

白金添加酸化チタンによる光触媒的芳香環ヒドロキシル化反応における置換基の効果

(名古屋大) 湯沢 勇人, 青木 正矩, 伊藤 秀章, 吉田 寿雄

近年, 本研究室においてPt/TiO₂光触媒を用い, H₂Oを酸化剤としてベンゼン, アルキルベンゼンからフェノール類を高選択的に合成する反応系が見出された[1]. 通常の部分酸化反応では側鎖酸化が起こりやすいが, この光触媒反応系は水酸基が選択的に芳香環に導入される点の特徴であり, 基質の適用範囲や反応機構に興味を持たれる. そこで, 本研究では電子供与性置換基, 電子吸引性置換基をもつベンゼン誘導体 (X = OH, NH₂, OCH₃, CH₃, H, F, Cl, CN, NO₂)を反応基質として本光触媒反応を検討した.

反応実験はPtを0.1 wt%添加したTiO₂を0.2 g, 基質を1 ml, 水1 mlをAr雰囲気下で攪拌しながらXeランプで3 h光照射して行った. その際, 405 ± 20 nmのバンドパスフィルターを用いて照射光波長を制限した.

その結果, 今回検討した基質の中でフェノールとアニリン(X = OH, NH₂)を除くすべての基質において式1に示すような芳香環ヒドロキシル化反応が高選択的に進行することが確認され (Table 1, 選択率 53 ~ 99 %), 本光触媒反応系の高い基質適応性が示された. 副生成物としては, カップリング反応生成物, 還元生成物や置換基の脱離を伴って生成したフェノール等が検出された.

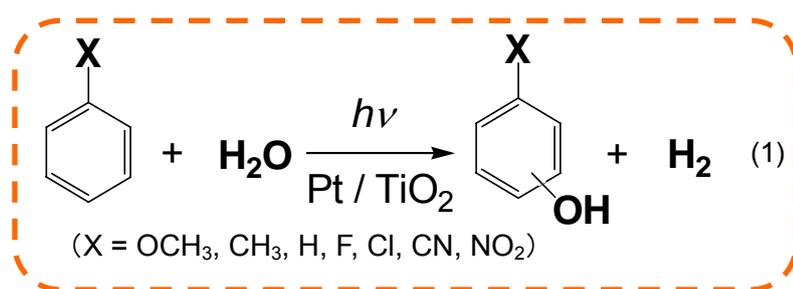


Table 1 ヒドロキシル化反応の結果

置換基(X)	収率 (%)	選択率 (%)
OCH ₃	0.07	52.8
CH ₃	0.11	79.5
H	0.09	76.9
F	0.08	77.4
Cl	0.07	85.9
CN	0.03	>99
NO ₂	0.02	69.6

本反応のフェノール類の収率は電子供与性の強い置換基をもつ基質の場合ほど大きくなる傾向にあり, 配向性は電子供与性置換基を持つ基質でやや *o,p*-配向性, 電子吸引性置換基を持つ基質で *m*-配向性を発現するという芳香族求電子置換反応と類似した傾向を示した. これらより, 本光触媒反応系では芳香環に親電子的な活性酸素種が作用し反応が開始すること, 本反応が置換基効果に依存した反応であることが示唆された.

そこで, 置換基の効果を整理するために, Hammett の式で定義される置換基定数 σ に対して生成したフェノール類の生成速度をプロットしたが, 例えば均一系で活性酸素種を生じる Fenton 反応で得られるような直線的な相関関係[2]は得られなかった. これは置換基の電子供与・吸引性以外にも反応速度支配因子が存在することを示している. また, 上述のように, 強い電子供与性置換基を持つフェノール, アニリンにおいてはヒドロキシル化反応が進行しなかった. これらの結果から, 置換基による芳香環の電子状態への影響に加え, 置換基によって触媒表面での吸着状態が異なるなどの可能性が示唆された.

以上より, 本光触媒反応においては, 光照射によって光触媒上に生じた親電子的な表面活性酸素種 (例えば表面OHラジカルなど) が, 吸着している基質の芳香環の電子密度の高い部位に優先して攻撃することで反応が開始する反応機構が提案された.

[1] 吉田ら, 触媒, **48**, 397 (2006).

[2] R. Augusti et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10723 (1998).