

光触媒マイクロリアクターを用いた新規反応の開発

Development of new reactions using TiO₂ photocatalytic microreactor

応用化学専攻 嶋岡 研人
SHIMAOKA Kento

1. 緒言

カルボン酸は、レモンに含まれるクエン酸やアリの体内で生合成される蟻酸など、自然界に多く存在し、また工業的にも大規模に生産される化合物である。そのため、カルボン酸を基質とした有機合成反応は重要である。現在、カルボン酸を基質とした反応では Barton 法が知られているが、この方法では、カルボン酸を特殊なチオエステル化合物に変換する必要がある。近年、フェナントレン等の光増感剤を用いたカルボン酸の脱カルボキシル化反応が報告された。^[1] この反応は穏やかな条件で反応が進行するが、光増感剤が溶媒に可溶であるため、反応後の溶液から取り除くのが困難である。

一方、酸化チタン光触媒は光で励起された電子とホールが、それぞれ還元反応と酸化反応を引き起こす。酸化チタンは不均一系触媒であるため、ろ過により容易に反応後の溶液から取り除くことができる。我々は、光触媒反応の酸化還元反応機構が、脱カルボキシル化反応における光増感剤のものと同様であることを着目し、光増感剤の代わりに、酸化チタン光触媒を用いてカルボン酸の反応を行い、新規反応の探索を行った。

2. 光触媒マイクロリアクター

光触媒反応は、本研究室で開発した光触媒マイクロリアクター^[2]を用いて行った。マイクロリアクターは、アルカリ処理を施したキャピラリーの内壁に酸化チタンペーストをコーティングすることで作成した。図1に示すように、このマイクロリアクターを溶液と共に試験管に導入することで、毛管力によりリアクター内に溶液を引き上げ、引

き上げた部分に光を照射することで、酸化チタン表面上で光触媒反応を引き起こす。反応が進行すると、リアクター内では生成物の濃度が増加する一方で反応物の濃度が減少するため、濃度勾配が形成される。この濃度勾配による拡散力によってリアクター内の試料が置換され、反応を継続的に行うことが可能となる。

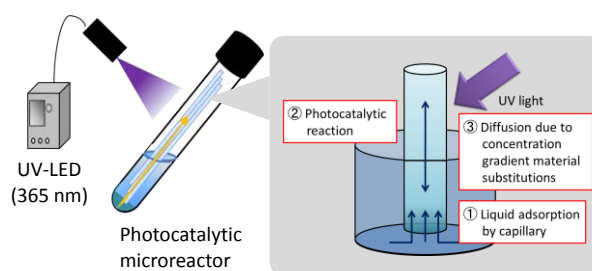


Fig.1 Principle of photocatalytic microreactor.

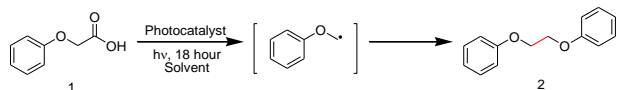
3. 実験

光触媒マイクロリアクターを蓋付試験管、またはシュレンク管に 50 mM 試料溶液と共に導入し、UV-LED ランプ ($\lambda=365$ nm) を照射することで光触媒反応を行った。光触媒には酸化チタン (P25)、もしくはそこに金属ナノ粒子を担持したものをを用いた。金属には白金と金を用いた。反応後、パスツールピペットを用いて溶液を取り出し、GC, GC-MS, ¹H NMR (500 MHz)により解析を行った。光の照射にはメリーゴーランド法と直接照射法を用いた。メリーゴーランド法は一度に8つの試料を反応させることができるが、反応率は低い。直接照射法は、試料を1つしか反応させることができないが、短い時間で高い反応率を得ることができる。

4. 結果

4-1. 脱カルボキシル化

Table.1 Decarboxylation of Phenoxyacetic acid 1 under different conditions.



Entry	Atmosphere	Photocatalyst	Solvent	Conv. (%)	GC yield ^a (%)
1	Air	TiO ₂	EtOH	0	0
2	Air	TiO ₂	CH ₂ Cl ₂	19	trace
3	Air	TiO ₂	MeCN	84	3.8
4	Air	TiO ₂	DMF	97	6.6
5	Air	TiO ₂	THF	33	5.0
6	Air	Pt/TiO ₂	DMF	95	11
7	Air	Au/TiO ₂	DMF	69	4.6
8	Ar	Pt/TiO ₂	DMF	80	11

^aIrradiation method is direct irradiation.

^aInternal standard is Decane.

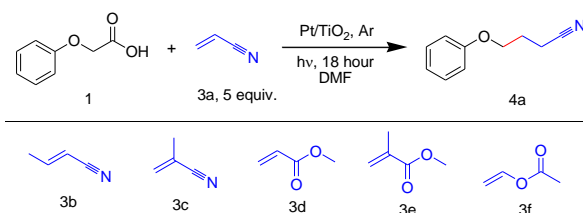
まず光照射にメリーゴーランド法を用いて、アセトニトリル溶媒での様々なカルボン酸の脱カルボキシル化反応を観測した。その結果、カルボキシル基に対してβ位に酸素をもつカルボン酸を用いることで、脱カルボキシル化によるアルキル基の二量体の生成を観測した。これは脱カルボキシル化の際に生じたラジカルが、隣接する酸素の孤立電子対と非局在化することで、安定化されたためだと考えられる。よってカルボン酸1を用いて、脱カルボキシル化反応の最適条件の検討を行った。

(Table.1) 溶媒の検討を行った結果、脱カルボキシル化反応は極性非プロトン性溶媒中で効率よく進行することが分かった。(Entry 1-5) その中でも、DMFを用いることで最も高い収率が得られたのでDMFを最適溶媒とした。次に酸化チタンに担持する助触媒の検討を行った。(Entry 4, 6, 7) 酸化チタンに白金ナノ粒子を担持することで、金属担持をしていないものに比べて約2倍の収率を得られたので、これを最適助触媒とした。最後に空気雰囲気下とアルゴン雰囲気下で比較を行った。

(Entry 6, 8) その結果、アルゴン雰囲気下の場合、反応率に対する収率が空気雰囲気下のものよりもわずかに高かった。これらの検討の結果、Entry 8を最適条件とした。

4-2. アルケンへの付加反応

Table.2 Adduct reactions of carboxylic acid to alkenes.



Entry	Alkene 3	4, NMR yield ^a (%)	4, Selec. ^b (%)
1	a	4a, 27	42
2	b	4b, 28	42
3	c	4c, 32	38
4	d	4d, 35	45
5	e	4e, 76	86
6	f	4f, 3	4

^aIrradiation method is direct irradiation.

^aInternal standard is Phenanthrene

^bSelectivity is the ratio of the yield for the conversion.

脱カルボキシル化の際に生じるラジカル中間体は、求核的な反応挙動を示すと考えられるので、電子求引基を有するアルケンへの付加反応を試みた。(Table.2) 求核性アルケン3fに対してはほとんど反応が進行しなかったが、求引性アルケン3a-eに対しては付加反応が効率よく進行した。

4. 結言

光触媒によるカルボン酸の脱カルボキシル化反応の観測に成功した。また脱カルボキシル化の際に生じるラジカルを用いた電子求引基を有するアルケンへの付加反応を進行させることに成功した。

5. 参考文献

- [1] Y. Yoshimi, T. Itou, M. Hatanaka, *Chem. Commun.*, **2007**, 5244.
- [2] K. Katayama, Y. Takeda, K. Kuwabara, S. Kuwahara, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7368.

6. 発表状況

- [1] 2013年光化学討論会：2A1-13, **2013**
- [2] 第94春季年会：3P048, **2014**
- [3] 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit H4.15, **2014**
- [4] K. Shimaoka, S. Kuwahara, M. Yamashita, K. Katayama, *Anal. Sci.*, **2014**, 30, 619.