

博士論文（要約）

Development of Catalytic Nitrogen Fixation with Samarium Diiodide as Reductant

（ヨウ化サマリウムを還元剤として利用した触
媒的窒素固定反応の開発）

芦田 裕也

Development of Catalytic Nitrogen Fixation with Samarium Diiodide as Reductant

(ヨウ化サマリウムを還元剤として利用した触媒的窒素固定反応の開発)

システム創成学専攻 芦田 裕也

1. 緒言

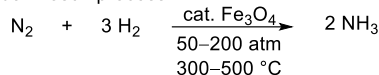
アンモニアは世界で年間 1.7 億トン生産されており^[1]、様々な化成品、医薬品、化学肥料等の原料として利用されている重要な化学工業製品の一つである。現在アンモニアはハーバー・ボッシュ法により窒素ガスと水素ガスから製造されているが、ハーバー・ボッシュ法は高温高压という過酷な反応条件を必要とし、さらに原料となる水素ガスの製造のため化石燃料を使用し、多量の二酸化炭素を排出するプロセスとなっている(Scheme 1a)^[2]。一方で、自然界では窒素固定酵素ニトロゲナーゼが常温・常圧という温和な条件下で窒素ガスからアンモニアを合成している。ニトロゲナーゼの活性中心は遷移金属を含むクラスター構造を有していることが知られており(Scheme 1b)^[3]、そのためニトロゲナーゼを模倣した遷移金属触媒を用いた、温和な条件下で二酸化炭素を排出しないクリーンなアンモニア合成プロセスの開発が活発に研究されてきた(Scheme 2)^[4-9]。

2003年に Schrock らは、トリアミドアミン配位子を有するモリブデン窒素錯体を触媒とし、還元剤とプロトン源を用いることで、常温・常圧下での窒素ガスからの触媒的アンモニア合成反応の開発に初めて成功した^[4]。また、当研究室では 2011 年に三

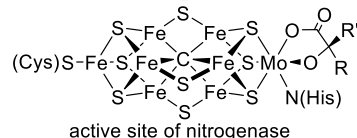
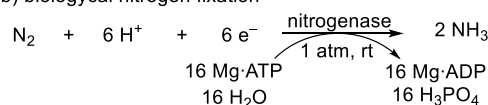
座 PNP ピンサー配位子を有する窒素架橋二核モリブデン錯体を触媒とすることで、二例目となるアンモニア合成反応を報告した^[5a]。また 2017 年には、PNP 配位子を有するモリブドトリヨード錯体を触媒とすることで、類似の反応条件において触媒のモリブデン原子当たり 415 等量という高い活性を示すアンモニア合成反応を達成している^[5b]。Peters ら^[6]、Liddle ら^[7]、当研究室^[8]により触媒としてモリブデン以外に鉄、ルテニウム、オスミウム、チタン、コバルト、バナジウムを中心金属に有する錯体を用いた、極低温下(-78 °C)での触媒的なアンモニア合成反応が報告されている。このように遷移金属錯体を用いた触媒的なアンモニア合成反応は過去数年で著しい発展を遂げてきたが、反応に使用する還元剤とプロトン源は、調製が困難で、高価な試薬に限られていた。クリーンな次世代型のアンモニア合成反応を開発するためには、これらの還元剤とプ

Scheme 1

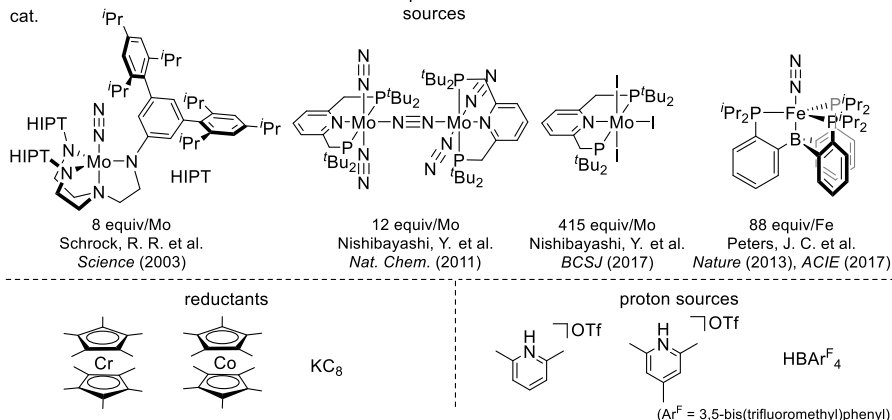
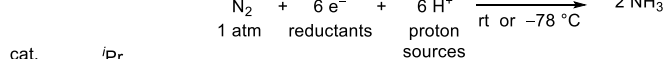
(a) Haber-Bosch process



(b) biological nitrogen fixation



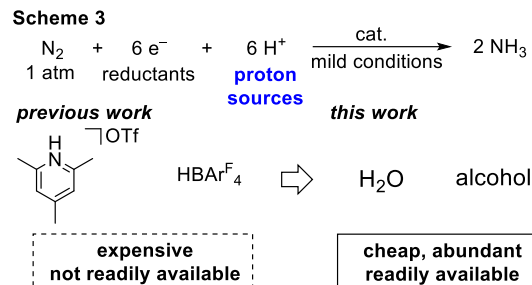
Scheme 2



ロトン源を安価で、豊富に存在し、取り扱い容易な試薬に代替することが大きな課題であった。

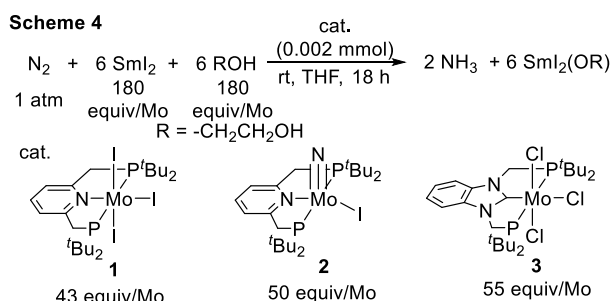
2. ヨウ化サマリウムを還元剤とした触媒的アンモニア合成反応^{(1),(2)}

安価で豊富に存在しており、取り扱いが容易なプロトン源としてアルコールや水が挙げられる(Scheme 3)。しかしながら、アルコールや水の酸性度は従来型のプロトン源と比べても低く、反応性に乏しいという問題があった。更に、触媒である低原子価の遷移金属錯体とこれらのプロトン源は容易に反応し、触媒失活種である金属オキシ錯体を生成することが一般的に知られており、アルコールや水を直接使用した触媒的アンモニア合成は困難であった。



これらのプロトン源を利用するために還元剤としてヨウ化サマリウム(SmI₂)に着目した。SmI₂は有機合成分野で古くから広く用いられている還元剤であり、特にアルコールや水と組み合わせることでプロトン共役電子移動(Proton Coupled Electron Transfer: PCET)と呼ばれる反応機構により、還元反応を進行させることが知られている^[10]。PCETとは、プロトン移動と電子移動が協奏的に進行する反応機構であり、段階的なプロトン化および還元反応に比べて、反応に要する活性化エネルギーが小さくなり、還元反応が効率的に進行することが知られている。これらの背景を踏まえて、これまで開発されたモリブデン触媒とSmI₂を用いて、アルコールや水をプロトン源として用いた温和な条件での触媒的アンモニア合成反応の開発を目指した。

触媒量(0.002 mmol)のPNPピンサー配位子を有するモリブデン錯体 **1** 存在下、常圧の窒素ガスと還元剤として錯体あたり 180 当量の SmI₂、プロトン源として錯体あたり 180 当量のエチレングリコールをテトラヒドロフラン(THF)中、室温で 18 時間攪拌した(Scheme 4)。その結果、モリブデン原子あたり 43 当量のアンモニアが生成した。また、同一配位子を有するモリブデンニトリド錯体 **2**、PCP ピンサー配位子を有するモリブドトリクロロ錯体 **3**^[5c]を用いた場合、触媒活性が向上してそれぞれ 50 当量、55 等量のアンモニアが生成した。



続いて、触媒に対する還元剤とプロトン源の当量を増やして反応を検討した(Table 1)。触媒として最も高い活性を示した **3** (25 nmol)存在下、常圧の窒素ガスと触媒あたり 14400 当量の SmI₂ 及びエチレングリコールとを反応させたところ、触媒のモリブデン原子あたり 3650 当量のアンモニアが生成した(SmI₂基準で 76%収率)。更にプロトン源としてエチレングリコールに代えて水を用いたところ、触媒のモリブデン原子あたり 4350 当量のアンモニアが生成した(SmI₂基準で 91%収率)。さらに触媒反応の初期 1 分間におけるアンモニア生成量は、プロトン源としてエチレングリコールを用い

Table 1

$$\text{N}_2 + 6 \text{SmI}_2 + 6 \text{ROH} \xrightarrow[\text{THF, rt, 4 h}]{\text{cat. 3 (25 nmol)}} 2 \text{NH}_3 + 6 \text{SmI}_2(\text{OR})$$

1 atm 14400 equiv/Mo 14400 equiv/Mo

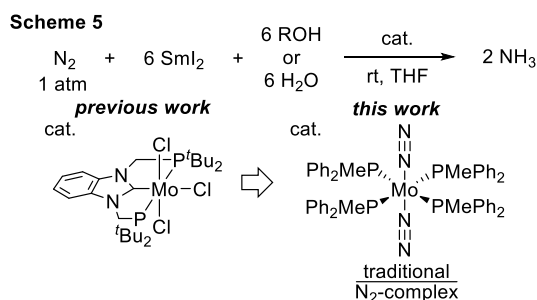
ROH	NH ₃
HOCH ₂ CH ₂ OH	3650 equiv/Mo 76% ^a
H ₂ O	4350 equiv/Mo 91% ^a

^aYield based on SmI₂.

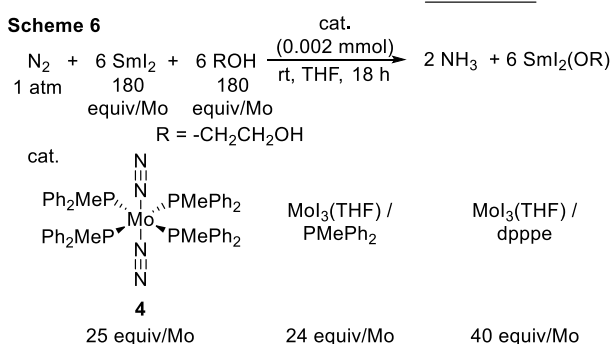
た場合に 117 当量、水を用いた場合に 113 当量であり、1 分間あたり約 120 当量のアンモニアが生成した。この値は、従来の遷移金属触媒を用いた温和な条件下窒素固定反応における触媒回転頻度^[5c,6c]の約 100 倍程度の値であった。さらに、本触媒反応の触媒回転頻度は窒素固定酵素ニトロゲナーゼ(1 分間に約 40–120 当量)に匹敵する値であった^[11]。また、反応機構に関する検討から、この高い触媒活性は PCET 機構により達成されていることが示唆されている。

3. 単純ホスフィンを配位子とするモリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応⁽³⁾

前項で述べた SmI_2 とアルコールや水を用いた新しいアンモニア合成反応系について、より深い知見を得ることは、今後の反応系開発における指針を立てるためにも重要である。そこで、開発した新しい反応系の触媒適用範囲を調査するため、精密に設計された合成難度の高い配位子を有する錯体群以外を触媒として用いることを試みた。具体的には、従来型のメタロセンを還元剤とする反応系ではアンモニア合成の触媒活性を示さなかった古典的な窒素錯体^[9]の触媒活性を調査し、その反応機構について知見を得ることで SmI_2 を還元剤とする新しい反応系の特徴を見出すことを試みた(Scheme 5)。



触媒量(0.002 mmol)の単純なホスフィン配位子であるジフェニルメチルホスフィン(PMePh_2)を有するモリブデン窒素錯体 **4** 存在下、常圧の窒素ガスと還元剤として錯体あたり 180 当量の SmI_2 、プロトン源として錯体あたり 180 当量のエチレングリコールを THF 中、室温で 18 時間攪拌した(Scheme 6)。その結果、モリブデン原子あたり 25 当量のアンモニアが生成した。また興味深いことに、触媒前駆



体として $\text{MoI}_3(\text{THF})_3$ 、配位子として市販の PMePh_2 を *in situ* で反応系に加えた際に、触媒 **4** と同程度の触媒活性を示した。これは事前に触媒を合成することなくとも、触媒的アンモニア合成反応における活性評価を行えることを示している。そこで、種々の市販の配位子を検討したところ、ジフェニルホスフィノペンタン(dpppe)を配位子として用いた際に最も良好な活性を示し、モリブデン原子あたり 40 当量のアンモニアが生成した。また、本反応系においても水がプロトン源として働くことも確認している。本結果は、市販の単純なホスフィン配位子を有する錯体を用いた触媒的アンモニア合成に成功した初めての例である。

4. クロム錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応⁽⁴⁾

窒素固定の分野においては、ニトロゲナーゼにも含まれているモリブデンを用いた触媒反応が活発に研究されてきた。例えば、初の触媒的アンモニア合成の例はモリブデン錯体を触媒としており、また室温条件下における触媒反応はモリブデン金属でのみ達成されていた^[4,5]。そのため、モリブデン以外の金属を用いた室温条件下における触媒的アンモニア合成反応の開発は、解決すべき課題の一つである。一方で、モリブデンの同族元素のクロムは安価で地球上に豊富に存在する元素であるが、クロム錯体を用いた窒素固定に関する報告例は非常に限られており、触媒的ア

ンモニア合成の成功例は報告されていない。このような背景から、クロム錯体を用いた温和な条件下での触媒的なアンモニア合成反応の開発を検討した。

クロム錯体としてモリブデン触媒で活性の最も高い PCP ピンサー配位子を有する錯体 **3**^[5c] の類縁錯体に着目し、新規クロム錯体 **5–9** を合成した (Table 2)。新規に合成したクロム触媒を用いて触媒反応の検討を行った。触媒量 (0.002 mmol) のクロム錯体 **5** 存在下、常圧の窒素ガスと還元剤として錯体あたり 180 当量の SmI₂、プロトン源として錯体あたり 180 当量のエチレングリコールを THF 中、室温で 7 日間攪拌した (Table 2)。その結果、クロム原子あたり 10 当量のアンモニアが生成した。また、合成したクロム錯体 **6–9** についても触媒反応の検討を行い、いずれも **5** と同程度からやや低い触媒活性を示すことを確認した。さらに、錯体 **5** を用いてプロトン源として水を用いた場合には、アンモニア生成量はクロム原子当たり 14 当量に向上し、水が最適なプロトン源として働くことが判明した。本結果はクロム錯体を用いた触媒的なアンモニア合成の初めての例であり、室温という温和な条件で進行した反応としては、モリブデン以外の金属錯体を用いた初めての成功例である。

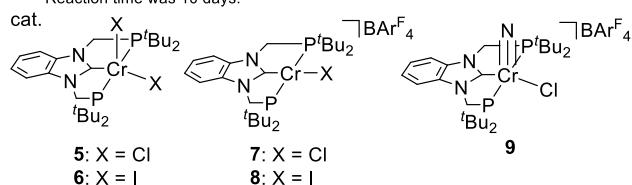
Table 2

$$\text{N}_2 + 6 \text{SmI}_2 + 6 \text{ROH} \xrightarrow[\text{rt, THF, 7 d}]{\text{cat. (0.002 mmol)}} 2 \text{NH}_3 + 6 \text{SmI}_2(\text{OR})$$

1 atm 180 equiv/Cr 180 equiv/Cr

entry	cat.	ROH	NH ₃ (equiv/Cr)
1	5	HOCH ₂ CH ₂ OH	10
2 ^a	6	HOCH ₂ CH ₂ OH	10
3	7	HOCH ₂ CH ₂ OH	7
4	8	HOCH ₂ CH ₂ OH	4
5	9	HOCH ₂ CH ₂ OH	10
6	5	H ₂ O	14

^aReaction time was 10 days.



5. まとめ

本研究では、温和な条件下における触媒的なアンモニア合成法として、還元剤として SmI₂ を用いることで、プロトン源として従来は使用できなかったアルコールや水を用いることに成功した。また、開発した反応系を用いることで、PCET 機構を経由することによる高活性な触媒系や新規触媒系の開発を達成した。本論文で開発に成功した一連の研究成果は、次世代型アンモニア合成法開発における基盤技術となるものとして期待される。開発に成功した新しい反応系は、省エネルギーで二酸化炭素の排出量が少ない持続可能な次世代型アンモニア合成法であり、アンモニアをエネルギーキャリアとして利用する「窒素社会」を実現する上で重要な知見である。

【参考文献】

- [1] *Mineral Commodity Summaries 2019*, U. S. Geological Survey: Reston, 2019. [2] (a) Liu, H. *Ammonia Synthesis Catalyst*, Chemical Industry Press & World Scientific: Singapore & Beijing, 2013. (b) Boerner, L. K. *Chem. Eng. News.* **2019**, *97*, 20. [3] Lancaster, K. M.; Roemelt, M.; Ettenhuber, P.; Hu, Y.; Ribbe, M. W.; Neese, F.; Bergmann, U.; DeBeer, S. *Science* **2011**, *334*, 974. [4] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science*, **2003**, *301*, 76-78. [5] (a) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120. (b) Arashiba, K.; Eizawa, A.; Tanaka, H.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1111. (c) Eizawa, A.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Kuriyama, S.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874. [6] (a) Anderson, J. S.; Rittle, J. Peters, J. C. *Nature* **2013**, *501*, 84. (b) Buscagan, T. M.; Oyala, P. H.; Peters, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6921. (c) Fajardo, J. Jr.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16105. [7] Doyle, L. R.; Wooles, A. J.; Jenkins, L. C.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6314. [8] (a) Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Matsuo, Y.; Tanaka, H.; Ishii, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y.

Nat. Commun. **2016**, *7*, 12181. (b) Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291. (c) Sekiguchi, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064-9068. [9] For a review, see: Nishibayashi, Y. *Transition Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity*; Wiley-VCH. 2019. [10] (a) Bartulovich, C. O.; Flowers, R. A., II *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16142. (b) Kolmar, S. S.; Mayer, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10687. [11] Brown, K. A.; Harris, D. F.; Wilker, M. B.; Rasmussen, A.; Khadka, N.; Hamby, H.; Keable, S.; Dukovic, G.; Peters, J. W.; Seefeldt, L. C.; King, P. W. *Science* **2016**, *352*, 448.

【発表論文】

- (1) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Nature* **2019**, *568*, 536-540.
- (2) Ashida, Y.; Kondo, S.; Arashiba, K.; Kikuchi, T.; Nakajima, K.; Kakimoto, S.; Nishibayashi, Y. *Synthesis* **2019**, *51*, 3792-3795.
- (3) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Egi, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8927-8932.
- (4) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Kuriyama, S.; Nishibayashi, Y. to be submitted.
- (5) Miyake, Y.; Ashida, Y.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6966-6968.
- (6) Miyake, Y.; Ashida, Y.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6120-6125.
- (7) Nakajima, K.; Kitagawa, M.; Ashida, Y.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8900-8903.
- (8) Nakajima, K.; Ashida, Y.; Nojima, S.; Nishibayashi, Y. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 545-547.