

可視光応答性酸化チタン触媒による酸素分子を酸素源とするカルボニル化合物のクリーン合成

(九大工¹・九大院工²) ○中島結衣¹・七條慶太²・勝山陽菜²・星野友²・寫越 恒²
 Clean synthesis of carbonyl compounds by visible light responsible titanium oxide with molecular oxygen as oxygen source (¹*Faculty of Engineering, Kyushu University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○ Yui Nakashima,¹ Keita Shichijo,² Hina Katsuyama², Yu Hoshino², Hisashi Shimakoshi²

Photocatalysts can promote several reactions by utilizing unlimited solar energy. In particular, metal ion modified titanium oxide (M^{n+}/TiO_2) has been developed as a visible light responsive photocatalyst with high reactivity. Herein, we introduce a novel visible light driven organic synthetic reaction catalyzed by the M^{n+}/TiO_2 . Specifically, M^{n+}/TiO_2 catalyzed three-component coupling reaction of alkene/alkyl halide/oxygen was carried out in visible light irradiation under room temperature and normal pressure. As a result, carbonyl compounds, which are intermediates for pharmaceuticals, was formed as a product with moderate yield.

Keywords: Photocatalyst, Metal ion modified titanium oxide, Visible light, Carbonyl compounds, Clean synthesis

クリーンで持続可能な光エネルギーを用いて物質変換を促進する光触媒の中で、金属修飾酸化チタンは高活性な可視光応答性光触媒として注目されている¹⁾。本研究では、可視光応答性触媒である金属修飾酸化チタン(M^{n+}/TiO_2)を用いて新規反応の開発に取り組んだ。具体的にはアルケン/ハロゲン化アルキル/酸素の三元カップリング反応を本触媒により、常温常圧、可視光照射下という温和な条件で、医薬品の合成中間体²⁾である様々なカルボニル化合物の合成に取り組んだ。基質としてスチレン、ブromo酢酸エチル、犠牲電子供与剤として *N-N* ジイソプロピルエチルアミンを含むアセトニトリル溶液に Zn^{2+}/TiO_2 触媒を懸濁させ、圧力比($P_{O_2}:P_{N_2}$)が 1:9 の混合ガスで 10 分間バブリングした後に室温で 5 時間可視光照射することで、目的の γ -ケトエステルが収率 52% で得られた。電子供与性置換基、電子求引性置換基を持つスチレンの両方で反応が進行することを確認した。また、基質としてスチレンと 2-ブロモアセトフェノンを用いることで、対応する 1,4-ジケトン化合物が収率 70% で得られた。

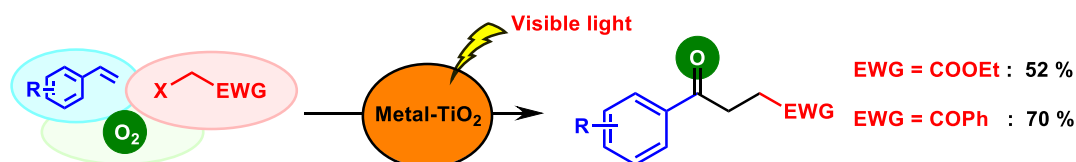


図 1 可視光応答性金属修飾酸化チタンを触媒とするカルボニル化合物の合成

1) H. Kominami *et al*, *Chem. Phys. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 12554.

2) V. Gotor-Fernández *et al*, *Adv. Synth. Catal.*, **2017**, 360, 686.