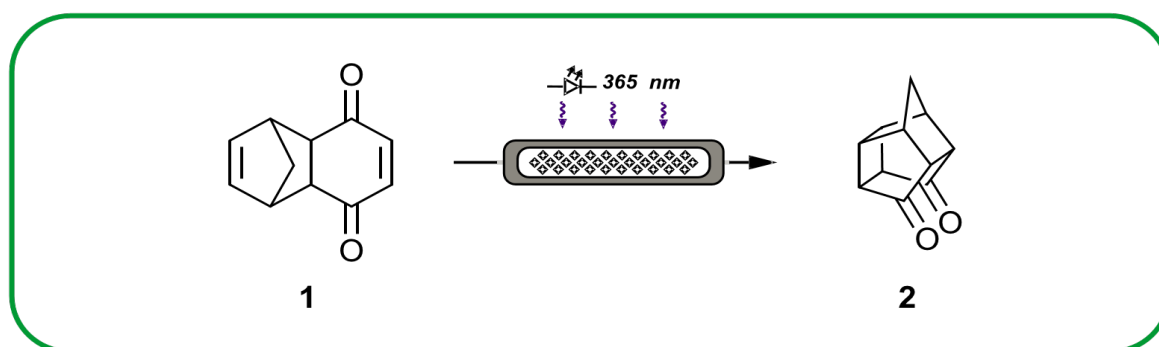


アプリケーションノート 1

分子内[2+2]-光環化付加反応による Cookson's ジケトンの合成

Data courtesy of EcoSynth, authored by dr. ir. Wouter Debrouwer

1. 要旨



Scheme 1. Intramolecular [2+2]-photocycloaddition

HANU-reactor で、Cookson's diketone「2」につながる分子内[2+2]-光環化付加反応を 2.3kg/d の歩留まりで行いました。

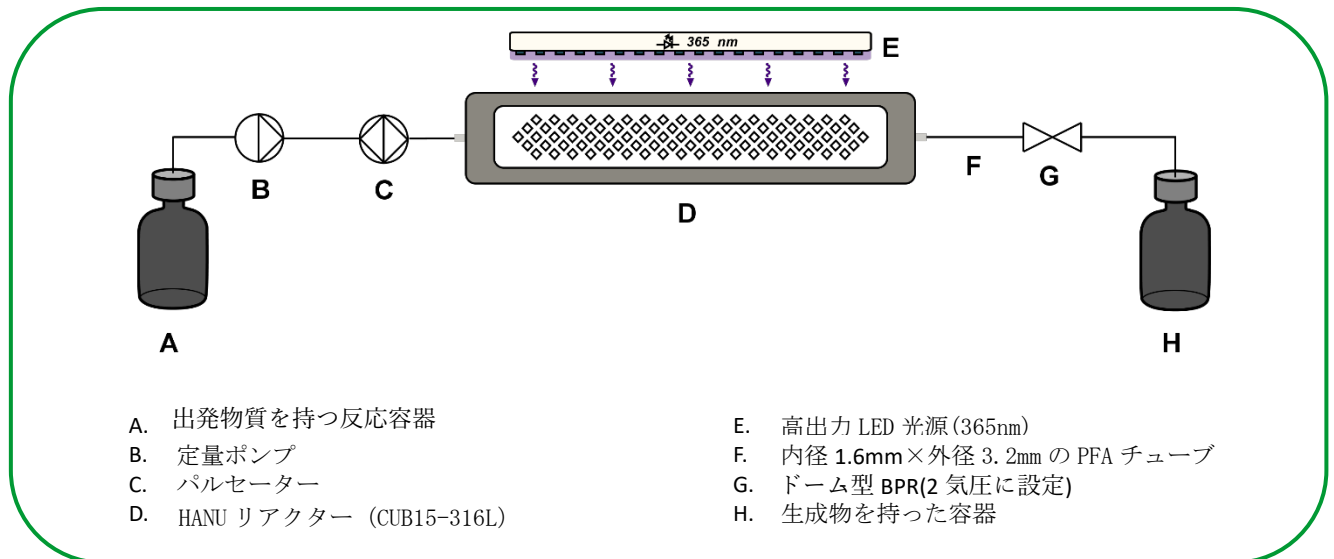
2. 背景

ゆがんだ五員環構造 2(ペンタシクロ[5.4.0.0.0.0]ウンデカン-8,11-ジオン, CAS No 2958-72-7)は 1964 年に Diels-Alder 反応の光化学的環化反応について発表されたのが最初である(J. Chem. Soc., 1964, 3062-3075)。この構造物の調製方法は Loubière らにより、光反応のベンチマークとして紹介されています(Chem. Eng. Process., 2013, 64, 38-47)。

3. 実験

3.1 セットアップ

HANU-リアクターのセットアップを図 2 に示します。リアクターは立方体で静的混合素子を備え、照射体積は 14ml、SUS316L で行ないました(型式: HANUBASE-CUB15-316L)。透明な反応後のチューブはアルミホイルで遮光しました。フェリオキサレート・アクチノメトリーで光量を測定したところ、反応器に入る光子束は 2.7×10^{-4} einstein/s でした。



Scheme 2. 実験のセットアップ

3.2 手順

反応容器に酢酸エチル中の物質 1 (9.4wt%) 250ml 溶液 0.50 M を入れた。出発混合物を定量ポンプで送りこみ、反応残留物を除去した。その後、BPR を 2 barg に加圧し、流量を 18.7 mL/min に設定します、これは照射時間 45 秒に相当します。ポンプの周波数は 3 Hz、リアクター内の中心からピークまでの振幅は 4.2mm とした。365 nm の LED をリアクターの蓋の上に置き、スイッチを入れた。反応は周囲の温度条件で行ない、3 倍の滞留時間にあたる 135 秒経過後、生成物を回収した。

3.3 結果

スキーム 2 の設定を用いて、粗生成物を HPLC で分析した結果、Diels-Alder 反応物 1 は 99.8% 以上が変換されていました。他方、GC-FID により 99% 以上の収率でクックソンのジケトンが得られました。これは 97 g/h or 2.3 kg/d の生産に相当し、結果として 6.9 kg/L/h の空間時間収率となりました。

4. 結論

ラボレベルの 14ml 反応器で 2.3kg/d のクックソンのジケトンを得ることができます。このように HANU-reactor は大規模な生成物を生み出すことができる魅力的な光化学ツールとなります。

**このアプリケーションノートや HANU-reactor に関する詳細は
 Creaflow(info@creaflow.be)までお問い合わせください。**