

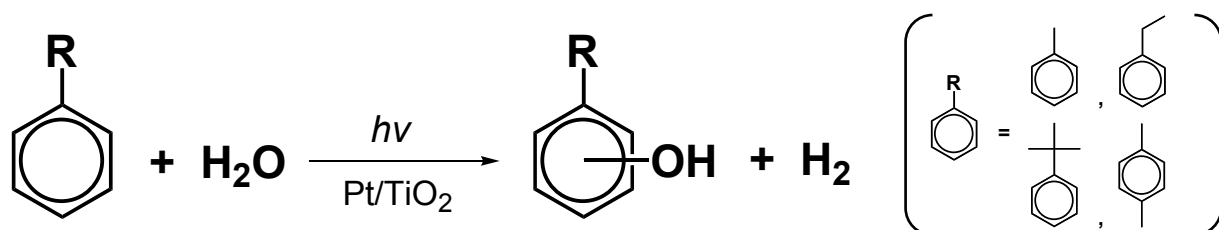
Pt添加酸化チタン光触媒によるアルキルベンゼンの芳香環ヒドロキシル化反応

(名大院工¹・名大エコ研²) 青木 正矩¹・大竹 加寿子¹・伊藤 秀章²・吉田 寿雄²

近年、本研究室において Pt/TiO₂ 光触媒を用いて H₂O を酸化剤としてベンゼン¹⁾、トルエン²⁾からフェノール類(Ph)を高選択的に合成する反応系が確立された。一般に、側鎖を有する芳香族化合物を酸化する場合には側鎖の酸化が優先されるが、この光触媒反応系は側鎖ではなく芳香環に直接ヒドロキシル基が導入される特異的な反応系であり、その基質適応性に興味を持たれる。

そこで、本研究では基質をアルキル鎖の異なる種々のアルキルベンゼンに拡張して芳香環ヒドロキシル化反応を検討した。反応実験は、触媒(Pt/TiO₂) 0.2 g, アルキルベンゼン 1 ml, 水 1 ml を石英反応管中で攪拌混合しながら, Ar 雰囲気下, Xe ランプで 3 h 光照射して行った。

Xe ランプの光をそのまま照射した場合(> 200 nm), 全基質において Ph が得られ, 副生成物としては側鎖 α 位におけるカップリング生成物および側鎖 α 位カルボニル化合物が検出された。また, 気相生成物としては CO₂ の生成は認められず, H₂ の生成のみが確認された。また, 水非共存下および暗下, さらに無触媒光照射下では反応がほとんど進行しないことから, これらアルキルベンゼンの場合にも, 以下の式で表されるようなヒドロキシル化反応が光触媒的に進行していることが確認された。



tert-ブチルベンゼンの場合には副生成物はほとんど認められず, Ph と H₂ のみが生成した(Ph 選択率 > 99 %)。一方, 他の基質の場合にはこの条件では CP 生成反応なども容易に併発し, Ph 選択率は 30 – 70 %程度と低く, α 位水素数が少ない基質ほど高い Ph 選択率を示す傾向にあった。

Xe ランプの光の波長を制限し, 405 nm 付近の光のみを照射すると CP 収率が減少し, tert-ブチルベンゼン以外の基質においても Ph 選択率が 60 – 90 %程度にまで向上した。また, Pt を添加しない TiO₂ ではほとんど光触媒活性を示さなかったが, 0.1 wt% の Pt を添加することで高活性が得られた。さらに, Pt 添加率の増加とともに CP 収率が低下し, Ph 選択率は向上した。Pt 添加率 1.0 wt% における Ph 選択率は 87 – 99 %に達した。これら照射光波長や Pt 添加率の効果は, トルエンなどの α 位水素数が多い基質ほど大きいという傾向を示した。

tert-ブチルベンゼンを除いて各基質は o, p 配向性を示した。tert-ブチルベンゼンでは o 体は検出されなかった。これは tert-ブチル基の立体障害効果によるものと考えられた。これらの配向性は照射光波長や Pt 添加率の影響などを受けず, 常に一定であった。

現在, 本研究室ではピリジン³⁾をはじめとするヘテロ環化合物や種々のベンゼン誘導体などに対してこの反応系の適用を検討しており, 今後の更なる展開が期待される。

1) 大竹ら, 第 96 回触媒討論会 (A) 3K02 (2005). 2) 青木ら, 第 96 回触媒討論会 (A) 3K03 (2005).
3) 田之上ら, 第 96 回触媒討論会 (A) 4C05 (2005).