



Title	Studies on Selective Organic Transformations with Molecular Sieve Photocatalysts
Author(s)	齋藤, 直哉
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47342
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	さい とう なお や 齋 藤 直 哉
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 2 5 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Studies on Selective Organic Transformations with Molecular Sieve Photocatalysts (多孔質光触媒による選択的有機変換に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 平井 隆之 (副査) 教 授 金田 清臣 教 授 松村 道雄 助教授 白石 康浩

論 文 内 容 の 要 旨

固体光触媒により選択的な物質変換を行う技術の開発は、現在最も注目されている課題の一つである。これまでに様々な固体光触媒が開発されているが、選択性は低く、選択的な物質変換は極めて困難である。本研究では、ゼオライトやメソポーラス物質により形成されるナノ細孔を光触媒反応場として利用することにより、選択的な物質変換を実現できることを明らかにした。

本研究は三章で構成される。第一章では、チタン含有シリカゼオライトであるチタノシリケートを用いて水中の有機化合物の光触媒反応を行った。チタノシリケートが細孔径よりも小さなサイズの分子や大きなサイズの分子の分解を触媒せず、細孔径とほぼ等しいサイズの化合物を選択的に分解する特異な機能を発現することを見出した。この機能を利用することにより、有害なクロロフェノール類から無害かつ工業的に有用なフェノール類を選択的に合成できることを明らかにした¹⁾。

第二章では、メソポーラス酸化チタンを用いて水中の有機化合物の光触媒反応を行った。この場合には、触媒表面に吸着しやすい化合物ほど優先的に分解されることを見出した。この機能を利用することにより、ベンゼンの水酸化によるフェノールの直接合成などの従来の触媒プロセスでは困難な物質変換を達成できることを明らかにした²⁾。

第三章では、色素系光増感剤である 2,4,6-トリフェニルピリリウムカチオン (TP⁺) を Y ゼオライトに固定化した増感剤固定化ゼオライト触媒 (TPY) を触媒として用いた。TPY を用いることにより、分子状酸素を酸化剤とする、オレフィンからカルボニル化合物の選択的合成を可視光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) により達成できることを明らかにした³⁾。

Publication List

- (1) Shiraishi, Y.; Saito, N.; Hirai, T. Titanosilicate Molecular Sieve for Size-Screening Photocatalytic Conversion, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8304-8306.
- (2) Shiraishi, Y.; Saito, N.; Hirai, T. Adsorption-Driven Photocatalytic Activity of Mesoporous Titanium Dioxide, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12820-12822.
- (3) Shiraishi, Y.; Saito, N.; Hirai, T. Visible Light-Induced Highly Selective Transformation of Olefin to Ketone by 2,4,6-Triphenylpyrylium Cation Encapsulated within Zeolite Y, *Chem. Commun.* **2006**, 773-775.

論文審査の結果の要旨

固体光触媒により選択的な物質変換を行う技術の開発は、現在最も注目されている課題の一つである。これまでに様々な固体光触媒が開発されているが、選択性は低く、選択的な物質変換は極めて困難である。本論文では、ゼオライトやメソポーラス物質により形成されるナノ細孔を光触媒反応場として利用する選択的な物質変換に関する研究を3章構成で記述している。

第一章では、4配位チタン酸化物種を含有し、かつマイクロ孔を有するチタノシリケートが、水存在下での光照射により細孔サイズとほぼ等しい大きさの分子の反応を選択的に触媒する、これまでに全く報告されたことのない「分子サイズ認識型の光触媒機能」に関する研究成果をまとめている。この機能を利用すると、細孔サイズとほぼ等しいサイズの分子からやや小さな分子を選択的に合成することができる。応用例として、有害なクロロフェノール類から無害かつ工業的に有用なフェノール類を極めて高い選択率で合成できることを明らかにしている。

第二章では、メソポーラス酸化チタンを用い、水中での光照射により、触媒表面に吸着しやすい化合物の反応を選択的に触媒する「吸着依存型の光触媒活性」を発現することを見出している。このような吸着依存型の光触媒機能を利用すると、触媒表面へ吸着しやすい化合物を吸着しにくい化合物に選択的に変換することができる。応用例として、ベンゼンの水酸化によるフェノールの直接合成という高難度の有機合成反応を80%以上の選択率で進行できることを示している。これは、これまで報告されている触媒あるいは光触媒を用いる直接プロセスの中でも高い値であるだけでなく、常温・常圧下、水を酸化剤源とし、貴金属や添加物を必要としない優れた方法である。

第三章では、汎用の有機光増感剤である2,4,6-Triphenylpyrylium cationをシップインボトル法によりYゼオライトのケージ内に固定化した増感剤固定化ゼオライト触媒(TPY)を用い、分子状酸素の存在下、可視光照射により、ほぼ100%の選択率で末端オレフィンから対応するカルボニル化合物が生成することを明らかにしている。本触媒系はオレフィンからカルボニル化合物への変換を、常温・常圧下、分子状酸素により進行させた初めての系である。

以上のように、本研究は、多孔質光触媒の基本的な光触媒特性を調べることにより活性を支配する要素を明らかにし、発見した原理原則に基づく高選択的な有機変換の例を示している。研究成果は広い範囲に応用できる、光触媒による選択的な有機変換反応の開発指針を示すものであり、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。