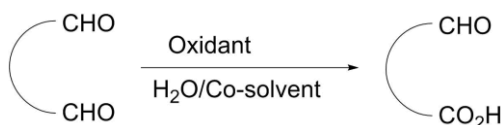




対称ジアルデヒドの環境に優しい選択的モノ酸化反応 Environmentally benign selective mono-oxidation reactions of symmetric dialdehydes

鈴木悠太郎、Pullaiah Kattanguru、小川連、庭山聡美（室蘭工大院工）

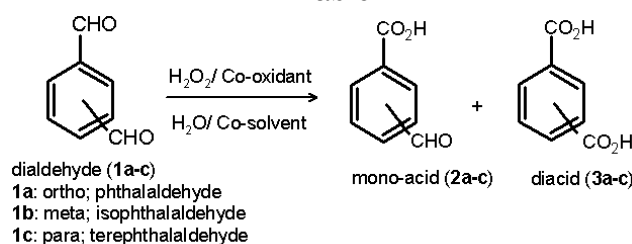
水を溶媒とする対称化合物の非対称化反応は、原料が安価で反応条件が環境に優しく、有機合成を行う際に大きな利点となる。実際に当研究室では水を主溶媒とした対称化合物の非対称化反応である対称ジエステルのモノ加水分解反応を報告している。¹⁾ 本研究ではこのモノ加水分解と同様に、水を主溶媒とした非対称化反応として対称ジアルデヒドの選択的モノ酸化を行った。以下に一般式を示す。(Scheme 1)



Scheme 1

本反応の選択性については、2つの等価なホルミル基のうち1つがモノ酸化されると、水溶媒中で残りのホルミル基が内側に向けたミセル上の構造を形成することで、更なる反応の進行を阻害しているのではないかという仮説を立て研究を行っている。現在まで行った結果の例として、phthalaldehyde (**1a**)、isophthalaldehyde (**1b**)、terephthalaldehyde (**1c**)の3種類でのモノ酸化反応の結果の一部を表1に示す。

Table 1



entry	dialdehyde	oxidant (equiv)	solvent (ratio)	temp (°C)	time (h)	ratio (1:2:3)	monoacid yield (%)
1	1a	H ₅ I ₆ (1.1)/PCC (0.02)	H ₂ O/CH ₃ CN (10:1)	0	3	—	98
2	1a	H ₂ O ₂ (1.1)	H ₂ O/CH ₃ CN (10:1)	90	3	3: 94: 3	94
3	1b	H ₅ I ₆ (1.1)/PCC (0.02)	H ₂ O/CH ₃ CN (10:1)	r.t.	3	19: 81: 0	71
4	1c	H ₅ I ₆ (1.1)/PCC (0.02)	H ₂ O/CH ₃ CN (10:1)	r.t.	3	10: 76: 14	75
5	1c	H ₅ I ₆ (1.1)/PDC (0.02)	H ₂ O/CH ₃ CN (10:1)	r.t.	3	9: 80: 11	75
6	1c	H ₅ I ₆ (1.1)/CrO ₃ (0.02)	H ₂ O/CH ₃ CN (10:1)	r.t.	3	8: 80: 12	68

現在反応条件をより詳細に検討中である。

<参考文献>

1) Niwayama, S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5834-5836.

発表者紹介

氏名 鈴木悠太郎（すずきゆうたろう）
 所属 室蘭工業大学大学院 環境創生工学系専攻
 化学生物工学コース
 学年 大学院 1年
 研究室 有機化学・生物有機化学研究室

