

# TiO<sub>2</sub> 表面における p-クレゾールの可視光部分酸化反応

(近畿大理工) ○堀寛茂・金奇良・藤島武蔵・多田弘明

## 1. 緒言

近年、環境問題が顕在化しつつある状況下において、環境負荷の小さい“グリーン”な化学反応プロセスを開発することが求められている。その有望なアプローチの一つは、エネルギーとして太陽光を有効利用することができる光触媒反応系を構築することである。酸化チタンは、代表的な半導体光触媒材料であるが、紫外光にしか応答しない。最近、東本らは、アセトニトリル溶液中でベンジルアルコールが酸化チタン表面と錯体を形成し、この系に可視光を照射することによりベンズアルデヒドが高選択的に生成することを明らかにしている<sup>1)</sup>。一方、p-クレゾールは消毒剤などに広く用いられている。また、p-クレゾールを酸化することで得られるp-ヒドロキシベンジルアルコールやp-ヒドロキシベンズアルデヒドは医薬品の合成中間体として有用な物質である。本研究では、酸化チタン上へのp-クレゾール吸着量が溶媒の種類に極めて敏感であること、またアセトニトリル溶液からの吸着に伴って可視域に強い吸収が発現することを見出すと共に、可視光誘導酸化反応について検討を行った。

## 2. 実験

0.1~0.5 mM p-クレゾールのアセトニトリル溶液 50 mL を入れたダブルジャケット型反応容器に、0.1 g の TiO<sub>2</sub> 微粒子(石原産業製, ST-01)を加え、暗所で 30 分間攪拌した。外槽に恒温水を流通させることにより反応温度を 25°C に保ちながら、光照射(Xe lamp,  $\lambda_{\text{ex}} > 430 \text{ nm}$ ,  $I_{420-485\text{nm}} = 2.0 \text{ mW cm}^{-2}$ )を行った。定期的に反応溶液をサンプリングし、UV-Vis 測定により p-クレゾールの反応量を求めた。また、液体クロマトグラフィーを用いて生成物の定量を行った。

## 3. 結果

アセトニトリル溶液から p-クレゾールを吸着させた TiO<sub>2</sub> 微粒子の紫外可視吸収スペクトルを Fig. 1 に示す：吸着量を単位表面積あたりの吸着分子数 ( $\Gamma$ /molecules nm<sup>-2</sup>)で表す。TiO<sub>2</sub> および p-クレゾールは共に可視域に吸収を持たないが、TiO<sub>2</sub> 表面への p-クレゾールの吸着に伴って、550 nm 以下の波長の可視域に強い吸収が現れている。また、p-クレゾール吸着量が増加するにつれて吸収強度が増大している。TiO<sub>2</sub> 微粒子を分散させた p-クレゾールのアセトニトリル溶液に可視光を照射することによって、p-クレゾールの部分酸化反応が効率的に進行することが明らかになった。

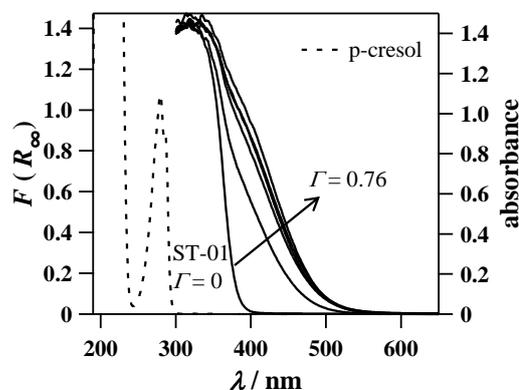


Fig. 1 UV-visible absorption spectra of p-cresol( $\Gamma$ ) / TiO<sub>2</sub> with varying adsorption amount.

## 4. 参考文献

1) S. Higashimoto, N. Kitano, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, *J. Catal.*, **2009**, 266, 279.

Visible-light-driven partial oxidation of p-cresol on the TiO<sub>2</sub> surface

H. Hori, Q. Jin, M. Fujishima, H. Tada (Kinki Univ., h-tada@apchi.kindai.ac.jp)

p-Cresol is widely used as a disinfectant, and the oxidation products such as 4-hydroxybenzyl alcohol and p-hydroxybenzaldehyde are useful compounds for intermediates for medicine. Adsorption of p-cresol on TiO<sub>2</sub> strongly depends on the kind of solvent. A drastic increase in the adsorption amount is caused by changing the solvent from water to acetonitrile. Also, strong absorption appears in the visible region at  $\lambda < 550 \text{ nm}$ . Further, partial oxidation of p-cresol was studied under visible-light irradiation.