

審査の結果の要旨

氏名 楠本周平

学位論文研究において、「ヒドロキシシクロペンタジエニル 9 族金属錯体の合成と触媒機能」を題材として研究を行った。

第 1 章では、過去の水素化・脱水素化に関する研究を総括し、特に炭素-炭素単結合の脱水素化と炭素-酸素結合の加水素分解における未解決の問題点を述べた。前者では、合成化学上有用な極性官能基の水素受容体を用いない直接的 α 、 β 不飽和化反応、後者ではフェノール類の選択的脱酸素化反応、アリールメチルエーテル類の選択的脱メチル化反応が未達成の反応として挙げられていた。また、これらの新規反応を解決するためのヒドロキシシクロペンタジエニル 9 族金属錯体の設計と戦略が述べられていた。また、本博士論文でそれらの反応が達成された結果が簡潔に述べられていた。

第 2 章では、新規ヒドロキシシクロペンタジエニル 9 族金属錯体の合成を行っている。また、合成したヒドロキシシクロペンタジエニル錯体と既報のペンタメチルシクロペンタジエニル錯体、ルテニウム錯体、レニウム錯体等との分光学的特性を比較し、ヒドロキシシクロペンタジエニル 9 族金属錯体の持つ電子特性に関して一般的な考察を行っている。

第 3 章では、第 2 章で合成した錯体を用いて炭素炭素単結合の脱水素化反応を検討している。単純炭化水素化合物の脱水素化反応において、ヒドロキシシクロペンタジエニル配位子上の水酸基が金属と協働的に作用することを示した。さらにヒドロキシシクロペンタジエニル錯体の高い官能基耐性を活かし、極性官能基に隣接する炭素炭素単結合の酸化剤を用いない直接的脱水素化反応を初めて達成している。

第 4 章では、フェノール、ナフトール類の sp^2 炭素-酸素結合の選択的水素化分解反応を検討している。フェノール類の脱酸素反応はバイオ原料の化学的利用において重要な課題であり、不均一触媒を用いて研究が盛んになされてきた。しかし、過酷な反応条件と芳香環の水素化に対して選択性が低いという問題を抱え、選択的な脱酸素反応は大きな課題であった。本章では配位子-金属協働作

用による水素分子の不均等開裂と炭素–酸素結合への協奏的付加を鍵とし、この難題を解決している。本反応系の高い選択性により、不均一触媒では用いることの出来なかったナフトール類へも基質適用範囲を広げている。さらに理論計算を用いた反応機構解析を行い、金属–配位子の協働作用の重要性を明らかにしている。

第 5 章では第 4 章で述べた sp^2 炭素–酸素結合の加水素分解反応をアリールメチルエーテルの sp^3 炭素–酸素結合の加水素分解へと応用している。メチルエーテルの選択的 sp^3 炭素–酸素結合加水素分解は未だ達成されておらず、中性条件での脱メチル化反応を可能にする合成化学上重要な反応である。本博士論文では金属–配位子の協働作用に着目したことで本反応の加水素分解における従来金属錯体とは異なる選択性、すなわち選択的 sp^3 炭素–酸素結合の加水素分解を達成している。さらに理論計算を用い、選択性発現の理由が金属–配位子協働作用に由来することを明らかにしている。

第 6 章ではこれらの総括および今後の展開に関する可能性を示した。

以上の成果は金属–配位子の協働作用に着目し新規錯体を設計した点、その錯体を用いて 3 つの未解決の難題を達成した点、その概念の更なる活用の可能性を示した点において重要である。

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。