

審査の結果の要旨

氏名 永澤 彩

本学位論文は、ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と触媒的窒素固定に対する反応性に関する研究を検討し、その研究成果についてまとめたものであり、全部で五章から構成されている。

第一章では、遷移金属窒素錯体およびそれらを用いた触媒的な窒素固定反応、さらに N-ヘテロ環状カルベン (NHC) について概観し、本論文の研究背景について述べている。遷移金属窒素錯体を用いた温和な条件下での触媒的窒素固定反応は、工業的な窒素固定法であり高温・高圧を必要とするハーバー・ボッシュ法に取って代わる反応として注目されている。しかし、これまでに報告された遷移金属窒素錯体による触媒的窒素固定法の成功例は限られており、その触媒活性は低くとどまっているため、活性の高い触媒の開発が必須である。先行研究のひとつとして、PNP 配位子などのピンサー型配位子を有する二核モリブデン窒素錯体を用いた触媒的アンモニア合成が報告されている。これらの報告から、ピンサー配位子の電子供与能が高いほど、またピンサー配位子の金属中心との結合能が高いほどアンモニア合成反応に対して高い触媒活性を持つという知見が得られている。一方で、NHC は強い電子供与能および高い結合能をもつ配位子として知られている。NHC は、その電子状態や嵩高さを容易に調整できるため、遷移金属触媒の補助配位子として広く応用されている。そこで、本学位論文では NHC を含む PCP 型ピンサー配位子および 2 つの PNP 型ピンサー配位子を連結した配位子を持つモリブデン錯体を設計し、それらの反応性を検討した。具体的には、PCP 配位子を持つ二核モリブデン窒素錯体およびモリブドントリハライド錯体、フェニレン鎖で連結された PNP 配位子を有する二核モリブデンハライド錯体を触媒として用いた触媒的アンモニア合成反応に取り組んだ。

第二章では、PCP 型ピンサー配位子を有する二核モリブデン窒素錯体を用いることで高い効率で触媒的にアンモニアが得られる研究成果について述べている。先行研究からの知見を踏まえて、強い電子供与能を持ち、かつ金属中心と強く結合する NHC に注目した。本研究では NHC を含む PCP 型ピンサー配位

子およびそれを持つ二核モリブデン窒素錯体を新規に設計・合成し、そのアンモニア合成に対する触媒活性を検討した。PCP 配位子は設計通り強い電子供与能と結合能を持つことを明らかにした。PCP 配位子を持つ二核モリブデン窒素錯体は従来の触媒と比較して一桁高い触媒活性を示しただけでなく、反応速度や触媒の寿命も大幅に向上することを見出した。

第三章では、第二章で設計した PCP 型ピンサー配位子を有するモリブドントリハライド錯体を用いることで更に高い効率で触媒的にアンモニアが得られる研究成果について述べている。先行研究において、PNP 配位子を有するモリブドントリヨード錯体がアンモニア合成反応に対して高い触媒活性を示すことが明らかとなっている。そこで本研究では、第二章で設計した PCP 配位子を用いることでさらなる触媒活性の向上が期待できると考え、PCP 配位子を有するモリブドントリハライド錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応を行った。その結果、当初の期待通り PCP 配位子を有するモリブドントリハライド錯体は PNP 錯体および PCP 配位子を有する二核モリブデン窒素錯体と比較して高い触媒活性を示すことを明らかにした。

第四章では、2 つの PNP 型ピンサー配位子を連結した配位子を有する二核モリブデン錯体を用いることでアンモニアが触媒的に得られる研究成果について述べている。2 分子の触媒が関与した中間体を經由する反応では、その触媒 2 分子を適切な鎖で連結することでその中間体の生成が促進され、触媒活性が大きく向上するという例が数多く報告されている。一方、PNP 配位子を持つモリブドントリヨード錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応では、窒素架橋二核モリブデンヨード錯体が鍵中間体として想定されている。そこで本研究では、この鍵中間体の生成を促進するために 2 つの PNP 配位子を *m*-ターフェニレン鎖および *m*-テトラフェニレン鎖で連結した配位子、およびそれを持つ二核モリブデン錯体を設計・合成し、その触媒活性を検討した。その結果、先行研究である対応する単核のモリブデン錯体と同等の高い触媒活性を示すことを明らかにした。

第五章では、本論文の総括と今後の展望について述べている。

以上、本学位論文では、新規に設計したピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成およびそれらを用いた高効率な触媒的アンモニア合成反応の開発に成功した。先行研究から得られた知見を基にピンサー配位子を設計することで、飛躍的な触媒活性の向上に成功した。本研究は、実用化を見据えた今後の触媒の設計に重要な指針を与えたものであり、関連する研究分野の発展に大きく寄与する成果である。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。