

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis and Reactivity of Molybdenum-Pincer
Complexes toward Catalytic Nitrogen Fixation

(ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と
触媒的窒素固定に対する反応性)

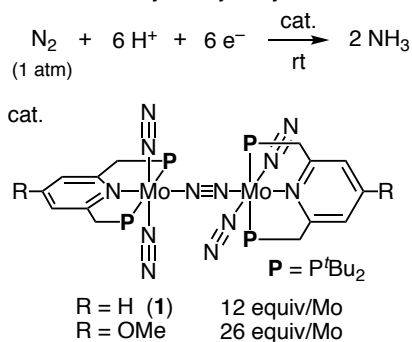
氏 名 永澤 彩

1. 緒言

工業的窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法は、高温・高圧条件を必要とするエネルギー多消費型プロセスである。したがって、エネルギー消費を抑えるために常温・常圧という穏和な条件下で触媒的にアンモニアを合成するプロセスの開発が必要である。一方で、自然界ではニトロゲナーゼと呼ばれる酵素が常温・常圧という穏和な条件下で窒素ガスからアンモニアを合成しており、その活性中心の構造を模倣した遷移金属錯体を用いた穏和な条件下での人工的なアンモニア合成が研究されてきた。

しかし、現在までに穏和な条件下で遷移金属錯体を用いて触媒的に窒素分子からアンモニアを合成した例は数例に限られている。2003年に Schrock らは、トリアミドアミン配位子を持つモリブデン窒素錯体を用いることで、常温・常圧での触媒的な窒素ガスからのアンモニア合成に初めて成功した。また、Peters らはトリホスフィンボラン配位子を持つ鉄錯体を用いることで、穏和な条件で触媒的に窒素分子をアンモニアへと変換することに成功した。我々の研究室でも、三座の PNP 型ピンサー配位子をもつ二核モリブデン窒素錯体 **1** を用いて、常温・常圧下で触媒的に窒素分子をアンモニアへと変換することに成功している (Scheme 1)。さらに、この錯体の PNP 配位子のピリジン環の 4 位に電子供与性基を導入することで、アンモニア合成における触媒活性が向上することを見出している。本反応の反応機構は DFT 計算により、錯体が二核構造を保持することにより効率的な電子授受が可能になった結果、末端窒素

Scheme 1. Previous works: formation of ammonia catalyzed by molybdenum-PNP complexes



配位子へのプロトン化が進行していることが明らかになった。

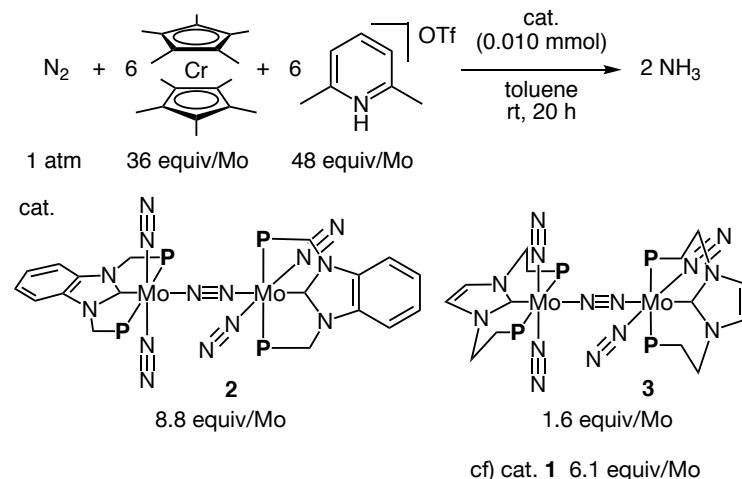
本学位論文では、温和な条件下における高活性なアンモニア合成反応の開発を目指し、種々のモリブデン錯体の開発に取り組んだ。

2. PCP 配位子を有する二核モリブデン窒素錯体を用いた触媒的窒素固定反応

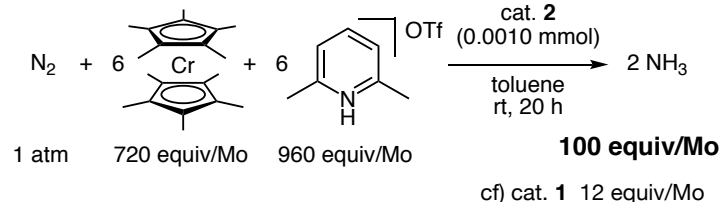
PNP 配位子を有するモリブデン窒素錯体 **1** を用いたアンモニア合成反応では、反応後に錯体の PNP 配位子の金属中心からの解離が観測されており、これが触媒の失活の原因のひとつとして考えられる。そこで、二核モリブデン錯体のピンサー配位子の電子供与能を高くし、かつピンサー配位子の金属中心からの解離を防ぐことでアンモニア合成に対する触媒活性を向上させることができると考え、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) に注目した。本研究では、NHC 部位を中心に持ち、NHC 部位とホスフィンとをメチレン鎖で繋いだ PCP[1] 配位子、およびエチレン鎖で繋いだ PCP[2] 配位子を新規に設計・合成した。これらの PCP 配位子を持つモリブデン錯体を用いることで、さらなる触媒活性の向上を目指した。

新規に合成した PCP[1] 配位子および PCP[2] 配位子を持つ二核モリブデン窒素錯体 **2** および **3** を用いた触媒的アンモニア合成反応を検討した (Scheme 2)。まず、触媒量の錯体 **2** 存在下、還元剤としてモリブデン原子あたり 36 当量の Cp^*_2Cr ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)、プロトン源として触媒あたり 48 当量の $[\text{LutH}]\text{OTf}$ ($\text{Lut} = 2,6\text{-lutidine}$, $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) を用いて、常圧の窒素雰囲気下トルエン中室温で 20 時間反応

Scheme 2. Catalytic formation of ammonia with molybdenum-PCP complexes



Scheme 3. Catalytic formation of ammonia with molybdenum-PCP[1] complex



させた。生成したアンモニアはモリブデン原子あたり 8.8 当量と、錯体 **1** (6.1 当量) よりも高い触媒活性を示した。一方で、錯体 **3** を触媒として用いた場合には、モリブデン原子あたり 1.6 当量のアンモニア生成にとどまり、触媒的に反応が進行したと判断できる 2 当量のアンモニア生成を超えることはできなかった。高い触媒活性を示した窒素錯体 **2** を用いて最適条件を検討したところ、最高でモリブデン原子あたり 100 当量のアンモニアが生

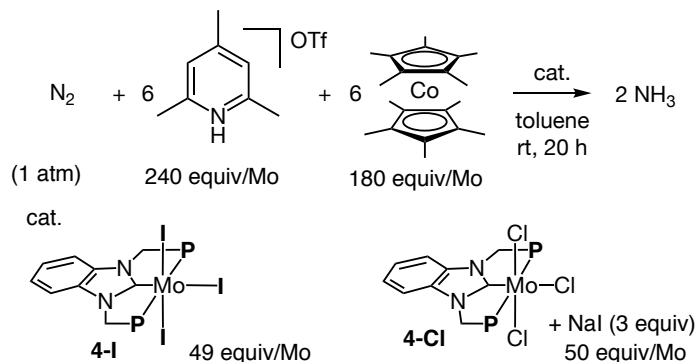
成した (Scheme 3)。PNP 錯体 **1** を用いた場合に生成するアンモニアは最高でモリブデン原子あたり 12 当量であり、PCP[1]錯体 **2** を用いることで PNP 錯体 **1** と比較して触媒活性を 1 桁向上させることに成功した。

3. PCP 配位子を有するモリブデントリハライド錯体を用いた触媒的窒素固定反応

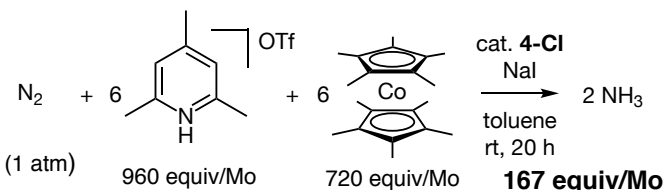
我々の研究室では最近、PNP 配位子を有するモリブデントリヨード錯体が同じ PNP 配位子を持つ二核モリブデン窒素錯体 **1** の 35 倍の触媒活性を示すことを見出している。この反応系では、モリブデントリヨード錯体を 2 電子還元することで窒素架橋二核モリブデン錯体が生成し、その架橋窒素配位子の窒素—窒素結合切断反応が触媒サイクルの鍵段階であると考えている。以上の背景から、PCP 配位子を持つモリブデントリハライド錯体を用いることでより高い触媒活性を達成できると考えた。

まず、PCP[1]配位子を持つモリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応を検討した (Scheme 4)。触媒量の PCP[1]配位子を有するモリブデントリヨード錯体 **4-I** 存在下、還元剤としてモリブデン原子あたり 180 当量の Cp^*_2Co 、プロトン源として 240 当量の $[\text{CoH}]\text{OTf}$ (Co = 2,4,6-collidine) を用いて、常圧の窒素雰囲気下トルエン中室温で 20 時間反応させたところ、49 当量のアンモニアが生成した。次に、PCP[1]配位子を有するモリブ

Scheme 4. Catalytic formation of ammonia with molybdenum-trihalide complexes bearing PCP[1] ligand



Scheme 5. Catalytic formation of ammonia with molybdenum-trihalide complex bearing PCP ligand



デントリクロロ錯体 **4-Cl** に 3 当量のヨウ化ナトリウムを添加し、同様の反応を行ったところ 50 当量のアンモニアが生成し、トリヨード錯体 **4-I** と同程度の活性を示した。この結果は、系中でヨウ化物イオンがモリブデン中心に配位して生成したモリブデンヨード錯体が活性種となったためであることが示唆される。さらに条件検討を行ったところ、錯体 **4-Cl** および 3 当量のヨウ化ナトリウム存在下、モリブデン原子あたり 167 当量のアンモニアが生成した (Scheme 5)。これは、対応する PCP[1]配位子をもつモリブデン窒素錯体 **2** の約 1.7 倍の活性である。

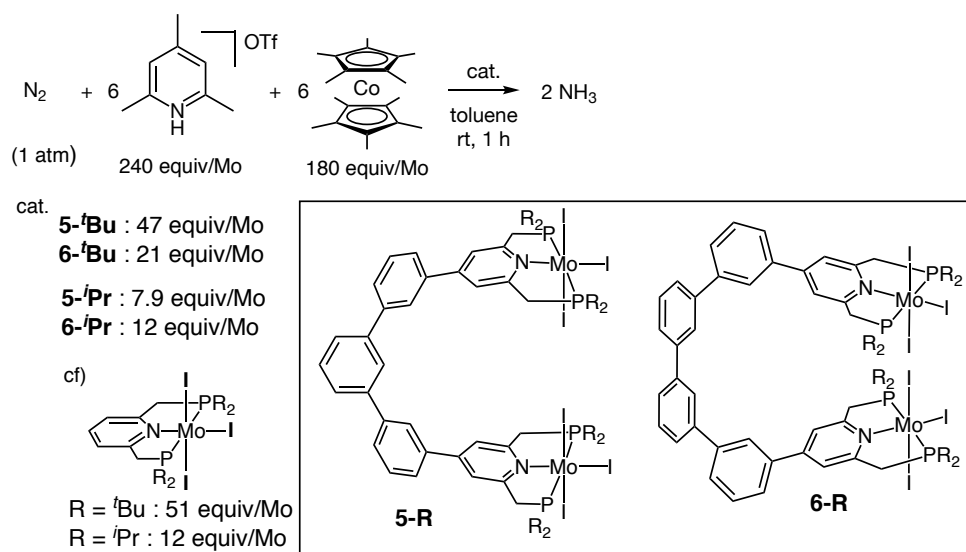
4. フェニレン鎖で連結された PNP 配位子を有するモリブデン錯体の合成

PNP 配位子を有するモリブデントリヨード錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応では、

鍵中間体として窒素架橋二核モリブデン錯体を経由すると想定している。この中間体の生成および窒素-窒素三重結合の切断反応を促進させるために、2つのPNP配位子のピリジン環の4位どうしを連結することが効果的であると考えた。そこで、本研究では*m*-ターフェニレンおよび*m*-テトラフェニレン鎖で2つのPNP配位子を連結した配位子およびこの配位子を有するモリブデン錯体を新規に設計した。

新規に合成した*m*-ターフェニレン鎖および*m*-テトラフェニレン鎖で連結したPNP配位子を有する二核モリブデンヨード錯体**5-R**、**6-R** (R = *t*Bu or *i*Pr)を用いたアンモニア合成を検討した (Scheme 6)。触媒量の**5-*t*Bu** および**6-*t*Bu** 存在下、還元剤としてモリブデン原子あたり180当量のCp*₂Co、プロトン源として240当量の[CoI₂H]OTfを用いて、常圧の窒素雰囲気下トルエン中室温で1時間反応させたところ、それぞれ47当量、21当量のアンモニアが生成した。**5-*t*Bu** を用いた場合には、対応するフェニレン鎖を持たない単核のモリブデントリヨード錯体と同等の高い触媒活性を示した。次に、触媒量の**5-*i*Pr** および**6-*i*Pr** 存在下同様の実験を行ったところ、それぞれ7.9当量、12当量のアンモニアが生成した。対応する単核の錯体を用いた場合には12当量のアンモニアが生成することを確認しており、フェニレン鎖で連結した錯体も同等の触媒活性を示した。

Scheme 6. Catalytic formation of ammonia with phenylene-linked molybdenum-iodide complexes



5. まとめ

本学位論文では、過去のモリブデン窒素錯体を用いた窒素固定反応の反応系からの考察を踏まえて戦略的にPCP配位子を設計し、アンモニア合成反応における大幅な触媒活性の向上に成功した。さらに、PNP配位子をフェニレン鎖で連結した錯体の合成にも成功し、対応する単核の錯体とアンモニア合成反応において同等の触媒活性を示した。これらの結果は、常温・常圧での窒素固定反応の実用化に向けた大きな前進であり、今後の窒素固定反応の開発の指針となる重要な成果である。