光触媒による置換アゾベンゼンのアルコール中での退色挙動とそのメカニズム

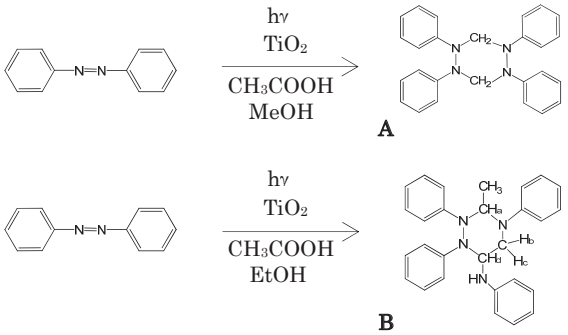
川上 華佳
［指導教員：武庫川女子大学教授　瀬口 和義］

キーワード：光触媒，酸化チタン，アゾベンゼン，アルコール，退色生成物

1. 研究の背景と目的

光触媒とは，光が当たると化学反応が促進される一種の触媒である。光触媒に光が当たると，有機化合物は酸化・分解を起こし二酸化炭素と水に変わるとされている。光触媒として一般的に使用されているものは，酸化チタン（TiO_2）である。光触媒の主な機能として，防汚，消臭・脱臭，抗菌・殺菌，大気浄化，水浄化などの応用例が報告されている[1-2]。

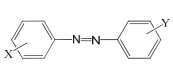
しかしながら，光触媒による色素退色挙動や退色生成物に関する研究はほとんどされていない。本研究室ではこの点に着目し，松山，田中，瀬口は[3]，メタノール中でアゾ色素の光触媒による退色生成物（A）を同定している。また矢吹は[4]，昨年の卒論研究でエタノール中でのアゾベンゼンの退色生成物（B）を同定している。このように，光触媒とアゾベンゼンの関係は単に分解されるということではなく，アゾベンゼンが退色するとともに溶媒と縮合した新たな物質が生成されている。しかし，これらの退色のメカニズムは必ずしも明確ではない。そこで本研究では，置換アゾベンゼンについて置換効果，添加する酢酸の効果，溶媒としてのアルコールの影響について検討し反応メカニズムを解明することを目的とした。



2. 実験方法

2-1　試料

アゾ色素として 1a，4-アセトキシアゾベンゼン（1b），4,4'-ジメチルアゾベンゼン（1c），3,3'-ジメチルアゾベンゼン（1d），4,4'-ジメトキシアゾベンゼン（1e），4,4'-ジアセトキシアゾベンゼン（1f），4-ヒドロキシアゾベンゼン（1g）を使用した。



1

a：X=Y=H
b：X=*p*-OCOCH$_3$，Y=H
c：X=Y=*p*-CH$_3$
d：X=Y=*m*-CH$_3$
e：X=Y=*p*- OCH$_3$
f：X=Y=*p*-OCOCH$_3$
g：X=*p*-OH，Y=H

2-2　光照射

Pyrex 試験管に，置換アゾベンゼン（1）（25mg），酸化チタン（25mg），メタノール（25ml），酢酸（0.05ml）を加え，超音波処理をした。試験管にシリコーン栓をし，試験液が橙色から白色に退色するまで 400W 高圧水銀灯により光照射した。

2-3　生成物の単離と分析

光照射後，試験液はエバポレーターにより濃縮し，メタノールを除去した。その後，ジクロロメタンを加え自然ろ過により酸化チタンをろ別した。ろ液はエバポレーターにより濃縮し，さらに真空ポンプで 10 分間程度真空下溶媒を除去した。濃縮物の一部を，Hitachi R-1900 核磁気共鳴装置（NMR）により $CDCl_3$ を溶媒，TMS を基準にして，^{1}H-NMR を測定した。残りは，少量のメタノールを加え沈殿した生成物を吸引ろ過により単離した。単離した生成物は，同様に ^{1}H-NMR を測定した。

2-4　酢酸の効果

試料は，1a，1b，1c，1d を使用し，酢酸を無添加，0.01ml，0.05ml，0.10ml 加えた場合について検討した。光照射と生成物の単離と分析は 2-2 と 2-3 同様の方法で行った。

2-5　エタノール中での反応

試料は 1a，1b，溶媒はエタノールを使用した。酢酸は無添加と 0.10ml 添加した場合について検討した。光照射と生成物の単離と分析は 2-2 と 2-3 と同様の方法で行った。

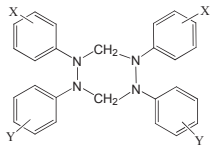
3. 結果および考察

3-1　光触媒による退色挙動

光照射前の試験液は，橙色であった。光照射を行うと徐々に色は薄くなり黄色から白色になる。さらに光照射を続けると青白色になる。照射時間は，1a が 2 時間と一番短く，1e が 6 時間と長かった。1g は，10 時間以上の光照射を続けたが橙色のまま変化することはなかった。

3-2　置換基の効果

1a-d，1f については，それぞれ生成物 2a-d，2f を単離することができた。収率は，それぞれ 22%，9%，10%，11%，8%であった。これらの生成物は ^{1}H-NMR 測定からいずれも構造 2 であると決定した。1e についても解析を行ったが，環状物質 2 はなかった。図 1 に 2b の ^{1}H-NMR スペクトル，表 1 に 2b の ^{1}H-NMR スペクトルデータを示した。



2

a：X=Y=H
b：X=*p*-OCOCH$_3$，Y=H
c：X=Y=*p*-CH$_3$
d：X=Y=*m*-CH$_3$
f：X=Y=*p*-OCOCH$_3$

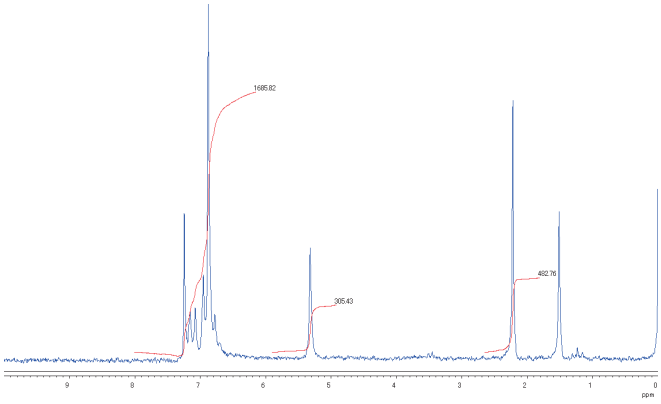


図 1　2b の ^{1}H-NMR スペクトル

表 1　2b と 3a の ^{1}H-NMR スペクトルデータ

Product	Spectral Data
2b	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ2.23 (6H, s, CH_3), 5.34 (4H, s, CH_2), 6.72-7.22 (18H, m, Ph)
3a	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ5.27 (2H, s, CH_3), 5.69 (2H, s, NH), 6.58-7.19 (20H, m, Ph)

3-3　酢酸の効果

1a 酢酸無添加の場合は，退色するまでの光照射時間は 1 時間であった。単離した生成物の収率は 27%であり，非環状物質の 3a であると決定した。またヒドラゾベンゼン 4a も生成された。さらに ^{1}H-NMR 用サンプル管で $CDCl_3$ 溶液中に 1 日放置させ再測定すると ^{1}H-NMR スペクトルに変化が見られた。解析をすると 2a と 1a にみられるシグナルが確認された。図 2 に 3a の ^{1}H-NMR スペクトル，表 1 に 3a の ^{1}H-NMR スペクトルデータを示した。

1b，1c，1d についても酢酸無添加の場合は，非環状物質 3 とヒドラゾ体 4 を生成していた。置換基に関わらず，酢酸を多く添加すると環状物質 2 の生成割合が多く，非環状物質 3 とヒドラゾ体 4 の生成を抑えることができることが分かった。

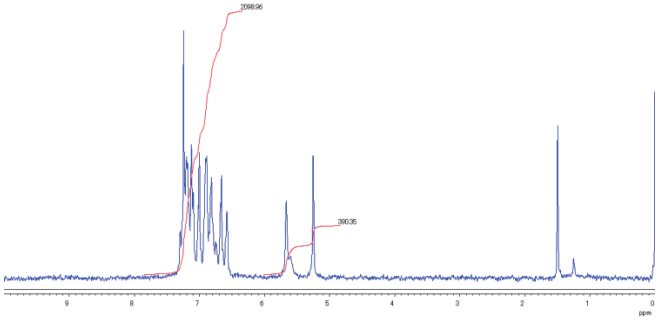
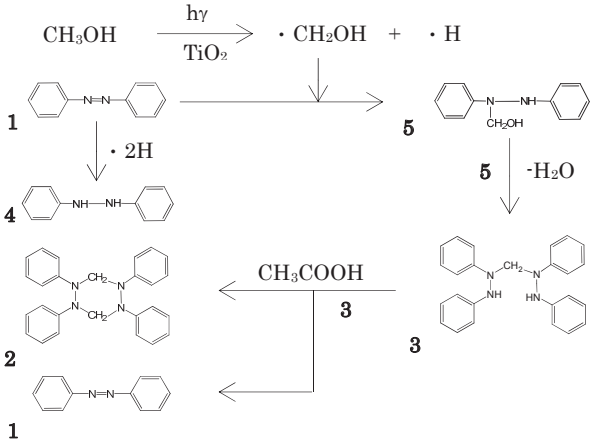


図 2　3a の ^{1}H-NMR スペクトル

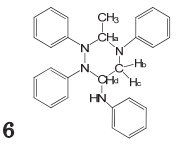
3-4　反応メカニズム

メタノール中での光退色のメカニズムを以下のように推測している。



3-5　エタノール中での反応

退色するまでの光照射時間は，1a，1b ともに酢酸添加した場合は 2 時間，酢酸無添加の場合は 1.5 時間であった。1a 酢酸添加した場合については生成物 6a を収率 13%で単離した。1b については，混合物の ^{1}H-NMR スペクトルから 6b の生成を確認した。また，酢酸無添加の場合はヒドラゾ体が確認された。



6

a: X=Y=H
b：X=*p*-OCOCH$_3$，Y=H

メタノールとエタノール溶媒での生成物に大きな違いがあることが分かった。

4. 結論および今後の課題

置換アゾベンゼンに光触媒を加え，メタノール中で少量の酢酸を加えて光照射すると，1a-d，1f を使用した場合，環状物質 2 を得ることができた。しかし，1e の場合，環状物質 2 はなかった。酢酸無添加の場合は，3 と 4 が生成されることが分かった。これを放置すると 2 と 1 になり，この変化に酢酸が触媒的に作用しているのではないかと推定した。エタノール中で反応させると 6 を得ることができたが，非環状構造はまったく確認されなかった。

今後，酢酸，アルコールの効果についてさらに詳細に検討すること，および収率を上げる工夫をすることにより，反応メカニズムが一層明らかになるのではないかと考えている。

参考文献

1）佐藤しんり：光触媒とはなにか，講談社ブルーバックス, 14, 2004
2）橋本和仁，藤嶋昭：図解光触媒のすべて，工業調査会, 11-12, 2003
3）松山ときわ，田中沙和子，瀬口和義：武庫川女大紀要，自然科学編, 55, 25-30(2007)
4）矢吹秀子：光触媒によるアゾベンゼン類の退色に関する研究，平成 26 年度武庫川女大生活環境学科　卒業論文