

28AB-pm331

アミン類の中性水溶媒系電解触媒酸化反応

○和泉 かおる¹, 小野 哲也¹, 佐藤 勝彦², 吉田 健太郎¹, 柏木 良友¹ (¹奥羽大薬, ²東北大院薬)

【目的】TEMPO に代表されるニトロキシラジカル化合物は、有機合成における重要な反応の 1 つであるアルコール酸化反応を触媒的に達成することから注目され、様々な研究が行われてきた。近年では、活性部位周辺の立体障害が軽減され、広い反応場を供給することが可能なアダマンタンやピシクロ骨格を有するニトロキシラジカルが高い触媒活性を示すことも明らかとなり、その適用性について多数報告されている。その一方で、TEMPO はアミン類の酸化反応にも利用可能であるが、温和な水溶媒系でのアミン類の酸化反応についての報告は少ない。そこで本研究では、広い反応場と適度な水溶性を有するノルトロピン型ニトロキシラジカル (NNO) を用いて、温和な条件下でのアミン類の水溶媒系電解触媒酸化反応について検討を行った。

【方法】電解触媒酸化反応およびその評価は、すべてサイクリックボルタンメトリー (CV) により行った。CV は作用電極に金電極 (ϕ 3 mm)、参照電極に銀-塩化銀電極を用いた 3 電極系で、100 mM または 1 M リン酸緩衝液 (pH 7.4) を主な電解液とし、基質として種々のアミン類を適宜混合して行った。

【結果および考察】NNO を電子移動メディエーターとして利用することで、室温下、中性リン酸緩衝液中でのアミン類の電解触媒酸化反応が可能であった。この反応は 2 級または 3 級アミン選択的に進行し、カルボン酸など他の官能基を含むアミノ酸などにおいても適用可能であった。また、反応に伴って観察される酸化電流の増加比率は、アミン類の濃度に依存して大きくなった。これらの結果から、NNO の利用により温和な条件でアミン類の電解触媒酸化反応が可能であり、アミン類の定量にも応用可能であることが示唆された。