

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 鄭 進宇

本論文は「ポリオキソメタレートを基盤とした可視光応答型多電子酸化還元光触媒反応系開発に関する研究」と題し、全 5 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、光触媒の特性、特に有機合成反応への応用とポリオキソメタレートの特徴やその光触媒作用についてまとめている。ポリオキソメタレートは熱や酸化還元に対する高い耐久性や、プロトン共役多電子授受能、その構造や構成元素の変更による精密な酸化還元特性の制御が可能など、高い耐久性と設計性を併せ持った多電子酸化還元光触媒として有望な材料であると指摘している。

第 2 章では、欠損型ポリオキソメタレートの欠損部位にアルコールが配位することによる可視光応答型光触媒特性の発現を明らかとし、可視光の照射によってアルコールから 2 電子と 2 プロトンをもその分子内に貯蔵可能であることを UV/vis 測定や CSI MS 測定、量子化学計算などから明らかとしている。さらに、ポリオキソメタレートに貯蔵された電子を用いて選択的なニトロアレーンの還元反応が進行することを明らかとし、ニトロアレーンとアルコールから *N*-アリールイミンの **one-pot** 合成に成功している。

第 3 章では、開発した可視光応答型光触媒が選択的な還元の困難な基質、スルホキシドやピリジン *N*-オキシドの選択的脱酸素反応へ適用可能であることを明らかとしている。また、これらの反応において欠損型ポリオキソメタレートの欠損部位がアルコールの配位サイトとしてだけでなく基質の活性化サイトとしても働くことで還元が困難な基質でも選択的に脱酸素反応を進行させることを明らかとしている。さらに、電子源としてエタノールのような入手容易かつ安価なアルコールを利用することも可能であることを明らかとしている。

第 4 章では、2、3 章における知見をもとに、可視光応答、多電子貯蔵、基質の活性化を 1 分子でこなす多機能光触媒の構築を目指し、欠損部位と異種金属サイトを有する新規ポリオキソメタレートの設計合成を行っている。2 欠損型シリコタングステートが S 字型に 2 量化した構造を鋳型に 1 原子の亜鉛原子導入

を行うことで、欠損部位と導入された亜鉛サイトを有する新規ポリオキソメタレートに成功している。合成した構造体は、アルコールが配位することによって、可視光応答型光触媒特性を発現し、可視光によって 4 電子と 4 プロトンとその分子内に貯蔵可能であることを明らかにしている。さらに、ピリジン *N*-オキシドの選択的脱酸素反応において、亜鉛を置換することによって触媒活性が向上していることや置換された亜鉛サイトがピリジン *N*-オキシドの活性化サイトとしてはたらいっている可能性を明らかにしている。

第 5 章は全体の総括である。

以上のように、本論文では欠損型ポリオキソメタレートへの有機基質の配位による新たな可視光応答型多電子酸化還元光触媒の開発に成功し、開発した光触媒による種々の有機基質の多電子還元反応への適用にも成功している。さらに、欠損部位と異種金属サイトを有する新規ポリオキソメタレートを合成し、1 分子で可視光応答、多電子貯蔵、基質の活性化を行う多機能光触媒の開発にも成功している。これらの知見は、耐久性と設計性を併せ持ち、プロトン共役多電子移動にも適した新たな光触媒の分子設計基盤となる重要な知見であると考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。