有効である。第一級アリルアルコールのアルデヒドへの変換は第二級に比べて反応性が低下する。ステロイドの A 環第二級アリルアルコールも容易にエノンに変換される。この時、D 環の第二級アルコールは酸化されない。また、表 2 に示したように、アルキルまたはアリール-(2-ピリジルあるいは 2-キノリル) カルビノールも収率よくカルボニル化合物に変換される。この場合、過酢酸や金属酸化物を用いた

Table 2 Oxidation of alkyl or aryl 2-pyridyl or 2-quinolyl carbinols using Pd/C-ethylene system^a.

Entry	Alcohol	Temp/°C (Time/h)	Product	% Yield ^b
1		80 (72)		88 (46)
2		80 (22)		94 (53)
3		80 (19)		88 (50)
4		80 (19)		92 (86)

^a All reactions were carried out under ethylene atmosphere in CH_3CN using 20 wight% of 10% Pd/C. ^b The values in the parentheses indicate the yields of the reactions in the absence of ethylene.

場合のような、N-オキシドが得られる可能性はない³⁰⁾。なお、エチレンを共存させない系では、副生成物が生成し、収率は低くなる。

さらに、この Pd-C / エチレン系は、糖質化合物の酸化に極めて有効であることがわかった³¹⁾。ウロース類は糖質合成で重要な役割を果たしている。なかでも 1-エン-3-ウロース類は、立体選択的 1,4-付加反応により、アノマー位に選択的に種々の求核剤を導入することができれば、3-ケト基を還元することにより 2-デオキシ糖の立体選択的な合成が可能となるためとくに重要である (スキーム 5)。この 1-エン-3-ウロース類の最も一般的

な合成法は D-グルカールのアリルアルコール部分を選択的に酸化する方法である (スキーム 6)。これまでに、Tronchet らは 1970 年に 5 当量の炭酸銀を用いる方法を報告している³²⁾、1986 年には、Czernecki らが 1 当量の PDC を用いる方法を報告している³³⁾。その後、1993 年に、同じく Czernecki は 1 当量の PdCl_2 と 1.2 当量の NaOAc とから調製したパラジウム化合物を用いる方法を報告した³⁴⁾。彼らは、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ の量を触媒量に減らすべく、酢酸銅のような再酸化剤を加えてみたがうまく行かなかったと記載している。

筆者らの開発した Pd-C / エチレン系はグルカールからエノン (ウロース) への変換に極めて有効であった (スキーム 7)³¹⁾。グルカールに 5% Pd-C を基質に対して 10 質量%作用させるだけで、対応するエノン体が高収

Scheme 6

Scheme 7

率で得られた。また、Pd-C/エチレンの組み合わせの他、Pd(OAc)₂/酢酸ビニル系も有効であった。さらに、パラジウム触媒は容易に回収され、繰り返し使用できることもわかった(表3)。このパラジウム触媒/単純オレ

Table 3 Reuse of palladium catalyst in the oxidation of D-glucal.

palladium catalyst	mol%	% yield of product ^b	recovery of Pd precipitate ^c
Pd(OAc) ₂	5	90	98
Pd precipitate (run 1)	10 ^a	95	96
Pd precipitate (run 2)	10 ^a	83	95
Pd precipitate (run 3)	10 ^a	95	95

^a Weight%. ^b Isolated yield. ^c Calculated as palladium black after centrifugal separation.

フィン系により D-グルカールの他、D-ガラクトール、L-ラムナールも対応するエノン体に変換でき

た。とくに、化学量論量の Pd(OAc)₂ を用いた Czernecki らの方法で問題となったガラクトールの反応の場合の 4 位のエピメリ化は全く観察されなかった。

このパラジウム触媒/単純オレフィン系 (Pd(OAc)₂/酢酸ビニルあるいは Pd-C/エチレン) を用いたウロース合成法は、1) 触媒量のパラジウムの使用ですむ。2) パラジウム触媒は容易に回収でき、再利用できる。3) 反応操作が簡便で、大量合成が可能である。4) 反応終了後、パラジウム析出物を濾過、除去後、得られた溶液を濃縮し、再結晶することにより目的物が得られ、抽出操作、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどを必要としない、などの点から従来法に比べ圧倒的に優れていると考えている。

さらに、このパラジウム触媒によるグルカールからエノンへの酸化反応と、同じパラジウム触媒によるグリコシル化反応を組み合わせることにより、ワンポットで、3-ケト-1-シアノ糖が立体選択的に得られた(スキーム 8)³⁵⁾。すなわち、アセトニトリル中、無保護グルカー

Scheme 8

ルに酢酸ビニル存在下、10 mol % の Pd(OAc)₂ を作用させるか、あるいはエチレン雰囲気下に、10 質量 % の 5 % Pd/C を作用させ、生成するエノン体(ウロース)を単離することなく、また新たなパラジウム触媒を添加することなく、シアニ化トリメチルシリルを加えるだけで、3-ケト-1-シアノ糖が良好な化学収率かつ高い α 選択性で得られた。

本酸化反応の機構についての詳細は現在研究中であるが、Pd-C がアルコールから水素を奪い、その水素によりエチレンがすぐれた水素受容体として速やかに水素化されるという水素移動型の反応である。共生成物であるエタンの生成はガスクロマトグラフィーにより確認できた(スキーム 9)³⁶⁾。

さらに、最近、この Pd-C/エチレン系が 1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、1,2,3,4-テトラヒドロカルバゾールの脱水素化に有効なこともわかった。それぞれ、キノリン、イソキノリン、カルバゾールに高収率で変換される(スキーム 10)。この場合も、エチレンの存在が円滑な反応の進行に必須

されない)⁴⁷⁾。

以上、触媒量の遷移金属触媒を用い、分子状酸素あるいは空気を酸化剤とする環境適応型の酸化反応を中心に解説した。酸化反応は有機合成化学の根幹反応の1つであり、また、環境適応型反応の開発は時代の要請でもあることから、現在も活発に研究がなされている。典型的な酸化剤として有機化学の教科書に載っているクロム酸あるいは二酸化マンガが、近い将来、過去の酸化剤となることを期待している。

謝 辞 筆者らの研究の一部は文部科学省科学研究費補助金の援助により行われたものであり、感謝いたします。また、共同研究者である山田加納子修士(現ファイナル(株))、中山修造学士(現修士2年)、芳本和也学士(現修士1年)にもここに深謝いたします。

(2001年11月15日受理)

文 献

- (a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, New York, 1984; (b) M. Hudlicky, "Oxidations in Organic Chemistry"; ACS Monograph Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1990
- (a) K. B. Sharpless, K. Akashi, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2503; (b) K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6136 (1973)
- C. Jallabert, H. Rivière, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1215; C. Jallabert, C. Lapinte, H. Rivière, *J. Mol. Catal.*, 7, 127 (1980); C. Jallabert, H. Rivière, *Tetrahedron*, 36, 1191 (1980); C. Jallabert, C. Lapinte, H. Rivière, *J. Mol. Catal.*, 14, 75 (1982)
- I. E. Markó, P. R. Giles, M. Tsukazaki, S. M. Brown, C. J. Urch, *Science*, 274, 2044 (1996)
- S. V. Ley, J. Norman, W. P. Griffith, S. P. Marsden, *Synthesis*, 1994, 639; W. P. Griffith, S. V. Ley, *Aldrichimica Acta*, 23, 13 (1990)
- R. Tang, S. E. Diamond, N. Neary, F. Mares, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 562
- M. Matsumoto, S. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 907
- M. Matsumoto, N. Watanabe, *J. Org. Chem.*, 49, 3435 (1984)
- C. Bilgrien, S. Davis, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3786 (1987)
- J. -E. Bäckvall, R. L. Chowdhury, U. Karlsson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 473; J. -E. Bäckvall, A. K. Awasthi, Z. D. Renko, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4750 (1987); J. -E. Bäckvall, R. B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.*, 29, 2885 (1988); J. -E. Bäckvall, R. B. Hopkins, H. Grennberg, M. Mader, A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5160 (1990)
- K. Kaneda, T. Yamashita, T. Matsushita, K. Ebitani, *J. Org. Chem.*, 63, 1750 (1998)
- I. E. Markó, P. R. Giles, M. Tsukazaki, I. Chelle-Regnaut, C. J. Urch, S. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 12661 (1997)
- ルテニウム触媒を用いた酸化反応に関する総説: T. Naota, H. Takaya, S. Murahashi, *Chem. Rev.*, 98, 2599 (1998)
- A. Hanyu, E. Takezawa, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.*, 39, 5557 (1998); A. Dijkstra, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.*, 1999, 1591 および R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, A. Dijkstra, *Catalysis Today*, 57, 157 (2000)も参照。また、化学量論量の Ru(PPh₃)₃Cl₂ を用いた第一級アルコール選択的酸化反応については H. Tomioka, K. Takai, H. Nozaki, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.*, 22, 1605 (1981)
- A. Miyata, M. Murakami, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, 42, 7067 (2001)
- K. Masutani, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, 41, 5119 (2000)
- J. J. Berzelius, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, B13, 435 (1828)
- T. F. Blackburn, J. Schwartz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 157
- (a) S. Ait-Mohand, A. Levina, J. Muzart, *Tetrahedron Lett.*, 36, 2473 (1995); (b) S. Ait-Mohand, J. Muzart, *J. Mol. Cat. A*, 129, 135 (1998)
- Adogen 464 は Ashland Chemical 社の商標での塩化メチルトリアルキル (C8-C10)アンモニウムである。
- T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, 39, 6011 (1998)
- K. P. Peterson, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, 63, 3185 (1998)
- J. Tsuji, "Palladium Reagents and Catalysts", Chapt.3, John Wiley & Sons, 1995
- T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, 64, 6750 (1999)
- E. M. Ferreira, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 7725 (2001)
- (a) T. Nishimura, N. Kakiuchi, M. Inoue, S. Uemura, *Chem. Commun.*, 2000, 1245; (b) N. Kakiuchi, T. Nishimura, M. Inoue, S. Uemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 165 (2001); (c) N. Kakiuchi, Y. Maeda, T. Nishimura, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, 66, 6620 (2001)。その他の Pd (II) 触媒/O₂ 系によるアルコールの酸化反応: (d) G. -J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science*, 287, 1636 (2000); (e) K. Hallman, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.*, 343, 260 (2001)
- K. Kaneda, M. Fujii, K. Morioka, *J. Org. Chem.*, 61, 4502 (1996)
- K. Kaneda, Y. Fujie, K. Ebitani, *Tetrahedron Lett.*, 38, 9023 (1997)
- M. Hayashi, K. Yamada, S. Nakayama, H. Hayashi, S. Yamazaki, *Green Chemistry*, 2, 257 (2000)
- S. -I. Murahashi, T. Naota, Y. Oda, N. Hirai, *Synlett*, 1995, 733
- (a) M. Hayashi, K. Yamada, O. Arikita, *Tetrahedron Lett.*, 40, 1171 (1999); (b) *idem*, *Tetrahedron*, 55, 8331 (1999); (c) M. Hayashi, K. Yamada, S. Nakayama, *Synthesis*, 1999, 1869
- J. M. J. Tronchet, J. Tronchet, A. Birkhauser, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1489 (1970)
- S. Czernecki, K. Vijayakumaran, G. Ville, *J. Org. Chem.*, 51, 5472 (1986)
- V. Bellosta, R. Benhaddou, S. Czernecki, *Synlett*, 1993, 861
- M. Hayashi, H. Kawabata, S. Shimono, A. Kakehi, *Tetrahedron Lett.*, 41, 2591 (2000)
- Palladium catalyzed dehydrogenation: (a) Y. H. Kim, J. Y. Choi, *Tetrahedron Lett.*, 37, 8771 (1996); (b) S. -I. Murahashi, H. Mitsui, T. Watanabe, S. Zenki, *ibid.*, 24, 1049 (1983); (c) S. -I. Murahashi, N. Yoshimura, T. Tsumiyama, T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5002 (1983)
- T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.*, 36, 6923 (1995)
- C. Döbler, G. M. Mehlretter, U. Sundermeier, M. Eckert, H. -C. Militzer, M. Beller, *Tetrahedron Lett.*, 42, 8447 (2001)
- K. Sato, M. Aoki, J. Takagi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 12386 (1997)
- (a) K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science*, 281, 1646 (1998); (b) 佐藤一彦, 野依良治, *化学と工業*, 52, 1166 (1999)
- (a) 石井康敬, *化学*, 56, No.7, 18 (2001); (b) 石井康敬, 有合化, 59, 1 (2001); (c) 石井康敬, 岩浜隆裕, 坂口聡, 有合化, 57, 24 (1999)
- D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, 48, 4155 (1983)
- K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*,

- VCH publishers, Inc., New York, 1996
- 44) H. Tohma, S. Takizawa, T. Maegawa, Y. Kita, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39**, 1306 (2000)
- 45) その他の高原子価ヨウ素化合物を用いた酸化反応: (a) M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, G. Palmisano, *J. Org. Chem.*, **60**, 7272 (1995); (b) E. J. Corey, A. Palani, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3485 (1995). ポリマー担持した高原子価ヨウ素化合物を用いた反応: M. Mülbaier, A. Giannis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **40**, 4393 (2001); G. Sorg, A. Mengel, G. Jung, J. Rademann, *ibid.*, **40**, 4395 (2001)
- 46) T. Mukaiyama, J. Matsuo, D. Iida, H. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **2001**, 846
- 47) L. D. Luca, G. Giacomelli, A. Porcheddu, *Org. Lett.*, **3**, 3041 (2001)

PROFILE

林 昌彦 神戸大学理学部化学科・教授 理学博士

〔経歴〕1983 年名古屋大学理学部化学科卒、1988 年名古屋大学理学研究科博士課程後期単位取得退学、同年山口大学理学部化学科助手、1993 年山口大学理学部化学科助教授、1995-97 年独国マックスプランク研究所(ミュールハイム)客員研究員、2001 年より現職。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

川端裕寿 神戸大学大学院自然科学研究科博士後期課程

〔経歴〕2001 年山口大学大学院理工学研究科博士前期課程修了、現在、神戸大学大学院自然科学研究科博士後期課程在籍中。2001 年より日本学術振興会特別研究員。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

他機関賞のお知らせ

NEDO 平成 14 年度国際共同研究助成事業研究テーマ募集について

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)では、平成 14 年度として、基礎研究分野、エネルギー分野、地球環境分野・国際標準創成分野の研究テーマ募集を行います。

1. 募集期間：平成 14 年 1 月 15 日(火)～3 月 13 日(水) (必着)

応募書類、助成対象となる経費など詳細は下記までお問い合わせ下さい。

2. スケジュール：3 月 13 日応募を締め切った後、審査を経て、8 月上旬に助成対象の決定を行う予定です。結果については NEDO ホームページ上にて発表いたします。

連絡先：170-6028 東京都豊島区東池袋 3-1-1 サンシャイン 60 29F 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 研究開発事業部 研究助成課

TEL 03-5952-0071 FAX 03-5952-0081 e-mail: yoshidatksa@nedo.go.jp, motomuramsy@nedo.go.jp

ホームページ：http://www.nedo.go.jp/, http://www.nedo.go.jp/itd/grant/index.html