

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	張 帆
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論 文 題 目			
Development of Two-photon Responsive Photocatalysts and Their Application (二光子応答性光触媒の開発とその応用)			
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 拓人	
審査委員	教 授	尾坂 格	
〔論文審査の要旨〕			
<p>従来の光レドックス触媒は、通常、1光子(1P)を吸収して励起状態に達し、その後、分子間電子移動によって反応を触媒する。しかし、このアプローチには限界がある。つまり、紫外線や可視光領域の高エネルギー光しか利用できないため、透過性が低く、基質と吸収が競合してしまう可能性があった。そこで、張帆氏は、従来の光レドックス触媒の限界を克服するために、2光子(2P)応答性光増感剤を開発することにした。特に、近赤外(NIR)領域の2Pに感応する2P応答性光レドックス触媒を開発することで、紫外から可視領域の1P励起反応にも用いることができ、多くの反応基質に対応した光触媒反応を開発することができる。</p> <p>第1章では、光レドックス触媒反応の概略とこれまでに開発されてきた光レドックス触媒を用いた反応例について本学位論文研究の基礎となる事項がまとめられており、さらに、近赤外領域に2光子感応性をもつ分子設計指針についても言及され、本研究の動機が明確に示されている。</p> <p>第2章では、2P感応性を有する分子設計として、これまで多くの触媒反応が報告されているクマリン骨格をもつ発色団を基本とする分子設計、合成、並びに、それらの光物性に関する研究結果がまとめられている。2P感応性を有するためには、電子遷移モーメントが大きい必要があるが、その目的達成のため、2つのアプローチを組み合わせ、新しいクマリン誘導体を設計された。一つ目は、クマリンの7位にπ共役性を持ち且つ高い電子供与性を有するカルバゾールやジフェニルアミンなどの芳香族基で置換する方法が研究された。この置換によって共役系が拡大し、2光子吸収(2PA)能力が通常の</p>			

アルキルアミノ基よりも二桁向上した。二つ目のアプローチは、2PA 特性を向上させるために広く採用されている方法であるが、四極子系を八極子系に置き換えることであった。トリスクマリル基を窒素原子上に導入した八極子化合物は、四極子化合物に比べ、最大モル吸光係数が非常に高いことを示した。さらに、八極子化合物は、四極子化合物に比べて顕著に高い 2P 感応性を示した。例えば、TPA(CC)₃は C₂PC (538GM、680nm) よりも高い 2PA 断面積値を示した。また、四極子化合物である C₂PMC (86 GM, at 680 nm)や D₂PMC (541 GM, at 720 nm)と比較し、八極子化合物である TPA(MC)₃ (218 GM, at 680 nm)や TPA(DC)₃ (1110 GM, at 740 nm)は、強い 2PA 特性を示した。2PA 能力の向上は、強い電子供与性基を導入し八極子系を形成することによって達成された。これらの 2PA 応答性発色団は、2PA 条件下での生理活性化合物のアンケーシング反応や光合成プロセスへの応用も期待される。そこで、張帆氏は、開発した 2P 感応性の新触媒を、アリールブロマイドのボリル化反応やメチルピロールのアリール化反応へと展開した。その結果、光照射面積の問題のため、反応の添加率は低いものの高い選択性を持ってカップリング体を与えた。

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十分な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。