

新規アルコール酸化触媒

1級アルコールと2級アルコールが共存する基質の1級アルコールのみをTEMPOよりも効率的に酸化できる

概要

アルコール酸化反応は、医薬、農薬、香料、化粧品等の高付加価値化合物を有機合成する際に用いられる基本的な反応の一つであり、反応触媒としてTEMPOが用いられることが多い。しかし、第1級アルコールと第2級アルコールが共存する基質の第1級アルコールのみを選択的に酸化させるためには、多量のTEMPOを必要とする場合や長い反応時間を必要とする場合が多く、延いては収率低下の原因となっていた。そこで本発明は、上記反応においてTEMPOよりも優れた第1級アルコール選択的酸化触媒を提供する。

効果・応用例

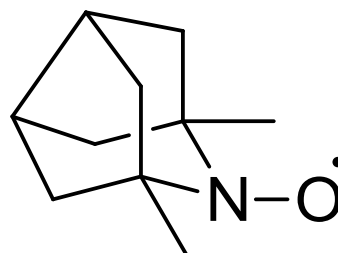
共酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムやジアセトキシドベンゼンなどを用いた条件下で、様々なアルコール酸化触媒との触媒活性を比較した結果、本発明で提供するアルコール酸化触媒は、第1級アルコール選択的酸化反応において、既存の酸化触媒であるAZADOや1-Me-AZADOよりも選択性に優れており、TEMPOと比較して低濃度・短時間で高い収率を示した。

特許データシート

特許番号: WO2013/125688

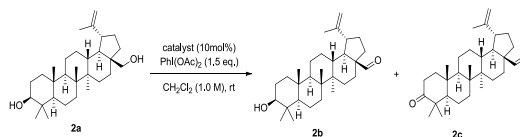
発明者 : 岩淵 好治、澁谷 正俊、土井 龍輔

本発明のアルコール酸化触媒の構造



1,5-dimethyl-nor-AZADO (DMN-AZADO)

第1級アルコール選択的酸化反応: 例1



entry	catalyst	time	yield		
			2b	2c	2a
1	TEMPO	2 h	56%	-	26%
2	1-Me-AZADO	15 min	49%	51%	-
3	AZADO	30 min	48%	46%	-
4	DMN-AZADO	45 min	97%	3%	-
5	DMP (1.5 eq) ^a	3 h	8%	13%	81%

^ano use of PhI(OAc)₂; CH₂Cl₂ (0.1 M)

連絡先

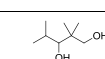
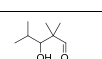
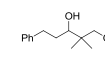
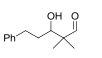
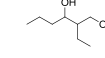
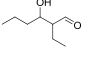
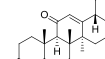
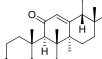
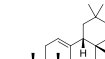
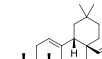
株式会社 東北テクノアーチ

TEL 022-222-3049 FAX 022-222-3419

問い合わせは[こちら](#)からお願いします。

第1級アルコール選択的酸化反応: 例2

ジオール体 $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{rt}]{\text{catalyst, PhI(OAc)}_2 (1.5 \text{ eq.})}$ ヒドロキシアルデヒド体

entry	substrate	catalyst amount (mol%)	yield / time		product
			TEMPO	DMN-AZADO	
1		5	21% / 2 h	80% / 1 h	
2		5	26% / 1.5 h	92% / 15 min	
3 ^a		2	58% / 4 h	85% / 3 h	
4		5	62% / 2 h	99% / 1 h	
5		5	41% / 2.5 h	95% / 30 min	

^a1.2 eq PhI(OAc)₂ was used.

第1級アルコール選択的酸化反応: 例3

