

MERIT インターンシップ (国内) 報告書

工学系研究科応用化学専攻山口研究室 博士課程二年

MERIT5 期生 谷田部孝文

1. 受入れ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター ケイ素化学チーム

2. インターンシップ期間

平成 30 年 11 月 12 日～平成 30 年 12 月 14 日

3. 研究課題名

四座 PNNP 配位子を有する鉄錯体の反応場制御

4. インターンシップ概要

遷移金属錯体触媒の中でも、Fe 錯体触媒はその低毒性と資源の豊富さから幅広い利用が期待されるものの、主に高スピン状態の常磁性により錯体の反応解析が困難であり研究が遅れている。解析可能な Fe 錯体の設計指針として、強い σ 供与性をもつ配位子により配位子場分裂を増加させ低スピン状態の反磁性 Fe 錯体を合成することが挙げられる。上記設計指針では、電子豊富な求核性の高い Fe 中心により、種々の結合切断を伴う触媒反応に高活性を示すことも期待される。実際に、近年、ケイ素化学チームでは、強い σ 供与性をもつ四座配位子である PNNP-R リガンドを設計し、反磁性 Fe 錯体の合成および Si-H 結合切断を経る有機ケイ素化合物合成の触媒反応への応用に成功している。本インターンシップでは、上記 Fe 錯体触媒のさらなる反応性の開拓や高機能化に従事した。

5. 研究内容

近年、ケイ素化学チームでは、Figure 1 に示すような、強い σ 供与性をもつ四座配位子である PNNP-R リガンド(1)に着目し、Fe(II)-PNNP-R 錯体(2)を経て、反応性の高い Fe(0)-PNNP-R 錯体(3)の合成やその触媒利用 (Si-H 結合切断を経るシランとシラノールの脱水素カップリング) に成功している (*Dalton Trans.* **2018**, *47*, 17004.). Fe(0)-PNNP-R 錯体は電子豊富な金属中心を有するため、酸化的付加による種々の結合切断反応への応用展開が期待される。本研究では、Si-H 結合以外の結合に関して、実際に選択的な結合切断を確認し、Fe(0)-PNNP-R 錯体と酸化的付加した錯体を単離することに成功した。また、その酸化的付加体の反応性の検討から派生して、新たに PNNP-R リガンドと Fe 金属中心による協奏的な結合切断が可能な錯体の合成も行い、触媒反応への足掛かりを得た。加えて、PNNP-R リガンドは、合成時のクロロホスフィンの選択により、ホスフィンに結合している置換基 (=R) を変更することが容易であり、Fe 錯体の電子状態・立体構造を制御することができる。本研究では、より電子豊富な PNNP-R リガンドの設計、新たな Fe(II)-PNNP-R 錯体および Fe(0)-PNNP-R 錯体の合成を行い、より高難度の結合切断も試みた。

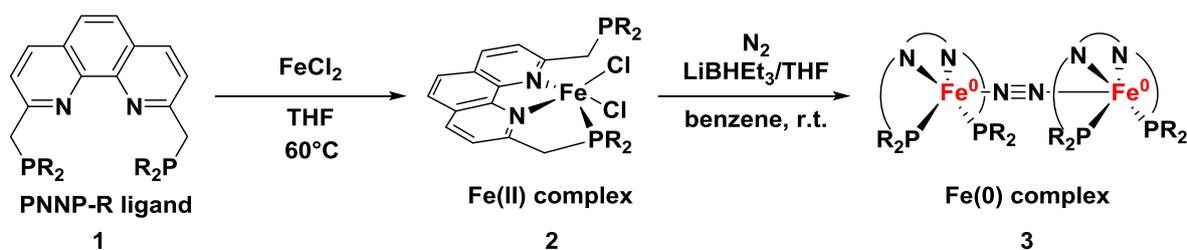


Figure 1. Fe-PNNP-R 錯体の合成.

6. 所感

私は、学部四年生から現在に至るまで、固体触媒の特異な特性を利用した新奇有機反応開発を行ってきた。そのため、多少のテーマの連関性はあるものの、不活性雰囲気における有機合成や有機金属錯体の合成・解析・反応は全く行ったことがなく、専門分野・所属学会なども異なり、研究内容のみならず実験操作・研究の進め方・考え方などの多くが新鮮で刺激的であった。ただ、実際に操作をしたことはないが知識としては知っているものも多かったため、比較的短時間で操作に慣れることができ、約1ヶ月という短い期間ではあったが、自由に研究できた点も多く、研究内容自体の面白さにも触れることができた。短期間で効率よく多くのことを学べたという点においては、自分の研究分野や関連分野に関しては比較的豊富な知識があり自分で研究を進められる博士課程二年という学年でインターンシップに行ったことは結果的に良かったと感じている。今後の研究展開として、固体触媒特有の反応特性と均一系触媒の反応特性を組み合わせる新たな有機反応を開発するような一種の学際的研究も計画しているため、本インターンシップで学んだことを存分に活かし、今後の研究を進めていきたい。

7. 謝辞

産業技術総合研究所には約一ヶ月間のインターンシップを受け入れていただき深く感謝しております。ケイ素化学チームの皆様をはじめとする触媒化学融合研究センターの方々には、多々ご迷惑をおかけしたと思いますが、お忙しい中、事務的な手続きを含め、多くのことをご教授いただきまして深く御礼を申し上げます。特に、ケイ素化学チーム長の中島裕美子先生には、本インターンシップの受入れを快諾していただき、研究テーマの考案から、普段のディスカッション、単結晶 X 線構造解析の測定など、多岐にわたってお世話になり、誠にありがとうございました。また、主任研究員の田中真司様には、インターンシップ受入れをお願いした時から、インターンシップ全期間にわたりお世話になり、固体表面における有機物の状態分析として動的核分極表面増強 NMR 分光 (DNP SENS) 測定も行っていただき、大変感謝しております。そして、指導教員の山口和也先生、MERIT 副指導教員の小林修先生におかれましては本インターンシップへの参加をご快諾いただき、心より感謝を申し上げます。最後に、インターンシップという有意義な学びの機会を提供していただいた MERIT プログラムに深く感謝いたします。