

## 論文審査の要旨

|  |                   |                |                   |
|--|-------------------|----------------|-------------------|
| 博士の専攻分野の名称   | 博 士 ( 理 学 )       | 氏名             | ERIK BUDI SANTIKO |
| 学位授与の要件  | 学位規則第 4 条第①・2 項該当 |                |                   |
| 論 文 題 目  |                   |                |                   |
| Synthesis, Characterization, and Utilization of the Metal-Free Two-Photon Responsive Photoredox Catalyst<br>(金属を含まない二光子応答性光レドックス触媒の設計、合成、特性評価および利用)  |                   |                |                   |
| 論文審査担当者  |                   |                |                   |
| 主 査  | 教 授               | 安倍 学           |                   |
| 審査委員   | 教 授               | 灰野 岳晴          |                   |
| 審査委員   | 教 授               | 吉田 拡人          |                   |
| 審査委員   | 教 授               | 白川 英二 (関西学院大学) |                   |
| 〔論文審査の要旨〕  |                   |                |                   |
| <p>可視から近赤外領域に 2 光子吸収を持つ化合物は、2000 年代初頭から、マイクロメートルサイズの材料加工、多光子励起発光材料、生体組織深部の生命現象の解明などの研究において注目を集めてきた。本論文では、2 光子応答性化合物を、これまでほとんど報告されていない光レドックス触媒に展開する研究がまとめられている。</p> <p>光レドックス触媒を用いる反応は、反応基質との電子移動反応でラジカルイオン種などの反応活性種を発生できるため合成化学的価値が高く、近年、盛んに研究が行われている。しかしながら、光レドックス触媒は反応基質が吸収を有する領域付近に吸収を有するものが多く、また、触媒量を使用するためその吸光度は低く、選択的に光レドックス触媒のみを励起できる光の波長は制限される。反応基質が吸収を有しないよりエネルギーが低い、例えば 450 nm 以上の可視光を吸収する光レドックス触媒を用いることも考えられるが、その励起エネルギーは低いため、反応に関与できる基質に制限が生じる。そこで、1 光子吸収では紫外部に吸収をもつが、市販レーザーで標準的に発振できる 680 nm 以上の可視から近赤外領域の 2 光子に感応する 2 光子感応性光レドックス触媒を開発できれば、より広範囲に渡る基質を光レドックス反応に用いることができると創起した。申請者が所属する研究室では、これまでの光ドラッグデリバリー研究で、環状スチルベン骨格を有する化合物が 680 nm 以上の可視から近赤外領域に 2 光子感応性を有していることを見出していた。そこで、申請者は、680 nm 以上の可視領域の 2 光子に応答する光レドックス触媒を新たに設計・合成して、その 2 光子感応性触媒反応を実施した。</p> <p>まず、量子化学計算により、環状スチルベンのパラ位にトリフェニルアミノ基を有し高い電子供与性をもつ新規化合物 D<sup>2</sup>PDN が 700 nm 付近に高い 2 光子吸収を有していることを見いだした。そこで、その 2 光子感応性化合物を、市販されている 6-bromo-2-tetralone</p> |                   |                |                   |

から、C-Nカップリング反応および鈴木・宮浦カップリング反応を行い、5段階、収率26%で合成した。合成された新規2光子感応性触媒 D<sup>2</sup>PDN は、トルエン中において、383 nm ( $\epsilon 6.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )に一光子吸収極大をもち、700 nm と 800 nm 付近に、166 GM と 11 GM 程度の2光子吸収断面積を有することがわかった。

新規に合成された D<sup>2</sup>PDN は、一重項電子励起状態において-2.82 V vs Fc<sup>0</sup>/Fc<sup>+</sup>の酸化電位を有していることがわかり、多くのハロゲン化アリアルを一電子還元する能力を有していることが判明した。そこで、官能基変換反応のモデル反応として、methyl 4-bromobenzoate (MBB)の還元反応を5 mol%の D<sup>2</sup>PDN 存在下、Ti-Sapphire laser を発信源とする700 nm で実施した。その結果、conversion 9.8%、収率8.4%で還元体が生成することがわかった。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500字以内とする。