

氏名(本籍)	貝瀬正統(東京都)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博乙第1,068号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	RADICAL INTERMEDIATES FROM PHOTOCATALYTIC REACTION-THE STUDY BY E. P. R. - (光触媒反応による中間体ラジカル-E. P. R. 法による研究-)
主査	筑波大学教授 理学博士 菊池修
副査	筑波大学教授 理学博士 池田龍一
副査	筑波大学教授 理学博士 安藤亘
副査	筑波大学教授 理学博士 河鳶拓治

## 論文の要旨

触媒反応における触媒作用の研究は極めて多数行われているが、その反応機構が解明された事例は極めて少ない。これは、触媒作用にあずかる化学種が短寿命のため直接検出して同定することが困難であることに起因する。したがって、触媒反応機構を解明するためには、反応中間体を直接観測し、その生成、失活過程を明らかにすることが必要となる。

本研究は、キサントン、ベンゾフェノンなど4種類の分子光触媒を用い、光触媒反応にあずかる中間体フリーラジカルを高速光反応用 EPR 装置を用いて直接検出することにより、電子がアミンから分子光触媒を経てベンゾキノンへ移動する分子間電子移動反応の反応機構を明らかにした。また、白金族元素を担持した二酸化チタンを光触媒として、酢酸、アルコールなどの有機化合物を含む水溶液系の光反応過程を検討した。

本論文の主要部分は3つの部分からなる。第1部では、この研究を行うために新たに構築した高速光反応用 EPR 装置について記述している。時間分解 (TR) EPR モードの測定は  $0.5 \mu\text{sec}$  の分解能を持ち、フリーラジカルの電子スピン分極の経時変化も検出できる。また、磁場掃引、信号の積算、結果の記録、などすべて計算機により自動的に操作できるようにし、結果のデータ処理プログラムも開発した。

第2部では、溶液中の分子間光誘起電子移動反応の結果をまとめている。キサントン (XT)、ベンゾフェノン (BP)、ベンジル (BZL)、アントラキノン (AQ) を分子光触媒として用い、電子供与体トリエチレンジアミン (DABCO) から電子受容体テトラメトキシベンゾキノン (TMQ) への分子間

電子移動反応を調べた。DABCO と XT を含むアセトニトリル／水の混合溶液における光反応では、通常の EPR 測定では DABCO カチオンラジカルだけが観測されるが、TR-EPR 測定では0.1-1.1  $\mu$  sec の時間領域で DABCO カチオンラジカルと XT アニオンラジカルが同時に観測され、電子供与体から光触媒分子への一電子移動反応が確認された。この系に TMQ を加えて光反応を行うと、通常の EPR では  $g=2.0047$  を持つ TMQ アニオンラジカルが観測された。同じ試料で TR-EPR 測定を行うと、同じ  $g$  値を持つエミッション型のスペクトルが検出され、XT アニオンラジカルから TMQ への電子移動が拡散律速で進行していることが明らかとなった。BP, BZL, AQ を分子光触媒として用いた場合も同様の現象が観測された。これらの結果より、光励起された XT が強い電子受容体となって DABCO より電子を受取り、生成した XT アニオンラジカルがさらに電子供与体として TMQ に電子を与える分子光触媒として機能していることを明らかにした。

第3部では、酸化チタン光触媒の表面・界面反応の結果をまとめている。二酸化チタンは化学的安定性、無毒性などの実用的特徴を持つ無機化合物半導体として知られており、水の光分解や排水中の有機物質の除去の問題と関連して注目されている。この研究では、二酸化チタン、および、貴金属元素を担持した二酸化チタン微粒子を光触媒として、酢酸、アルコールなどの有機化合物を含む水溶液系の光反応を検討した。酢酸、アルコール、いずれの場合も白金担持二酸化チタン微粒子との光反応によって中間体ラジカルが生成すること、これらの中間体ラジカルの効率的生成には白金族元素の担持が必要であること、反応初期過程で光触媒の表面・界面にヒドロキシルラジカルが生成すること、などを明らかにし、白金担持二酸化チタン上で起こる光触媒反応機構を明らかにした。

## 審 査 の 要 旨

触媒作用はマジックボックス、ブラックボックスと言われているように、反応機構が明らかになる例はすくない。この研究では反応系として単純な一電子移動反応と実用性の高い半導体表面反応を選び、時間分解 EPR 法により不安定中間体としてのフリーラジカルを直接観測し、光触媒反応の反応機構を明らかにしている。光電子移動反応では、著者の構築した反応追跡用装置により二種以上のラジカルを同時に観測することに成功し、ドナー→触媒分子→アクセプターへの電子移動をミクロ的に追跡できたことは高く評価できる。白金担持した二酸化チタン半導体の表面反応の研究では、有機化合物と半導体光触媒との反応において生成する有機ラジカルを室温で初めて直接観測することに成功し、触媒表面における反応の反応機構を明らかにできたことは特筆すべきである。これらの研究成果は触媒化学、反応物理化学の研究分野に貢献するところが極めて大きい。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。