

含窒素複素芳香族から固体光触媒への 界面電荷移動を利用した光酸化反応

(京都大*・京都大福井謙一記念研究セ**) ○浪花 普平*・島瀬 寛太*・井口 翔之
*・寺村 謙太郎**

1. 緒言

光化学反応は環境負荷の少ない分子変換手法として注目を集めている。固体光触媒上で起こる界面電荷移動 (Interfacial Charge Transfer, IFCT) は吸着分子から光触媒への電荷移動遷移であり、内圈型機構に基づいて効率的に分子を活性化できる¹⁾。IFCT には分子と光触媒表面の強い相互作用が必要であるため、IFCT を起こす既報の分子は、ヒドロキシル基やアミノ基など、一部の官能基をもつものに限られている。本研究では、複素環式芳香族の一つである 9-メチルアクリジンが、固体光触媒上に吸着して IFCT を起こすこと、さらにその IFCT を利用して、9-アクリジンカルボアルデヒドへの光酸化反応が進行することを見出した。

2. 実験

光触媒には、触媒学会提供の参考触媒である酸化チタン (ST-01) をはじめとする、種々の金属酸化物を用いた。反応試験は大気開放下、パイレックス試験管 (20 mL) 中で行った。Ar 流通下 473 K で 30 分間前処理した光触媒 50 mg と反応溶液 5 mL (基質濃度 10 mM) を試験管に加え、大気中で攪拌しつつ青色 LED で光照射を行った。生成物の分析には GC-MS と GC-FID を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に酸化チタンと、それに 9-メチルアクリジン (9-MA) を吸着させた試料の紫外可視拡散反射スペクトルを示す。9-MA の吸収スペクトルと反応に用いた青色 LED のスペクトルも合わせて示している。酸化チタンは 400 nm 以上の光を吸収しなかったが (Fig. 1(a))、9-MA を吸着させると 400 nm から 470 nm 付近に新しい吸収帯が発現した (Fig. 1(b))。9-MA も 400 nm 以上の光を吸収せず (Fig. 1(c))、観察された吸収帯を 9-MA から酸化チタンへの IFCT 遷移に帰属した。

Fig. 1(d)に示す波長分布をもつ青色 LED を光源に用いて、9-MA の光酸化反応を行ったところ、生成物として 9-アクリジンカルボキシアルデヒド (9-ACAI) が得られた。9-ACAI の収率は反応溶媒に依存し、トルエンやアセトニトリルを用いた場合に最も高い収率で 9-ACAI が生成した (Table 1)。一方、9-ACAI への選択性は 47% であり、消費された 9-MA が 9-ACAI 以外の生成物にも変換されていることが分かった。反応後の触媒は 350–800 nm にかけて幅広の吸収帯を示し、その吸光度は反応時間とともに増大した。酸化チタン上に吸着して可視光を吸収する化学種が、反応中に新たに生成していると考えられる。

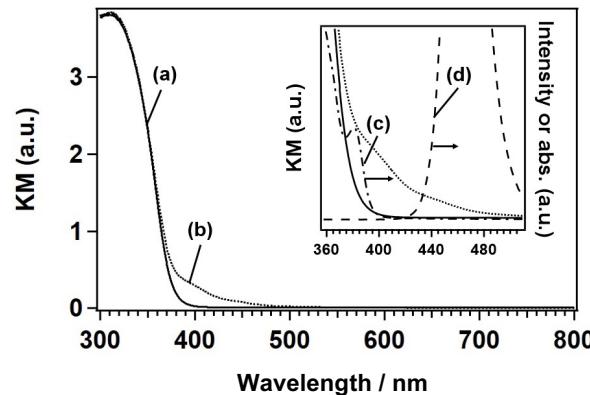


Fig. 1 UV-vis diffuse reflectance spectra of TiO_2 (a) and 9-methylacridine (9-MA)-absorbed TiO_2 (b), an absorption spectrum of 9-MA (c), and a spectrum of blue LED stripes used in reaction tests (d).

Table 1 Results of aerobic photooxidation of 9-methylacridine (9-MA) using a TiO_2 photocatalyst in various solvents^a

Entry	Solvent	Yield of 9-ACAI (%)	Conv. (%)	Sel. (%)
1	Toluene	40	87	47
2	AcCN	43	85	51
3	Benzene	26	80	33
4	DMF	6	7	89
5	DMSO	8	13	63

^aReaction time: 2 h.

- 1) D. Franchi, Z. Amara, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 15405 (2020)