

Title	Studies on Oxidation of Water Photosensitized by Fluorinated Aromatic Molecules
Author(s)	北村, 隆之
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40224
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	北村隆之
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第13174号
学位授与年月日	平成9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 Oxidation of Water Photosensitized by Fluorinated Aromatic Molecules (フッ素置換芳香族化合物を光増感剤に用いた水の光酸化反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 柳田 祥三 教授 城田 靖彦 教授 井上 佳久 教授 横山 正明 教授 新原 皓一 教授 田中 稔 教授 平尾 俊一

論文内容の要旨

本論文は、人工的な光合成反応系の構築において重要となる水の酸化反応を行うことができ、しかも触媒的に進行する新規な光反応系の創成を念頭に、フッ素置換芳香族分子を光増感剤に用い、水の水素とヒドロキシルラジカルへの一電子酸化を行う反応系と、水を水素とヒドロキシルラジカルへと完全分解する反応系を構築し、これらの反応系における光増感作用機構を解明している。また本研究では、芳香族分子のフッ素原子による置換が光物性や電気化学的物性に及ぼす効果を明らかにし、酸化還元電位の段階的な制御による光増感活性の向上や、吸収できる光の波長の制御が可能となることを示している。本論文は序章、本文4章、および結論から構成されている。

序章では、近年盛んにその危機的状況が叫ばれている地球環境問題、とりわけ大気汚染の問題に触れ、その解決策の一つとしての人工光合成反応系の構築の重要性と本研究の意義について述べている。またフッ素置換した有機化合物の一般的な性質について概説し、本研究においてフッ素置換芳香族化合物を利用するに至った経緯について解説している。

第1章では、ペルフルオロパラテルフェニルの電子受容体、すなわち酸素存在下での、触媒的な水の水素とヒドロキシルラジカルへの一電子酸化反応に対する光増感作用機構を検討している。その結果、ペルフルオロパラテルフェニルの励起一重項状態が酸素により酸化的に消光されて生じたラジカルカチオン種が、水の酸化に対する活性種であることを解明している。

第2章では、ペルフルオロ化したポリパラフェニレンを光増感剤に、コロイド状の金属ロジウムを水素発生サイトとして担持した複合化触媒を用い、水の水素とヒドロキシルラジカルへの一電子酸化還元分解を可能にする光触媒反応系の構築に成功している。

第3章では、触媒的な光増感作用を有するパラテルフェニルの水素原子を順次部分的にフッ素化した誘導体を合成し、フッ素による置換が段階的な吸収、発光波長の短波長側へのシフトと、酸化還元電位の正側へのシフトをもたらす事を明らかにしている。また順次フッ素原子の置換数を増加させることにより、水の一電子酸化反応に対する光触媒活性が段階的に向上することを見出している。さらに分子軌道計算の結果から、芳香環のペルフルオロ化が水分子との分子間相互作用をもたらすことを見出し、光増感活性に対し大きな役割を果たすことを明らかにしている。

第4章では、フェナジンのペルフルオロ体を光増感剤に用い、可視光照射下での水の水素とヒドロキシルラジカルへの一電子酸化反応を鍵反応とする、位置選択的なペルフルオロフェナジン環の水酸化反応の機構を明らかにしている。その

結果ペルフルオロフェナジンの三重項励起状態が水の酸化に対する活性種として機能することを解明している。またヒドロキシルラジカルによる位置選択的なラジカル置換反応が進行する機構を、分子軌道計算の結果に基づき論じている。結論では、本研究で得られた知見を要約している。

以上本論文では、水の酸化反応を目指したフッ素置換芳香族化合物を光増感剤に用いる触媒的な電子移動反応系を構築し、その反応機構を解明すると共に、フッ素置換芳香族化合物の特異な機能と水の酸化反応に対する作用機構との関連についての重要な知見を得ている。

論文審査の結果の要旨

環境負荷が小さく資源量の問題もない太陽光エネルギーを駆動力として利用する人工光合成反応系の構築は、将来の地球環境問題、エネルギー問題に対する有望な解決策の一つに挙げられており、自然化学の様々な分野で研究が行われている課題である。

植物の光合成反応系が行っているように、人工光合成反応においても電子源として安価でしかも地球上に無尽蔵に存在する水を利用する事が必要である。そこで本論文では、水の酸化を行うことのできる光触媒反応系の構築をフッ素置換芳香族化合物を光増感剤に用いて行い、その作用機構を詳細に解明している。また芳香族化合物のフッ素原子による置換によりもたらされる有機化学的、物理化学的、電気化学的、光化学的物性の変化を明らかにし、光触媒作用に及ぼすフッ素原子導入の重要性を述べ、さらに光触媒活性の制御の可能性についても明らかにしている。本学位論文の成果を要約すると以下の通りである。

- (1) 時間分解分光法を用い、ペルフルオロパラテルフェニルを光増感剤に用いた光反応系において、電子受容体、すなわち酸素存在下では、ペルフルオロパラテルフェニルの励起一重項状態が酸素により酸化的に消光されてラジカルカチオンが生じ、これが活性種となって水のヒドロキシルラジカルへの一電子酸化反応が進行するという光増感作用機構を解明している。
- (2) 水素発生サイトとして機能するコロイド状の金属ロジウムを、ペルフルオロ化したポリパラフェニレンに担持した複合化触媒を用いて光反応を行うことにより、水の水素とヒドロキシルラジカルへの完全分解を可能にする光触媒反応系の構築に成功している。有機分子を光増感剤に用いて水の一電子酸化還元分解反応を行うことに成功した例は世界で初めてである。
- (3) パラテルフェニルの水素原子を順次部分的にフッ素化した場合、フッ素原子の置換数の増加に伴い、段階的な吸収、発光波長の短波長側へのシフトと、酸化還元電位の正側へのシフトが起こり、しかも水の一電子酸化反応に対する光触媒活性が段階的に向上することを見出している。芳香環のペルフルオロ化が水分子との特異な分子間相互作用をもたらす、光増感活性に対し大きな役割を果たしていることを、分子軌道計算の結果から明らかにしている。
- (4) 可視光を吸収することのできるフェナジンのペルフルオロ体を光増感剤に用いた光反応では、三重項励起状態が水のヒドロキシルラジカルへの一電子酸化反応に対する活性種として機能していることを時間分解分光法を用いた検討により明らかにし、引き続いて起こるヒドロキシルラジカルの位置選択的なラジカル置換反応によるペルフルオロフェナジン環の水酸化反応の機構を、分子軌道計算の結果に基づき論じている。

以上、本論文では次の重要な成果を得ている。(1)フッ素置換芳香族化合物を光増感剤に用いる事により、一般の炭化水素芳香族化合物では達成困難な高い酸化力と酸化反応に対する自身の安定性の向上が可能なこと、(2)逆電子移動反応を抑制したり、中間体生成物を効率よく生成物に導く反応系を適切に設計することにより、これまで困難とされてきた水の一電子酸化還元分解反応系の構築が可能なこと、(3)有機化学的な手法により位置選択的に部分フッ素化することにより、光増感剤の機能として重要な酸化還元電位と光吸収波長の制御が可能なこと、(4)ペルフルオロフェニル基と水分子との間に働く特異な分子間相互作用が高効率な光電子移動反応において重要なこと。これらの成果はより優れた光増感反応系、特に水の酸化を行う反応系に対する増感剤分子設計、反応系設計に対する重要な指針となり得るものであり、光エネルギーの化学的変換貯蔵を目指した人工光合成反応系の構築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の有るものと認める。