

TiO₂ および Pt/TiO₂ 薄膜を組み込んだマイクロリアクター中での芳香族ニトロ化合物の選択的光還元および *N*-アルキル化反応

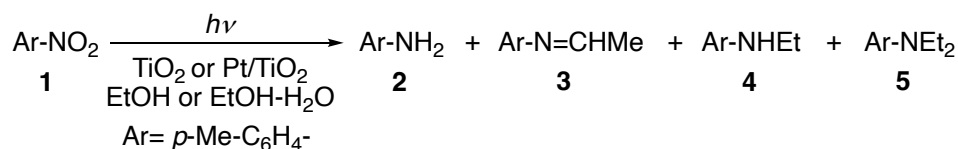
(都城工業高等専門学校) ○山下 敏明¹・岡部 勇二¹

Selective Photoreduction and *N*-Alkylation of Nitroaromatic Compound in Microreactors with TiO₂ and Pt/TiO₂ Thin Films (¹*Department of Chemical Science and Engineering, National Institute of Technology, Miyakonojo College*) ○Toshiaki Yamashita,¹ Yuji Okabe¹

TiO₂ has been widely used as a photocatalyst in decomposition of toxic substances and in hydrogen production from water. In organic synthesis, photoreductions and alkylations of nitroaromatic compounds (**1**) with metal-loaded TiO₂ have been investigated extensively since Li reported that the photoreduction of **1** with TiO₂ particle in batch gave aromatic amines (**2**).¹ In these photoreductions and alkylations of **1**, the products—**2**, aromatic imines (**3**), *N*-alkylated amines (**4**), and *N, N*-dialkylated amines (**5**)—were given as a reaction mixture.² Here, we present selective photocatalytic reduction and *N*-alkylation of *p*-nitrotoluene **1** using a microreactor (MCR) alone or connected MCRs with TiO₂ and Pt/TiO₂ thin films. First, the photoreduction of **1** using MCR with Pt/TiO₂ thin film gave **2-5** in 25, 33, 34, and 2% yields as a reaction mixture. The MCR optimized to give these products selectively gave **2-5** in 89, 90, 76, and 74% yields, respectively.

Keywords : Microreactor; Nitroaromatic Compound; Photoreduction; *N*-Alkylation; Pt/TiO₂ Thin Film

TiO₂ は有害物質の分解、水からの水素製造のための光触媒として広く使用されている。有機合成においては、Li がバッチ中での TiO₂ 粒子による芳香族ニトロ化合物 (**1**) の光還元反応により芳香族アミン (**2**) が得られると報告して以来、種々の金属担持 TiO₂ による **1** の光還元反応およびアルキル化反応が広く研究されてきた。これらの反応においては、生成物 (**2**、芳香族イミン (**3**)、*N*-アルキルアミン (**4**)、および *N, N*-ジアルキルアミン (**5**)) が反応混合物として得られる。本研究では、TiO₂ および Pt/TiO₂ 薄膜を組み込んだマイクロリアクター (MCR) を組み合わせて、*p*-ニトロトルエン (**1**) の選択的光触媒還元反応および *N*-アルキル化反応を行ったので報告する。まず、Pt/TiO₂ を組み込んだ MCR で光反応をおこなうと、**2-5** が反応混合物として、25、33、34、2% の収率で得られた。そこで、各生成物が選択的に得られるように、MCR を作成し反応を行うと、**2-5** がそれぞれ 89、90、76、74% の収率で得られた。



1) F. Mahdavi, T. C. Bruton, Y. Li, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 744.

2) A. Hakki, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 2992.