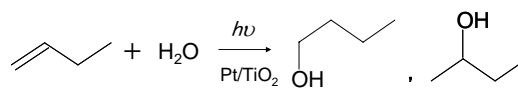


# 光触媒による共役オレフィンの水和反応

(名古屋大) 米山晶子・湯沢勇人・吉田寿雄

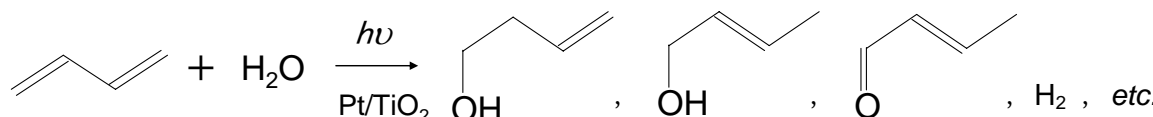
アルコールは、中間原料として化学工業的に重要な物質である。中でも広く利用されている1-ブタノールは、現在、高圧条件を必要とするヒドロホルミル化反応を含む二段階の反応過程によって合成されているため、より穏やかな条件での直接合成法が望まれている。その方法の一つとして、アルケン水和反応が挙げられるが、酸触媒と高温、高圧条件が必要であり、マルコフニコフ則に従いより安定なカチオン中間体が生成する反応が進行するため、末端アルコールである1-ブタノールを合成することはできない。一方、最近本研究グループでは、1-ブテンの水和反応に Pt/TiO<sub>2</sub> 光触媒を利用することによって、反マルコフニコフ型生成物である末端アルコールもマルコフニコフ型生成物と共に得られる事を見出した (Scheme 1)。



Scheme 1 1-ブテンの水和反応

そこで本研究では、本光触媒系の基質適応性を検討するために、いくつかの共役オレフィンの水和反応を試み、反応生成物について検討した。

実験には、TiO<sub>2</sub>に光電着法によって Pt を添加した触媒やその他の何種類かの酸化物を触媒として用いた。石英製反応セルに触媒 (0.2 g) を入れて排気した後、基質である共役オレフィン (気体 1800 μmol, または液体 0.20 ml) と水 (10 ml) を導入し、攪拌を行わずに Xe ランプを用いて光照射をし、一定時間反応を行った。この場合、水に溶解した基質が光触媒的に反応することになる。生成物の定性、定量には GC-FID, GC-MS, GC-TCD を用いた。



Scheme 2 1,3-ブタジエンの水和反応

1,3-ブタジエンを基質として用いた場合、Pt/TiO<sub>2</sub> 光触媒による 3 時間の反応の結果、一方の二重結合が水和された 3-ブテン-1-オール、及び 2-ブテン-1-オール、2-ブテナールなどの末端酸素化生成物が合計 1.9 μmol 生成し、マルコフニコフ型生成物はあまり生成しないことが分かった (Scheme 2)。ただし、水素が多く生成したことから、二量化や水による酸化などの副反応が多く進行していると考えられた。

そこで、水素生成を伴う副反応の進行を抑えるために、Pt を添加していない TiO<sub>2</sub> 光触媒を用いて反応を試みると、水素生成量を減少させることができ、更に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を光触媒として用いた時に 2-ブテナールの生成が少なくなり、不飽和アルコールの選択率が高くなることがわかった。また、TiO<sub>2</sub> を光触媒として反応を行う時に、1,3-ブタジエンの吸収帯である 216 nm 付近の光を避け、360±5 nm のバンドパスフィルターを用いて光照射すると、水素生成と基質の二量化反応の進行が抑制され、水和反応生成物などの末端酸素化物の選択率が向上した。