

K-Birnessite MnO₂ を用いた新しいアルコールの酸化法

A new oxidation of alcohols using K-birnessite MnO₂

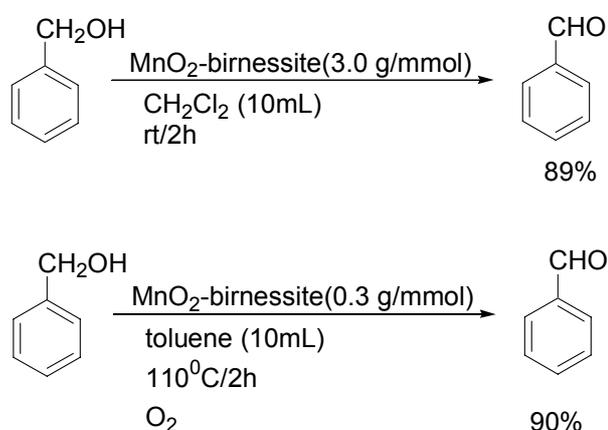
野崎佑一郎、中山雅晴、上村明男（山口大学大学院医学系研究科）

活性化二酸化マンガンはアルコールの中でもベンジル位とアリル位の水酸基のみを選択的に酸化するユニークかつ便利な酸化剤として広く有機合成に用いられる。しかしながら市販品の活性化マンガンを用いた場合でもアルコールの酸化には、原料に対して5~50当量のマンガンが必要とする場合がある。このことは同時に大量の再利用不可能なマンガンを排出するという問題がある。この問題を解決するためにアルコールに対して酸化能力のある結晶化したマンガン、K - バーネサイト二酸化マンガンを用いたアルコールの触媒的酸化反応の検討を行った。

室温中、ベンジルアルコール、塩化メチレン溶液にK - バーネサイトを加えたところ、アルコールの酸化が速やかに進行し、ベンズアルデヒドの生成が見られた。酸化反応を検討したところ、K - バーネサイトはベンジルアルコール 1mmol 当たり 3.0 g 加えることで、酸化を完了することができ、ベンズアルデヒドを高収率に得ることができた。反応は室温下、2時間で完了した。ベンジルアルコール類の酸化では市販の活性化二酸化マンガンと比べて、反応速度に大きな差は見られなかったがアリルアルコールの酸化では市販の活性化二酸化マンガンよりもすみやかに反応が進行し、高収率で不飽和アルデヒドを得ることができた。また、予想通り飽和の第1級アルコールは酸化されなかった。

この反応を酸素雰囲気下トルエン中、加熱還流することで、K - バーネサイトの量をアルコール 1 mmol 当たり 3.0g から 10 分の 1 の 0.30g へと減らすことが出来た。また、窒素雰囲気下にして同様の操作を行った場合、収率が低下したことから、酸素がマンガンの再酸化を行ない、バーネサイトの触媒的な酸化プロセスができあがっていることが示唆された。グリーン合成の新しいプロセスとして期待できる。

<参考文献>



1) Kamimura, A.; Nozaki, Y.; Ishikawa, S.; Inoue, R.; Nakayama, M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 538 – 540

発表者紹介

氏名 野崎佑一郎（のざきゆういちろう）

所属 山口大学大学院医学系研究科

応用分子生命科学系専攻

学年 修士課程2年

研究室 生命有機合成化学研究室

