The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Selective Organic Transformations by Photochemical and Photocatalytic Activation of Substrates
Author(s)	塚本, 大治郎
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59108
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

【51】

氏　　名	塚　本　大治郎（つか もと だい じ ろう）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学 位 記 番 号	第　２５２３２　号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 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 by Photochemical and Photocatalytic Activation of Substrates **（光化学的および光触媒的基質活性化に基づく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　松村　道雄　　教　授　實川浩一郎　　准教授　白石　康浩

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光化学的および光触媒的基質活性化に基づく選択的有機変換についての研究を記述したものである。本論文は8章より構成される。

光化学的基質活性化に基づく有機変換についての研究では、光励起状態のアセトン分子に特有の水素引抜き反応を利用しメチルケトンを効率よく合成する方法を開発した。第1章では、オレフィンを溶解させたアセトン水溶液に紫外線照射を行うことにより、アセトン分子間での水素引き抜きにより生成したアセトニルラジカルのオレフィンへの付加により、対応するメチルケトンを高い収率で合成できた。第2章では、上記の反応に対してマグネシウムカチオン交換Ｙゼオライトを添加することにより、メチルケトン収率を大幅に向上させることに成功した。

光触媒的基質活性化に基づく有機変換についての研究では、固体光触媒を用いる方法を研究した。第3章では、紫外光照射下における多孔質チタノシリケートの触媒活性が、基質サイズおよび極性に依存することを見出し、この機能を選択的物質変換に応用できることを明らかにした。第4章では、酸化タングステンにより部分的に表面を覆った酸化チタンが、紫外光照射下、アルコールの選択酸化に高い活性をもつことを明らかにした。第5章では、Ptナノ粒子担持酸化チタンに紫外光照射を行うと、アルコールとアミンから対応するイミンを高収率で合成することに成功した。第6章では、Au–Ag合金からなるナノ粒子を担持した酸化チタンが、紫外光照射下で過酸化水素を高効率で生成することを明らかにした。第7章では、Cr/Ti/Siからなる複合酸化物が、可視光照射下、シクロヘキサンの選択的部分酸化を触媒することを見出した。第8章では、Auナノ粒子を担持した酸化チタンが、可視光照射下においてアルコールの酸素酸化反応に高い活性を示すことを明らかにした。

以上のように本研究では、光化学的および光触媒的基質活性化に基づく有機変換についての研究を行い、光エネルギーを物質変換へ応用するための指針を示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

光をエネルギー源として有機化合物を選択的に変換する技術は、クリーンかつ省エネルギーな有機合成法を開発できる可能性があり、近年大きな注目を集めている。しかしながら、この方法は一般に反応の選択性が低く、目的物質を選択的に得ることが困難な場合が多い。本論文は、光エネルギーの有機合成への利用を目的とし、光化学的および

光触媒的に基質を活性化することにより選択的に物質変換を行う方法に関する研究を記述したものである。

第1章、第2章では光化学的に基質を活性化する方法として、光励起状態のアセトン分子に特有の水素引抜き反応を利用して、メチルケトン化合物を効率よく合成する方法を開発した。まず、オレフィンを溶解させたアセトン水溶液に紫外光照射を行うと、アセトン分子間での水素引抜きにより生成したアセトニルラジカルがオレフィンへ付加し、対応するメチルケトンを高い収率で合成できることを見出した。さらに、上述のメチルケトン生成反応に対して、マグネシウムカチオンで交換したY型ゼオライトを添加することにより、メチルケトン収率を大幅に向上させることに成功した。

第3章～第8章では光触媒的に基質を活性化する方法として、半導体光触媒を用いる方法を研究した。まず第3章から第6章では、紫外光照射による半導体の光励起を開始反応とする物質変換について記述した。その中で、第5章では、Ptナノ粒子を担持した酸化チタンを光触媒として室温条件下におけるアルコールとアミンからのワンポットイミン合成が可能であることを明らかにした。第6章では、Au–Ag合金ナノ粒子を担持した酸化チタンをアルコール水溶液に添加し、酸素雰囲気下で紫外光照射を行うと、アルコールをプロトン源、酸素分子を酸素源とする過酸化水素生成が効率よく進行することを明らかにした。

第7章および第8章では、触媒の可視光吸収を開始反応とする物質変換について研究した。その中で、第8章では、粒径5 nm以下のAuナノ粒子をアナターゼおよびルチル粒子からなる混合酸化チタンに担持した触媒が、Auナノ粒子のプラズモン光吸収を開始反応とするアルコールの酸素酸化に対して高い活性を示すことを明らかにした。また、本触媒は太陽光を光源とした場合にも極めて高い光触媒活性を発現することを明らかにした。

以上のように、本研究は光エネルギーの有機合成への利用を目的とした、光化学的および光触媒的に基質を活性化する選択的物質変換に関する新しい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。