The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Dioxygen Activation by Cerium(III) Complexes Concerning to Their Catalytic Oxidation and Growth of Hexanuclear Oxo-cerium Clusters
Author(s)	Paul, Mitali
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/55891
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name （Mitali Paul）	
Title	Dioxygen Activation by Cerium(III) Complexes Concerning to Their Catalytic Oxidation and Growth of Hexanuclear Oxo-cerium Clusters （3価セリウム錯体を用いた酸素分子活性化による触媒的酸化反応、ならびに、酸素架橋6核クラスター錯体合成）

[Abstract of Thesis]

The author describes her achievements for activating dioxygen by new cerium complexes, leading to the isolation of a dinuclear peroxo bridged cerium complex upon supported by a pentadentate Schiff-based ligand (Chapter 2) and the formation of hexanuclear oxo-cerium clusters when less crowded tridentate amine ligands were selected as supporting ligands (Chapter 3). Thus, the choice of the supporting ligand on mononuclear cerium precursors resulted in different coordination environments around the cerium center to form different oxygen-derived cerium complexes.

In Chapter 1, she briefly reviews background of interaction of dioxygen with transition metals and lanthanide metals, resulting in the formation of superoxo, peroxo, and oxo metal complexes with focusing how these superoxo and peroxo metal complexes acted as intermediates in oxidative transformation of organic substrates. In addition, she summarizes oxo-bridged metal complexes as well as polynuclear oxo-bridged clusters that were derived as the secondary products of metal-dioxygen species. In the last section, she summarizes the outline of her thesis.

In Chapter 2, she reports synthesis of Ce(IV) and Ce(III) complexes supported by the same Schiff-based pentadentate ligand, and their catalytic performance towards oxidation of arylmethanols using dioxygen as an oxidant in presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl and molecular sieves 4Å. She measured UV-Vis spectroscopy for the catalytic reaction, revealing that the initial step was the reduction of the Ce(IV) complex to generate the catalytically active Ce(III) complex. In the next step, the Ce(III) complex reacted with dioxygen to give dinuclear peroxo-bridged complex, whose structure was determined by a X-ray analysis. The peroxo complex abstracted a hydrogen atom from TEMPO-H to produce dinuclear hydroxo-bridged complex. Based on these experiments, a plausible mechanism was proposed for the oxidation of arylmethanols through the peroxo and hydroxyl-bridged complexes as key intermediates.

In Chapter 3, she reports hexanuclear oxo-bridged Ce(IV) clusters, which have a Ce_6O_8 cage core surrounded by eight carboxylates and four diethylenetriamine ligands. The Ce(IV) hexanuclear cluster was synthesized by the treatment of $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ with 3 equiv of pivalic acid and 5 equiv of diethylenetriamine under air. In contrast, under argon atmosphere, reaction of $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ with pivalic acid and diethylenetriamine produced a mixture of Ce(III) aggregates, $Ce_n(O_2CtBu)_{3n}(NNN)_2$, whose exposure to dioxygen afforded the C_6O_8 cluster, presumably through O_2 adduct as key intermediates. In contrast, when *N,N'*-bipyridine and *N*-methyldiethanolamine were used as supporting ligands instead of diethylenetriamine, dinuclear Ce(III) complexes were obtained even under O_2 atmosphere. Thus, the electron-donating diethylenetriamine ligand was essential to assist oxidation of Ce(III) species by dioxygen to build up to the Ce_6O_8 core of hexanuclear clusters. The choice of ligand controlled oxidation event of Ce(III) species by dioxygen, resulting in the selective formations of Ce(IV)-oxo clusters and dinuclear Ce(III) complexes.

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（Mitali Paul）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教 授	真島　和志
	副 査	教 授	直田　健
	副 査	教 授	戸部　義人
	副 査	准教授	劒　隼人
	副 査	准教授	Tarun Kanti Panda (Indian Institute of Technology, Hyderabad)

論文審査の結果の要旨

本学位論文は低酸化数のセリウム錯体を用いた酸素分子活性化とアルコール類の酸化反応、ならびに、酸素架橋セリウムクラスター錯体合成に関する研究成果をまとめたものである。酸化反応において酸素分子は最も入手容易かつ安価である一方、有機合成反応等に利用可能な活性化状態とすることが必要不可欠である。そのため、通常は酸素分子ではなく酸化力の強い酸化剤が用いられており、酸化剤由来の様々な副生成物が生成する問題が生じている。一方、本学位論文申請者は酸素分子を用いた酸化反応の触媒として酸化セリウムが多く用いられている点に着目し、セリウム錯体の合成、ならびに、その反応活性について詳細な研究を進めてきた。

このような背景のもと、本学位申請者はシッフ塩基型5座配位子を有するセリウム錯体を合成し、酸素分子を用いたアルコール類の触媒的な酸化反応の開発に成功した。この反応においては助触媒として安定ラジカルの添加が効果的であり、TEMPOを添加することで効率的な酸素分子による酸化反応の進行を見出している。さらに、反応機構解明に向けて、紫外可視吸収スペクトルによる化学種の変化を追跡するとともに、実際の活性種である酸素分子を活性化したペルオキソ錯体の単離や構造解析にも成功した。セリウムーペルオキソ錯体の単離例は過去に報告がある一方、その反応性は未解明であり、本論文によりアルコール類の酸化反応において重要な鍵活性種であることを初めて明らかに示した点は高く評価できる。

また、セリウム錯体の配位子として立体的に小さなトリアミン型3座配位子を用いて酸素分子との反応を行うと、ペルオキソ錯体の生成は観測されない一方、オキソ架橋により複合化が進行した6核セリウム錯体が得られることを明らかにしている。その結晶構造解析の結果から、6核セリウム錯体の中心部分はCe_6O_8からなっており、実際に固体触媒に用いられる酸化セリウムの部分構造に対応している。このことから、本研究成果はナノサイズの酸化セリウム粒子の精密合成法として多座配位子を用いた単核金属錯体の酸化反応が極めて強力な手法となることを示した内容である。

本博士論文の研究背景である金属錯体による酸素分子活性化に関して総括的に第１章によくまとめられており、また、実験を実施した第２章、３章であるセリウム錯体の酸素分子による酸化反応を通じた触媒特性の解明とナノ酸化セリウム粒子形成は新規性が非常に高く、博士（理学）の学位論文として非常に価値が高いと判断した。