

審査の結果の要旨

氏名 芦田 裕也

本学位論文は、ヨウ化サマリウムを還元剤として利用した触媒的窒素固定反応の開発に関する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、アンモニアに関する概論、遷移金属錯体を用いた触媒的な窒素固定反応、さらにヨウ化サマリウムを使用した還元反応について概観し、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アンモニア合成反応は、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。遷移金属錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応の開発は過去数年で著しい発展を遂げてきたが、反応に使用する還元剤とプロトン源は、調製が困難で、高価な試薬に限られていた。クリーンな次世代型のアンモニア合成反応を開発するためには、これらの還元剤とプロトン源を安価で、豊富に存在し、取り扱い容易な試薬に代替することが大きな課題であった。安価で豊富に存在しており、取り扱いが容易なプロトン源としてアルコールや水が挙げられる。また、ヨウ化サマリウムは有機合成分野で古くから広く用いられている還元剤であり、特にアルコールや水と組み合わせることで効率的に還元反応を進行させることが知られている。そこで、本学位論文では還元剤としてヨウ化サマリウム、プロトン源としてアルコールや水を用いた温和な条件下での触媒的アンモニア合成反応の開発を検討した。具体的には、ヨウ化サマリウムを還元剤、アルコールや水をプロトン源とした触媒的アンモニア合成反応の反応系開発、単純ホスフィン配位子とするモリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応の開発、モリブデンと同族元素であるクロム錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応の開発に取り組んだ。

第二章では、ヨウ化サマリウムを還元剤、アルコールや水をプロトン源とした触媒的アンモニア合成反応において、ピンサー型配位子を有するモリブデン錯体を触媒として用いることで、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。本研究ではアルコールや水をプロトン源として利用した触媒的アンモニア合成反応を開発するため、ヨウ化サマリウムを還元剤として利用することに着目した。先行研究で使用されているピンサー型の配位

子を有するモリブデン触媒を用いた際のアンモニア合成の触媒活性を検討した。開発した反応系ではプロトン共役電子移動による反応が進行することで、従来の触媒反応と比較して一桁高い触媒活性を示しただけでなく、反応速度も大幅に向上することを見出した。

第三章では、第二章で見出したヨウ化サマリウムを還元剤、アルコールや水をプロトン源とした触媒的アンモニア合成反応において、単純ホスフィンを配位子とするモリブデン錯体を触媒とした反応系の開発に関する研究成果について述べている。従来の反応系では単純なホスフィン配位子を有するモリブデン触媒は、アンモニア合成における触媒活性を示さないことが報告されている。そこで本研究では、第二章で利用したヨウ化サマリウムを還元剤、アルコールや水をプロトン源とした反応系を単純なホスフィン配位子を有するモリブデン触媒にも適用できると考え、古典的なモリブデン窒素錯体を触媒として用いた触媒的アンモニア合成反応を行った。その結果、期待通り単純なホスフィン配位子を有するモリブデン触媒もアンモニア合成における触媒活性を有し、さらに古典的な触媒サイクルである **Chatt** サイクルにて触媒反応が進行することを明らかにした。

第四章では、クロム錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応に関する研究成果について述べている。モリブデンの同族元素のクロムは安価で地球上に豊富に存在する元素であるが、クロム錯体を用いた窒素固定に関する報告例は非常に限られており、触媒的アンモニア合成の成功例はこれまでに報告されていない。そこで本研究では、第二章で設計したヨウ化サマリウムを還元剤、アルコールや水をプロトン源とした触媒的アンモニア合成反応において、高い触媒活性を示したピンサー型配位子を有するモリブデン錯体の同族錯体となるピンサー型配位子を有するクロム錯体を新規に合成し、その触媒活性を検討した。その結果、世界で初めてのクロム錯体を用いた触媒的なアンモニア合成反応を達成した。

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、温和な条件下における触媒的なアンモニア合成法として、還元剤としてヨウ化サマリウムを用いることで、プロトン源として従来は使用できなかったアルコールや水を用いることに成功した。また、開発した反応系を用いることで、プロトン共役電子移動を経由することによる高活性な触媒系や新規触媒系の開発を達成した。本論文で開発に成功した一連の研究成果は、次世代型アンモニア合成法開発における基盤技術となる成果である。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。