

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 今 吉 隆 治

本学位論文は、卑金属錯体を用いた触媒的窒素固定に関する研究を行い、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、代表的な遷移金属窒素錯体の反応性、遷移金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応および卑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。工業的な窒素固定法であるハーバー-ボッシュ法では、不均一系触媒を用いた窒素ガスと水素ガスの反応によりアンモニアが合成されている。しかし、同プロセスは高温・高圧の過酷な反応条件を必要とし、多量のエネルギーを消費する。そのため、より穏和な反応条件下における窒素固定法の開発を目指して、遷移金属錯体を用いた窒素分子の触媒的変換反応の研究が精力的に行われてきた。1989年にモリブデン窒素錯体を用いた窒素分子のシリル化による触媒的シリルアミン合成が報告された。また、2003年にはモリブデン窒素錯体を用いた触媒的アンモニア合成が達成された。しかし、これらの穏和な反応条件下における窒素固定反応に有効な遷移金属触媒はわずか数例に限られており、触媒活性も十分では無い。高効率な窒素固定法の開発に必要な知見を得るためには、更なる触媒開発が重要である。有機合成化学分野では、遷移金属触媒を用いた分子変換反応の開発において貴金属が主に触媒として用いられてきた。しかし、貴金属は資源量が乏しく高価であることから、近年では経済性と環境調和性に優れる卑金属を用いた触媒的分子変換反応が活発に研究されている。同様に、アンモニアは最も大量に生産されている化学工業製品の一つであることから、工業的規模で実用可能な窒素固定反応を開発するうえで卑金属触媒を用いることが必要不可欠であるといえる。これらの研究背景を踏まえて本研究では、卑金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応の研究を行った。具体的には、コバルト錯体を用いた触媒的窒素固定反応の開発、PSiP型ピンサー配位子を有する鉄およびコバルト窒素錯体の合成および反応性の検討、更には、バナジウム錯体を用いた触媒的窒素固定反応の開発に取り組んだ。

第二章では、種々の入手容易なコバルト錯体が穏和な反応条件下における窒

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。常温常圧の反応条件下における窒素分子のシリル化反応に対して、コバルトカルボニル錯体が触媒活性を示すことを見出した。同反応系において様々な添加剤を検討した結果、2,2'-ビピリジンを添加するとシリルアミンの生成量が大幅に向上することを明らかにした。理論計算を含む反応機構研究により、シリル配位子を有するコバルト窒素錯体が反応系中で生成し、触媒反応の鍵中間体として働くことが示唆された。本反応は、コバルト錯体を用いた触媒的窒素固定反応の世界初の成功例である。

第三章では、PSiP 型ピンサー配位子を有する鉄およびコバルト窒素錯体が穏和な反応条件下における窒素固定反応に対して触媒活性を示すという研究成果について述べている。PSiP 型ピンサー配位子を有する遷移金属窒素錯体の合成例はごくわずかに限られており、それらの窒素配位子の変換反応はほとんど知られていなかった。PSiP 型ピンサー配位子を有する新規な鉄およびコバルト窒素錯体の合成に成功し、これらの卑金属窒素錯体が常温常圧の反応条件下における窒素分子のシリル化反応の良好な触媒として働くことを明らかにした。

第四章では、ジアミドモノアミン配位子を有する二核バナジウムニトリド錯体が穏和な反応条件下における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。自然界において、窒素分子は窒素固定酵素ニトロゲナーゼによって常温常圧の条件下でアンモニアへ変換される。バナジウムはニトロゲナーゼの活性部位に含まれることが知られている卑金属であり、窒素分子活性化の鍵になっていると考えられている。常温常圧の反応条件下における窒素分子のシリル化反応において、ジアミドモノアミン配位子を有する二核バナジウムニトリド錯体が触媒活性を示すことを明らかにした。本反応系は、バナジウム錯体を用いた触媒的窒素固定反応の世界初の成功例であり、ニトロゲナーゼによる窒素固定反応の機構解明に重要な知見を与える。

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、本論文では、卑金属錯体であるコバルト錯体、鉄錯体、バナジウム錯体を用いた穏和な反応条件下における触媒的窒素固定反応の開発に成功した。本研究で得られた知見は、未だ開発初期段階にある穏和な反応条件下での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。