

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	石 遠
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
Synthesis and Catalytic Applications of the Seven-membered Rings Based Transition Metal Complexes, and Further Developments (七員環構造に基づいた遷移金属錯体の合成、触媒反応への応用、及びその展開)			
論文審査担当者			
	主 査	教 授	山本 陽介
	審査委員	教 授	安倍 学
	審査委員	教 授	灰野 岳晴
	審査委員	教 授	水田 勉
〔論文審査の要旨〕			
<p>(序) 石油をはじめとする天然資源の主な成分はアルカンであるが、多くのポリマーの原料となるのはオレフィン、特に α-オレフィンである。必要なオレフィンを得るためにはアルカンの改質を行わなければならない。そこで、最近アルカンの脱水素化触媒に関する研究が数多く行われてきたが、ピンサー型イリジウム錯体の活性が高いことが分かってきている。これまでに最も多く注目が集まっているピンサー型触媒は van Koten 型配位子を有する触媒系である。熱安定性を考えると、van Koten タイプはアントランセンタイプより低いが、触媒活性は非常に高い。そこで、申請者は、アントラセンタイプの熱的安定性と van Koten タイプの高い柔軟性を併せ持つ、新たな 7-6-7 員環に基づいた一連のピンサー型配位子の開発と触媒反応への応用を目指した。</p> <p>(本研究の概要) 本研究では、この 7-6-7 員環型骨格を合成して、PCP ピンサー型イリジウムあるいはロジウム錯体を合成した。また、アルカンあるいはアルコールの脱水素化反応の検討を行って、それらの触媒活性を評価した。置換基等による活性の違いを、理論計算などの手法により解明した。</p> <p>(触媒系の合成と構造決定) まず、リン原子上の置換基としてイソプロピル基を有するイリジウム錯体を合成した。対応するロジウム錯体の合成にも成功した。また、フェニル基のイリジウム触媒前駆体の合成と単離にも初めて成功した。イソプロピル基の場合は、触媒前駆体と思われるヒドロクロリド錯体が容易に合成できた。しかしながら、同条件下において、フェニル基を有する配位子からは無活性の高配位塩橋型錯体しか得られなかった。このことから、電子求引性を持つ置換基を有する錯体は、高配位になる傾向が強いことが分かったが、反応溶媒を変え、反応時間を 12 時間から 100 時間に延ばすことにより、触媒前駆体と見なせる六配位のヒドロクロリド錯体を得ることに成功した。</p> <p>得られた配位子と金属錯体の単結晶に対して、構造解析を行い、リン原子上の置換基の立体反発作用と分子骨格変形の関係から、七員環構造が柔軟性を持つことを見出した。</p>			

(イリジウム・ロジウム錯体の脱水素触媒活性の検討)

次に、合成した錯体 *iPr-Ir*, *Ph-Ir* 及び *iPr-Rh* を触媒前駆体としてシクロオクタンの脱水素化反応に対する触媒活性を調べた。イソプロピル基の Ir 錯体と水素アクセプター TBE の当量比が「1:6800」の時の触媒活性(TON)は 200°C, 30 分で 492 であったが、当量比「1:2800」の時の TON は 2275 と大きく向上することを見出した。TBE の当量比を変えた実験から、触媒活性種に対して、TBE が阻害効果を示すことが分かった。

また、先行文献の触媒と比較しても、類似の条件下で、高活性を有することが分かった。7-6-7 員環構造は、アントラセンタイプとフェニルタイプ両方の特性を併せ持つと考えられ、熱安定性と触媒活性の両方において従来の触媒よりも優れているということを見いだしたと言える。

(触媒活性の解明のための理論計算および検証実験) イソプロピル基とフェニル基の違いを説明するために、対応するカルボニル錯体による電子密度計算及びヒドロクロリド錯体と合わせた立体化学分析以外に、反応機構における活性化エネルギーの計算も行った。電子効果と立体効果は活性化エネルギーに強く影響し、フェニル基の方がイソプロピル基の場合よりも低い活性化エネルギーを持つことから、反応性がより高いと考えられた。また、NBO 計算の結果は、軌道サイズのためか、触媒中間体において、Rh-C と Rh-H 結合が対応するイリジウム錯体より非常に弱く、ロジウム原子が C-H 結合もしくは H-H 結合の解離に非常に不利である事を示唆している。それは、触媒活性をほぼ示さない理由だと考えている。加熱分解実験により、鎖状のイソプロピル基 *iPr-Ir* は熱に弱く、高温で分解してしまうことがわかった。フェニル基を有する *Ph-Ir* はより熱安定性が高いことがわかった。触媒反応の最終 TON を比較すると、長時間反応させても触媒の活性曲線から見た活性度が頭打ちになりにくいことが分かった。

(アルコールの脱水素化反応) イソプロパノールのトランスファー脱水素化触媒反応では、アルカンの場合に全く活性を示さなかったシクロヘキシル基のイリジウム触媒とイソプロピル基のロジウム触媒が高活性を示すことが分かった。例えば、*iPr-Ir* を用いた場合、200°C で 2 時間後、6000 の TON を達成でき、*iPr-Rh* の場合でも、2000 の TON を達成できたので、アルカンの脱水素化反応よりも、明らかな高活性を示していることが分かった。また、触媒活性種の水素受容体による阻害もアルカン脱水素化の場合より小さく、アクセプターレスの脱水素化触媒反応も行える事が分かった。

以上のように、石君は、新規に合成した遷移金属触媒の触媒活性評価を丁寧に行っており、高い成果を挙げてきた。審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. Shi, Y.; Suguri, T.; Dohi, C.; Yamada, H.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*(32), 10672-10689.
2. Shi, Y.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2013**, *188*(1-3), 116-120.