

ポルフィセンコバルト錯体の配位子還元を用いた触媒系の開発

周, 子涵

<https://hdl.handle.net/2324/4784568>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 周 子涵

論文名 : ポルフィセンコバルト錯体の配位子還元を用いた触媒系の開発

区 分 : 甲

論文内容の要旨

酸化還元活性な配位子を有する錯体は中心金属の酸化還元だけでなく配位子の酸化還元も利用することができ、金属イオンの反応性のみによらない新たな反応性及びメカニズムを示すため、新規触媒系開発の視点からも重要であり、様々な研究が展開されている。ポルフィリンをはじめとする大環状共役配位子についても、多様な金属と安定な錯体を形成し周辺修飾が容易であることから多くの研究例があるが、大環状芳香族配位子の多くは電子豊富な配位子で、還元側での利用は難しいことが多い。そこで本研究では、酸化還元活性な配位子に着目し、ポルフィリンの構造異性体の一つであるポルフィセンを酸化還元活性な配位子として利用し、研究を展開した。ポルフィリンコバルト錯体は一電子還元により、Co(I)種を生成することが知られているが、本研究では、ポルフィセンコバルト錯体が一電子還元により、Co(I)種ではなく、配位子の還元体である Co(II)ラジカル種を生成することに着目して研究を行った(図 1)。

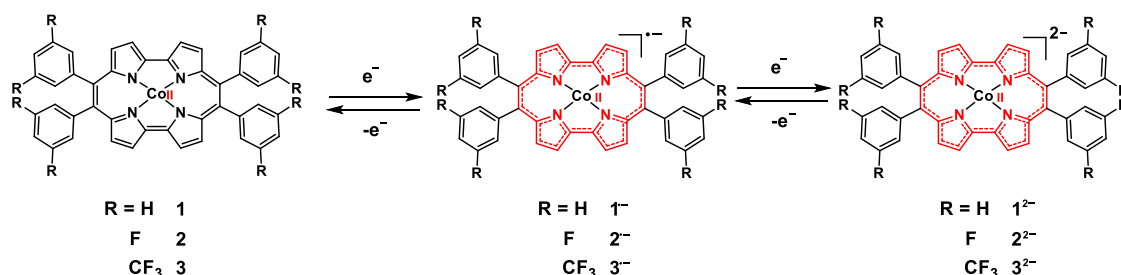


図 1. ポルフィセンコバルト錯体の配位子還元

第一章では、環状テトラピロール系化合物から展開し、酸化還元活性な配位子まで紹介した。そしてポルフィセンを酸化還元活性な配位子として利用することで触媒反応に展開する研究に着想に至った経緯を紹介した。

第二章では、近年開発されたメゾ位置換型ポルフィセンの簡便合成法を利用し、複数種類のメゾ位置換型ポルフィセンコバルト錯体の合成を行った。ポルフィセンを酸化還元活性な配位子として利用することを目指しているため、それぞれのコバルト錯体の酸化還元挙動の検討を行った。その結果、ポルフィセン配位子が酸化還元活性を示し、還元すると、中心コバルトではなく、ポルフィセンが還元され、酸化還元活性な配位子として利用できることが明らかになった。その後、コバルト錯体の特徴的な反応として考えられる Co-C 結合

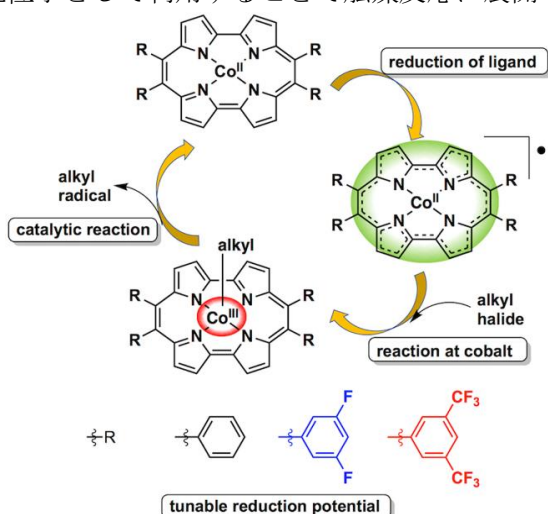


図 2. ポルフィセンコバルト錯体の配位子還元によって進行するトリクロロメチルベンゼンの脱塩素化反応

形成/開裂反応に展開した。ポルフィセンコバルト錯体の配位子還元を利用して、Co(II)ラジカル種で従来の反応系の Co(I)種しか進行できないハロゲン化アルキルとの反応に成功した。また、続く Co-C 結合開裂反応も進行し、トリクロロメチルベンゼンの触媒的脱塩素化反応を達成した (図 2)。

第三章では、SDGs「Sustainable Development Goals (持続可能な開発目標)」の一角としてのエネルギー問題に着目した。化石燃料の枯渇の問題や、地球温暖化などの環境問題はますます深刻になっているため、酸素と反応しても二酸化炭素などの温室効果ガスを放出しない水素ガスは、クリーンな新エネルギーとして期待されている。しかし、現在主に用いられている水蒸気改質法は原料が化石燃料であり、高温高压の条件が必要である。水素発生反応は単純な反応であるがエネルギー障壁が大きく、反応の効率化のためには新たな触媒および反応系の開発が重要である。ここで触媒として、貴金属を用いず、金属錯体の配位子の反応性も利用することでより安価で効率的な反応が可能になると期待できる。従来コバルト錯体に関しては、その Co(I)種が高い求核性を持っているため、プロトンがもっとも簡単な「核」として考えられ、Co(I)種と反応し、水素発生反応が進行する。そこで、第二章で紹介したように、ポルフィセンコバルト錯体の配位子還元を利用することで、Co(II)ラジカル種が従来の Co(I)種と似た反応性を示すことを利用し、第三章では、ポルフィセンコバルト錯体を用い、その配位子還元によっての水素発生反応を検討した。その結果、トリフルオロ酢酸をプロトン源として、THF 中における反応条件下で、触媒としてよく用いられるポルフィリンコバルト錯体より高い水素発生触媒活性を示した(図 3)。

総括すると、本研究では、ポルフィセンコバルト錯体を用い、その配位子還元を利用し、Co-C 結合形成/開裂反応とそれに基づいての脱ハロゲン化反応、及び水素発生反応を触媒的に進行させることに成功した。また、配位子の周辺修飾によって配位子の還元電位を変化させ、反応性を制御できることも示した。このような酸化還元活性な配位子を有する錯体を利用することで、一電子移動での反応が多い卑金属に貴金属のような多電子移動経由の反応性を付与することができ、配位子修飾で容易に反応性を制御可能な新規触媒系の開発に有効であることを示した。

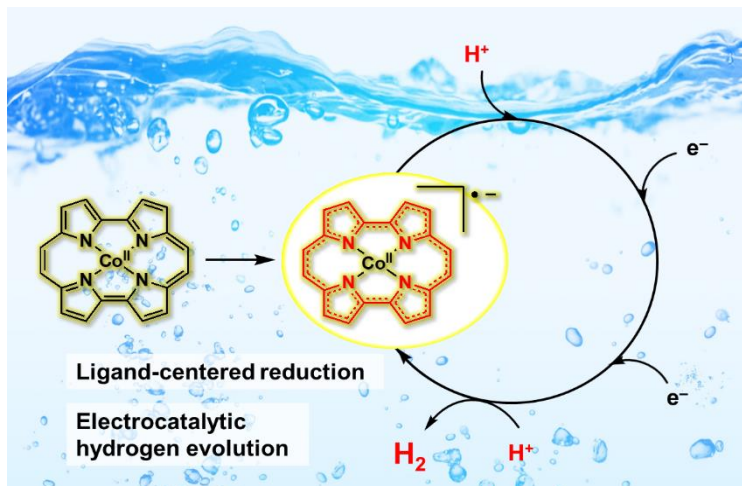


図 3. ポルフィセンコバルト錯体の配位子還元によって進行する水素発生反応