

審査の結果の要旨

氏名 岩佐 健太郎

化石燃料中に含まれる有機硫黄化合物は、燃焼と同時に大気汚染物質である SO_x を放出するため、燃料中の硫黄分を厳密に除去することが必要である。工業的水素化脱硫反応は原油中の有機硫黄化合物を水素を用いて還元し、硫化水素として除去するためのプロセスであり、世界的に最も大規模に行われている触媒反応である。用いられる水素化脱硫触媒はアルミナに担持したモリブデンスルフィドおよびタングステンスルフィドであり、コバルトまたはニッケルを添加することにより高活性な触媒作用を達成している。異なる遷移金属を混合することで、これらの金属種が単独ではなしえない高活性化を実現し、触媒作用が増加するメカニズムを解明することは、学術的見地からも興味深いだけでなく、近年の排出ガス規制により求められている深度脱硫の観点からも重要である。しかし、水素化脱硫プロセスは固体表面上における高温・高圧の反応であるため、直接的な反応の観測は難しく、有機金属錯体を用いて均一系脱硫モデル分子を構築し、反応場の構造や機能に関する研究がなされてきた。本論文はモリブデンスルフィド-コバルト系触媒の金属組成に注目し、コバルトと同族金属であるイリジウムを用いた、原油中の主要含硫黄成分の1つであるチオフェンの新たな炭素-硫黄結合の切断反応について、また6族金属錯体と9族金属錯体を用いた新規な脱硫触媒モデルとしての硫黄架橋多核錯体の合成についての研究の結果をまとめたものであり、5章より構成されている。

第1章では、遷移金属錯体を用いた脱硫モデル錯体構築に関する研究例を概観し、水素化脱硫プロセスにおいて重要な2つの素反応である、炭素-硫黄結合の切断反応、および水素分子の活性化について、単核錯体からスルフィドクラスターに至る反応例を用いて詳述している。また、脱硫反応が還元反応であることを念頭に置き、低原子価の金属で構成され、高い還元力を持つと期待される硫黄架橋多核錯体の合成を、新たな脱硫触媒のモデル錯体構築のための指針として述べている。

第2章では、窒素ドナー配位子を補助配位子とする9族金属錯体を用いたチオフェンの炭素-硫黄結合の反応例が少ないことに着目し、容易に入手可能な窒素ドナー配位子であるテトラメチルエチレンジアミン (以下 TMEDA) を補助配位子とするイリジウム錯体を用いると、2位が置換された一連のチオフェンに対して位置選択的な炭素-硫黄結合の切断が進行するばかりなく、2座配位子 TMEDA を有する配位不飽和な

イリジウム中心が溶媒分子のアセトニトリルを取り込み、さらに2つのイリジウムが協同的に反応して炭素-炭素結合を生成する特異な反応が進行することを明らかにしている。これは増炭反応として合成化学の見地からだけでなく、脱硫とともに燃料のオクタン価を向上させるという石油化学の見地からも興味深い反応である。

第3章では、モリブデン-コバルト複核サイトを反応点とすると推定される脱硫触媒の構造モデルとして、還元状態の6族金属と9族金属が構成する反応場の構築を目指し、2価の6族金属モノ(ヒドロスルフィド)錯体を合成し、1価の9族金属錯体との反応によりモノ(スルフィド)架橋6族金属-9族金属2核錯体を合成し、さらにそれらを4核スルフィドクラスターへ変換した結果について述べている。前駆体である6族錯体にキレート配位している2座ホスフィン配位子は、2核化に伴い6族金属と9族金属間を架橋し、さらに9族金属へ移動することで2核錯体の縮合反応が進行して4核スルフィドクラスターが得られることを明らかにしている。これらを用いた含硫黄有機物からの脱硫反応は進行しなかったが、ここに得られた2価の6族と1価の9族金属からなるスルフィド架橋錯体は他に例を見ないものである。

第4章では、モリブデン-コバルト多核反応場という観点から、低原子価の6族-9族3核クラスターの合成を目標とし、その前駆体としての直鎖状4座ホスフィン配位子(以下P4配位子)を有する新規な2価のモリブデンビス(ヒドロスルフィド)錯体の合成と、それを1価の9族金属錯体とさらに反応させることによりビス(スルフィド)架橋モリブデン-9族金属3核クラスターを合成した結果について述べている。P4配位子に特徴的な立体効果が、モリブデン中心が4価のビス(スルフィド)種へと酸化されることを抑制しており、P4配位子が低原子価のスルフィドクラスター合成における優れた補助配位子であることが示されている。

第5章では、第2章から第4章までの研究について総括するとともに、その成果をもとにした今後の研究の展望を述べている。

以上のように本研究ではまず、窒素2座配位子を有するイリジウム錯体を用いたチオフェンの炭素-硫黄結合の切断と炭素-炭素結合の生成が連続的に進行する興味深い反応を見出している。また6族金属スルフィド化合物の化学は3-6価の高原子価錯体においては詳しく検討されているものの、0-2価の低原子価錯体では研究例が少なく、ここに得られた、前駆体としての新規なヒドロスルフィド錯体を含めた硫黄配位子をもつ一連の低原子価錯体合成の成果は、有機金属化学、錯体化学の領域における重要な知見であり、多電子還元触媒としての利用を目的とした硫黄架橋多核錯体合成の今後の指針となる結果である。

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。