

Title	Development of Selective Oxygenation Systems with Molecular Oxygen via Photoinduced Electron Transfer
Author(s)	須賀, 教
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46896">https://hdl.handle.net/11094/46896</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</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	須賀 教 <sup>きょう</sup>
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20266 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Development of Selective Oxygenation Systems with Molecular Oxygen via Photoinduced Electron Transfer (分子状酸素を酸化剤に用い光誘起電子移動を経由した選択的酸素化反応系の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一  (副査) 教授 宮田 幹二    教授 菊地 和也    教授 横山 正明 教授 金谷 茂則    教授 高井 義造    教授 伊東 一良

### 論文内容の要旨

近年、環境問題が深刻化する中で、化合物の生産においても地球環境への悪影響が少ないプロセスおよび試薬を利用する必要性が高くなってきている。例えば、酸素化反応は、化粧品や香料・液晶・肥料・染料などの中間体合成に用いられる工業的にも非常に重要なプロセスであるが、一般に無機系の酸化剤が用いられている。この場合、化学量論反応であるために、大量の無機廃棄物の生成が伴う。また、このような酸素化反応では不純物として生成する有機過酸化物との分離が困難であり、その過程において爆発などの危険性があるなど、工業プロセスとして環境面で問題がある。そのため各種有機物の酸素化反応過程において、空気中の酸素を酸化剤として利用する触媒的酸化反応が環境調和型反応プロセスとして非常に注目されている。

本博士論文では、10-メチルアクリジニウムイオンを光触媒、分子状酸素を酸化剤に用いて、光電子移動反応を利用した種々の基質の高選択的酸素化反応の開発を行った結果をまとめた。10-メチルアクリジニウムイオンは可視域に強い吸収帯を有すること、光励起によって、非常に強い酸化剤となること、種々の基質を電子移動酸化できる能力を有していること、また、酸素との間でエネルギー移動や電子移動を起こすことがないなど、光電子移動反応を利用した酸化反応の光触媒としては理想的な性質を有している。本博士論文は以下の5章から構成されている。

第1、2章では、光電子移動を利用したトルエン類の分子状酸素による選択的酸素化反応の開発を行った結果について述べる。ここでは環置換トルエン類からアルデヒドへと選択的部分酸素化する反応について検討を行った。その結果、9-フェニルアクリジニウムイオンを光触媒として用いると、分子状酸素存在下、可視光照射で、*p*-キシレンを *p*-トルアルデヒドに 100%の選択性で触媒的に部分酸素化できることを見いだした。

第3章では、10-メチルアクリジニウムを光触媒に用い光誘起電子移動を経由した分子状酸素による芳香族オレフィンの酸素化反応とその反応機構について、反応中間体の検出とその速度論的解析により得られた知見をまとめた。ここでは芳香族オレフィンとして、 $\alpha$ -メチルスチレンからアセトフェノンへの選択的光酸素化反応について検討を行った。

第4章ではアクリジニウムイオンを用い光誘起電子移動を経由した分子状酸素による脂肪酸の光酸素化反応につ

いて検討した結果をまとめた。芳香族分子に比べ脂肪族炭化水素の酸化電位は高く一電子酸化することは難しいが、脂肪酸に塩基を加え、アニオンにすると容易に一電子酸化できることを利用して、ピバリン酸アニオンをヒドロペルオキシドへと酸素化できることを見いだした。

最後に第5章ではベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの無溶媒光酸素化反応について検討を行った。1-4章で行った酸素化反応は有機溶媒中における反応であったが、ここでは基質であるベンジルアルコールを溶媒として用い、ベンズアルデヒドへの触媒的光酸素化反応の開発を行った。

最後に本研究の結論をまとめた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、10-メチルアクリジニウムイオンを光触媒、分子状酸素を酸化剤に用いて、光電子移動反応を利用した種々の基質の高選択的酸素化反応の開発を行った結果をまとめたものである。主な成果は次のように要約される。

- (1) 光電子移動を利用したトルエン類の分子状酸素による選択的酸素化反応の開発を行った結果について述べ、ここでは環置換トルエン類からアルデヒドへと選択的部分酸素化する反応について検討が行われている。その結果、9-フェニルアクリジニウムイオンを光触媒として用いると、分子状酸素存在下、可視光照射で、*p*-キシレンを *p*-トルアルデヒドに 100% の選択性で触媒的に部分酸素化できることを見いだしている。
- (2) 10-メチルアクリジニウムを光触媒に用い光誘起電子移動を経由した分子状酸素による芳香族オレフィンの酸素化反応とその反応機構について、反応中間体の検出とその速度論的解析により得られた知見をまとめている。その結果、芳香族オレフィンとして、 $\alpha$ -メチルスチレンからアセトフェノンへの選択的光酸素化反応に成功している。
- (3) アクリジニウムイオンを用い光誘起電子移動を経由した分子状酸素による脂肪酸の光酸素化反応について検討した結果をまとめている。芳香族分子に比べ脂肪族炭化水素の酸化電位は高く一電子酸化することは難しいが、脂肪酸に塩基を加え、アニオンにすると容易に一電子酸化できることを利用して、ピバリン酸アニオンをヒドロペルオキシドへと酸素化できることを見いだしている。
- (4) ベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの無溶媒光酸素化反応について検討を行い、高選択的、触媒的に、ベンズアルデヒドが得られる反応系の開発に成功した。

以上のように、本研究は安価で無害、クリーンな分子状酸素を酸化剤に用い、光誘起電子移動を精密に制御することにより、アルキルベンゼン類・芳香族オレフィン・脂肪酸の酸素化反応を効率良くかつ選択的に行うことに成功した。本研究の成果は環境問題の解決に向けた重要なステップとなると同時に、工業プロセスへの応用展開も期待できるものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。