

酸化チタン光触媒によるピリジン類の転化反応

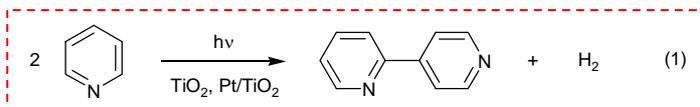
(名大院工^{*1}・名大エコ研^{*2}) 田之上 有岐^{*1}・伊藤 秀章^{*2}・吉田 寿雄^{*2}

近年、本研究室において、Pt/TiO₂ 光触媒を用いて、水を酸化剤としてベンゼン転化反応を試みたところ、ベンゼン環が直接ヒドロキシル化されるという特異的な反応が進行することが見出された¹⁾。また、アルキルベンゼンを基質に用いた場合、側鎖のアルキル基よりもベンゼン環が優先的にヒドロキシル化され、通常の酸化剤を用いた反応とは異なるタイプの酸化反応であることが示された²⁾。また、条件によって、H₂発生を伴うカップリング反応を進行させることもできた²⁾。これらの反応の応用として、本研究では、ヘテロ芳香族であるピリジン類を基質として、ヘテロ環のヒドロキシル化反応、およびカップリング反応を検討した。

反応は閉鎖系で行い、典型的には触媒 0.2 g と、水 4 ml、ピリジン類 0.1 ml を導入し、Ar 雰囲気下で Xe ランプで 90 分の光照射を行った後、気相成分と液相成分を分析した。

TiO₂ 光触媒を用いてピリジン(Py)の転化反応を行ったところ、主にカップリング反応が進行し、ピピリジル(BP)と H₂ が生成した。BP には4つの異性体が検出され、主生成物は 2,4'-BP であった(選択率 65%)。水が存在しないとこの反応はより促進され、水分子は反応に関与していないことが示唆された。水の非存在下で Pt/TiO₂ 光触媒を用いて Py 転化反応を行うと、よりカップリング反応が進行した(Py 基準で BP への転化率 1.3%、2,4'-BP 選択率 51%)。これは Pt が水素の発生を促進したためであろう。以上より、この反応は例えば式(1)の様に表すことができる。ただし、Pt/TiO₂ 光触媒を用いた場合の発生

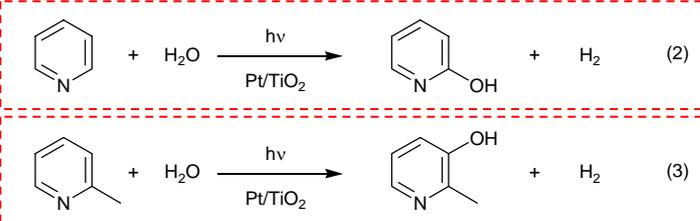
水素量は式(1)の化学量論量よりも多く、逐次的な重合反応も進行していることが推測された。



一方、Pt/TiO₂ 光触媒により水を酸化剤として転化反応を行うと Py 転化率は明らかに向上し、ヒドロキシピリジン(HP)が BP よりも多く生成した。主生成物は 2-HP であった(Py 転化率 3.0%、2-HP 選択率 35%)。H₂ や CO₂ も生成した。Pt の存在により H₂O も活性化され、式(2)に示すようなヒドロキシル化反応が進行したと考えられた。表面 Pt 量を基に TON を計算すると 90 を超えたことと、暗反応、無触媒反応は進行しなかったことから、これらの反応は明らかに光触媒反応である。ただし、H₂ が化学量論量よりも多く、CO₂ も生成したことから、ピリジンを犠牲剤とした H₂O からの H₂ 生成反応や、H₂ 生成を伴う重合反応も進行したと考えられる。

さらに、水存在下で Pt/TiO₂ を用いて 2-メチルピリジンの転化反応を検討したところ、H₂ の生成に伴い、ピリジン環が直接ヒドロキシル化した生成物(3-ヒドロキシ-2-メチルピリジンなど)が主に検出された。副生成物として、CO₂ やカップリング生成物は認められているが、側鎖が酸化された 2-ピリジンメタノールは検出されていない。本反応系では式(3)のように側鎖の酸化よりもピリジン環へのヒドロキシル化が選択的に進行することが示唆された。

今後、これらの反応系のヘテロ環化合物合成への新たな応用が期待される。



1) 大竹ら、第 96 回触媒討論会 (A) 3K02 (2005)。 2) 青木ら、第 96 回触媒討論会 (A) 3K03 (2005)。