



| | |
|--------------|--|
| Title | The Chemistry of Iron and Cobalt Complexes Having Vanadocene or Chromocene Bisamide Ligands |
| Author(s) | 楠瀬, ひなの |
| Citation | 大阪大学, 2023, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/92168 |
| 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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

論文内容の要旨

氏 名 (楠 瀬 ひ な の)

論文題名

The Chemistry of Iron and Cobalt Complexes Having Vanadocene or Chromocene Bisamide Ligands
(バナドセンまたはクロモセンビスアミド配位子を有する鉄およびコバルト錯体の化学)

論文内容の要旨

【緒言】生体内の金属酵素の活性中心には、第一遷移系列元素が存在しており、様々な魅力的な反応を行っている。またそれらの元素は、化学工業においても固体触媒として用いられており、数多くの有用な物質を作り出すために利用されている。一方で、錯体分子を用いた反応観察においては、第一遷移系列元素を用いた研究は第二、第三遷移系列元素に比べて報告例が限定的である。我々は第一遷移系列元素を用いた小分子活性化に興味を持ち、電子供与性の高い配位子を導入した錯体の合成と反応を行っている。本研究では、1,1'-ビス(メシチルアミド)メタロセン配位子を用いて鉄錯体 (Fig.1) を合成し、基質の活性化を検討した。この配位子はアミド部位から中心金属へ強く電子供与できることや、メタロセン部位と鉄との相互作用によって、金属中心の脱離を伴う錯体の分解が抑制できることが期待される。また比較対象として、中心金属としてコバルトを有する錯体もそれぞれ合成し、還元剤との反応を調査した。

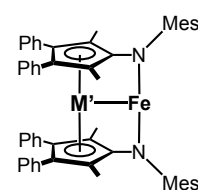
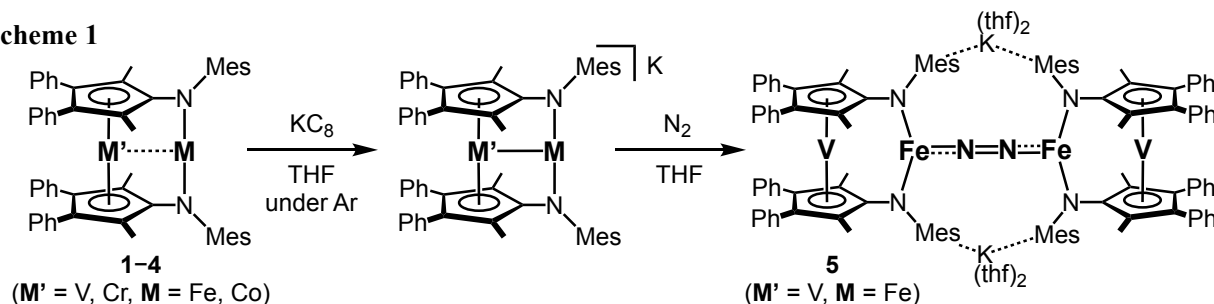


Fig. 1 鉄錯体1

【結果と考察】窒素原子上にメシチル基を有するN-(シクロペンタジエニリデン)アニリンに対し、金属リチウム、バナジウムおよびクロムの塩化物を順次作用させ、バナドセンビスアミドおよびクロモセンビスアミン配位子を作成した。さらに得られたバナドセン配位子に塩化鉄および塩化コバルトを作用させることで目的のV-Fe錯体1およびV-Co錯体2を合成した。クロモセン配位子に対してはKN(SiMe₃)₂で脱プロトン化を行った後に塩化鉄および塩化コバルトを作用させ、Cr-Fe錯体3およびCr-Co錯体4を合成した (Scheme 1)。各種多核錯体をアルゴン雰囲気下で還元したところ、いずれの錯体からも中心金属の価数がFe(I)およびCo(I)であると推測される還元体が得られた。各種多核錯体および還元体のX線構造解析を行ったところ、金属-金属間の距離がかなり短いことを確認した。また、N-FeおよびN-Co間の距離が還元前後でほとんど変わっていないことから、還元によって増えた電子は金属間で非局在化されていると考えられる。さらに得られた還元体のうち、V-Fe錯体は窒素と反応可能であり、窒素錯体5を与えることがわかった。X線構造解析より、窒素錯体5は窒素分子が2つの鉄中心をend-on型で架橋した錯体であることがわかった。この錯体において、窒素-窒素間の結合長はこれまでに報告されている窒素錯体の中で最も長い部類であり、また窒素部分が2電子還元されていることが明らかとなった¹。量論的に窒素分子が活性化可能であることを踏まえ、触媒的な窒素固定を検討したところ、今回合成した各種多核錯体が常温常圧の温和な条件で窒素分子のシリル化反応を触媒することが明らかとなった。第一遷移系列元素である、バナジウム、クロム、鉄、コバルトを組み合わせた前例のない異種金属二核錯体を用いて、触媒的窒素分子活性化反応を系統的に研究した本研究成果は、今後窒素分子変換反応の触媒開発において重要な基礎的知見となると期待される。

Scheme 1



References

- 1) T. Hatanaka, H. Kusunose, H. Kawaguchi, Y. Funahashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1449-1445.

論文審査の結果の要旨及び担当者

| | | | |
|---|-----|----|-------|
| 氏 名 (楠瀬 ひなの) | | | |
| 論文審査 担当者 | (職) | | 氏 名 |
| 大阪大学 | 主 査 | 教授 | 船橋 靖博 |
| | 副 査 | 教授 | 石川 直人 |
| | 副 査 | 教授 | 中野 元裕 |
| 論文審査の結果の要旨 | | | |
| <p>楠瀬 ひなの氏は、理学研究科化学専攻の博士後期課程において所定の博士論文審査を進めた。提出された博士論文のタイトルは「The Chemistry of Iron and Cobalt Complexes Having Vanadocene or Chromocene Bisamide Ligands (バナドセンまたはクロモセンビスアミド配位子を有する鉄およびコバルト錯体の化学)」で、内容は以下の通りである。</p> <p>バナドセン(V)またはクロモセンビスアミド(Cr)配位子を有する錯体合成を行い、VFe、VCo、CrFe、CrCo の異種金属二核錯体を合成した。以上の異種金属二核錯体は、単結晶 X 線構造解析によって異核金属同士の距離が十分に短く、SQUID 測定および DFT 計算を行うことで、金属間には有意な結合性の相互作用があることなどが明らかとなった。この金属間の結合性による電子の非局在化のため、低原子価において準安定状態が保持され得る。したがって電気化学測定により、相当に負側の電位で可逆な酸化還元波が観測された。そこで、アルゴン雰囲気下でこれらの異種金属二核錯体還元したところ、VFe の異種金属二核錯体は窒素分子と反応し、窒素分子が二電子還元された錯体が生成物として得られることが単結晶 X 線構造解析によって明らかになった。さらに一連の異種金属二核錯体の系において、窒素分子の触媒的活性化により、アンモニアが生成することを確認した。</p> <p>この論文に対して、副査の教授らによる予備審査を事前に行ったのち、2023 年 2 月 1 日に博士公聴会を開催し、化学専攻 A コースの教授全員による審査を行った。この公聴会の直後に開かれた化学専攻 A コースの教授全員による審査委員会において、この博士論文の内容および公聴会における発表内容と質疑応答に基づいた評価を行なった。その結果、本論文は学位論文として十分価値あり、本学の博士号を授与するに値すると認められた。</p> | | | |