半導体電極による *p*-トリルハライドの電解還元における光照射効果

綱島 克彦, 野中 勉*

A Photo-illumination Effect on Electroreduction of *p*-Tolyl Halides at Semiconductor Electrodes

Katsuhiko TSUNASHIMA and Tsutomu NONAKA*

Received October 13, 1997; Accepted December 22, 1997

1 緒言

反応制御は化学反応を合目的的に生起させるために極めて重要であり、主として反応条件の選択により行われている。電解反応の制御は電流密度、電極電位、電解液組成、電極材料（電極修飾）、電解方式などの電解条件の選択により行われている。これに対して、近年、電極反応系に電磁場、音場、磁場、電場あるいはプラズマ場などの物理エネルギー（場）を供給して電解反応を制御するという方法論概念が有機電気化学分野で萌芽しつつある¹⁾。これらの物理エネルギーは紫外光（電磁波）やプラズマを除けば、電解反応を含め化学反応を直接駆動するものではなく、単に制御するだけである。また、半導体電極を用いる光電気化学は十分に確立された分野であり、今日までに膨大な研究成果が蓄積されているが、有機電解反応の制御という面からの研究は必ずしも多くはない^{2, 3)}。

このような観点から、著者らは超音波⁴⁻⁶⁾や光照射^{7, 8)}による有機電解反応の制御について研究を進めてきた。後者について、カルボニル化合物やベンジルハライドの半導体電極による電解還元における生成物選択性が光照射により著しく制御されることを見出した。すなわち、半導体電極と反応基質の両者が光励起（二重励起）

される場合にのみ選択性が制御されることを明示し、制御機構を考察した。本研究では、有機電解反応におけるこのような反応制御について、一般性をより高める目的で、アリアルハライドの電解還元における光照射効果について、*p*-位が置換されているため反応が単純な *p*-トリルハライドを基質にして検討した。この反応では、還元生成物はトルエンだけであり、生成物の選択性ではなく反応効率（電流効率）に対する光照射効果を検討対象とした。

2 実験方法

半導体電極 (*p*-Si, *p*-InP, *p*-GaAs, *n*-Si および *n*-InP) および金属電極 (Sn および Pt) は既報⁸⁾と同様にして調製した。これらの半導体電極は高度にドーピングされているので、非照射下でも *p*-トリルハライドの電極還元に必要な電流が得られた。作用極（陰極）として前記電極（面積 1.0 cm²）、対極（陽極）として Pt 線を装着した石英製隔膜セルを用いた。電解液は 0.05 M *n*-Bu₄NClO₄ - 0.05 M *n*-Bu₄NHSO₄ のアセトニトリル溶液であり、陰極液には *p*-トリルハライド (0.05 M) を添加し、10 mA cm⁻² の定電流密度で窒素雰囲気下、25 ± 10 °C で 0.3 F mol⁻¹ (1 F = 96480 C) の電流量を通じて電解した。電解生成物はトルエンのみであり、未反応基質とともに HPLC により分析した。*p*-トリルハライド基準の物質収率は 95 % 以上であった。トルエンの生成電流効率は *p*-トリルハライドの 2 電子還元として算出した。光照射光源には 350 W 超高压水銀ランプおよび 300 W キセノンランプを用い、波長の効果を調べる際には 390 nm および 420 nm 以下の波長をカットするフィルターを用いた。

東京工業大学大学院総合理工学研究科（〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259）

Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuta, Midoriku, Yokohama, 226-8502, Japan)

Key Words: Electroreduction, *p*-Tolyl Halide, Semiconducting Photocathode, Reaction Control

3 結果および考察

Table 1 は超高圧水銀ランプ全光の照射および非照射下における *p*-トリルハライドの *p*-GaAs 陰極による電解還元の特ルエン生成電流効率並びに光還元（電解時間と同じ 50 分の光照射）の収率を示す。*p*-トリルヨージドとブロミドは暗所下の電解でトルエンを 45 % 程度の電流効率で生成し、照射下では電流効率が著しく増加する。これらの電解における副反応は水素発生である。*p*-GaAs およびヨージドとブロミドは超高圧水銀ランプの全光スペクトル中に光吸収帯を持ち励起される。したがって、ここでは陰極と基質がともに光励起されている。一方、無通電下での光還元でもかなりの量のトルエンが生成しており、見掛け上は光照射下での電流効率増加は電解還元と光還元の併起による合算としてみることもできる。しかし、ヨージドの光照射下における電流効率は 100 % を超えており、同様の現象はキセノンランプによる照射下電解でもみとめられ、また、クロリドとフルオリドは光還元されないにもかかわらず、光照射電解において電流効率が大幅に増加しており、光照射効果は単なる合算効果ではないと考えられる。

Table 1 Electroreduction of *p*-tolyl halides on a *p*-GaAs cathode in the dark and under illumination by an ultrahigh pressure mercury lamp without filter.

Halide	Current efficiency / %		
	Dark	Illumination	Illumination without current ^{a)}
Iodide	45	119	44
Bromide	44	73	20
Chloride	4	36	0
Fluoride	5	25	0

a) Percentage yield based on *p*-tolyl halides.

用いた 4 種の *p*-トリルハライドはいずれも 270 nm 付近に吸収極大をもち、超高圧水銀ランプの全光照射により励起される。そこで、390nm 以下の光をフィルターにより遮断して電解したところ、Table 2 に示されるよ

Table 2 Electroreduction of *p*-tolyl halides on a *p*-GaAs cathode in the dark and under illumination by an ultrahigh pressure mercury lamp without a cut-off filter.

Halide	Current efficiency / %
Chloride	26
Fluoride	18

うに全光照射時に比べれば電流効率値自体は減光により若干低下したものの、照射による大幅な電流効率の増加が認められた。この条件では、*p*-GaAs 陰極は励起されるが、ハライドは励起されない。

以上の結果から、電流効率増加には *p*-GaAs 陰極の光励起は必要だが、基質ハライドの励起は必要ないことが示唆される。このことは既報^{7, 8)}におけるカルボニル化合物やベンジルハライドの電解還元の生成物選択性の制御では陰極と基質の励起（二重励起）が必須条件であったことと比較して興味深い。4 種のハライドの電流-電位曲線を測定すると、既報^{7, 8)}の場合と同様に光照射による大きな電流増加がみとめられた。つぎに *n*-Bu₄NHSO₄ 濃度 (0.5 M) 以外は Table 2 と同じ条件で、光電流をハライドの有無で比較した。Fig. 1 はクロリドの光電流-電位曲線の例である。-1.8 (vs. SCE) より卑な電位では、ハライド存在下での光電流が非存在下でのそれに比べて大巾に増加している。現在のところ十分な根拠があるわけではないが、例えば Scheme 1 のような機構が想定される。

Fig. 1 Photocurrent-potential curves for electroreduction of *p*-tolyl chloride on a *p*-GaAs cathode in 0.5 M *n*-Bu₄NHSO₄ / CH₃CN under illumination by an ultrahigh pressure mercury lamp with filter (> 390 nm).

Ar : *p*-Tolyl

Scheme 1.

光照射効果の発現機構については不明であるが、*p*-GaAs 以外の *p* 型および *n* 型半導体に加えて金属電極における照射効果についてフィルターにより 420nm 以下の光を遮断したキセノンランプを用いて検討した結果を Table 3 に示す。*p*-GaAs 以外の *p* 型半導体電極 (*p*-Si,

Table 3 Electroreduction of *p*-tolyl halides on various semiconductor and metal cathodes in the dark and under illumination by a xenon lamp with a cut-off filter.

Halide	Cathode	Current efficiency / %	
		Dark	Illumination
Iodide	<i>p</i> -Si	35	55
Iodide	<i>p</i> -InP	73	86
Iodide	<i>p</i> -GaAs	45	73
Iodide	<i>n</i> -Si	50	46
Iodide	<i>n</i> -InP	73	73
Iodide	Sn	86	86
Iodide	Pt	66	60
Bromide	<i>p</i> -Si	32	40
Bromide	<i>p</i> -InP	66	79
Bromide	<i>p</i> -GaAs	44	73
Bromide	<i>n</i> -Si	26	29
Bromide	<i>n</i> -InP	73	73
Bromide	Sn	79	73
Bromide	Pt	28	30
Chloride	<i>p</i> -Si	33	49
Chloride	<i>p</i> -InP	16	28
Chloride	<i>p</i> -GaAs	4	46
Chloride	<i>n</i> -Si	26	27
Chloride	<i>n</i> -InP	2	3
Chloride	Sn	30	34
Chloride	Pt	6	7
Fluoride	<i>p</i> -Si	37	50
Fluoride	<i>p</i> -InP	4	11
Fluoride	<i>p</i> -GaAs	5	52
Fluoride	<i>n</i> -Si	44	42
Fluoride	<i>n</i> -InP	7	7
Fluoride	Sn	30	34
Fluoride	Pt	6	7

p-InP)でも光照射による電流効果増大が認められる一方、光励起されない *n* 型半導体電極と金属電極では電流効率はほとんど変化しなかった。したがって、アリールハライドの電解還元では陰極が光励起されるとき電流効率が增大するが、ハライドの励起は必須条件ではないと明確に結論される。

光照射による顕著な電流効率増加効果が見出され現象論的側面はかなり明確になったが、効果発現機構の解明をはじめ詳細な検討は現在実施中である。

本研究は文部省科学研究費補助金による助成を受けた。

文献

- 1) T. Nonaka, *New Challenges in Organic Electrochemistry* (Ed. T. Osa), Gordon and Beach Science Publishers, UK, in press.
- 2) H. Gerischer, *Physical Chemistry: An Advanced Treatise*, Vol. 9A (Ed. H. Eyring), Chap. 5, Academic Press, New York, p. 463 (1970).
- 3) 本多健一, 藤嶋 昭, 半導体の光電極反応, 化学総説, No. 7, p. 79 (1975).
- 4) 野中 勉, 跡部真人, 化学工業, 615 (1996).
- 5) 野中 勉, 超音波テクノ, 9, 1 (1997).
- 6) 辰本伸英, 藤井茂忠, 野中 勉, 超音波テクノ, 9, 18 (1997).
- 7) K. Tsunashima and T. Nonaka, *Electrochim. Acta*, **42**, 2081 (1997).
- 8) K. Tsunashima and T. Nonaka, *J. Chinese Chem. Soc., Taipei*, in press.