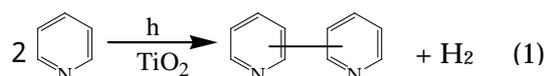


酸化チタン光触媒を用いたピリジン類の転化反応(2)

(名古屋大) ^{ふかつ}深津 ^{まり}真里・^{よしだ}吉田 ^{ひさお}寿雄

光触媒反応は通常の触媒反応とは異なった反応機構により進行しユニークな選択性を示すことが期待されるため、光触媒の有機合成反応への応用は古くから試みられてきた。代表的な光触媒である酸化チタンは酸素や水が存在すると完全酸化反応を進行させることで近年注目を集めてきたが、それ以外の反応系も酸化チタン光触媒を用いて設計することが可能である。

現在知られているピリジンのカップリング(二量化)反応はいくつかの試薬を用いる多段階反応である。本研究では以前に、不活性ガス雰囲気下で酸化チタン光触媒に紫外光を照射したところ、わずかながらピリジンのカップリング反応が進行することを確認した¹⁾。同時に水素も多く生成したので、式1のような反応が進行していることが示唆された。また、酸化チタンに白金を添加すると本反応がさらに促進されることも見出した。この反応は、特別な試薬を用いることもなく温和な条件下で進行するシンプルな反応系であるので、環境負荷の少ない新規な合成法の確立につながる可能性がある。本研究では、本光触媒反応を高効率・高選択的に進行させることを目的として、光触媒や反応条件の影響について詳細に検討を行なった。



触媒(0.2 g)をバッチ式光触媒反応器に導入し、前処理として空気中で光照射した後、系内をアルゴンで置換し、ピリジン 2 ml(またはピリジン 0.1 ml と溶媒 1.9 ml)を導入して、常温常圧下、Xe ランプを光源として 1.5 h 照射し反応させた。反応後、気相中の生成物を GC-TCD、液相中の生成物を GC-MS を用いて定性・定量した。

酸化チタン光触媒を用いると既報¹⁾のように、気相から水素、液相からは主に 2,2'-, 2,3'-, 2,4'-ビピリジンの 3 種類のピリジン二量体が検出されたが、ピリジンの転化率はわずかに 0.001%であった。生成水素量は過剰(3.7倍)であったため逐次カップリング等の副反応の進行も示唆された。また 0.1 wt% の白金を添加した酸化チタンを用いると活性は著しく向上し、転化率は 0.7%となり、二量体中の異性体選択率は 2,2'-ビピリジンが 42%とやや高く、副反応による水素生成もやや抑えられた(1.2倍)。

一方、0.1 wt%のパラジウムを添加した酸化チタンを用いて検討したところ、白金添加触媒に比べて二量体の異性体選択率はそのまま高活性を示し、生成した有機化合物に対する水素の比は 0.9 となり、式 1 の反応が選択的に進行したことが示唆された。このとき、ピリジンの転化率は 1.2%、2,2'-ビピリジンへの選択率は 40%、2,2'-ビピリジンの収率は 0.5%であった。

次に Pd/TiO₂ を用いて溶媒の影響を検討したところ、ビピリジンの収率は減少したが、選択性が変化し、2,4'-ビピリジンの選択性が高くなった。この傾向は無極性溶媒(ヘキサン)よりも極性溶媒(水)においてより顕著で、ビピリジン中の 2,4'-ビピリジンへの選択率は 67%まで増加した。

現在もひきつづき、光触媒の改良や、反応選択性・反応機構などの詳細について検討中である。

1) 田之上, 伊藤, 吉田, 第96回触媒討論会(A)4C05(2005),

注目発表: http://www.shokubai.org/meeting/topics/96_4C05.pdf