

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/060347

発行日 平成26年5月12日 (2014.5.12)

(43) 国際公開日 平成24年5月10日 (2012.5.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 211/94 (2006.01)</b>	C07D 211/94 C S P	4C054
<b>C07C 201/12 (2006.01)</b>	C07C 201/12	4G169
<b>C07C 205/44 (2006.01)</b>	C07C 205/44	4H006
<b>C07C 205/57 (2006.01)</b>	C07C 205/57	4H039
<b>C07B 61/00 (2006.01)</b>	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2012-541861 (P2012-541861)	(71) 出願人 305060567 国立大学法人富山大学 富山県富山市五福3190
(21) 国際出願番号 PCT/JP2011/075133	
(22) 国際出願日 平成23年11月1日 (2011.11.1)	
(31) 優先権主張番号 特願2010-247803 (P2010-247803)	(74) 代理人 100114074 弁理士 大谷 嘉一
(32) 優先日 平成22年11月4日 (2010.11.4)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 矢倉 隆之 富山県富山市杉谷2630 富山大学杉谷 キャンパス内
	(72) 発明者 大園 綾香 富山県富山市杉谷2630 富山大学杉谷 キャンパス内
	Fターム(参考) 4C054 AA02 BB03 CC07 DD04 DD08 EE01 FF26

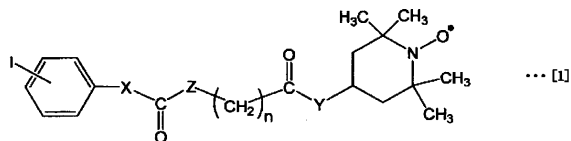
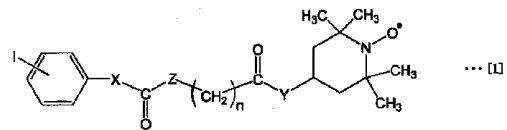
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ハイブリッド型触媒

(57) 【要約】

【課題】 環境調和性に優れたアルコール類の酸化反応を達成するための有機ハイブリッド型触媒を提供する。

【解決手段】 有機ハイブリッド型触媒である、一般式 [1] で表される、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピリジン - 1 - オキシル誘導体、及び、共存酸化剤である過酢酸の存在下に、アルコール類を酸化させることにより、触媒作用の効率化、触媒の回収、再利用の簡便化を図ることができる。

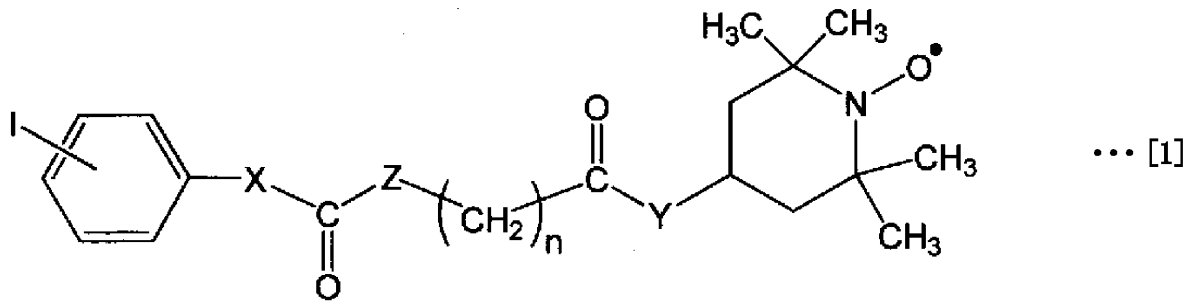


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記、一般式 [ 1 ] で表されるものであって、

## 【化 1】



10

「式 [ 1 ] 中、X は、式 [ 1 1 ]

## 【化 2】



(式 [ 1 1 ] 中、 $X^a$  は、酸素原子またはイミノ基、 $m$  は 0 , 1 , 2 のいずれかである。)

20

または、式 [ 1 2 ] であり；

## 【化 3】



(式 [ 1 2 ] 中、 $X^a$  は、酸素原子またはイミノ基、 $W$  はアルキレン基、 $m$  は 0 , 1 , 2 のいずれかである。)

30

$Y$  は、酸素原子、イミノ基または式 [ 1 3 ] のいずれかであり；

## 【化 4】



(式 [ 1 3 ] 中、 $W$  はアルキレン基、 $Y^a$  は酸素原子またはイミノ基である。)

$Z$  はアルキレン、アルケニレン、フェニレンまたは飽和もしくは不飽和の 5 ~ 7 員の炭素環基のいずれかであり； $n$  は 0 または 1 である。」で表される、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル誘導体。

40

## 【請求項 2】

前記、 $X^a$  および  $Y$  が酸素原子、 $m$  が 1、 $n$  が 0 である請求項 1 記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル誘導体。

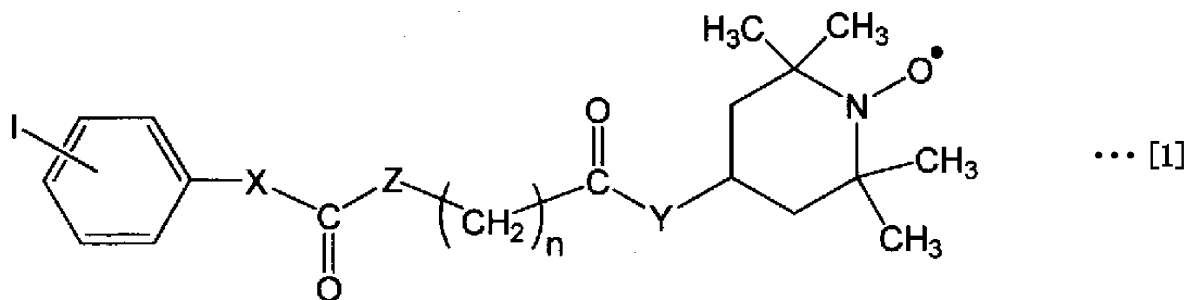
## 【請求項 3】

前記、 $Z$  がフェニレンである請求項 1 または 2 記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル誘導体。

## 【請求項 4】

下記、一般式 [ 1 ] で表されるものであって、

【化 5】



10

「式 [ 1 ] 中、X は、式 [ 1 1 ]

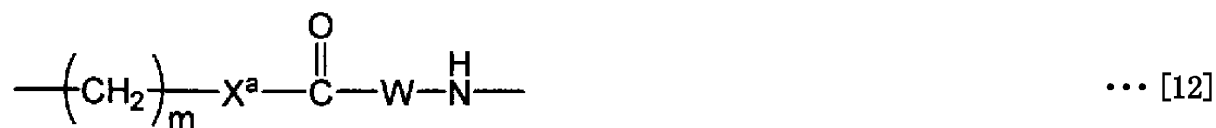
【化 6】



(式 [ 1 1 ] 中、 $X^a$  は、酸素原子またはイミノ基、 $m$  は 0 , 1 , 2 のいずれかである。)

または、式 [ 1 2 ] であり；

【化 7】



20

(式 [ 1 2 ] 中、 $X^a$  は、酸素原子またはイミノ基、 $W$  はアルキレン基、 $m$  は 0 , 1 , 2 のいずれかである。)

$Y$  は、酸素原子、イミノ基または式 [ 1 3 ] のいずれかであり；

【化 8】



30

(式 [ 1 3 ] 中、 $W$  はアルキレン基、 $Y^a$  は酸素原子またはイミノ基である。)

$Z$  はアルキレン、アルケニレン、フェニレンまたは飽和もしくは不飽和の 5 ~ 7 員の炭素環基のいずれかであり； $n$  は 0 または 1 である。」で表される、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル誘導体を含むことを特徴とする有機化合物の酸化触媒。

【請求項 5】

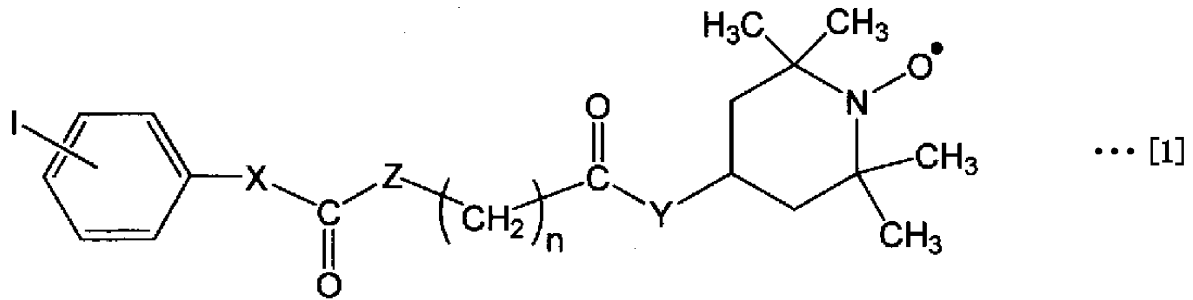
前記、有機化合物がアルコールである請求項 4 記載の酸化触媒。

40

【請求項 6】

下記、一般式 [ 1 ] で表されるものであって、

【化 9】



「式 [ 1 ] 中、X は、式 [ 1 1 ]

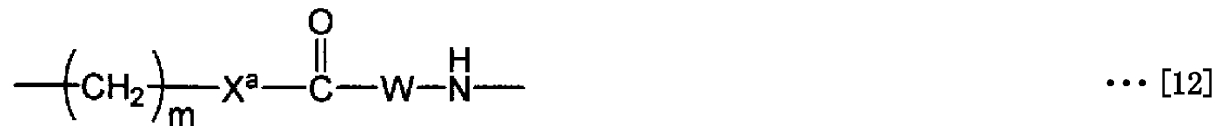
【化 1 0】



(式 [ 1 1 ] 中、X<sup>a</sup> は、酸素原子またはイミノ基、m は 0 , 1 , 2 のいずれかである。)

または、式 [ 1 2 ] であり；

【化 1 1】



(式 [ 1 2 ] 中、X<sup>a</sup> は、酸素原子またはイミノ基、W はアルキレン基、m は 0 , 1 , 2 のいずれかである。)

Y は、酸素原子、イミノ基または式 [ 1 3 ] のいずれかであり；

【化 1 2】



(式 [ 1 3 ] 中、W はアルキレン基、Y<sup>a</sup> は酸素原子またはイミノ基である。)

Z はアルキレン、アルケニレン、フェニレンまたは飽和もしくは不飽和の 5 ~ 7 員の炭素環基のいずれかであり；

n は 0 または 1 である。」で表される、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル誘導体および共存酸化剤の存在下に、アルコール類を酸化せしめて、対応するオキソ体を合成することを特徴とするアルコール類の酸化方法。

【請求項 7】

前記、共存酸化剤が過酢酸である請求項 6 記載のアルコール類の酸化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機ハイブリッド型触媒、特に環境調和性に優れたアルコール類の酸化反応を達成するための有機ハイブリッド触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類およびその誘導体は、多くの有機天然物や医薬品の化学構造の主要構成置換基であり、第 1 級アルコールあるいは第 2 級アルコールの酸

10

20

30

40

50

化反応により構築されている。

そのため、これらの酸化反応は有機化合物製造において最も重要な反応である。

また、有機合成化学的にもこれらの酸化反応は基本的な反応の1つであり、古典的にはクロム(VI)化合物などの重金属酸化剤が用いられてきた。

さらに、ルテニウム、マンガン、バナジウムなどの遷移金属を使用した化合物が開発されてきた。

しかし、金属化合物の使用は、環境への悪影響や製品への微量金属の混入などの問題点がある。

特に、医薬品、化粧品、農薬、食品などの製造において、環境調和性の向上とともに、安全性の向上が工業的観点から最重要の課題となっている。

10

#### 【0003】

近年、従来の重金属を用いた酸化剤に代えて、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl、以下、TEMPOと称する)を、アルコール類の酸化触媒として広く利用するようになってきている。

TEMPOは、重金属に比べ、低環境負荷型の有機酸化剤であるが、高価であるため、酸化反応終了後に発生する還元体を共存する他の酸化剤で酸化型へと再酸化して用いられており、さまざまな共存酸化剤との組み合わせが試行されている。

#### 【0004】

一方、TEMPOと共に用いられる共存酸化剤についても、安価で低環境負荷であることが望まれる。

20

これまでに用いられてきた共存酸化剤は、m-クロロ過安息香酸(mCPBA)、トリクロロイソシアヌル酸、ヨードベンゼンジアセタート、N-クロロコハク酸イミドなどの有機系酸化剤、次亜塩素酸ナトリウムや亜塩素酸ナトリウムなどの無機塩素系酸化剤などである。

究極の環境調和型酸化剤である分子状酸素の利用も検討されたが、触媒量のマンガンやコバルトなどの遷移金属化合物が必要とされた。

#### 【0005】

共存酸化剤として、超原子価ヨウ素化合物を用いる方法が知られているが、この方法は、反応の官能基選択性が高く、実験室レベルでは、複雑な構造の天然物合成に汎用されているものの、経済性や廃棄物の点から工業的には好ましくない。

30

そこで、この方法の特性を残し、触媒量のヨウ素化合物を使用した方法が提案されている(非特許文献1)。

#### 【0006】

【非特許文献1】Tetrahedron Lett., 47, 13 (2006)

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

過酢酸は、安価で大量に入手可能であり、かつ酸化剤としての反応性を持ち、酸化反応終了後は酢酸となるため、分子状酸素に匹敵する環境調和型酸化剤である。

しかし、TEMPO酸化における共存酸化剤としての適用はこれまで成功していない。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

過酢酸がヨードベンゼンを酢酸中でヨードベンゼンジアセタートへと酸化すること、さらに、ヨードベンゼンジアセタートがTEMPO酸化の共存酸化剤として天然物合成に用いられていることから、TEMPOとヨードベンゼンを共にハイブリッド型触媒として、過酢酸を共存酸化剤と用いる新酸化反応を考案した。

本発明の反応では、過酢酸がヨードベンゼンをヨードベンゼンジアセタートへ酸化し、ヨードベンゼンジアセタートがTEMPOをその酸化型へと酸化し、それがアルコール類を酸化する。

さらに、TEMPO部とヨードベンゼン部を共有結合で結合して1分子に集約させるこ

50

とで、触媒作用の効率化並びに触媒の回収および再利用の簡便化を図ることができる。  
以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

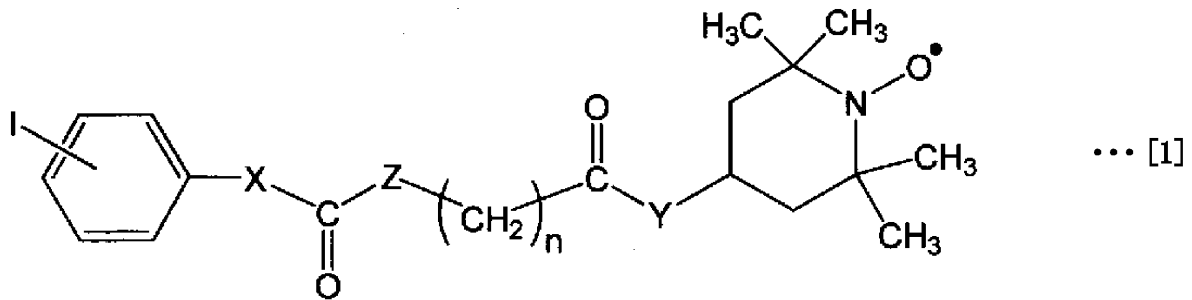
本発明において、特に断らない限り、アルキレンとは、メチレン、エチレン、プロピレンなど直鎖状または分岐状の $C_{1-6}$ アルキレン基を、アルケニレンとは、ビニレン、1-プロピニレン、イソプロペニレンなど直鎖状または分岐状の $C_{2-6}$ アルケニレン基を、飽和の5~6員の炭素環基とは、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンから誘導される基を；不飽和の5~6員の炭素環基とは、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテンから誘導される基を、アミノ酸残基とは、アミノ酸からアミノ基とカルボキシル基が除かれた基を、エステル残基とは、 $-CO(O)-$ を、それぞれ意味する。

10

【0010】

本発明は、一般式[1]

【化1】



20

【0011】

「式[1]中、Xは、式[11]

【化2】



(式[11]中、 $X^a$ は、酸素原子またはイミノ基、mは0, 1, 2のいずれかである。)

30

または、式[12]であり；

【化3】



(式[12]中、 $X^a$ は、酸素原子またはイミノ基、Wはアルキレン基、mは0, 1, 2のいずれかである。)

40

Yは、酸素原子、イミノ基または式[13]のいずれかであり；

【化4】



(式[13]中、Wはアルキレン基、 $Y^a$ は酸素原子またはイミノ基である。)

Zはアルキレン、アルケニレン、フェニレンまたは飽和もしくは不飽和の5~7員の炭素環基のいずれかであり；nは0または1である。」で表される、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体である。

50

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、上記の一般式 [ 1 ] で表される 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル誘導体を含有することを特徴とする有機化合物の酸化触媒である。

## 【 0 0 1 3 】

本発明は、上記の一般式 [ 1 ] で表される 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル誘導体および共酸化剤の存在下に、アルコール類を酸化せしめて、対応するオキソ体を合成することを特徴とするアルコール類の酸化方法である。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 4 】

本発明の TEMPO 部とヨードベンゼン部を合わせ持つ新しいハイブリッド型触媒を用いると、従来の TEMPO 酸化では共存酸化剤として効果の無かった過酢酸を用いてアルコール類の酸化することができる。

また、触媒自体を回収することもできる。

また、第 1 級アルコール類の酸化では、カルボン酸類への直接酸化することができる。

また、第 2 級アルコール類の酸化ではケトン類を得ることができる。

また、本発明に係るハイブリッド型触媒は使用後に回収及び再利用される。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

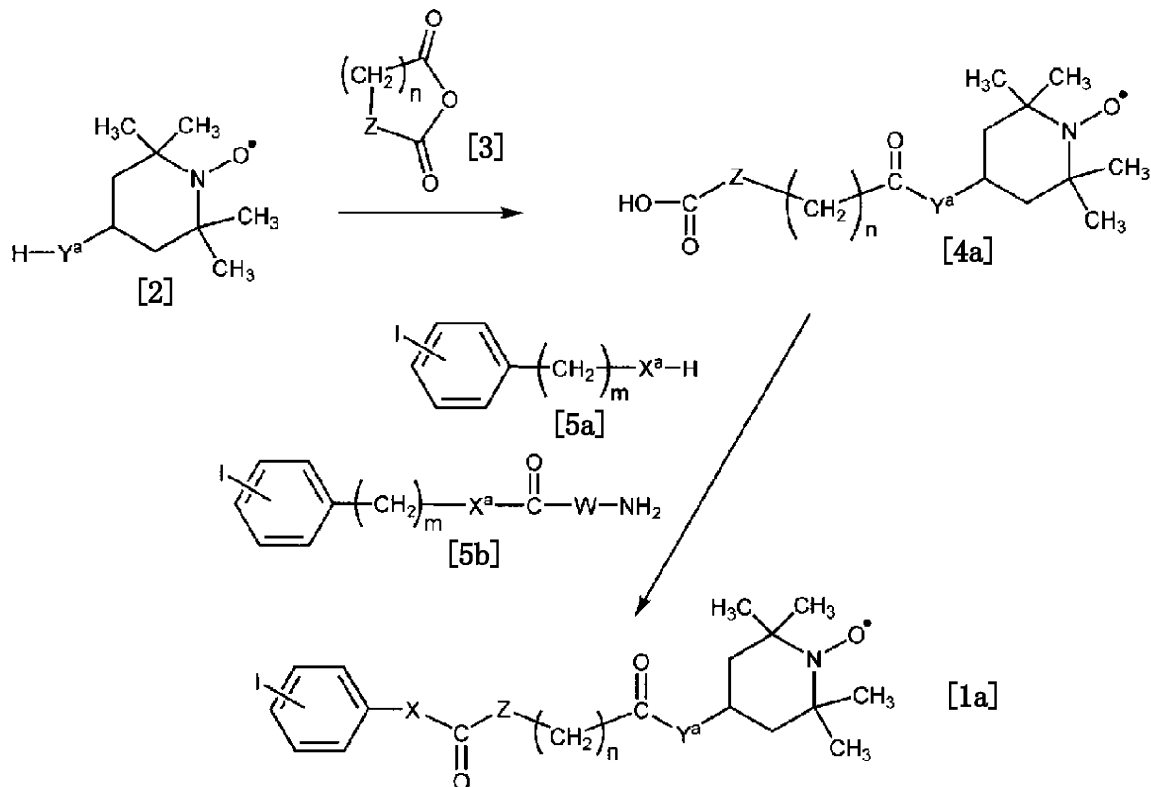
## 【 0 0 1 5 】

本発明の 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル誘導体は、以下の方法で製造することができる。

## 【 0 0 1 6 】

< 製造法 1 >

## 【 化 5 】



## 【 0 0 1 7 】

「式 [ 1 a ] 中、X は、式 [ 1 1 ]

【化6】



(式[11]中、 $\text{X}^a$ は、酸素原子、イミノ基、 $m$ は0, 1, 2のいずれかである。) または、式[12]であり;

【化7】



(式[12]中、 $\text{X}^a$ は、酸素原子またはイミノ基、 $\text{W}$ はアルキレン基、 $m$ は0, 1, 2のいずれかである。)

式[2]中、 $\text{Y}^a$ は酸素原子またはイミノ基;  $n$ は0または1である。」

また、式[3]中、 $\text{Z}$ はアルキレン、アルケニレン、フェニレンまたは飽和もしくは不飽和の5~7員の炭素環基をのいずれかである。

【0018】

一般式[2]の化合物と一般式[3]の化合物を、塩基の存在下、溶媒中で反応させることにより一般式[4a]の化合物を製造することができる。 20

この反応に用いる塩基は、通常の反応において塩基として使用されるものであれば特に限定されないが、例えば、*N*-メチルモルホリン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン, 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1, 4-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、ピリジン、4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ピリジン、もしくはピコリン等の有機塩基、または炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、もしくは水素化ナトリウム等の無機塩基等が挙げられる。

この反応に用いる溶媒は、反応に悪影響を及ぼさないものであれば、特に限定されないが、例えば、塩化メチレン、クロロホルムおよびジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、塩基としても利用されるピリジンが挙げられ、これらの溶媒を一種または二種以上混合して使用してもよい。 30

この反応は、20 ~ 60 で、30分~20時間行えばよい。

【0019】

一般式[4a]の化合物に一般式[5a]または[5b]の化合物を反応させることにより一般式[1a]の化合物を製造することができる。

この反応は、例えば、ベンゼンなどの溶媒中、ジメチルアミノピリジンなどの塩基、カンファースルホン酸などの酸触媒、*N,N*-ジシクロヘキシルカルボジイミドなどの脱水剤の存在下に行えばよい。 40

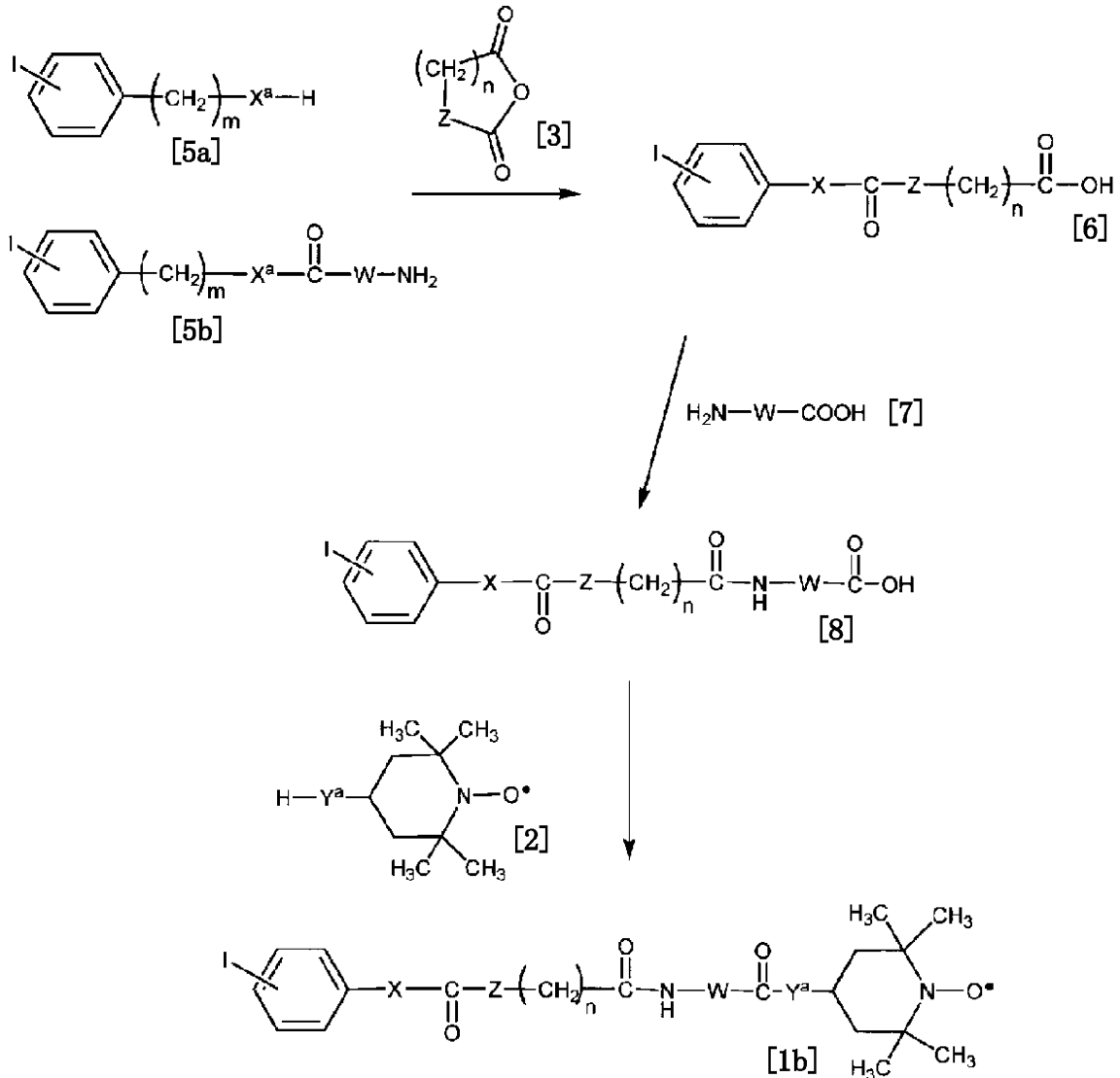
この反応は、20 ~ 40 で、30分~2時間行えばよい。

【0020】

&lt;製造法2&gt;



## 【化 8】



10

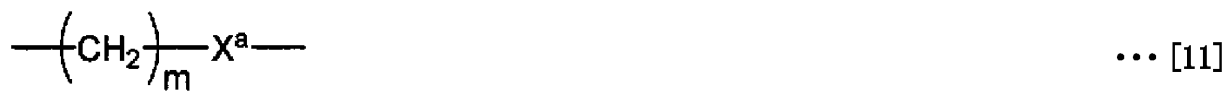
20

30

【 0 0 2 1 】

「式 [ 1 b ] 中、 $X^a$  は、 [ 1 1 ]

【化 9】



(式 [ 1 1 ] 中、 $X^a$  は酸素原子またはイミノ基、 $m$  は 0 , 1 , 2 のいずれかである。) 40  
 または、式 [ 1 2 ] である。

【化 1 0】



(式 [ 1 2 ] 中、 $X^a$  は、酸素原子またはイミノ基、 $W$  はアルキレン基、 $m$  は 0 , 1 , 2 のいずれかである。) ;  $Y^a$  は酸素原子またはイミノ基 ;  
 $n$  は 0 または 1 である。」 50

## 【0022】

一般式 [ 5 a ] または一般式 [ 5 b ] の化合物と一般式 [ 3 ] の化合物とを、エステル化反応またはアミド化反応に付すことにより一般式 [ 6 ] の化合物を製造することができる。

エステル化反応およびアミド化反応は、公知の反応または上記の製造法 1 で述べた方法を用いればよい。

## 【0023】

一般式 [ 6 ] の化合物と一般式 [ 7 ] の化合物を、アミド化反応に付すことにより一般式 [ 8 ] の化合物を製造することができる。

公知の反応または上記の製造法 1 で述べた方法を用いればよい。

10

## 【0024】

一般式 [ 8 ] の化合物と一般式 [ 2 ] の化合物を、エステル化反応に付すことにより一般式 [ 1 b ] の化合物を製造することができる。

エステル化反応は、公知の反応を用いればよい。

## 【0025】

上記した一般式 [ 4 a ]、[ 6 ]、[ 8 ] の化合物は、単離せずにそのまま次の反応に用いてもよい。

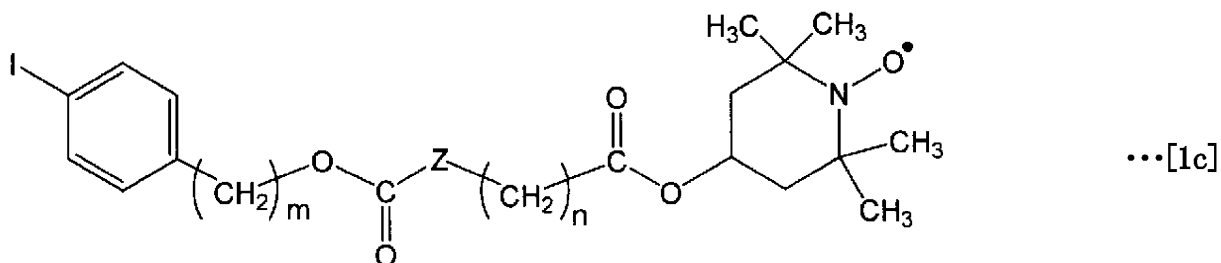
このようにして得られた一般式 [ 1 a ] および [ 1 b ] の化合物は、抽出、晶出、蒸留およびカラムクロマトグラフィーなどの通常の方法によって単離精製することができる。

20

## 【0026】

本発明の有機ハイブリッド触媒として好ましいものは、以下の一般式 [ 1 c ] の化合物が挙げられる。

## 【化 1 1】



30

## 【0027】

「式 [ 1 c ] 中、m は 0, 1, 2 のいずれかであり、n は 0 又は 1 であり、Z はアルキレン、アルケニレン、フェニレンまたは飽和もしくは不飽和の 5 ~ 7 員の炭素環基をのいずれかである。」

## 【0028】

さらに好ましい有機ハイブリッド触媒として、一般式 [ 1 c ] において、Z がフェニレンまたはアルキレン、m が 0 または 1、n が 0 の 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル誘導体が挙げられる。

## 【0029】

以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

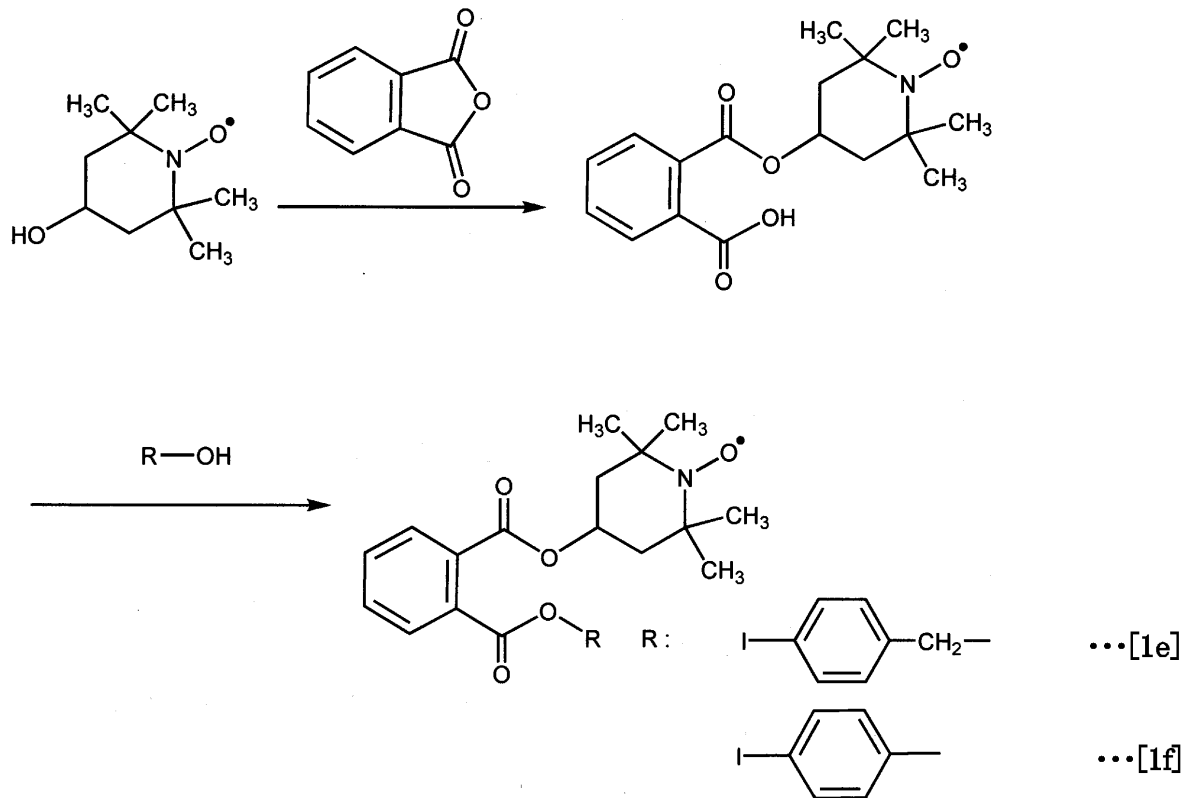
40

## 【実施例 1】

## 【0030】

< ハイブリッド触媒の合成 >

## 【化 1 2】



## 【0031】

(1) 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド 517 mg (3 mmol) のピリジン 10 mL 溶液に、無水フタル酸 2.132 g (15 mmol)、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン 183 mg (1.5 mmol) を加え、室温で 1 時間撹拌した。

反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルを過して、粗モノエステル「4-(2-carboxybenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」982 mg をオレンジ色結晶物質として得た。

30

## 【0032】

(2a) 窒素雰囲気下、5 で粗モノエステル 982 mg、4-ヨードベンジルアルコール 772 mg (3.3 mmol)、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン 73 mg (0.6 mmol)、カンファースルホン酸 70 mg (0.3 mmol) のベンゼン 70 mL 溶液に、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.237 g (6 mmol) を加え、室温で 30 分撹拌した。

反応液にジエチルエーテルを加え、セライトを過し、ろ液を減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: 50% 酢酸エチル含有ヘキサン)で精製し、生成物 [1e] 「4-(2-(4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」1.216 g をオレンジ色結晶物質として得た。

40

融点: 127 ~ 129 (再結晶溶媒: 20% 酢酸エチル含有ヘキサン)

## 【0033】

(2b) 窒素雰囲気下、5 で粗モノエステル 160 mg、4-ヨードフェノール 140 mg、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン 12 mg、カンファースルホン酸 12 mg のベンゼン 20 mL 溶液に、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド 206 mg を加え、室温で 30 分撹拌した。

反応液にジエチルエーテルを加え、セライトを過し、ろ液を減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: 20% 酢酸エチル含有ヘキサン)

50

)で精製し、生成物[1f]「4-(2-((4-iodophenoxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」182mgをオレンジ色結晶物質として得た。

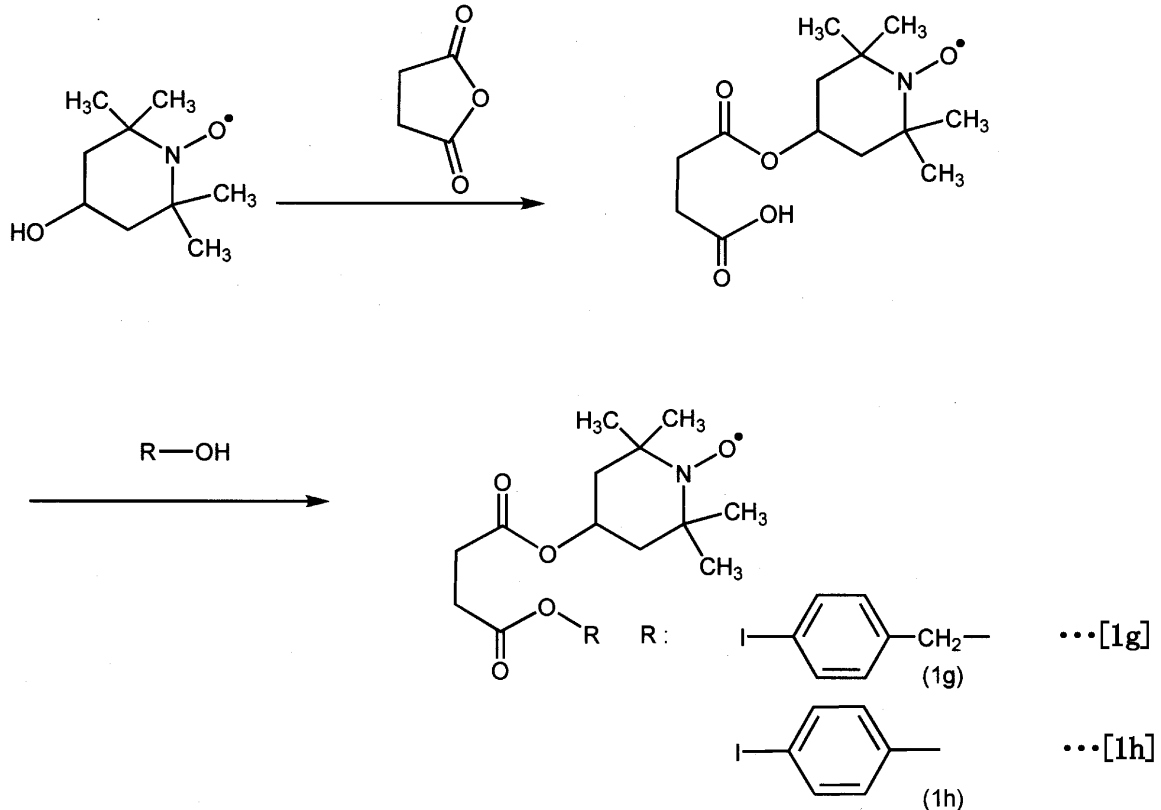
融点：142~144 (再結晶溶媒：20%酢酸エチル含有ヘキサン)

【実施例2】

【0034】

<ハイブリッド触媒の合成2>

【化13】



40

50

【0035】

(1) 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル517mg(3mmol)のピリジン10mL溶液に、無水コハク酸1.501g(15mmol)、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン183mg(1.5mmol)を加え、室温で3時間攪拌した後、反応液を減圧留去した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：酢酸エチル)で精製し、粗モノエステル「4-(2-carboxypropionylloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」854mgをオレンジ色結晶物質として得た。

【0036】

40

(2a) 窒素雰囲気下、5 で粗モノエステル「4-(2-carboxypropionylloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」278mg、4-ヨードベンジルアルコール280mg(1.2mmol)、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン24mg(0.2mmol)、カンファースルホン酸23mg(0.1mmol)のベンゼン溶液40mLに、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド412mg(2.0mmol)を加え、室温で45分攪拌した。

反応液にジエチルエーテルを加え、セライトろ過を行い、ろ液を減圧留去した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：20%酢酸エチル含有ヘキサン)で精製し、生成物[1g]「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)propionylloxy)-2,2,6,6-tetramethylp

50

iperidin-1-oxyl」を426mgをオレンジ色結晶物質として得た。

融点：95～97（再結晶溶媒：10%酢酸エチル含有ヘキサン）

【0037】

(2b) 素雰囲気下、5 で粗モノエステル「4-(2-carboxypropionyl)oxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」278mg、4-ヨードフェノール264mg(1.2mmol)、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン24mg(0.2mmol)、カンファースルホン酸23mg(0.1mmol)のベンゼン溶液40mLに、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド412mg(2.0mmol)を加え、室温30分撹拌した。

反応液にジエチルエーテルを加え、セライトろ過を行い、ろ液を減圧留去した。

10

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：10%酢酸エチル含有ヘキサン)で精製し、生成物[1h]「4-(2-((4-iodophenoxy)carbonyl)propionyl)oxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」413mgをオレンジ色結晶物質として得た。

融点：69～71（再結晶溶媒：20%酢酸エチル含有ヘキサン）

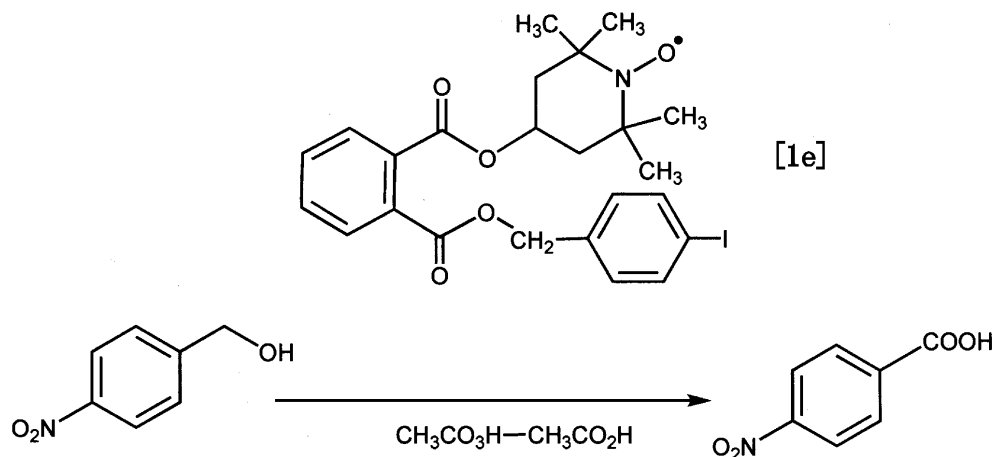
【実施例3】

【0038】

<第1級アルコールの酸化>

【化14】

20



30

【0039】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27mgの過酢酸(9%酢酸溶液4232mg)溶液に4-ニトロベンジルアルコール77mg(0.5mmol)を加え、室温で24時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

40

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると触媒19mgが回収された。

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、4-ニトロ安息香酸82mg(収率99%)が得られた。

【実施例4】

【0040】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27mgの過酢酸(9%酢酸溶液4232mg)溶液に4-ニトロベンジルアルコール77mg(0.5mmol)を加え、室温で24時間撹拌した。

50

l) benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27mgの過酢酸(9%酢酸溶液4232mg)溶液にベンジルアルコール54mg(0.5mmol)を加え、室温で24時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製するとベンズアルデヒド15mg(収率28%)が得られ、触媒15mgが回収された。

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、安息香酸36mg(収率59%)が得られた。

#### 【実施例5】

##### 【0041】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27mgの過酢酸(9%酢酸溶液、4232mg)溶液に4-メチルベンジルアルコール61mg(0.5mmol)を加え、室温で24時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製するとp-トルアルデヒド33mg(収率55%)が得られ、触媒21mgが回収された。

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、p-トルイル酸25mg(収率37%)が得られた。

#### 【実施例6】

##### 【0042】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27mgの過酢酸(9%酢酸溶液6348mg)溶液に2-ニトロベンジルアルコール77mg(0.5mmol)を加え、室温で48時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると2-ニトロベンズアルデヒド4mg(収率5%)が得られ、触媒20mgが回収された。

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、2-ニトロ安息香酸76mg(収率92%)が得られた。

#### 【実施例7】

##### 【0043】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27mgの過酢酸(9%酢酸溶液6348mg)溶液に3-ニトロベンジルアルコール77mg(0.5mmol)を加え、室温で48時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

10

20

30

40

50

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると触媒 18 mg が回収された。

また、水層を 10% 塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、3-ニトロ安息香酸 78 mg (収率 94%) が得られた。

【実施例 8】

【0044】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27 mg の過酢酸 (9% 酢酸溶液 6348 mg) 溶液に 4-クロロベンジルアルコール 71 mg (0.5 mmol) を加え、室温で 48 時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル 20 mL を加えて希釈し、50% 炭酸カリウム水溶液 10 mL を加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると 4-クロロベンズアルデヒド 14 mg (収率 20%) が得られ、触媒 22 mg が回収された。

また、水層を 10% 塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、4-クロロ安息香酸 44 mg (収率 56%) が得られた。

【実施例 9】

【0045】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27 mg の過酢酸 (9% 酢酸溶液 6348 mg) 溶液に 4-フルオロベンジルアルコール 65 mg (0.5 mmol) を加え、室温で 48 時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル 20 mL を加えて希釈し、50% 炭酸カリウム水溶液 10 mL を加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると 4-フルオロベンズアルデヒド 12 mg (収率 19%) が得られ、触媒 16 mg が回収された。

また、水層を 10% 塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、4-フルオロ安息香酸 47 mg (収率 67%) が得られた。

【実施例 10】

【0046】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27 mg の過酢酸 (9% 酢酸溶液 6348 mg) 溶液に 2,4-ジクロロベンジルアルコール 88 mg (0.5 mmol) を加え、室温で 48 時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル 20 mL を加えて希釈し、50% 炭酸カリウム水溶液 10 mL を加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると 2,4-ジクロロベンズアルデヒド 11 mg (収率 13%) が得られ、触媒 19 mg が回収された。

10

20

30

40

50

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、2,4-ジクロロ安息香酸74mg(収率78%)が得られた。

【実施例11】

【0047】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27mgの過酢酸(9%酢酸溶液6348mg)溶液に3,4-ジフルオロベンジルアルコール72mg(0.5mmol)を加え、室温で48時間撹拌した。

10

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると、3,4-ジフルオロベンズアルデヒド13mg(収率18%)が得られ、触媒15mgが回収された。

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、3,4-ジフルオロ安息香酸49mg(収率62%)が得られた。

【実施例12】

20

【0048】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」80mgの過酢酸(9%酢酸溶液、4232mg)溶液に3-フェニル-1-プロパノール68mg(0.5mmol)を加え、室温で17時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると触媒61mgが回収された。

30

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、3-フェニルプロパン酸72mg(収率96%)が得られた。

【実施例13】

【0049】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」80mgの過酢酸(9%酢酸溶液4232mg)溶液にシクロヘキシルメタノール57mg(0.5mmol)を加え、室温で24時間撹拌した。

40

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると、触媒60mgが回収された。

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、シクロヘキシルカルボン酸64mg(収率100%)が得られた。

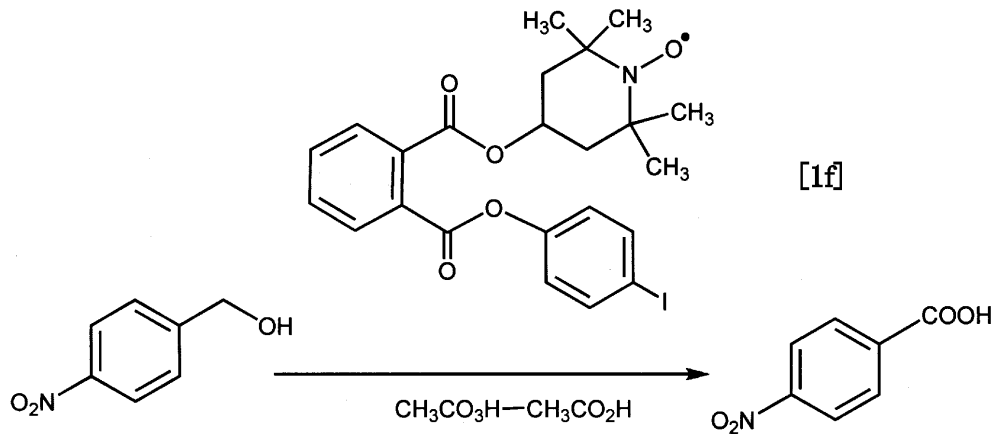
【実施例14】

50



【 0 0 5 0 】

【 化 1 5 】



10

【 0 0 5 1 】

4 - ( 2 - ( ( 4 - i o d o p h e n o x y ) c a r b o n y l ) b e n z o y l o x y ) - 2 , 2 , 6 , 6 - t e t r a m e t h y l p i p e r i d i n - 1 - o x y l 2 6 m g ( 0 . 0 5 m m o l ) の過酢酸 ( 9 % 酢酸溶液 4 2 3 2 m g ) 溶液に、4 - ニトロベンジルアルコール 7 7 m g ( 0 . 5 m m o l ) を加え、室温で 2 4 時間撹拌した。

20

酢酸エチルを加え、5 0 % 炭酸カリウム水溶液で洗浄し、酢酸エチルで抽出した。

抽出液をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると、4 - ニトロベンズアルデヒド 3 m g ( 収率 4 % ) が得られ、触媒 2 0 m g ( 7 7 % ) が回収された。

また、水層を 1 0 % 塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、4 - ニトロ安息香酸 7 8 m g ( 収率 9 4 % ) が得られた。

【 実施例 1 5 】

30

【 0 0 5 2 】

4 - ( 2 - ( ( 4 - i o d o p h e n o x y ) c a r b o n y l ) b e n z o y l o x y ) - 2 , 2 , 6 , 6 - t e t r a m e t h y l p i p e r i d i n - 1 - o x y l 2 6 m g ( 0 . 0 5 m m o l ) の過酢酸 ( 9 % 酢酸溶液 6 3 4 8 m g ) 溶液に、2 - ニトロベンジルアルコール 7 7 m g ( 0 . 5 m m o l ) を加え、室温で 4 8 時間撹拌した。

酢酸エチルを加え、5 0 % 炭酸カリウム水溶液で洗浄し、酢酸エチルで抽出した。

抽出液をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると、4 - ニトロベンズアルデヒド 6 m g ( 収率 8 % ) が得られ、触媒 1 6 m g ( 6 2 % ) が回収された。

40

また、水層を 1 0 % 塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、2 - ニトロ安息香酸 7 1 m g ( 収率 8 6 % ) が得られた。

【 実施例 1 6 】

【 0 0 5 3 】

4 - ( 2 - ( ( 4 - i o d o p h e n o x y ) c a r b o n y l ) b e n z o y l o x y ) - 2 , 2 , 6 , 6 - t e t r a m e t h y l p i p e r i d i n - 1 - o x y l 2 6 m g ( 0 . 0 5 m m o l ) の過酢酸 ( 9 % 酢酸溶液 6 3 4 8 m g ) 溶液に、3 - ニトロベンジルアルコール 7 7 m g ( 0 . 5 m m o l ) を加え、室温で 4 8 時間撹拌した。

酢酸エチルを加え、5 0 % 炭酸カリウム水溶液で洗浄し、酢酸エチルで抽出した。

50

抽出液をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると、触媒 15 mg (58%) が回収された。

また、水層を 10% 塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、3-ニトロ安息香酸 83 mg (収率 100%) が得られた。

【実施例 17】

【0054】

4-(2-((4-iodophenoxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl 78 mg (0.15 mmol) の過酢酸 (9% 酢酸溶液 4232 mg) 溶液に、3-フェニル-1-プロパノール 68 mg (0.5 mmol) を加え、室温で 20 時間撹拌した。

酢酸エチルを加え、50% 炭酸カリウム水溶液で洗浄し、酢酸エチルで抽出した。

抽出液をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると、触媒 57 mg (73%) が回収された。

また、水層を 10% 塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、3-フェニルプロパン酸 72 mg (収率 96%) が得られた。

【実施例 18】

【0055】

4-(2-((4-iodophenoxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl 78 mg (0.15 mmol) の過酢酸 (9% 酢酸溶液 4232 mg) 溶液に、シクロヘキシルメタノール 57 mg (0.5 mmol) を加え、室温で 26 時間撹拌した。

酢酸エチルを加え、50% 炭酸カリウム水溶液で洗浄し、酢酸エチルで抽出した。

抽出液をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると、触媒を 59 mg (76%) が回収された。

また、水層を 10% 塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、シクロヘキシルカルボン酸 62 mg (収率 97%) が得られた。

【実施例 19】

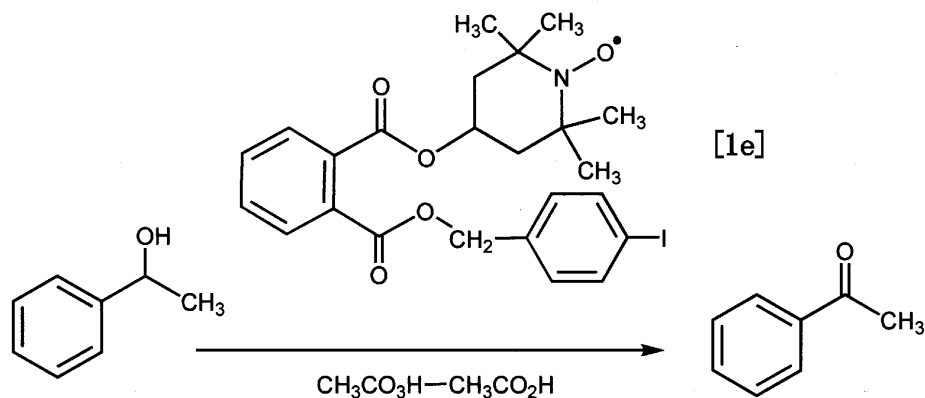
【0056】

10

20

30

## 【化 16】



10

## 【0057】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27mgの過酢酸(9%酢酸溶液4232mg)溶液に1-フェニル-1-エタノール61mg(0.5mmol)を加え、室温で19時間撹拌した。

20

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると触媒23mgが回収された。

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、アセトフェノン55mg(収率92%)が得られた。

## 【実施例20】

30

## 【0058】

ハイブリッド触媒「4-(2-((4-iodobenzoyloxy)carbonyl)benzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl」27mgの過酢酸(9%酢酸溶液、4232mg)溶液にジフェニルメタノール92mg(0.5mmol)を加え、室温で28時間撹拌した

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると触媒24mgが回収された。

40

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、ベンゾフェノン86mg(収率95%)が得られた。

## 【0059】

(参考例)

4-ベンゾイロキシヨードベンゼン16mg(0.05mmol)およびTEMPO8mg(0.05mmol)の過酢酸(9%酢酸溶液4232mg)溶液に、4-ニトロベンジルアルコール77mg(0.5mmol)を加え、室温で24時間撹拌した。

反応液に酢酸エチル20mLを加えて希釈し、50%炭酸カリウム水溶液10mLを加

50

えて分配した。

有機層をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製すると原料の4-ニトロベンジルアルコール26mg(回収率34%)が回収され、4-ニトロベンズアルデヒド6mg(収率8%)が得られた。

また、水層を10%塩酸水溶液で酸性にし、酢酸エチルで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去すると、4-ニトロ安息香酸40mg(収率48%)が得られた。

【産業上の利用可能性】

10

【0060】

本発明の有機ハイブリッド触媒は、医薬品や農薬などのファインケミカル製造において、アルコール類の酸化工程に利用することができ、廃棄物の少ないグリーンな工業プラントの構築が達成できる。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER See extra sheet.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D211/94, B01J31/02, C07B61/00, C07C45/29, C07C47/54, C07C47/542, C07C47/55, C07C49/78, C07C49/786, C07C51/285, C07C57/30, C07C61/08, C07C63/04, C07C63/06, C07C63/70, C07C201/12, C07C205/44, C07C205/57		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII), JMEDPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FALL, A., Ionic liquid-supported TEMPO as catalyst in the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones, Tetrahedron Letters, 2010.08, 51(34), p. 4501-4504	1-7
A	ROEBEN, C., Immobilization of TEMPO Derivatives in Saponite and Use of These Novel Hybrid Materials as Reusable Catalysts, Synlett, 2010.04, (7), p. 1110-1114	1-7
A	HERRERIAS, C. I., Catalytic oxidations of alcohols to carbonyl compounds by oxygen under solvent-free and transition-metal-free conditions, Tetrahedron Letters, 2006, 47(1), p. 13-17	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 06 December, 2011 (06.12.11)		Date of mailing of the international search report 20 December, 2011 (20.12.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075133

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	YAKURA, T., Novel 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl-Iodobenzene Hybrid Catalyst for Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids, <i>Advanced Synthesis &amp; Catalysis</i> , 2011, 353(6), p. 855-859	1-7
P,X	Ayaka OZONO, "TEMPO-iodobenzene Hybrid Shokubai no Gosei to sono Riyo", Dai 9 Kai Jisedai o Ninau Yuki Kagaku Symposium Koen Yoshishu, 22 May 2011 (22.05.2011), pages 30 to 31	1-7
P,X	Ayaka OZONO, "TEMPO Oyobi Cho-Genshika Yoso Sanka o Kiban to suru Hybrid-gata Sanka Shokubai no Sosei to Hanno", The Pharmaceutical Society of Japan Hokuriku Shibu Heisei 22 Nendo Dai 1 Kai Sokai Oyobi Dai 122 Kai Reikai Program Koen Yoshishu, 2010, page 29	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/075133

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C07D211/94(2006.01)i, B01J31/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i,  
C07C45/29(2006.01)i, C07C47/54(2006.01)i, C07C47/542(2006.01)i,  
C07C47/55(2006.01)i, C07C49/78(2006.01)i, C07C49/786(2006.01)i,  
C07C51/285(2006.01)i, C07C57/30(2006.01)i, C07C61/08(2006.01)i,  
C07C63/04(2006.01)i, C07C63/06(2006.01)i, C07C63/70(2006.01)i,  
C07C201/12(2006.01)i, C07C205/44(2006.01)i, C07C205/57(2006.01)i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national  
classification and IPC)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2011/075133									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D211/94, B01J31/02, C07B61/00, C07C45/29, C07C47/54, C07C47/542, C07C47/55, C07C49/78, C07C49/786, C07C51/285, C07C57/30, C07C61/08, C07C63/04, C07C63/06, C07C63/70, C07C201/12, C07C205/44, C07C205/57											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2011年										
日本国実用新案登録公報	1996-2011年										
日本国登録実用新案公報	1994-2011年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII), JMEDPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	FALL, A., Ionic liquid-supported TEMPO as catalyst in the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones, Tetrahedron Letters, 2010.08, 51(34), p. 4501-4504	1-7									
A	ROEBEN, C., Immobilization of TEMPO Derivatives in Saponite and Use of These Novel Hybrid Materials as Reusable Catalysts, Synlett, 2010.04, (7), p. 1110-1114	1-7									
A	HERRERIAS, C. I., Catalytic oxidations of alcohols to carbonyl	1-7									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 06.12.2011		国際調査報告の発送日 20.12.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 早乙女 智美	4 P 3759								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3492								



国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2011/075133
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	compounds by oxygen under solvent-free and transition-metal-free conditions, Tetrahedron Letters, 2006, 47(1), p. 13-17	
P X	YAKURA, T., Novel 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl-Iodobenzene Hybrid Catalyst for Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids, Advanced Synthesis & Catalysis, 2011, 353(6), p. 855-859	1-7
P X	大園綾香, TEMPO-iodobenzene ハイブリッド触媒の合成とその利用, 第9回 次世代を担う有機化学シンポジウム 講演要旨集, 2011.05.22, p. 30-31	1-7
P X	大園綾香, TEMPO および超原子価ヨウ素酸化を基盤とするハイブリッド型酸化触媒の創製と反応, 日本薬学会北陸支部平成22年度第1回総会及び第122回例会 プログラム・講演要旨集, 2010, p. 29	1-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2011/075133

## 発明の属する分野の分類

C07D211/94(2006.01)i, B01J31/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C45/29(2006.01)i,  
C07C47/54(2006.01)i, C07C47/542(2006.01)i, C07C47/55(2006.01)i, C07C49/78(2006.01)i,  
C07C49/786(2006.01)i, C07C51/285(2006.01)i, C07C57/30(2006.01)i,  
C07C61/08(2006.01)i, C07C63/04(2006.01)i, C07C63/06(2006.01)i, C07C63/70(2006.01)i,  
C07C201/12(2006.01)i, C07C205/44(2006.01)i, C07C205/57(2006.01)i

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C	51/285	(2006.01)	C 0 7 C 51/285
C 0 7 C	63/06	(2006.01)	C 0 7 C 63/06
C 0 7 C	63/04	(2006.01)	C 0 7 C 63/04
C 0 7 C	63/70	(2006.01)	C 0 7 C 63/70
C 0 7 C	57/30	(2006.01)	C 0 7 C 57/30
C 0 7 C	61/08	(2006.01)	C 0 7 C 61/08
C 0 7 C	49/78	(2006.01)	C 0 7 C 49/78
C 0 7 C	49/786	(2006.01)	C 0 7 C 49/786
C 0 7 C	45/29	(2006.01)	C 0 7 C 45/29
C 0 7 C	47/54	(2006.01)	C 0 7 C 47/54
C 0 7 C	47/55	(2006.01)	C 0 7 C 47/55
B 0 1 J	31/02	(2006.01)	B 0 1 J 31/02 1 0 2 Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, N I, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

F ターム(参考) 4G169 AA06 AA08 BA21A BA21B BE06A BE06B BE10A BE10B BE20A BE20B  
 BE36A BE36B BE37A BE37B BE45A BE45B CB07 CB74 DA02 FA01  
 FB05 FB77  
 4H006 AA02 AC44 AC45 AC46 BA51 BB17 BM71 BM72 BQ30 BR30  
 BR60 BS10 BS20 BS30  
 4H039 CA62 CA65 CC20 CC30

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。