

光増感一重項酸素を活用したニトロキシラジカル触媒によるアルコール酸化

(東北大多元研¹・東北大院薬²) ○西嶋 政樹¹・長澤 翔太²・笹野 裕介²・荒木 保幸¹・岩渕 好治²・和田 健彦¹

Photosensitized Singlet Oxygen-supported Alcohol Oxidation Mediated by Nitroxyl Radical Catalyst (¹IMRAM and ²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University)

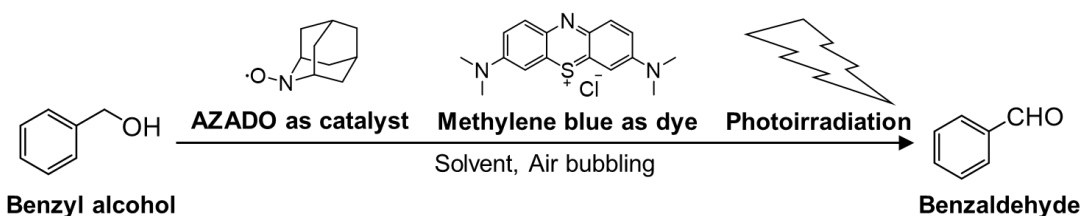
○Masaki Nishijima,¹ Shota Nagasawa,² Yusuke Sasano,² Yasuyuki Araki,¹ Yoshiharu Iwabuchi,² Takehiko Wada¹

An aerobic oxidation of alcohols with organic radical catalysts has attracted much attention. 2-Azaadamantane *N*-oxyl (AZADO) is becoming as an excellent radical catalyst that achieves higher activity than the well-known TEMPO for the alcohol oxidation. However, generally, the addition of transition metal salt or excess amount of unstable oxidant as additive reagent or co-oxidant, respectively, is needed to the system. In contrast, singlet oxygen, which is readily generated by photoirradiation to dye under air condition, can strongly oxidize organic compounds. In this study, we try to utilize the photosensitized singlet oxygen as a co-oxidant to construct a metal-free nitroxyl radical-catalyzed alcohol oxidation. The plausible reaction mechanism and the optimization of this oxidation will also be discussed.

Keywords : Singlet Oxygen; Radical Catalyst; Nitroxyl Radical; Aerobic Alcohol Oxidation; Co-oxidant

有機ラジカル触媒を用いたアルコール酸化は、空気を酸素源に用いることから、持続可能な手法として着目されている。従来の有機ラジカル触媒に TEMPO が知られているが、より優れた触媒開発を目指し、我々はアダマンタン骨格を有する 2-azaadamantane *N*-oxyl (AZADO) の開発により、2 級アルコールのみならず低活性アルコールに対する高効率・高選択的酸化反応の構築に成功した¹⁾。しかしながら本触媒系は重金属塩の添加剤や、化学量論量以上の不安定酸化剤を必要とする。一方、溶液中色素に可視光照射すると、溶存酸素が励起され、一重項酸素 (¹O₂) が発生する。¹O₂ は強力な酸化剤であるが、触媒プロセスへの適応は限られていた。

本研究では、光化学的に発生させた一重項酸素のアルコール酸化触媒系における共酸化剤への適応可能性について検討し、反応副生成物フリーなアルコール酸化を構築した(スキーム)。併せて、反応機構および最適化条件探索結果についても報告する。



Scheme. Photosensitized singlet oxygen-supported alcohol oxidation mediated by radical catalyst.

1) Y. Iwabuchi, *Chem. Pharm. Bull.* **2013**, *61*, 1197.