

氏名	Bandana Talukdar
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3281号
学位授与の日付	平成18年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科エネルギー転換科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Fabrication and Photoreactivity of Fullerodendron/CaCO <sub>3</sub> Composite (フラロデンドロン/CaCO <sub>3</sub> 複合体の作製と光反応性)
論文審査委員	教授 坪井貞夫 教授 木村邦生 助教授 高口 豊

### 学位論文内容の要旨

Organic-inorganic hybrid materials have been drawing great attention in research for acquisition of better insights into natural processes like biomineralization and to create new and more-advanced materials for better and novel applications. Among various kinds of such hybrid materials studied so far, composites of CaCO<sub>3</sub> with different organic motifs have been studied extensively. Dendrimers, being monodispersed macromolecules with a regular and highly branched three-dimensional architecture, are better candidates for studying crystal nucleation and growth of CaCO<sub>3</sub> than are other synthetic linear polymers. Although many studies have been devoted so far to the control of crystal polymorphs of CaCO<sub>3</sub>, the chemistry of a photoreactive dendrimer within organic-inorganic hybrid materials is limited.

Meanwhile, the development of fullerene-based photosensitizers have been drawing much attention because of their widespread application in the field of synthetic organic chemistry and photodynamic therapy. Recently, Takaguchi and his co-workers have developed a method for facile synthesis of fullerodendrimer, which can act as a homogeneous photocatalyst. Although homogeneous photosensitizers for singlet oxygen based on fullerene derivatives have been widely reported, heterogeneous photocatalyst containing fullerenes had been very much limited. So, the synthesis of a new heterogeneous photocatalyst of fullerene as well as the investigation of the photoreactivity of the photoactive fullerene moiety within the composite is important.

This thesis describes the fabrication of a novel composite material comprising of fullerodendron and CaCO<sub>3</sub> and investigation of photoreactivity of fullerodendrons within the composite. The entire work in this thesis is broadly categorized and discussed in two chapters highlighting the synthesis and investigation of photoreactivity of the composite material under the following headings:

#### Chapter 1. Fabrication of Fullerodendron/CaCO<sub>3</sub> Composite

This chapter describes the synthesis of the composite material comprising of fullerodendron and CaCO<sub>3</sub>.

#### Chapter 2. Photoreactivity of Fullerodendron/CaCO<sub>3</sub> Composite

This chapters deals with the investigation of photoreactivity of the composite which can be further divided into two sections under the following headings:

##### 2.1. Fullerodendron/CaCO<sub>3</sub> Composite As a Heterogeneous Photosensitizer

This section highlights the investigation of the role of the composite material as a heterogeneous photosensitizer in sensitizing ground state molecular oxygen to generate excited state singlet oxygen investigated through various photooxygenation reactions.

##### 2.2. Fullerodendron/CaCO<sub>3</sub> Composite in Nitrogen Fixation

Finally, in this section, the photoreactivity of the composite material was further explored by investigating the role of the composite material in the photoreduction of nitrogen to ammonia in heterogeneous condition.

## 論文審査結果の要旨

炭酸カルシウムを利用した複合材料の作製と応用は、環境材料開発において重要な位置を占めている。近年、高分子材料をマトリクスとした炭酸カルシウムの結晶化により、材料の形状や強度を制御可能であることが明らかとなっている。しかし、そうした手法で、光反応性の官能基を炭酸カルシウム結晶中に複合化した例はほとんど無い。本研究は、樹木状多分岐高分子（デンドロン）を利用し、炭酸カルシウムと光触媒機能を持つフラーレンの複合化を行うとともに、その光反応性についての研究成果をまとめたものである。すなわち、独自に開発した、発色団を焦点部位に持つポリアミドアミンデンドロンと炭酸カルシウムの複合化技術により、フラーレンを焦点部位に持つフラロデンドロンを用いることで、①炭酸カルシウム/フラーレン複合体の作製に初めて成功した。②得られた新規複合体が、様々な基質の酸素付加反応の可視光応答型光触媒として働くことを明らかにした。③得られた新規複合体を用いることにより、光照射下、大気圧の $N_2$ を室温付近の温和な条件下において還元し $NH_3$ へと変換する反応が進行することを見出した。といった、特筆すべき3つの成果を得ている。さらに、複合化により、フラーレンの反応性が向上することを見出し、フラーレン分子の自己消光による反応性低下を防ぐための、フラーレン孤立化による新たな触媒設計のアプローチを示した点においても、非常に意義深い研究である。

以上のように、フラロデンドロンを利用して初めて合成された炭酸カルシウム/フラーレン複合材料を用いることで、高活性の可視光応答型光触媒材料の開発に成功するとともに、光エネルギーを利用したチッソ固定化についても、従来法とは異なる新たな可能性を開拓した点は今後の発展が期待できるものである。よって、本論文は博士(学術)の学位論文に値するものと認める。