

審査の結果の要旨

氏名 栗山翔吾

本学位論文は、PNP型ピンサー配位子を有する遷移金属窒素錯体を用いた触媒的窒素固定法の開発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、全部で七章から構成されている。

第一章では、遷移金属窒素錯体の基本的な反応性およびPNP型ピンサー配位子を有する遷移金属錯体を触媒として用いた分子変換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。工業的窒素固定法であり、エネルギー多消費型プロセスであるハーバー・ボッシュ法に代わる省エネルギー型で進行する次世代型窒素固定法の開発は大きな注目を集めている。その背景を基にして、常温常圧という温和な反応条件下で自然界における窒素固定を担う窒素固定酵素ニトロナーゼの構造・機能を模倣した様々な遷移金属窒素錯体の反応性についての研究が盛んに行われてきた。しかし、温和な条件下での触媒的なアンモニア生成反応の成功例は僅か3例に限られており、更なる研究の進展が期待されていた。一方で、ピンサー配位子を有する遷移金属錯体は興味深い分子変換反応を触媒することが報告されている。中でも、PNP型ピンサー配位子はその特徴的な電氣的・立体的な性質によって錯体に対し特異な反応性を与えることが知られている。これらの研究背景を踏まえて本研究においては、所属研究室で開発に成功したPNP型ピンサー配位子を持つ二核モリブデン窒素錯体を基にして、高活性かつ新規な触媒的窒素固定反応系の開発を行った。具体的には、PNP型ピンサー配位子への適切な置換基の導入によるモリブデン窒素錯体の触媒活性の向上、アザフェロセン型PNP型ピンサー配位子を有するモリブデン窒素錯体の開発、更にアニオン性PNP型ピンサー配位子を有する鉄およびコバルト窒素錯体を用いた触媒的窒素固定法の開発に取り組んだ。

第二章では、PNP型ピンサー配位子に電子供与性基を導入することによって、その配位子を有するモリブデン窒素錯体のアンモニア生成反応に対する触媒活性が向上するという研究成果について述べている。様々な置換基を導入したPNP型ピンサー配位子を有するモリブデン窒素錯体のアンモニア生成反応への

触媒活性を検討した。実験及び理論計算によって反応機構に関する研究を検討した結果、配位窒素分子へのプロトン化の促進と副反応である水素生成を抑制したことが触媒活性の向上に寄与していることを明らかにしている。

第三章では、酸化還元活性部位であるフェロセンを導入した PNP 型ピンサー配位子有するモリブデン窒素錯体がアンモニア生成反応に対して優れた触媒活性を有するという研究成果について述べている。実験及び理論計算によって反応機構に関する検討の結果、フェロセン中の鉄から活性中心であるモリブデンへの分子内電子移動が触媒活性の向上の鍵であることを明らかにしている。

第四章では、アザフェロセン骨格を持つ PNP 型ピンサー配位子を有するモリブデン窒素錯体が窒素固定反応の良好な触媒として働くという研究成果について述べている。強い電子供与能を有すると同時に酸化還元活性部位として働くアザフェロセン骨格を PNP 型ピンサー配位子に用い、本配位子を有するモリブデン窒素錯体が窒素分子からアンモニア等価体であるシリルアミンを生成する触媒として働くことを明らかにした。

第五章では、アニオン性 PNP 型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体が触媒的な窒素分子の還元反応に対して高活性な触媒として働くという研究成果について述べている。検討の結果、本鉄窒素錯体が窒素分子からのアンモニアおよびヒドラジン生成反応に対して優れた触媒として働くことを見出した。本反応系は、遷移金属窒素錯体を用いた窒素分子からのヒドラジンへの触媒的還元反応に成功した初めての例である。

第六章では、アニオン性 PNP 型ピンサー配位子を有するコバルト窒素錯体が触媒的な窒素分子からのアンモニア生成反応の触媒として働くという研究成果について述べている。本反応系は、コバルト窒素錯体を用いた窒素分子からの触媒的なアンモニア生成反応に成功した初めての例である。

第七章では、本論文の総括と今後の展望について述べている。

以上、本論文では、PNP 型ピンサー配位子を有する遷移金属窒素錯体を触媒として用いることで、温和な条件下で効率的に進行する触媒的窒素固定反応の開発に成功した。本研究は、未だ開発初期段階にある温和な条件下での遷移金属窒素錯体を用いた触媒的窒素固定反応の開発に対し、飛躍的な発展をもたらすと共に、今後の触媒開発の指針となる重要な情報を提示したものであり、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。