

氏名	坪井 隆明
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第3679号
学位授与の日付	平成20年 3月25日
学位授与の要件	環境学研究科資源循環学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Dendrimer Effect on Photoreactivities of Diphenyl Disulfide and Cd ₁₀ S ₁₆ Molecular Cluster (和名：ジフェニルジスルフィドおよびCd ₁₀ S ₁₆ 分子クラスターの光反応性に対するデンドリマー型置換基の効果)
論文審査委員	教授 坪井 貞夫 教授 木村 邦生 准教授 高口 豊

学位論文内容の要旨

樹木状多分岐高分子・デンドリマーの中心部（コア）にジフェニルジスルフィドを導入した“デンドリマージスルフィド”という化合物を合成し、ジスルフィド結合の光開裂による反応性やデンドロン型置換基が及ぼす効果について検討を行った。一方、デンドリマーと他の機能性材料を組み合わせた高次の材料を目指し、デンドリマーの応用として硫黄-カドミウム分子クラスターとの複合化も行った。

1) ジフェニルジスルフィド存在下、ベンゼン溶液中でアリルアルコールに高圧水銀灯照射を行うことにより、アクリルアルデヒドに酸化できることを見出した。また、この反応においてデンドリマージスルフィドを用いることにより、酸化生成物の収率向上が見られた。これは、デンドリマー置換基のかさ高さにより、チルラジカルのアレフィンへの付加に伴う副反応を抑えた結果と考えられる。

2) 特定のアリルアルコールに対して、10 mol%のデンドリマージスルフィドの存在下、高圧水銀灯照射を行ったところ、異性化した飽和カルボニル化合物が得られ、ジフェニルジスルフィドを触媒とした光異性化反応が起こることが確認された。これは、ジスルフィドが光酸化反応によりチオールに還元された後、再び水素付加反応により元のジスルフィドに再酸化されるという触媒サイクルによると考えられる。また、水溶性のデンドリマージスルフィドを用いることによって、水を溶媒とした触媒的光異性化反応にも成功した。

3) 既知のCdS分子クラスターであるCd₁₀S₄(SPh)₁₂に対し、デンドロンチオールとの置換基交換反応を行うことにより、Cd₁₀S₁₆分子クラスターデンドリマーを得ることに成功した。この分子クラスターデンドリマーはクロロホルムやアセトニトリルに可溶であり、さらに元のクラスターとほぼ変わらない蛍光特性を持つことが明らかとなった。また、分子クラスターデンドリマーの一重項酸素光増感触媒としての応用について検討したところ、スルフィドからスルホキシドへの酸化反応に利用することができた。

論文審査結果の要旨

樹木状多分岐高分子・デンドリマーの中心部にジフェニルジスルフィドを導入した“デンドリマー-ジスルフィド”を合成し、ジスルフィド結合の光開裂による反応性やデンドロン型置換基が及ぼす効果について詳しく調べている。一方、デンドリマーと他の機能性材料を組み合わせた高次の材料を目指し、デンドリマーの応用として硫黄-カドミウム分子クラスターとの複合化も行っている。

1) ジフェニルジスルフィド存在下、ベンゼン溶液中でアリルアルコールに紫外線照射を行うことにより、アクリルアルデヒドに酸化できることを見出した。また、デンドリマー-ジスルフィドを用いると、酸化生成物の収率が向上することを見出した。これは、デンドリマー置換基のかさ高さにより、チイラジカルのオレフィンへの付加に伴う副反応を抑えた結果と考察している。

2) 特定のアリルアルコールに対して、10mol%のデンドリマー-ジスルフィドの存在下、紫外線照射を行ったところ、異性化した飽和カルボニル化合物が得られ、ジフェニルジスルフィドを触媒とした光異性化反応が起こることを見出した。これは、ジスルフィドが光酸化反応によりチオールに還元された後、再び水素付加反応により元のジスルフィドに再酸化される触媒サイクルのメカニズムを提案した。また、水溶性のデンドリマー-ジスルフィドを用いることによって、水を溶媒とした触媒的異性化反応にも成功している。

3) 既知のCdS分子クラスターである $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{12}$ に対し、デンドロンチオールとの置換基交換反応を行うことにより、 $\text{Cd}_{10}\text{S}_{16}$ 分子クラスター-デンドリマーを得ることに成功した。この分子クラスター-デンドリマーはクロロホルムやアセトニトリルに可溶であり、さらに元のクラスターとほぼ変わらない蛍光特性を持つことを明らかにした。また、この分子クラスター-デンドリマーが一重項酵素光増感触媒として、スルフィドのスルホキンドへの酸化に応用できることを明らかにした。

これらの成果は、学術的にも工業的にも重要な貢献をしており、学位論文として十分価値あるものと判定する。