



Title	STUDIES ON CHEMICAL CONVERSION AND STORAGE OF LIGHT ENERGY WITH LINEAR AROMATIC COMPOUNDS
Author(s)	松岡, 真二郎
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37890
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	まつおかしんじろう
博士の専攻	松岡真二郎
分野の記番	博士（工学）
学位	第 10268 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 プロセス工学専攻
学位論文名	STUDIES ON CHEMICAL CONVERSION AND STORAGE OF LIGHT ENERGY WITH LINEAR AROMATIC COMPOUNDS (鎖状芳香環化合物による光エネルギーの化学的変換・貯蔵に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 柳田 祥三 (副査) 教授 横山 正明 教授 高椋 節夫 教授 城田 靖彦 教授 新原 皓一

論文内容の要旨

本研究では、オリゴバラフェニレン (OPP-n)、ポリピリジン-2,5-ジイル (PPy) の光電荷分離機能を解明し、その光エネルギーの化学的変換触媒能について検討した。

諸言では、本研究の背景、目的及びその内容についての概略を述べた。

第 1 章では、OPP-n が、トリエチルアミン (TEA) を電子供与体とした場合、Ru コロイドを共存させることで水還元水素発生活性を示し、特に、3 量体である OPP-3 は高い均一系光触媒活性を示し、水素ばかりでなく、系内に生成するアセトアルデヒドを還元してエタノールを同時に与えることを見いだした。これらの反応は、OPP-3 と TEA の光照射により生じた OPP-3 のラジカルアニオンからの電子移動により引き起こされ、また、これらの反応と競争して光バーチ還元による触媒の消失が進行することも明らかにした。

第 2 章では、OPP-n を光触媒とした CO₂ 還元反応において、キ酸が選択的に生成する。特に、OPP-3 と OPP-4 が高い活性を示し、いずれもサイクリックな触媒活性を有することを見いだした。この反応は OPP-n のラジカルアニオンを経由し、そのラジカルアニオンからの直接の電子移動により CO₂ に還元されることを明らかにした。

第 3 章では、OPP-n を光触媒とする CO₂ 還元反応において、第 4 アンモニウム塩、特に塩化物塩を存在させることにより活性が向上することを見いだし、その機構について考察した。また、高効率な反応系において、電子源に用いた TEA の酸化過程における CO₂ の挿入反応により乳酸が副生することを見出した。

第 4 章では、OPP-3 を光触媒とする CO₂ 還元反応において、コバルト (Ⅲ) サイクロンを共存さ

せることにより反応性が向上し、CO₂への還元反応が向上することを見だした。また、この錯体を共存させることにより OPP-3 の分解過程を抑制し、安定な光触媒系を確立し、その触媒系の全貌を明らかにした。

第5章では、可視光駆動触媒として用いたポリピリジン-2,5-ジイルが水還元水素発生反応及び有機物の還元反応に極めて高い活性を示すことを見いだした。特に、カルボニル化合物の還元反応では、電子移動及びヒドリド移動の2つの機構が関与することを明らかにした。

結論では、以上の結果をまとめて述べた。

論文審査の結果の要旨

近年、無尽蔵でクリーンな太陽光エネルギーの化学的変換・貯蔵を目的とする CO₂ の光固定のための基礎研究が活発に行われている。無機半導体や有機金属錯体を光触媒とする人工光合成系の研究は多岐にわたるが、有機半導体とみなしうる鎖状芳香環化合物を用いた例は極めて少ない。本研究は、パラフェニレン、ピリジン-2,5-ジイル半導体の光電荷分離機能を解明し、その光エネルギーの化学エネルギーへの変換触媒としての有効利用を目的として行われた研究成果をまとめたもので、その主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) オリゴパラフェニレン (OPP-n) の光触媒反応は、電子供与体であるトリエチルアミン (TEA) との安定な光電荷分離状態、即ち、OPP-n のラジカルアニオン (OPP-n^{•-}) と TEA のラジカルカチオン (TEA^{•+}) の電荷分離状態によって引き起こされることを、水の還元による水素発生をモデル反応に用いて詳細に解明し、さらに、OPP-n^{•-} がキノイド様の構造を取ることによって電子の非局在化をもたらし、効率のよい後続の電子移動反応に大きく寄与することも明らかにしている。
- (2) OPP-n、特に3量体である OPP-3 と4量体である OPP-4 を光触媒とした CO₂還元反応において、OPP-n^{•-} からの CO₂ への直接的な電子移動により、CO₂ のラジカルアニオン (CO₂^{•-}) が生じ、プロトン化によって生成するギ酸ラジカルを経て効率よくギ酸が生成することを見いだしている。さらに、CO₂還元反応系において、第4アンモニウム塩を存在させることにより、飛躍的にギ酸の生成が活性化されると共に、電子源に用いた TEA の酸化体と OPP-n^{•-} との反応で乳酸が副生することも見いだしている。
- (3) OPP-3 を光触媒とする CO₂還元反応において、コバルト (Ⅲ) サイクロムを共存させることで OPP-3 の分解過程が抑制され、その結果、反応性および CO 生成に対する反応選択性が向上することを見いだしている。さらに、分光学的あるいは動力学的検討により、その安定な光触媒系の反応機構を明らかにしている。
- (4) 可視光駆動触媒ポリ (ピリジン-2,5-ジイル) (PPY) が高い光触媒活性を示し、特にカルボニル化合物の還元において、連続的な二電子移動およびヒドロ化された PPY 中間体からのヒドリド移動の2種類の機構の存在を明らかにしている。

以上のように、本論文は鎖状芳香環化合物の光電荷分離機能を解明し、その高効率かつ安定な光触媒系の確立が可能であることを明らかにしたものであり、光エネルギーの化学的変換と CO_2 光還元のための有効な知見を与え、この分野の今後の研究に重要な意義を有するのみならず、光電気化学、有機光化学の分野に資するところが大きい。よって、本論文は、博士論文として価値のあるものと認める。