

氏名	Monika Gautam		
学位の種類	博士（理学）		
学位記番号	博甲第 10157 号		
学位授与年月日	令和 3 年 12 月 31 日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Fundamental Reactivity and Metal-Ligand Cooperation Behavior of Fe Complexes Bearing a Tetradentate PNNP Ligand (PNNP 配位子を有する鉄錯体の基礎的反応性と金属-配位子協働効果)		
主査	筑波大学准教授(連携大学院)	中島裕美子	博士(工学)
副査	筑波大学教授	市川淳士	理学博士
副査	筑波大学教授	小島隆彦	工学博士
副査	筑波大学教授	二瓶雅之	博士(理学)

## 論文の要旨

本研究は、平面四座 PNNP-R 配位子 (PNNP-Ph: 2,9-bis ((diphenylphosphino)methyl)-1,10-phenanthroline, PNNP-Cy: 2,9-bis ((dicyclohexylphosphino)methyl)-1,10-phenanthroline, PNNP-*t*Bu: 2,9-bis ((di-*t*-butyllphosphino)methyl)-1,10-phenanthroline) を有する鉄錯体の合成とその反応性の解明に関して検討したものである。PNNP-R 配位子は 4 つの  $\sigma$  供与基に加え、フェナントロリン部位が  $\pi$  受容性を示すことから、強い配位子場分裂を示す。ガウタム氏は PNNP-R に支持された鉄錯体が、安定な反磁性種として取り扱い可能であり、well-defined な鉄錯体触媒系の構築が可能であることに着目し、これまで不安定で詳細な反応解析が困難であった鉄錯体の基礎的反応性の解明に取り組んだ。研究を進める中で、鉄錯体中の水素原子が、配位子骨格内部を移動する新しい「金属-配位子協働効果」を見出し、本論文中でそれらの特異な反応性に関して詳細な議論を展開している。

第一章では、まず本研究の意義を示すため、鉄錯体の反応性に関してこれまでの報告例が体系的に紹介されている。これにより、PNNP-R 配位子を有する鉄錯体において、新しい反応性を探求する意義が示された。

第二章では、PNNP-Ph を有する鉄錯体による結合切断反応に関して議論されている。まず、すでに合成手法が知られている鉄 (0) 錯体 [ $\text{Fe}(\text{PNNP-Ph})_2(\mu\text{-N}_2)$ ] による、炭素-ハロゲン結合の切断の結果が示されている。本反応は、クロスカップリング反応などにおける重要素反応であり、鉄錯体触媒の開発において、その詳細な機構解析は必要不可欠である。検討の結果、ヨードメタンの炭素-ヨウ素結合が室温で速やかに切断されることが明らかにされている。さらに、モデル化合物を用いた機構解析により、本反応は結合のホモリシスにより進行することが実証されている。さ

らに、得られた生成物に塩基を作用させることにより、PNNP-Ph 配位子の脱芳香族化が進行し、非対称型 PNNP-Ph'配位子を有する錯体[FeMe(PNNP-Ph')] が生成することから、これを利用して、水素分子の活性化が進行することが述べられている。以上の研究により、PNNP-鉄錯体系で金属-配位子協働効果による水素-水素結合切断が初めて実証された。

第三章では、PNNP-R に支持されたジヒドリド錯体[Fe(H)<sub>2</sub>(PNNP-Cy)]および[Fe(H)<sub>2</sub>(PNNP-*t*Bu)]の基礎的反応性解明に関する検討が述べられている。これらの錯体は、量論量のケトンやアゾ化合物と反応し、部分水素化を達成することが実験により明らかにされている。特筆すべき点は、これらの反応において、ヒドリド配位子及び配位子のベンジル位に位置する水素原子が、配位子後方に移動することも示されている。これにより、PNNP-R-鉄錯体において、配位子後方を含む新しい long-range 金属-配位子協働効果が実証されるに至った。

第四章では、第三章で見出された long-range 金属-配位子協働効果を利用して、配位不飽和な 14 電子鉄(II)錯体の合成に関して議論されている。PNNP-R に支持されたジヒドリド錯体[Fe(H)<sub>2</sub>(PNNP-Cy)]および[Fe(H)<sub>2</sub>(PNNP-*t*Bu)]は、long-range 金属-配位子協働効果により、2つのヒドリド配位子と、2つのベンジル位水素からなる、合計4つの水素原子が移動することにより、配位不飽和な 14 電子鉄(II)錯体が生成することが示されている。以上の反応により、PNNP-R-鉄錯体は、ヒドリド配位子として振る舞うことに加え、極度に配位不飽和な反応場を提供することが可能であることが明らかにされた。これにより、本錯体系の触媒としての有用性が示されたと言える。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

本研究では、PNNP-鉄錯体系の反応化学における基礎的知見の体系理解が成されている。本取り組みを通じて、ピンサー型の供与性配位子が、鉄錯体反応場の精密設計が有用であることが実証された点は、有機金属化学に大きな貢献をもたらしたとして評価できる。また、本研究では、するどい観察眼によるきめ細やかな考察に基づき、新しい学術的知見がもたらされている。以上の結果は、学術論文 2 報としてすでに外部発表済である。また、さらなる大きな目標に向けた足掛かりがいくつか見出されており、今後さらに発展することも期待される。以上のことから、申請者の実験推進能力、論理的考察能力は優れており、博士学位取得にふさわしいと判断された。

[最終試験結果]

2021年 11 月 25 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

[結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。