



ニトロキシラジカル/銅協働触媒を用いる高化学選択的アルコール空気酸化反応：条件最適化と基質適用性拡張

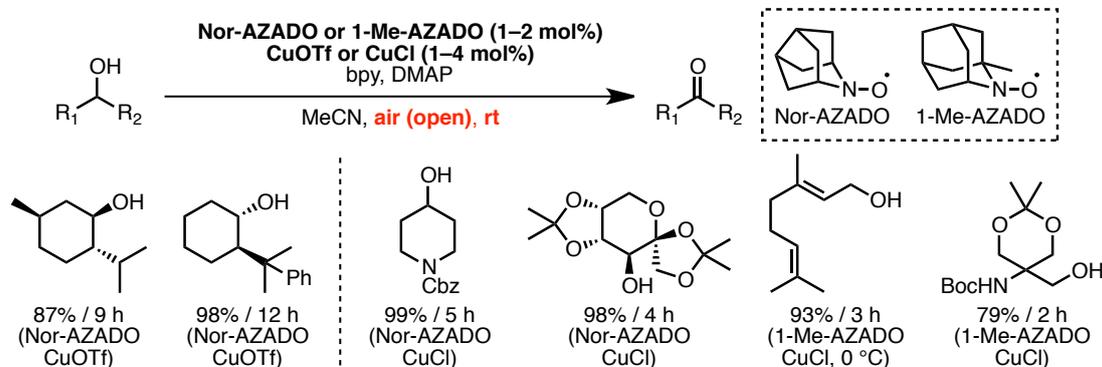
Highly Chemoselective Aerobic Alcohol Oxidation by Nitroxyl Radical/Copper Cooperative Catalysis

笹野 裕介、小暮 直貴、長澤 翔太、笠畑 洸希、岩淵 好治（東北大院薬）

アルコールの酸化反応は、有機合成において汎用されるカルボニル化合物を直接的に与える有用反応として位置づけられ、これまで幾多の優れた手法が開発されてきた。しかし、無保護のアミノ基等の酸化反応条件に特に不安定な官能基を有するアルコールを化学選択的に対応するカルボニル化合物へと変換することは、今なお困難な課題として位置付けられている。最近発表者らは、2-アザアダマンタン *N*-オキシラジカル (AZADO) と銅(I) の協働触媒を用いることで、無保護のアミノアルコールからアミノカルボニル化合物への化学選択的空気酸化反応が、常温、開放空気という極めて温和な条件下に収率良く進行することを見出した。¹ 今回発表者らは、本反応の更なる有用性拡張を企図し、反応条件の詳細な最適化と基質適用性の大幅な拡張を行ったので発表する。

数種のアルコール基質を用いた反応条件の詳細な最適化の結果、基質構造によって最適なニトロキシラジカルと銅塩が異なることを見出した。すなわち、ニトロキシラジカルとして、2級アルコール基質には Nor-AZADO が、1級アルコール基質には 1-Me-AZADO が最適であった。また、銅塩として、アルコール以外の配位性官能基を持たない基質には CuOTf が、アルコール以外の配位性官能基を持つ基質には CuCl が最適であった。これらの条件を適切に選択することで、嵩高い基質や高度に官能基化された基質においても、1~4 mol%の触媒量、常温、開放空気という条件下に高効率的にアルコールの空気酸化が進行することを確認した (Table).²

ポスター発表では、以上の検討の詳細の他、酸化に不安定な硫黄官能基を含むアルコールの化学選択的な空気酸化反応についても併せて発表する。



<参考文献>

- 1) Sasano, Y.; Nagasawa, S.; Yamazaki, M.; Shibuya, M.; Park, J.; Iwabuchi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3236-3240.
- 2) Sasano, Y.; Kogure, N.; Nishiyama, T.; Nagasawa, S.; Iwabuchi, Y. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1004-1009.

発表者紹介

氏名 笹野 裕介 (ささの ゆうすけ)
 所属 東北大学 大学院薬学研究科
 職 助教
 研究室 合成制御化学分野 (岩淵研究室)

