

(様式5)

指導教員 承認印	主	副	副
	Ⓜ	Ⓜ	Ⓜ

令和 2 年 2 月 21 日

Year Month Day

学 位 (博 士) 論 文 要 旨
(Doctoral thesis abstract)

論文提出者 Ph. D. Candidate	生物システム応用科学府 <u>生物機能システム科学</u> 専攻 博士後期課程 <u>第一</u> 専修グループ(Department Course) 平成 <u>30</u> 年度入学(Your Entrance Fiscal Year) 氏名 <u>前田 尚也</u> Ⓜ (Your Name(Family, First) and Seal)				
主指導教員 氏 名 Chief Advisor's Name	神谷 秀博	副指導教員 氏 名 Vice Advisor's Name	Wuled Lenggoro	副指導教員 氏 名 Vice Advisor's Name	
論文題目 Title	Design for Amphiphilic Nanoparticles and Development of Radical Ion Reactions 両親媒性ナノ粒子の設計とラジカルイオン反応の開発				
論文要旨 (和文要旨(2000字程度)または英文要旨(500words)) <p>ナノ粒子は、サイズ依存の特異な物理化学的特性を有することから、医薬、化粧品、機能性材料、環境エネルギーなど幅広い分野での応用が検討されている。一方で、ナノ粒子は高い付着凝集性を有するなど、応用に向けてはいくつかの課題がある。ナノ粒子の特性を最大限に活かすためには、このような課題を解決するための新しい技術や手法の開発が不可欠であり、それがナノ粒子の利用拡大や解決困難な諸問題の解決に繋がると考えられる。</p> <p>ナノ粒子の付着凝集性を制御する手法の一つに、ナノ粒子表面に有機リガンドを修飾する方法がある。本手法は、有機リガンドを粒子表面に修飾することによる溶媒への親和性の向上や立体障害によるナノ粒子の凝集の制御が期待できる。これまでの研究で、様々な有機リガンドが考案されてきたが、そのほとんどが特定の溶媒種へのナノ粒子の分散に向けたものがあった。一方で、材料応用や触媒応用では使用される溶媒は様々であり、溶媒種ごとにリガンド構造の最適化が必要であった。そのため、幅広い溶媒中に分散可能なナノ粒子の作製に向けた有機リガンドの設計が望まれている。</p> <p>また、ナノ粒子の応用例の一つに触媒としての利用法があり、近年では無機酸化物や量子ドットなどのナノ粒子に光を照射、活性化することで有機合成反応に利用する試みがなされている。ナノ粒子光触媒は遷移金属光触媒や有機分子光触媒に比べて、安価で毒性が低く、空気中でも安定であるという利点がある。一方で、現状ではナノ粒子光触媒が応用可能な反応は限定されており、ナノ粒子独自の反応性を活かした反応開発が望まれている。ナノ粒子の機能を最大限に活かした反応開発を実現するためには、ナノ粒子の界面設計と反応系の構築が重要であると考えられる。</p> <p>本研究では、ナノ粒子光触媒を用いたラジカル(イオン)反応系の確立に向けたナノ粒子界面の設計とナノ粒子光触媒を用いたラジカルイオン反応の開発を行った。ナノ粒子界面の設計では、幅広い有機溶媒中でもナノ粒子の分散性を維持できるような両親媒性リガンドの設計と合成を目的として、表面構造</p>					

の異なる TiO₂ や Ag ナノ粒子の分散性とリガンド構造の相関を評価した。ナノ粒子を用いたラジカル(イオン)反応系の構築では、TiO₂ ナノ粒子光触媒を用いて[2 + 2]環化付加反応の開発に取り組んだ。また、反応の電子移動プロセスを実験的かつ計算化学的に解析することで、反応機構のより深い考察を行った。本論文の構成は以下の通りである。

第一章では、有機リガンドによるナノ粒子の分散凝集制御、有機リガンド被覆ナノ粒子を用いた光触媒反応、ラジカルイオン活性種を用いた反応開発の研究例、本研究の目的を示した。

第二章では、幅広い溶媒中で分散可能なナノ粒子の作製に向けた有機リガンドの設計と合成に取り組み、TiO₂ ナノ粒子の分散性とリガンド構造の相関について考察した。実験結果からナノ粒子の溶媒中への分散は単純にリガンドの疎水性、親水性だけでは決定することはできず、疎水鎖、親水鎖の長さや疎水性と親水性のバランスが重要であることが分かった。特に低分子のリガンドを用いる場合には、リガンド構造のわずかな違いがナノ粒子の分散性に大きく影響するため、繊細な分子設計が必要であることが分かった。

第三章では、TiO₂ ナノ粒子と表面構造が異なる Ag ナノ粒子を用いて同様の実験を行い、粒子種やリガンドの結合基がナノ粒子の分散性に及ぼす影響について考察した。実験結果から、同じ長さの疎水鎖および親水鎖を有するリガンドを用いた場合でも、ナノ粒子の表面構造の違いや結合基の違いによって分散性が大きく異なることが分かった。

第四章では、TiO₂ ナノ粒子の光触媒作用を活かしたラジカルカチオン[2 + 2]環化付加反応の開発に取り組んだ。実験結果から、TiO₂ 光触媒およびニトロメタン/過塩素酸リチウム混合系を使用することで、Electron-rich なエノールエーテルとオレフィンの反応を促進し、古典的な合成法では一段階での合成が不可能な四員環骨格を構築することに成功した。

第五章では、[2 + 2]環化付加反応における電子移動プロセスについて、実験化学的かつ計算化学的に解析することで、反応機構のより深い考察を行った。反応の電子移動プロセスについては、実験結果に加えて CV 測定と DFT 計算による解析により、電子の移動を反応速度と熱力学的安定性の観点から、より合理的に理解することができた。

本研究の成果は、ナノ粒子の界面設計による電子移動反応系の確立を強く推進するものであると共に、ナノ粒子界面を新たな反応場とする新しい分子変換の達成や環境に優しい持続可能な化学プロセスの構築への貢献が期待できる。

(英訳) ※和文要旨の場合(300 words)

If the abstract is written in Japanese, needed to translate into English.(300 words)

Nanoparticle photocatalysts have many advantages such as inexpensive, low toxicity and stable in air, so it has attracted attention as an alternative to transition metal catalysts and organic molecular catalysts. Therefore, nanoparticle photocatalysts is expected to contribute to the achievement of new molecular transformations that use nanoparticle interfaces as new reaction fields and the establishment of environmentally friendly and sustainable chemical processes. In this work, the establishment of radical ion reaction systems using nanoparticle catalyst was carried out by “design of nanoparticle interface” and “development of radical ion reaction using nanoparticle photocatalyst.”

In designing nanoparticle interfaces, the interface design of TiO₂ and Ag nanoparticles was carried out by designing and synthesizing amphiphilic ligands that can maintain dispersion in complex reaction systems including additives. From the experimental results, it was found the dispersion of nanoparticles in the solvent cannot be determined simply by the hydrophobicity and hydrophilicity of the ligand. Moreover, it was found that the length of the hydrophobic/hydrophilic chain and the balance between the hydrophobicity and the hydrophilicity were important.

In the construction of the radical ion reaction system using nanoparticles, four-membered ring forming reaction by TiO₂ photocatalysis was carried out. In addition, the electron transfer in the reaction was considered by adopting experimental and computational chemistry approach. From the experimental results, the reactions of electron-rich enol ether and olefin were promoted by using TiO₂ photocatalyst and MeNO₂ / LiClO₄ system. The electron transfer process of the reaction could be understood more rationally from the viewpoints of reaction rate and thermodynamic stability by analysis using CV measurements and DFT calculations.

The results of this research could be expected to contribute to the achievement of new molecular transformations using nanoparticle interfaces as a new reaction field and the construction of environmentally friendly and sustainable chemical processes.