



Title	PHOTOCATALYSIS OF FLUORINATED LINEAR AROMATIC COMPOUNDS
Author(s)	圓尾, 且也
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38216
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	まる お かつ や 圓 尾 且 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 7 5 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 5 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	PHOTOCATALYSIS OF FLUORINATED LINEAR AROMATIC COMPOUNDS (含フッ素鎖状芳香族化合物の光触媒作用に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 柳 田 祥 三 (副査) 教 授 城 田 靖 彦 教 授 高 椋 節 夫 教 授 横 山 正 明 教 授 新 原 皓 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、人工光合成系の構築を目的として、種々の含フッ素鎖状芳香族化合物を光触媒に用いた酸化還元反応について検討した結果をまとめたものであり、緒言、本文 4 章および結論から構成されている。緒言では、本研究の背景、目的、およびその内容についての概略を述べている。

第 1 章では、ペルフルオロ化 (*p*-ターフェニル) (F-OPP-3) およびペルフルオロ (*p*-クォーターフェニル) (F-OPP-4) を合成し、まず諸物性を非フッ素化体と比較検討している。ペルフルオロ化の効果として、最大光吸収波長の短波長シフト、蛍光寿命の増大、蛍光量子収量の減少、酸化電位の高電位側のシフトを明らかにしている。一方、F-OPP-3 および F-OPP-4 の光触媒作用として、水の水素への紫外光還元反応を、トリエチルアミンを電子供与体、ロジウムで代表される貴金属コロイドを電子メディエーターとする系において明らかにしている。また、酸素を電子受容体とする水の光触媒的酸化反応をベンゼンの共存下に試み、過酸化水素とフェノールの生成を見い出している。フェノールの生成が、水の光触媒的酸化で生じたヒドロキシルラジカルとベンゼンの反応によることを、 H_2^{18}O を用いた標識実験によって明らかにしている。さらに、ポリ (*p*-ペルフルオロフェニレン) (F-PPP-*n*) を不均一光触媒に用いた場合、フェノールの生成速度が著しく向上することを見い出すとともに、ロジウムコロイドを担持した F-PPP-*n* を光触媒に用いることにより、同一系内で水を水素とヒドロキシルラジカルへ UV 光分解することに成功している。

第 2 章では、1-ブロモ-2, 4, 6-トリフルオロベンゼンのグリニャール試薬をニッケル触媒で重合させて得たポリ (2, 6-ジフルオロ-*p*-フェニレン) (PF-PPP-*n*)、さらにペンタフルオロベンゼンチオールとの重合で合成したポリ (*p*-ペルフルオロフェニレンスルフィド) の可視光駆動光触媒作用を検討している。とりわけ前者の PF-PPP-*n* が、トリエチルアミンを電子供与体とする水の水素への還元、芳香族ケトンのアルコール体への還元、マレイン酸ジメチルおよびフマル酸ジメチルのコハク酸ジメチルへの還元に対して優れた可視光駆動光触媒作用を示すことを明らかにしている。

第 3 章ではポリ (ピリジン-2, 6-ジイル) ならびにその 4 位にトリフルオロメチル基を有するポリ (4-トリフルオロメチルピリジン-2, 6-ジイル) を合成し、両者の可視光駆動光触媒作用を比較検討している。トリフルオロメチル基の導入によってそのポリマーの光吸収領域が可視部に広がり、しかもより優れた光触媒作用を示すことを見い出している。この事実は、光触媒活性を示す鎖状芳香族化合物の分子鎖が必ずしもパラ体である必要のないこ

とを見い出している。

第4章では鎖状芳香族化合物の光触媒作用は中間に生成するラジカル種が重要な役割を果たすことに着目し、第1-3章で論じた含フッ素鎖状芳香族化合物の3量体に関して半経験的分子軌道計算を行い、光触媒作用の評価法としての有用性を論じている。

結論では、本研究で得られた研究成果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

近年、太陽エネルギー有効利用の観点から、人工光合成に関する研究が盛んに行われている。本論文は、ポリパラフェニレンに代表される鎖状芳香族化合物をフッ素原子あるいはフルオロアルキル基で化学修飾することによって、水を酸化還元基質とする光触媒系の構築を目的とした研究についてまとめたものである。その成果を要約すると次の通りである。

- (1) ペルフルオロターフェニルで代表されるペルフルオロポリパラフェニレン誘導体を合成し、光特性を明らかにするとともに、紫外光光触媒作用として、水の水素への還元反応をトリエチルアミンを電子供与体、ロジウムで代表される貴金属コロイドを電子メディエーターとする系において明らかにしている。また、酸素を電子受容体とする水のヒドロキシルラジカルへの光触媒的酸化反応をベンゼンからのフェノールへの変換反応により明らかにしている。さらに、ペルフルオロポリパラフェニレンを光触媒に用い、ひとつの反応系内で水を水素とヒドロキシルラジカルへUV光分解することを見い出している。
- (2) 可視光を吸収するフッ素化鎖状芳香族化合物を検討し、ポリ(2,6-ジフルオロ-p-フェニレン)が優れた可視光駆動光触媒作用を有することを明らかにしている。
- (3) ポリ(ピリジン-2,6-ジイル)の4位にトリフルオロメチル基を導入したポリマーに関してその可視光駆動光触媒作用を明らかにし、光触媒作用を示すには鎖状芳香族化合物が必ずしもパラ体である必要のないことを明らかにしている。
- (4) 鎖状芳香族化合物の光触媒作用は中間に生成するラジカル種が重要な役割を果たすことに着目し、本論文の1-3章で論じた含フッ素鎖状芳香族化合物の3量体に関して半経験的分子軌道計算を行い、光触媒作用の評価法としての有用性を提示している。

以上のように本論文は、人工光合成系構築のための多くの知見と提案を含んでおり、エネルギー変換材料化学の発展に寄与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あるものと認める。