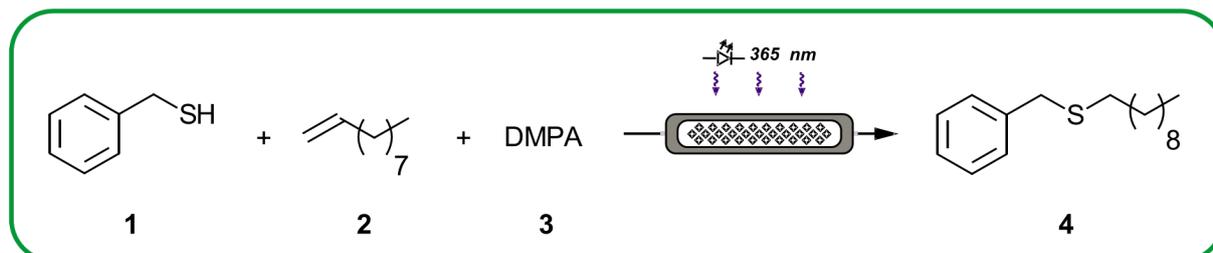


Application Note 2

フロー中の光開始チオール-エンカップリング

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

1. 要旨



Scheme 1. ベンジルメルカプタンと 1-デセンのチオール-エン反応

HANU-reactor でベンジルメルカプタンと 1-デセンの光化学チオール-エン反応を行うと、1 日あたり 46kg のスルフィドが得られます。

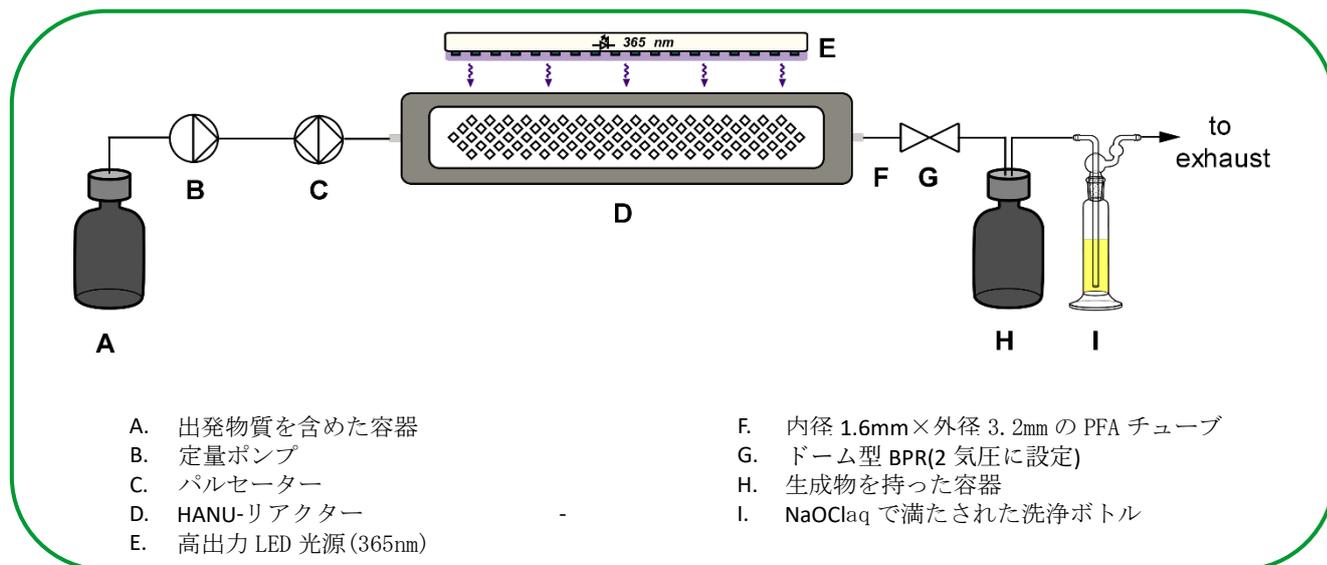
2. 背景

チオールにアルケンを付加する反応(チオール-エンカップリングという)は、「クリック反応」の要件を満たすと認識されている(Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 1540-1573)。光によって誘発されるチオール-エンカップリングは、プロセスの開始を高度に制御することができます。この例では、工業的に利用可能な光重合開始剤を用いて、365nm LED の照射下で 2 つの非活性な出発物質を結合させています。より精巧な研究は、Huvaere らによって発表されました(*ChemPhotoChem*, 2018, 2, 884-889)。

3. 実験

3.1 セットアップ

HANU-reactor のセットアップを Sceme-2 に示します。リアクターのベースには、立方体の静的混合エレメントがあり、照射量は 14 mL です。材質は SUS316L です(モデル: HANUBASE CUB15-316L)。レシピエント A は、N2-バルーンを備えたセプタム(蓋)で密閉した。Sceme-2 の H の出口は、硫化物臭を除去するために 3.4 wt% の NaOCl 水溶液を入れたガス洗浄ボトルに接続しました。また、ベンジルメルカプタンに臭気があるため、化学的操作はすべて換気のよい場所で行った。生成物の容器と透明チューブは、アルミ箔で遮光した。反応器に入る光束は、フェリオキサレートアクチノメトリで測定したところ、 2.7×10^{-4} einstein/s であった。



Scheme 2. 実験のセットアップ

3.2 手順

ベンジルメルカプタン (350g, 2.82mol, 1 equiv) を 1-デセン (474.30g, 3.38mol, 1.2 equiv) および 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (DMPA, Irgacure 651, 14.44g, 0.06mol, 0.02 equiv) と混合した。システムに出発物質を充填し、反応残留物を除去した。続いて、BPR を 2barg に加圧し、流量を 50mL/min に設定して、照射時間 17 秒相当になるように設定した。脈動の周波数は 3Hz で、リアクター内の中心からピークまでの振幅は 2.1mm だった。最後に、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、51 秒 (3 倍の滞留時間) 後、回収を開始した。

3.3 結果

GC-FID にて分析を行なった結果、ベンジルメルカプタン 1 の 93% 以上の変換が行われ、86% のスルフィドが得られた。これは、1.94kg/h または 46.7kg/d の生産性に相当し、139kg/L/h の空間時間収率が得られる。このスルフィドは、2 段階の蒸留によって精製することができた。

4. 結論

以上のように、14mL のラボスケール HANU-reactor を用いて、光開始チオール-エン反応を行いました。ベンジルメルカプタンと 1-デセンのカップリングにより、46kg/d のスルフィドが得られ、HANU-reactor の大量生産の可能性を示すことができました。

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