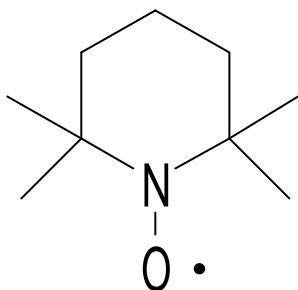


TEMPO



【 TEMPOの性状 】

構造式： 上記の通り
化学名： 2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ, フリーラジカル
CAS No.： 2564-83-2
分子量： 156.25
外観： 赤褐色の結晶
融点： 36-40
分解温度： 193 (DSCによる発熱開始温度)
RTECS No.： TN8991900
Ames試験： 陰性(当社テスト)
化審法番号： 告示なし

【 TEMPOの用途 】

- * 酸化剤(次亜塩素酸塩、亜臭素酸塩、N-クロロスクシンイミド等)との使用により、穏やかな条件での酸化反応が可能。
 - ・特に、アルコールからのアルデヒド、ケトン合成に利用されている。
- * ラジカル重合しやすいビニル化合物の合成、蒸留、保存時の安定化剤として有効。
 - ・他の安定剤(ヒドロキノン、メトキノン、フェノチアジン等)と混合することにより、各用途に適した安定化配合剤を作り出すことが可能。
- * 分子量分布の狭いポリマーの製造が可能。

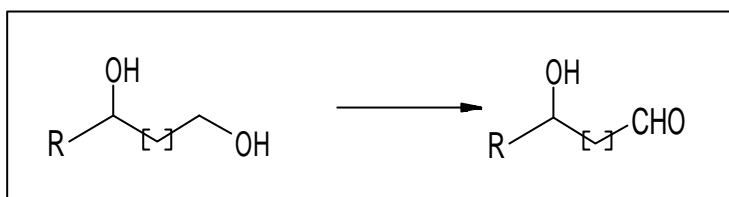
【TEMPOによる酸化反応】

1. 概論

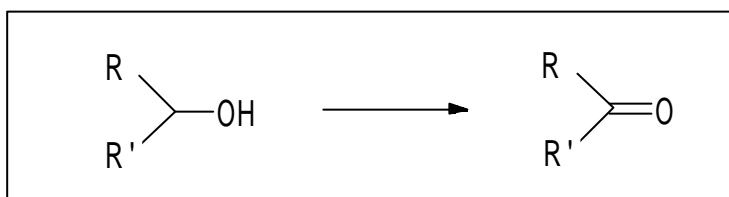
近年、TEMPOを用いた酸化反応が脚光を浴びている。よく知られているような酸化反応に比べ、比較的穏やかな反応条件での酸化が可能である。

TEMPOを使った反応例については、次項でその利用例を示すが、もっとも一般的な反応の一つであるアルコールのカルボニル化合物への酸化反応では、次のような特徴を有する。

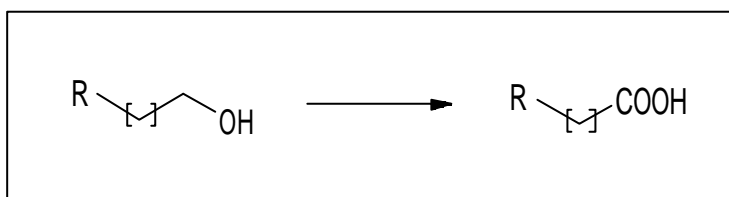
- ・ 一級アルコールを選択的に酸化して末端アルデヒドを与える。



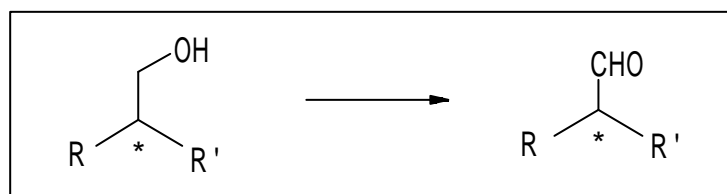
- ・ 2級アルコールの酸化も可能であり、ケトン合成に利用される。



- ・ 反応条件により、一級アルコールからカルボン酸を合成することも可能である。

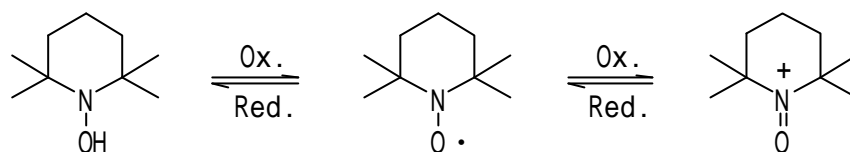


- ・ 位に不斉中心を有するカルボニル化合物の合成でも、異性化を伴わない。



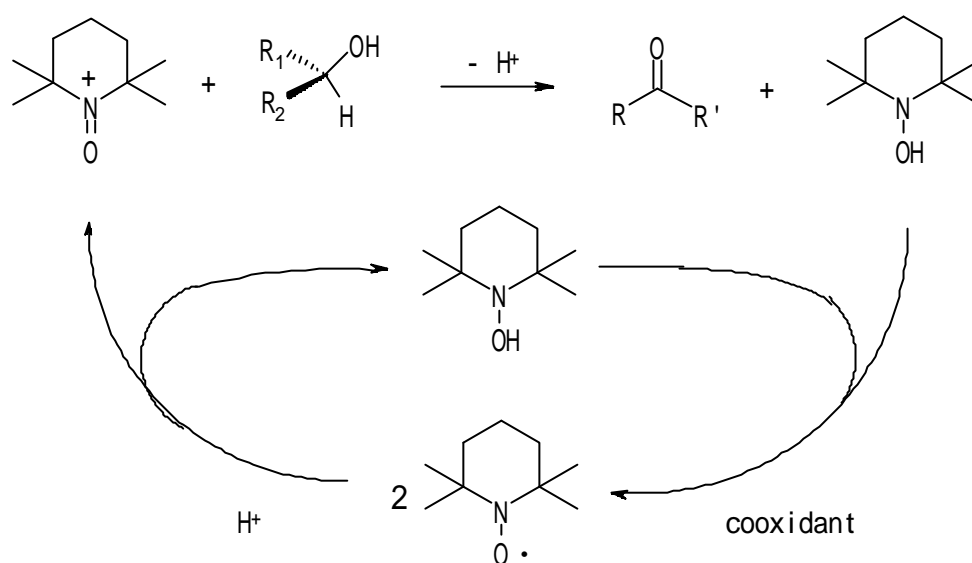
反応は一般に、基質 1 当量に対して、触媒量の TEMPO とともに、共酸化剤となる次亜塩素酸塩 (ex. NaOCl) 等の各種酸化剤 1.1 ~ 1.2 当量を使って行われる。

この酸化反応の活性種は、TEMPO が共酸化剤により酸化されて発生するオキソアンモニウムイオンである。

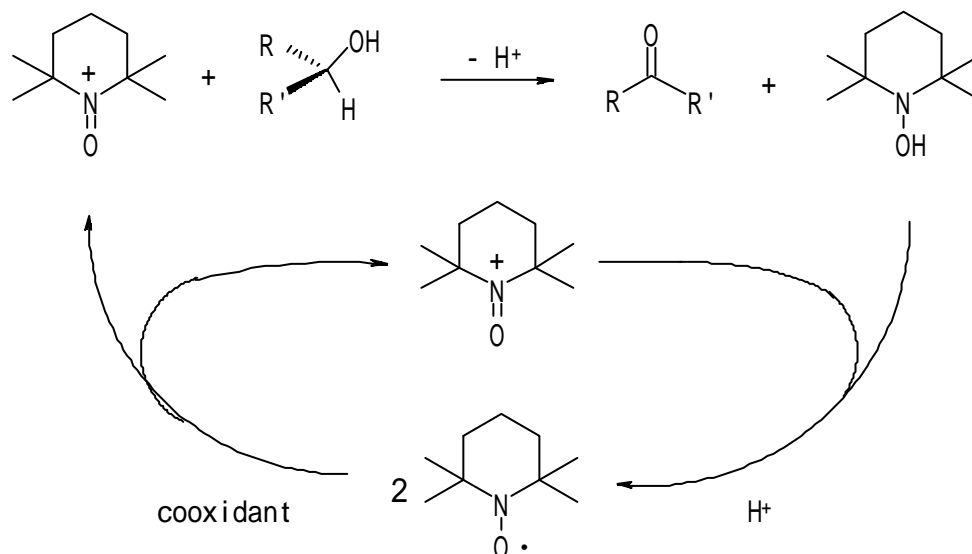


その触媒サイクルは、系の pH により異なると考えられており、以下のような反応経路が提唱されている。

pH < 2



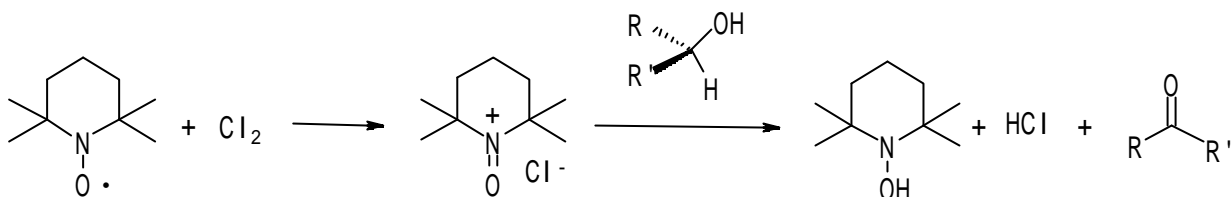
pH > 3



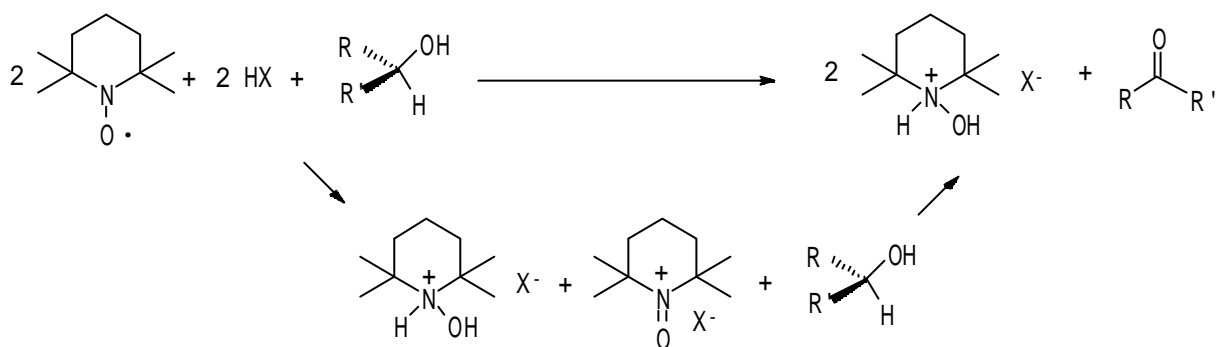
共酸化剤としては、反応基質、溶媒等を考慮して、多種多様なものが選択可能であり、 NaOCl 、 NaClO_2 、 NaBrO_2 、 $m\text{-CPBA}$ 、 NCS 、 PhI(OAc)_2 等が使われる。また、電極酸化による反応例も知られている。

一方、TEMPOを触媒としてではなく、化学量論量用いる反応例も報告されている。この場合、オキソアンモニウム塩を調製して酸化反応を行う。共酸化剤を使用しないで済むというメリットがあり、TEMPOは回収再使用方法が採られている。

・オキソアンモニウム塩を系外で調製



・オキソアンモニウム塩を系内で調製

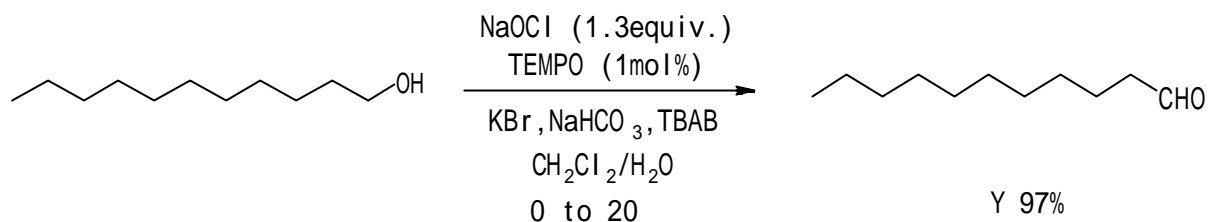


2. アルコール酸化の反応例

1) 一級アルコール アルデヒド

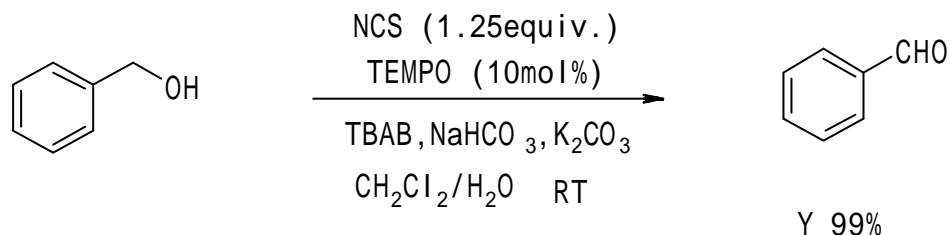
TEMPOを用いた反応で最も広く知られているのが、一級アルコールのカルボニル化合物への酸化である。

反応は一般に、基質1当量に対して、共酸化剤を1.1~1.5当量、TEMPOおよびハロゲン化塩(KBr, NaBr, TBAB等)を触媒量用い、aq. NaHCO₃等でpHを8.5~9.5に保ちながら有機溶媒-水の2相系で行う。



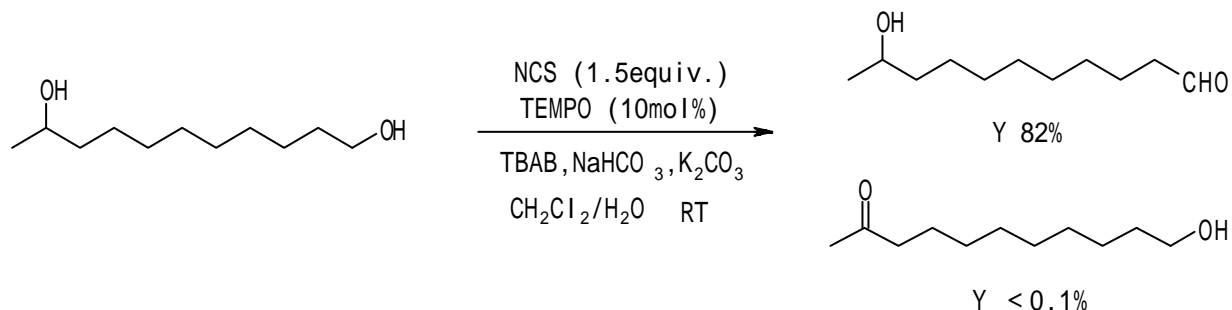
Tetrahedron Lett. 1990, 31, 2177

酸化剤としては、NaOCl等が一般的だが、NaBrO₂、*m*-CPBA、NCS、PhI(OAc)₂、トリクロロイソシアヌル酸等、種々多様な酸化剤が用いることができる。



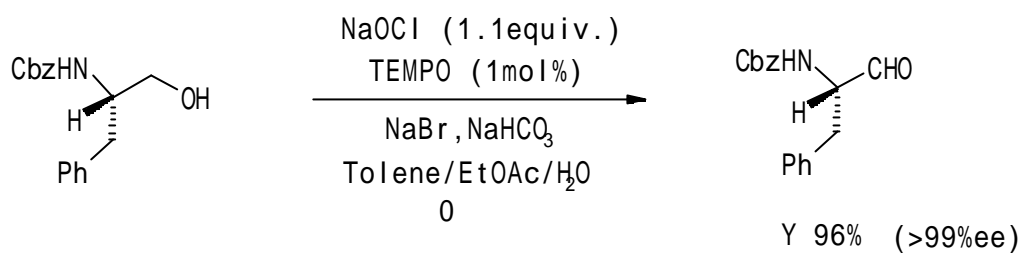
J.Org.Chem. 1996, 61, 7452

TEMPOによる酸化では、二級アルコールよりも一級アルコールを選択的に酸化し、末端アルデヒドを与える。



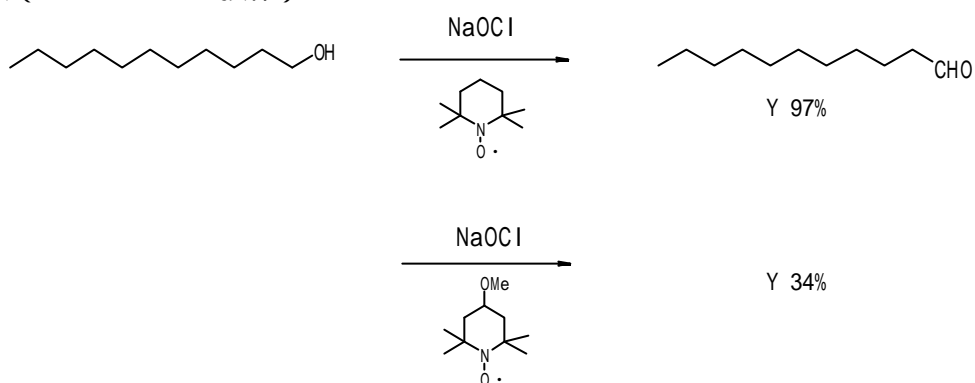
J.Org.Chem. 1996, 61, 7452

また、位に不斉中心を有するカルボニル化合物の合成でも、異性化を伴わない。



Tetrahedron Lett. 1992, 33, 5029

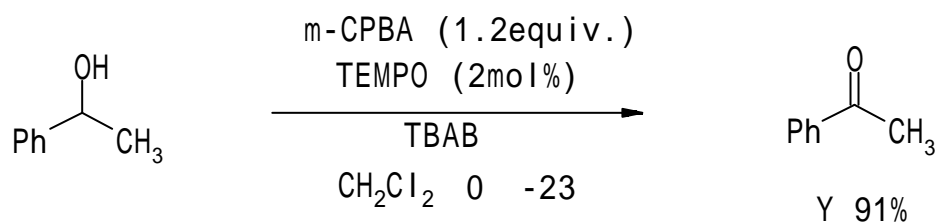
・比較 (TEMPO vs 4-置換体)



Tetrahedron Lett. 1990, 31, 2177

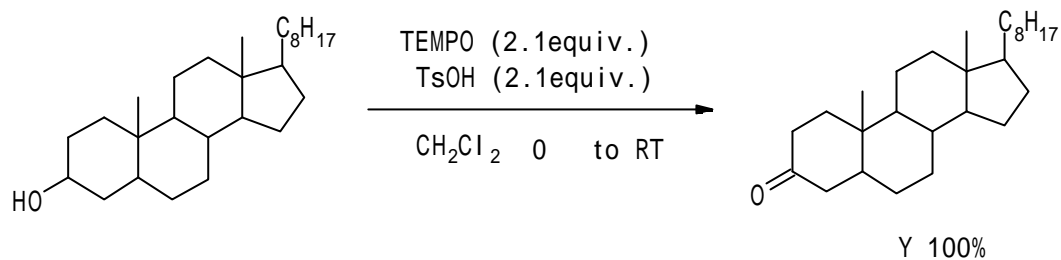
2) 二級アルコール ケトン

二級アルコールの酸化も可能であり、ケトン合成に利用される。



J. Org. Chem. 1999, 64, 310

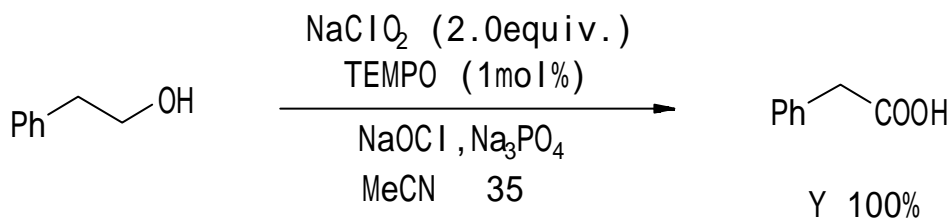
TEMPOを化学量論量用いて（系内でオキソアンモニウム塩を調製）反応を行うこともできる。



J.Org.Chem.1991,56,6110

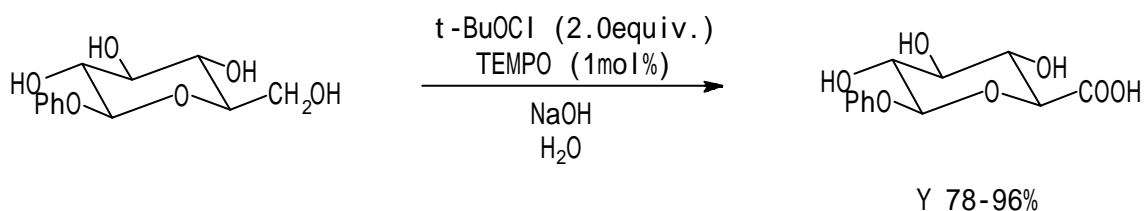
3)一級アルコール カルボン酸

共酸化剤を基質に対して2当量以上用いることにより、一級アルコールをカルボン酸にまで酸化することができる。



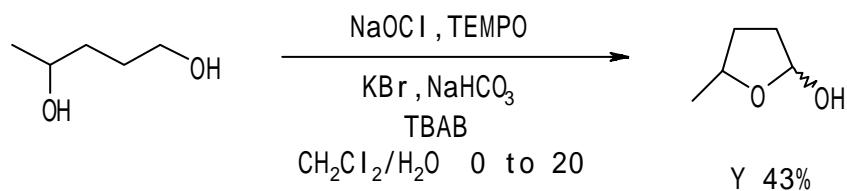
J.Org.Chem.1999,64,2564

前記のように、TEMPOによる酸化では、一級アルコールが選択的に酸化される。



Tetrahedron Lett.1999,40,1201

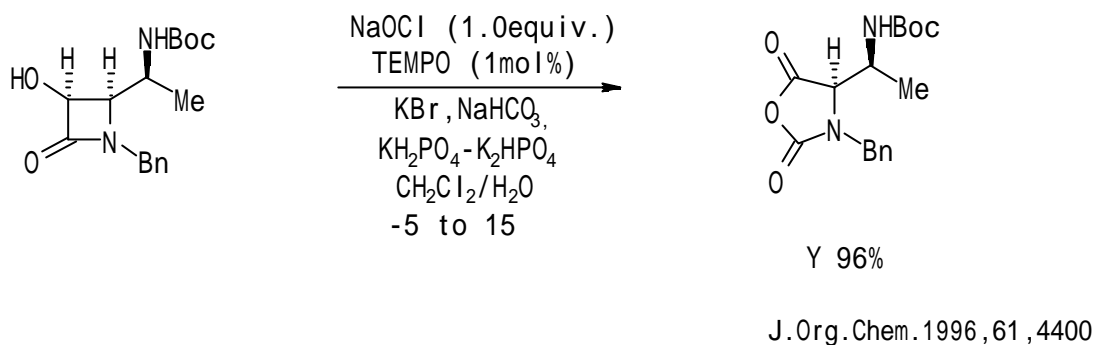
4)環化反応



Tetrahedron Lett.1990,31,2177

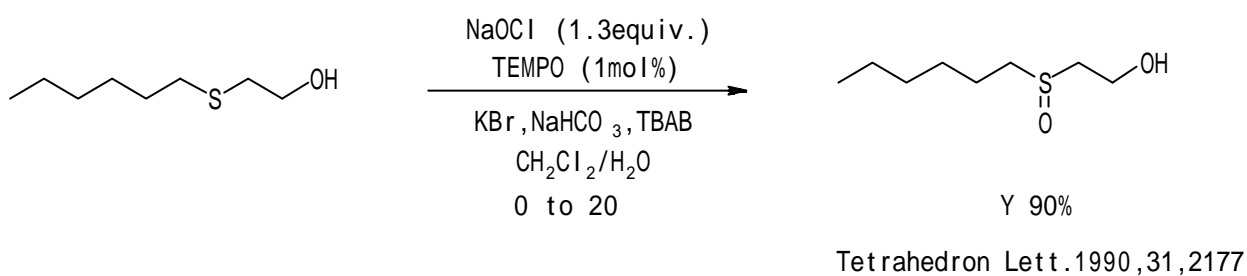
3. その他の反応例

1) Baeyer-Villiger酸化



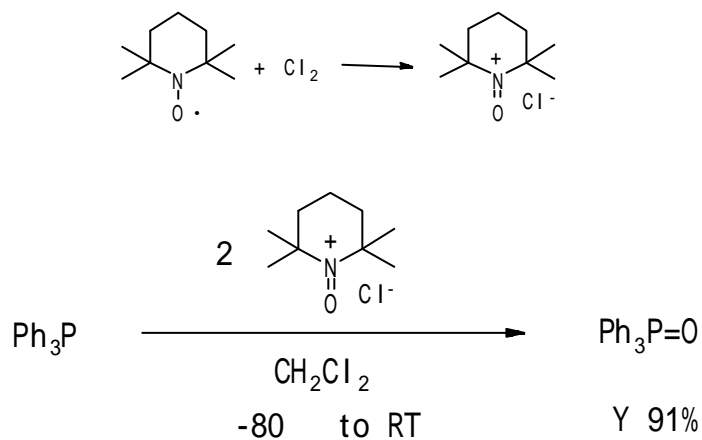
2) スルフィド スルフォキサイド

一級アルコールよりも、スルフィドの方が酸化される。



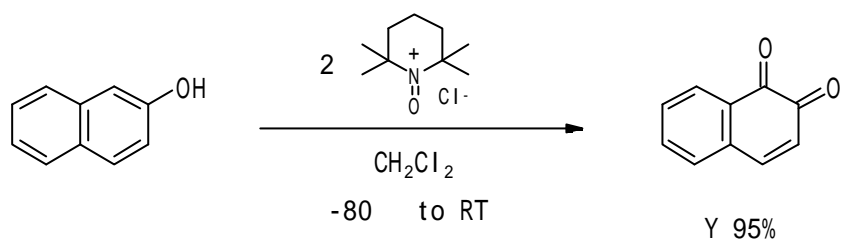
3) フォスフィン フォスフィンオキシド

TEMPOと塩素から調製される、オキソアンモニウム塩を酸化剤として用いることも可能である。



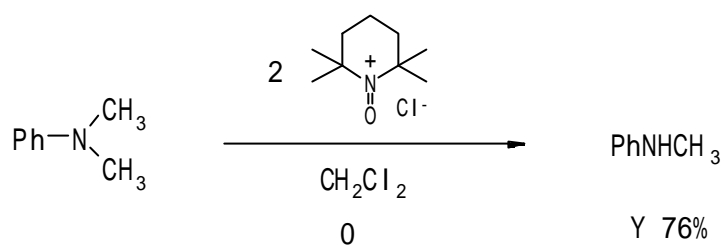
Tetrahedron Lett. 1984, 25, 603

4)フェノール キノン



Tetrahedron Lett.1984,25,603

5)ジメチルアニリンの脱メチル化



J.Org.Chem.1988,53,1278