

3820. 有機化合物の酸化反応

アルコールの酸化

クロム酸酸化

CrO_3 (クロム酸無水物, 三酸化クロム(chromium trioxide)) を酸化剤として用いる反応です。後で説明しますが水を溶媒が溶媒となるジョーンズ試薬, 有機溶媒の使用を可能とさせるため種 CrO_3 とピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) との錯体を酸化剤として用いるコリンズ試薬, PCC, PDC があります (CrO_3 は有機溶媒に溶けない)。 CrO_3 を含む酸化剤は主としてアルコールの酸化に用いられます。

第一級アルコールのクロム酸酸化でアルデヒドまたはカルボン酸を与え, 第二級アルコールのクロム酸酸化でケトンを与えます。第三級アルコールとは反応しません。

クロム酸酸化の反応機構は次のように考えられています (ラジカル反応ではありません)。

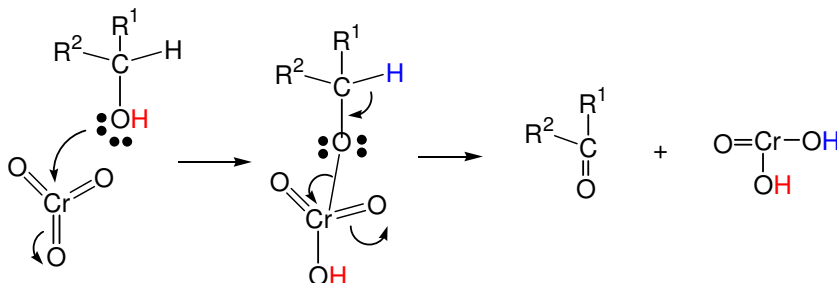


図 1. 三酸化クロムによるアルコールの酸化反応機構

ジョーンズ試薬は, CrO_3 の希硫酸溶液です。第一級アルコールを酸化するといったんアルデヒドになりますが直ちにさらに酸化されカルボン酸となります。アルデヒドからカルボン酸への酸化には H_2O が必要であることを注意してください。つまり, H_2O が存在すると, 生成したアルデヒドはヘミアセタールとなります。ヘミアセタールは第二級アルコールですので, それが CrO_3 で酸化され, カルボン酸となる。

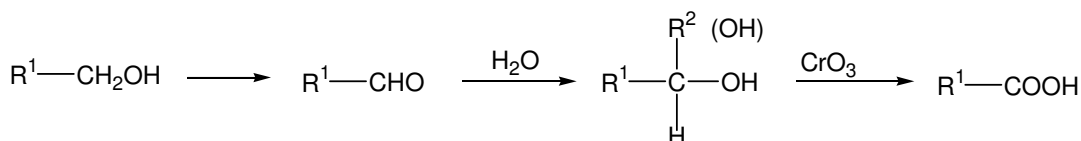


図 2. ジョーンズ試薬は第一級アルコールを酸化してカルボン酸を与える。

クロム酸酸化で, 反応液中に H_2O がなければアルコールの酸化反応はアルデヒドで止まります。溶媒として水の代わりに有機溶媒で行うとアルデヒドで反応を止めることができます。その目的で三酸化クロムを含み有機溶媒にとける, コリンズ試薬 (ピリジンと三酸化クロムの錯体 ($(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CrO}_3$) の赤色結晶体), PCC (三酸化クロムの塩酸溶液とピリジンからできる錯体: pyridine chlorochromate: $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHN}^+\text{HCrO}_3\text{Cl}^-$), PDC (Cr_2O_6 の水溶液とピリジンから生成する錯体: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{H})_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) があります。有機溶媒としてジクロロメタンやジメチルホルムアミド (DMF) などが用いられます。