

平成 30 年 9 月 11 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 30 年

受付番号 201860385

氏 名 山本 久美子

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地（派遣先国名）用務地： カリフォルニア州パサデナ （国名： アメリカ合衆国 ）

2. 研究課題名（和文）※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。

機能性配位子を有する第一列遷移金属錯体の創成と触媒的窒素変換反応への応用

3. 派遣期間： 平成 30 年 4 月 1 日 ～ 平成 30 年 9 月 11 日

4. 受入機関名及び部局名

カリフォルニア工科大学 化学・化学工学科

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意

書式任意（A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入

も可）

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10－別紙 1～4 に記入の上、併せて提出すること。

所期の目的の遂行状況及び成果

所期の目的

派遣先の Jonas Peters 研究室 (カリフォルニア工科大学) にて私は、機能性配位子を有する第一列遷移金属錯体の新規設計指針を提案し、合成・機能評価・触媒的窒素変換反応への応用を目指して研究に取り組んだ。

遂行状況

空気中の窒素分子 (N_2) からアンモニア (NH_3) として固定された窒素は、アミノ酸や核酸、医薬品や工業製品の一次原料となり、生命活動維持や人間社会発展の基盤となってきた。ハーバー・ボッシュ法は N_2 と H_2 からこのアンモニアを合成する優れた工業プロセスであり「空気からパンを作る」方法とも称される。しかし、水素発生過程に多量のエネルギーが必要であるため、 N_2 と電子とプロトンを用いたアンモニア合成は次世代窒素固定法として魅力的である。この理想的変換反応はニトロゲナーゼにより実現されるが、人工触媒を用いた例は限られ、いずれも低効率に留まっている。

受入研究者である Peters 教授は世界に先駆けて鉄錯体による窒素還元反応を達成した、この分野を牽引する無機化学者の一人である。窒素分子の変換は、 N_2 自身の低反応性と過酷な反応条件に起因して難易度が非常に高い。負の電子親和力、大きい結合解離エネルギー、広い HOMO-LUMO ギャップに代表される安定な窒素分子の $N\equiv N$ 結合を還元的に切断するためには極端な反応条件を必要とするのが常である。そしてこの過酷な条件下、触媒は失活することなく π 酸性の N_2 から π 塩基性の N^3 までを安定化しなくてはならない。近年 Peters 研究室では、これら窒素全ての酸化状態を安定化できる三方両錐形の鉄錯体と窒素還元反応への応用を、反応機構解析や電気化学への応用を含めて報告してきた。しかし同時に、錯体の誘導化が非常に困難であり、より実用的な応用には限界があることも明らかとなっていた。

このような背景のもと私は、触媒的窒素変換反応への応用を見据えた新規低原子価鉄錯体の創成を試みることにした。将来的に既存の窒素錯体では採用されたことのない二次的な機能を配位子に導入することで、プロトン共役電子移動 (PCET) 機構を最大限活用した窒素固定触媒の創出が目指せるよう、誘導化が容易な配位子設計が望ましいと考えた。そこで、他の配位子で置換されることがほぼ無く、設計と合成が比較的容易なシクロペンタジエニル配位子を有する低原子価鉄錯体を設計することとした。更に、強い σ 供与性を有しながらも π 受容性の高い、環状アルキルアミノカルベン (CAAC) 配位子と組み合わせることで、低原子価鉄を安定化できると期待した。

以上の仮説に基づき設計した新規鉄錯体は、実際に合成可能であり、シクロペンタジエニル配位子を有する鉄錯体としては世界初の 0 価 16 電子鉄錯体を創成することに成功した。また、その存在を各種分光法により裏付けた。更に、二次的な機能を導入したシクロペンタジエニル配位子誘導体の合成経路を確立し、今後の展開に有用な知見をもたらしたものと考えている。

成果

既知の $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{FeBr}]_2$ ($\text{Cp}^{\text{'''}} = 1,2,4\text{-tri}(\text{tert-butyl})\text{cyclopentadienyl}$) と CAAC (cyclic (alkyl)(amino)carbene) から高スピン $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CAAC})\text{Br}$ を良好な収率にて合成した (図1)。X線結晶構造解析より得られた $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Fe}$ 結合長は $2.04 \text{ \AA}$ であり、高スピン $\text{Fe}(\text{II})$ を支持するものである。

$\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CAAC})\text{Br}$ は穏和な条件下一電子還元により、高収率にて高スピン $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CAAC})$ を生成した。なお、メスバウワースペクトルからも半整数スピン状態が支持され、エバンス法と併せて一貫性のある結果が得られた。なおこの鉄錯体は KC_8 , HBAr^{F}_4 条件下、窒素をアンモニアに変換したが、等量反応にとどまった。

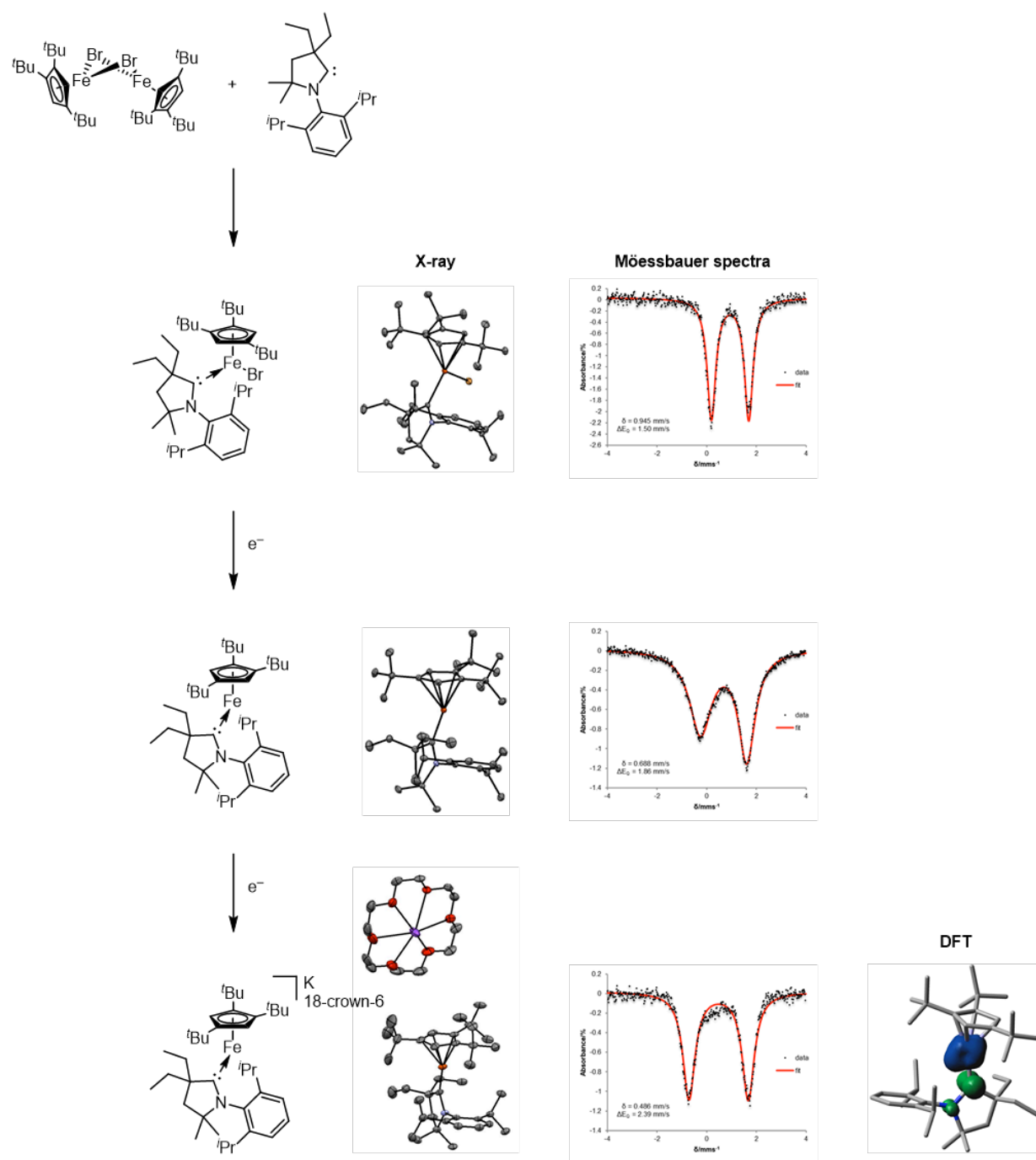


図1 低原子価鉄錯体の合成と同定

こうして得られた $\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Fe}(\text{CAAC})$ は、非常に強い還元条件下、更にもう一電子還元することができ、不安定な高スピン $[\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Fe}(\text{CAAC})][\text{K}(18\text{-crown-6})]$ 錯体を与えた。X 線結晶構造解析により CAAC の C-N 結合が非配位の状態と比べて長くなっていることが明らかとなり、DFT 計算からも、CAAC 上に電子スピンの分布があることが支持された。以上のことから、この酸化状態が CAAC の高い π 受容性に起因することが示唆された。温度可変紫外可視分光法、および赤外分光法により、窒素雰囲気下でも窒素は配位せず 0 価 16 電子鉄錯体となることが明らかとなった。