

4P103

ピンサー型鉄錯体を用いたアンモニアボラン脱水素反応に関する理論的研究 (東大院工) ○黒木彩香、牛山浩、山下晃一

Theoretical study of ammonia borane dehydrogenation catalyzed by iron pincer complexes
(The Univ. of Tokyo) ○Ayaka Kuroki, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita

【序論】

水素貯蔵材料の性質には、温和な条件で水素の貯蔵・放出ができること、水素吸蔵量が多いこと、水素放出の速度が速いことが求められる。特に自動車に搭載する水素貯蔵材料は、より軽量であることが重要視され、水素供給物質として水素含有率の高いアンモニアボラン (NH_3BH_3) が有力な候補である。アンモニアボラン 1 分子から最大 3 分子の水素を脱離することができるが、その副生成物となる窒化ホウ素(BN)_n は非常に安定であり、アンモニアボランを再生させるリサイクル可能な貯蔵システムには好ましくない。しかし、脱離する水素を減らしポリボラジレンを生成することができれば、ヒドラジン (N_2H_4) を用いてアンモニアボランが再生できることが報告されている[1]。

アンモニアボランの脱水素触媒として活性が示されているものは、希少金属を用いたものが極めて多く、安価で安定に供給される金属を用いた触媒の例はまだ少ない。しかし、近年 Bhattacharya らによってアンモニアボラン 1 分子あたり 2.3-2.5 分子の H_2 を放出することのできる図 1 に示す鉄触媒が報告された[2]。A の POCOP 配位子のフェニル基と反対側の P に結合するメチル基がひとつフェニル基に置換されたものが B、さらに、B の POCOP 配位子のフェニル基のパラ位がメトキシ化されたのが C である。触媒活性は、 $\text{C} > \text{B} > \text{A}$ の順で高い。

本研究では、エネルギーダイアグラムを計算することで触媒反応メカニズムを解析した。さらに、配位子の違いによる触媒活性の違いについて検討し、その結果を報告する。

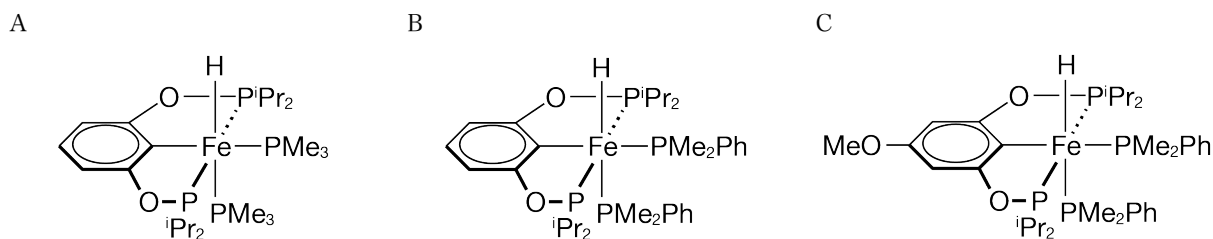


図 1 アンモニアボラン水素脱離反応活性を示すピンサー型鉄触媒

【計算方法】

反応サイクルにおける各構造の Gibbs エネルギーを計算し、エネルギーダイアグラムを算出した。計算手法は M06、基底関数は、Fe は LanL2DZ に $\zeta=2.462$ の f 軌道を加え、その他の原子は 6-31G(d,p) とした。計算パッケージは Gaussian09 を用い、THF の溶媒効果は PCM 法により考慮した。また、すべての系でイソプロピル基をメチル基に置換して計算を行った。

【結果】

エネルギーダイアグラムから、B、Cと比較してAの触媒ではプロトン・ヒドリド移動の活性化エネルギーが非常に高かった。Aに比べてBとCで速く水素が放出する原因は、この活性化エネルギーの違いによるものとみられる。遷移状態の電子状態の解析の結果、これはBとCがもつフェニル基により NH_2BH_2 が放出される過程で空間的に有利な状況を作り出されていることによるものであることがわかった。また、BよりもCのほうがアンモニアボランが付加したときのエネルギーが低くなっている。これは、Cのメトキシ基が電子供与の効果を示しているためと考えられる。詳細は当日に報告する。

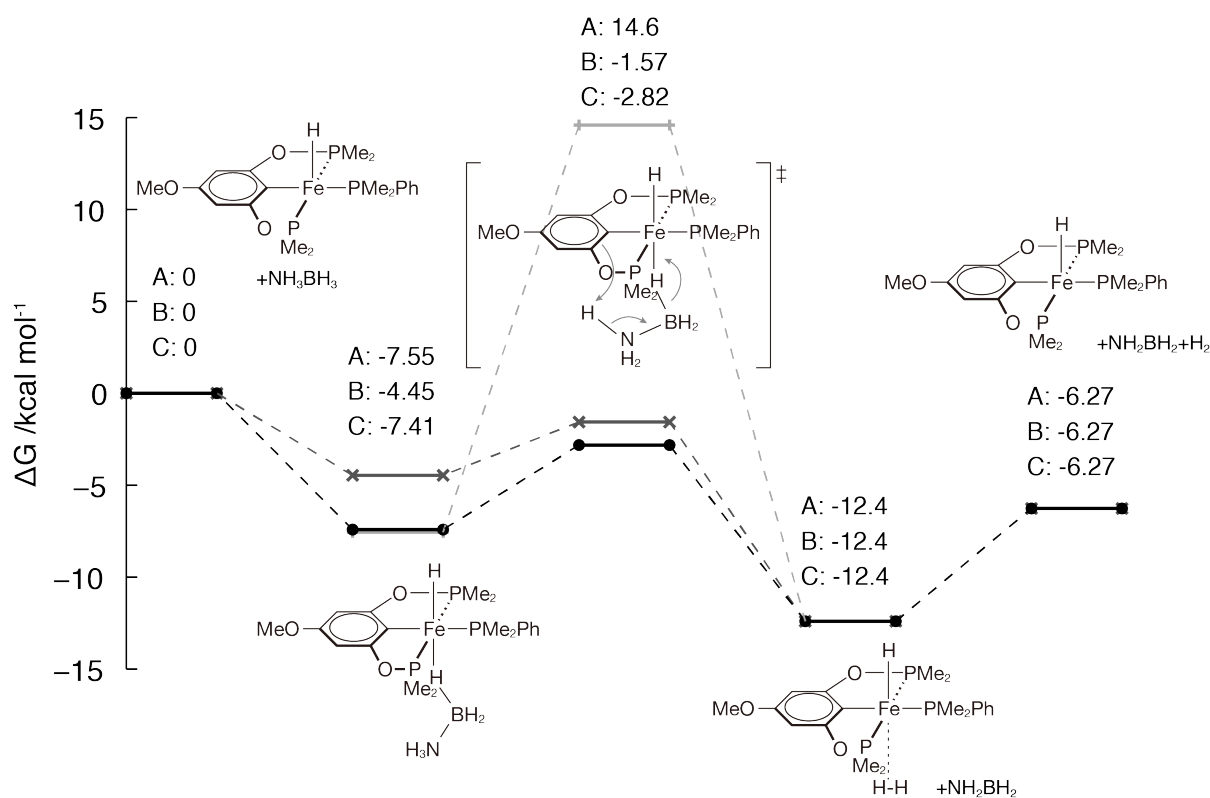


図2 エネルギーダイアグラムと触媒Cの各構造式

参考文献

- [1] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. G. III, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, and M. Vasiliu, *Science*, 331, 1426 (2011)
- [2] P. Bhattacharya, J. A. Krause, and H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 11153 (2014)