

氏名	Jheng, Nai-Yuan
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第10209号
学位授与年月日	令和4年3月25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	

Metal-Ligand Cooperation of Cobalt(I) Complexes Bearing a Phenanthroline-Based Tetradentate PNNP Ligand and Its Application to Catalytic Hydrodehalogenation of Aryl Halides (四座 PNNP 配位子を有するコバルト(I)錯体の金属-配位子協働効果と芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン化水素化分解)

主査	筑波大学准教授(連携大学院)	博士(工学)	中島裕美子
副査	筑波大学教授	理学博士	市川淳士
副査	筑波大学教授	工学博士	小島隆彦
副査	筑波大学教授	博士(理学)	笹森貴裕

## 論文の要旨

本研究は、平面四座 PNNP 配位子(2,9-bis((diphenylphosphino)methyl)-1,10-phenanthroline)を有するコバルト錯体の金属-配位子協働効果に関して検討したものである。PNNP 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。ジェン氏は PNNP に支持されたコバルト錯体が、安定な反磁性種として取り扱い可能であり、well-defined なコバルト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コバルト触媒の金属-配位子協働効果の解明に取り組んだ。研究を進める中で、コバルト錯体が、配位子後方を水素溜めとして機能する新しい「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、コバルト錯体の反応性と、本錯体系における金属-配位子協働効果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 配位子を有する鉄錯体において、金属-配位子協働効果を探求する意義が示された。

第二章では、PNNP を有するコバルト(I)アルキル錯体の金属-配位子協働効果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コバルト(I)アルキル錯体[Co(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(PNNP)]に加え、コバルト(I)メチル錯体[CoMe(PNNP)]の簡便合成法が示されている。さらに、前者の錯体は、加熱条件下で、アルキル基を脱離させ、配位子後方が脱芳香族化した PNNP'配位子を有する四配位コバルト(I)錯体[Co(PNNP')]へと変換されることが示されている。以上の反応により、PNNP に支持されたコバルト(I)アルキル錯体が、加熱条件下で配位子後方に位置するフェナントロリン部位の脱芳香族化を伴う金属-配位子協働効果を示すことが実証された。

第三章では、第二章で合成した[Co(PNNP')]を用いた水素分子の活性化に関する検討が述べられ

ている。本錯体は、従来に報告された金属-配位子協働効果により水素-水素結合を切断することが示されている。さらに本反応では、水素切断片は配位子後方に収容され、部分的に水素化された PNNP' 配位子を有するコバルト(I)錯体[Co(PNNP')]へと変換されることが見いだされた。これにより、PNNP-コバルト錯体において、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、触媒的な芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン化水素化分解に関して議論がなされている。芳香族ハロゲン化物の水素化分解は、ダイオキシンやポリクロロベンゼンなどに代表される環境汚染物質や、焼却処理の難しいハロゲン系難燃剤の分解処理法として有用であり、また実験室レベルでは有機合成上においても重要な素反応として知られる。これまでに報告された、遷移金属錯体触媒を用いた、芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン化水素化分解反応では、高価な貴金属の使用や、水素加圧条件など、厳しい反応条件など、いくつかの改善すべき課題が残されている。これに対して、PNNP-Co 錯体を触媒として用いることで、1 atm の水素雰囲気下、種々の芳香族ハロゲン化物の効率的な水素化分解が進行することが見出された。これにより、本錯体系における新しい金属-配位子協働効果が触媒反応において有用性であることが示された。

## 審 査 の 要 旨

### 〔批評〕

本研究では、PNNP-コバルト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見いだされた、配位子後方を利用した金属-配位子協働効果が、触媒反応の設計において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 3 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〕

2022年 2 月 7 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。