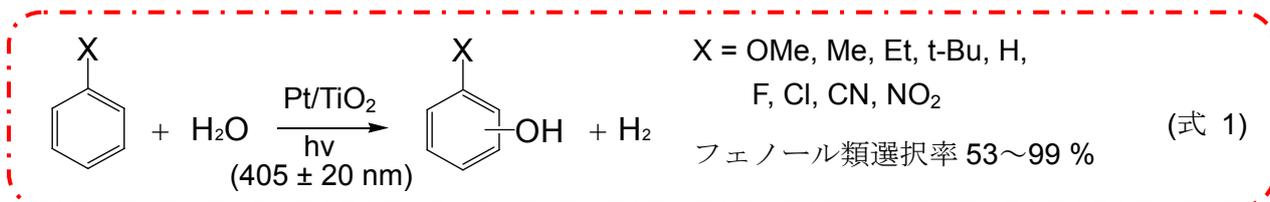


光触媒的芳香環ヒドロキシル化反応における酸化チタン上の吸着種の検討

(名古屋大) ゆざわ はやと あおき まさのり いたう ひであき よしだ ひさお
 湯沢 勇人・青木 正矩・伊藤 秀章・吉田 寿雄

本研究グループでは、白金添加酸化チタン光触媒を用い、水を酸化剤としてベンゼン誘導体からフェノール類を高選択的に合成できることを報告してきた(式1)¹⁾。ところが、電子供与性の高い置換基をもつ基質ではこの反応が進行しないことも見出された²⁾。そこで本研究では、この原因を解明するために、触媒表面に吸着されたベンゼン誘導体の状態を固体 NMR により検討した。



TiO₂に O₂ 雰囲気下で光照射を行った後、200 °Cで真空排気を行い、常温で基質蒸気を導入することによって吸着試料を得た。これらの試料の ¹³C-CP/MAS NMR スペクトルを測定し、得られた吸着試料の化学シフトの通常の化学シフト(文献値)との差によって、基質の各炭素(Fig.1)における電子状態を評価した。

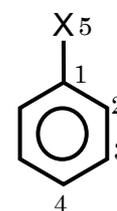


Fig. 1 基質の各炭素の番号

ベンゼン(PhH)では一本のシグナルが見られ、吸着によって低磁場側へシフトしていたことから(Table 1), ベンゼンの六つの炭素が等価に触媒表面に吸着されていることと、化学シフト値の差は正に大きいほど基質の電子が触媒に吸引されていることを示すと解釈された。他のベンゼン誘導体もすべて正の値を示しており、それぞれの芳香環が吸着に関与していることが示された。また、置換基が電子吸引性の基質では、芳香環炭素のうち置換基から遠い炭素の値が大きく、芳香環はやや傾いて表面と相互作用していることが推測される。逆に電子供与基があるトルエン(PhMe)ではこれとは逆の傾向となる。電子供与性がさらに高くヒドロキシル化反応が進行しにくくなったアニソール(PhOMe)や反応の進行しなかったフェノール(PhOH)では大きな値が目立つようになり、特にフェノールでは、置換基の結合している炭素ほど大きくシフトしていること(C₁>C₂>C₃>C₄)が分かった。これらの傾向は、芳香環よりも置換基の方がより強く表面と相互作用して電子を吸引されたためと解釈でき、芳香環は相対的に表面から離れていると考えられる。

本光触媒反応では触媒表面で生成する親電子的な活性酸素種が芳香環に作用することが重要である。したがって、芳香環の電子密度が高い場合は芳香環側から触媒表面への吸着が起こり芳香環のヒドロキシル化が進行しやすいが、フェノールのようにかなり電子供与性の高い置換基になると置換基そのものの電子密度が大きいため置換基側から吸着が起こり親電子的な活性酸素種は芳香環を優先的に攻撃できないために芳香環のヒドロキシル化が進行しにくかったと考えられる。

Table 1 吸着による NMR 化学シフトの変化^a

| 基質 | 化学シフト値の差 [ppm] | | | | | ヒドロキシル化 転化率 ¹⁾ /% |
|-------------------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|
| | C ₁ ^b | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | |
| PhNO ₂ | 1.1 | 1.5 | 1.7 | 2.9 | — | 0.02 |
| PhCl | 1.2 | 1.5 | 1.8 | 1.8 | — | 0.07 |
| PhH | 1.7 | — | — | — | — | 0.09 |
| PhMe | 2.1 | 1.7 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 0.11 |
| PhOMe | 1.5 | 2.4 | 1.7 | 2.0 | 3.8 | 0.07 |
| PhOH | 3.9 | 2.6 | 2.0 | 1.1 | — | 0.00 |

^a (吸着試料の化学シフト値) - (溶液試料の化学シフト値)

^b 炭素の番号の対応は Fig. 1 参照。C₅は置換基の炭素。

1) 吉田ら, 触媒, 48, 397(2006).

2) 湯沢ら, 第 99 回触媒討論会(A), 2P65 (2007); 吉田ら, 第 100 回触媒討論会(B), 1A03 (2007).