

平成 30 年 9 月 27 日

若手研究者海外挑戦プログラム報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

受付番号 201880052

氏名

大井 未来

(氏名は必ず自署すること)

若手研究者海外挑戦プログラムによる派遣を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。
なお、下記記載の内容については相違ありません。

記

1. 派遣先: 都市名 カリフォルニア州パサデナ (国名 米国)
2. 研究課題名 (和文) : 機能性配位子を活用する複核錯体の設計と特異な分子活性化
3. 派遣期間: 平成 30 年 5 月 1 日 ~ 平成 30 年 8 月 31 日 (123 日間)
4. 受入機関名・部局名: California Institute of Technology, Department of Chemistry
5. 派遣先で従事した研究内容と研究状況 (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

【1】 ノンイノセント配位子金属錯体による二酸化炭素固定化反応の開発

派遣先研究室では、ペンダントアレーン骨格を有する機能性配位子金属錯体を活用した一酸化炭素などの小分子活化法を報告している。これらのレドックス活性配位子金属錯体は、錯体非存在下では非常に困難な多電子化学変換反応を実現するものの、量論量の金属錯体の添加および強力な還元剤の使用が必須であった。ごく最近、強力な還元剤を必要としない Zr-ノンイノセント配位子金属錯体を用いたピリミジン合成を見出していた。本研究では、これをさらに発展させるべく 1) 配位子および触媒錯体の大スケールでの合成、2) この金属錯体を用いた二酸化炭素固定化反応の開発に取り組んだ。後者では、イミンとの反応などの検討を行った。

【2】 ジルコニウム-ノンイノセント配位子錯体を用いた選択的ピリジン誘導体合成法の開発および窒素含有拡張 π 共役骨格形成反応への展開

派遣先研究室では、アントラセン骨格を有するノンイノセント配位子 Zr 錯体の触媒量存在下、アルキン及びニトリル化合物を基質として高選択的にピリジン誘導体を形成することを報告した。そこで本研究は、この Zr 金属錯体のさらなる反応性を解明すべく、様々な不飽和化合物との反応を検討した。検討の結果、理論量の Zr 金属錯体とアルキン、オキシム誘導体との反応によりピリジン誘導体を選択的に生成することを見出した。さらに反応の触媒化を目指しさらなる検討を行った。

さらなる展開として、窒素含有拡張 π 共役骨格の構築を志向した選択的ピリジン誘導体合成法の開発にも取り組んだ。触媒量の Zr 金属錯体存在下、ジアルキン化合物とニトリル化合物を基質とし、温和な条件にて望みのピリジン誘導体が最高収率 94%にて得られることを見出し、基質適用範囲についても検討を行った。

6. 研究成果発表等の見通し及び今後の研究計画の方向性 (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

【1】 ノンイノセント配位子金属錯体による二酸化炭素固定化反応の開発

ジルコニウム-ノンイノセント配位子錯体を用いて二酸化炭素と様々な不飽和有機分子との反応を種々検討したが、いずれの反応条件においても所望の目的物は得られなかった。共同研究者を中心に同様のノンイノセント配位子を用いた他の金属種錯体を合成し、さらなる検討を行っている。

【2】 ジルコニウム-ノンイノセント配位子錯体を用いた選択的ピリジン誘導体合成法の開発および窒素含有拡張 π 共役骨格形成反応への展開

拡張 π 共役骨格の構築を志向した選択的ピリジン誘導体合成を実現し、反応条件の最適化を行った。得られたピリジン誘導体の酸化反応によりさらなる拡張 π 共役骨格へと展開できる。共同研究者がこれらの研究結果を引き継ぎ、反応中間体錯体の単離やX線結晶構造解析・反応機構解析、および基質適用範囲などに関して、現在さらなる検討を行っている。メールなどによるディスカッションを継続しながら、これらの検討後に論文を発表する予定である。

7. 本プログラムに採用されたことで得られたこと (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

私は本プログラムに採択される以前は、海外での長期間の研究活動経験は無く、英語でコミュニケーションをとれるか不安な気持ちも大きかった。派遣先での生活のセットアップや新しい研究室での生活に慣れる間にも周囲の人々に親切に助けをいただき、アメリカでの生活に慣れてきた頃には自分でも気づかぬうちに会話も弾むようになっていた。派遣先研究室および滞在していたシェアハウスには様々な国の出身の方がおり、それぞれの国の文化、習慣、考え方の違いなど日本にいる際には気づけなかったことを多く知るとても良い機会になった。なにより、本プログラム終了後にも連絡をとりあえる交友関係を築けたことが私にとって非常に大きな財産となった。

研究面でも多くのことを学ばせていただいた。派遣先研究室は、機能性配位子を設計・合成し、その配位子を用いた金属錯体の反応開発を行っている。触媒反応の反応性を向上させるためには、配位子にどのような工夫を凝らしたら良いのか、配位子の構造が錯体の安定化にどのように起因しているのかなど、日々多くのことを考え、ディスカッションしながら研究に取り組んだ。配位子の合成の際には、留学以前には経験したことのない大スケールでの合成 (>100 [g] スケール) を経験した。大スケールでの反応の精製を行うために、パン焼き器を改良した自作の蒸留装置を用いるなど細部の工夫もみられた。そして実際に合成した配位子を用いて不安定な金属種の取扱などについても学ばせていただいた。二酸化炭素などの気体と有機金属錯体を取り扱う反応の検討の際には、J-young tube を使用し、NMR によって時間経過に伴う錯体形成の観測など、様々な実験のノウハウを知ることが出来た。

Agapie 研究室の方々は、私生活を充実させつつも研究も非常に楽しんで自発的に取り組んでいる印象が強かった。二週間に一度のグループミーティングに雑誌会、安全講習セミナー、フォーマルおよびセミフォーマルセミナーなど非常に忙しいスケジュールの中でも、それぞれの化学がより面白くなる方法を議論しながらスピーディに研究を前に進められていたところがとても刺激的であった。Agapie 先生も非常に化学を楽しんでいる印象で、廊下で多くの学生と化学の議論をされていた。当初は提案した研究内容に関しても厳しいご意見をいただくこともあったが、論文化に向けてどうしたらよりインパクトのある研究となるのか、重要な新規性は何か、何を達成することでより研究が面白くなるのかなど、ディスカッションの中で非常に多くのアイデアをお聞かせいただいた。本留学を通じて、研究の面白さ・重要性・奥深さを改めて実感し、そして多くの素敵な人々と出会い、刺激を頂いた非常に良い機会となった。末筆になりますが、この掛け替えのない機会を支援くださいました本プログラムに心より感謝申し上げます。