

論文の内容の要旨

論文題目 Development of catalytic nitrogen fixation using transition-metal-dinitrogen complexes with PNP-pincer ligands
(PNP型ピンサー配位子を有する遷移金属窒素錯体を用いた触媒的窒素固定法の開発)

氏名 栗山 翔吾

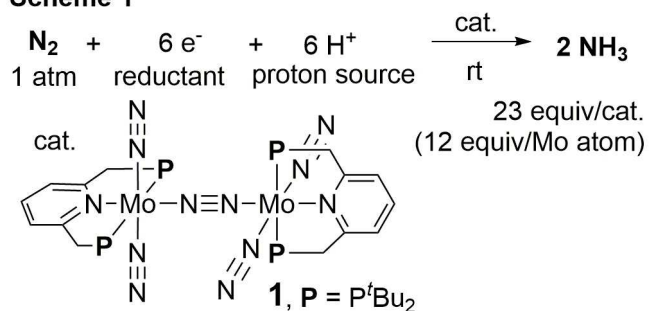
1. 緒言

工業的窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法は高温・高圧という過酷な反応条件によってアンモニアを生成するエネルギー多消費型プロセスである。それ故、省エネルギー型で進行する次世代窒素固定法の開発が大きな注目を集めている。一方で自然界に存在する窒素固定酵素ニトロゲナーゼは常温常圧という温和な条件下で大気中の窒素分子をアンモニアへと変換している。ニトロゲナーゼの活性部位の構造は、鉄・モリブデンといった遷移金属原子を含むクラスター構造であることが明らかにされている。これまでに様々な遷移金属窒素錯体の反応性についての研究が盛んに行われてきたが、触媒的なアンモニア生成反応は僅か 3 例に限られている。

2003 年に Schrock らは遷移金属窒素錯体を触媒として用いた常温常圧における触媒的アンモニア生成反応の開発に初めて成功した。トリアミドアミン型四座配位子を有する単核モリブデン窒素錯体を触媒として用いることで触媒当たり 8 当量のアンモニアが生成する

ことを報告している。2011 年に我々の研究室においても、PNP 型ピンサー配位子を持つ二核モリブデン窒素錯体 **1** を用いた反応系の開発に成功し、触媒当たり 23 当量のアンモニアが生成することを見出した (Scheme 1)。2013 年に Peters らは鉄触媒によるアンモニア生成反応の開発に初めて成功した。トリホスフィンボラン型四座配位子を有する鉄窒素錯体を用いて極めて低温で反応を行うことで触媒当たり 7 当量のアンモ

Scheme 1



アが生成することを報告している。

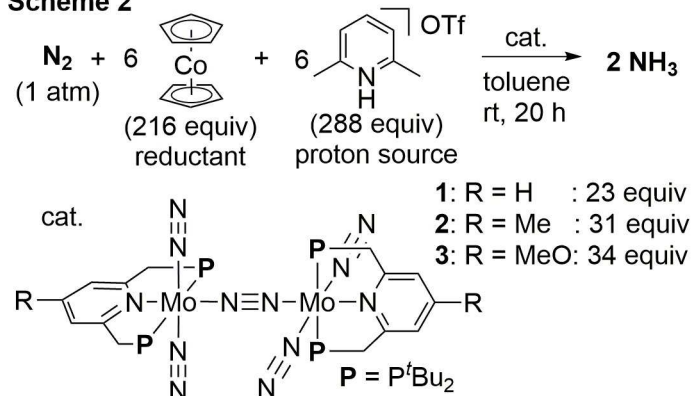
本研究では、PNP 型ピンサー配位子を持つ二核モリブデン窒素錯体 **1** を基にして、より高活性な触媒開発およびモリブデン以外の金属を用いた新規な触媒的窒素固定反応系の開発を行った。

2. モリブデン窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応における置換基効果

触媒反応における律速段階の一つは配位窒素分子のプロトン化段階であることが理論計算により示唆された。この結果を踏まえて、電子供与性基の導入によってプロトン化反応の段階を促進できると考え、ピリジン環の 4 位に電子供与性基であるメチル基およびメトキシ基を導入した PNP 型ピンサー配位子を有する二核モリブデン窒素錯体をそれぞれ合成した。合成した窒素錯体を触媒に用いて、窒素分子の触媒的還元反応を行った。常圧の窒素雰囲気下、窒素錯体に対して還元剤として CoCp_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) を 216 当量、プロトン源として $[\text{LutH}]\text{OTf}$ ($\text{Lut} = 2,6\text{-lutidine}$, $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) を 288 当量用いて、トルエン中室温で 20 時間反応させた (Scheme 2)。メチル基を有する錯体 **2**

を触媒に用いるとアンモニアの生成量は 31 当量へと増加した。さらに、メトキシ基を有する **3** を触媒に用いた場合は 34 当量のアンモニアが生成した。これらの結果は、ピリジン環へ導入した置換基が触媒活性に大きな影響を与えていることを示している。

Scheme 2

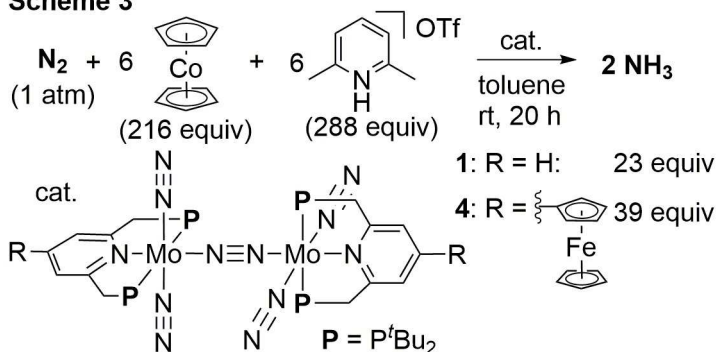


3. フェロセン置換 PNP 型ピンサー配位子を有するモリブデン窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応

自然界に存在する窒素固定酵素ニトロゲナーゼでは、活性部位の近傍に位置する金属クラスター間の速やかな電子移動が触媒的アンモニア生成の鍵反応であると考えられている。この知見を踏まえて、可逆な 1 電子酸化を起こすフェロセンを分子内に導入すればフェロセン内の鉄から反応活性点であるモリブデンへの分子内電子移動によって速やかに還元反応が進行すると考え、Scheme 3 に示すフェロセンを PNP 型ピンサー配位子に導入した二核モリブデン窒素錯体 **4** を合成した。

新規に合成した二核モリブデン窒素錯体 **4** を触媒として用いて窒素分子の触媒的還元

Scheme 3

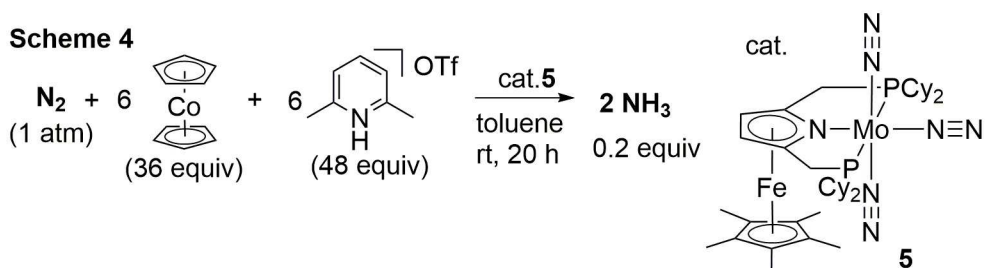


反応を行った。常圧の窒素雰囲気下、錯体 **4** に対して還元剤として CoCp_2 (216 当量)、プロトン源として $[\text{LutH}]\text{OTf}$ (288 当量) を用いてトルエン中室温で反応させたところ錯体あたり 39 当量のアンモニアが生成し、極めて高い触媒活性を示した (Scheme 3)。

4. アザフェロセンを母骨格とする PNP 型ピンサー配位子を有するモリブデン窒素錯体を用いた窒素分子の触媒的還元反応

これまでに達成した研究結果から、電子供与性基もしくは酸化還元活性部位であるフェロセンを PNP 型ピンサー配位子に導入することで触媒活性が向上することが明らかとなった。これらの知見を踏まえて、強い電子供与能を有すると同時に酸化還元活性部位として働くアザフェロセンを PNP 型ピンサー配位子の母骨格とすること考えた。

アザフェロセンを母骨格とする PNP 型ピンサー配位子および合成した配位子を有する単核モリブデン窒素錯体 **5** を新規に合成した。残念ながら単核窒素錯体 **5** は触媒的アンモニア生成反応に対して触媒活性を示さなかった (Scheme 4)。



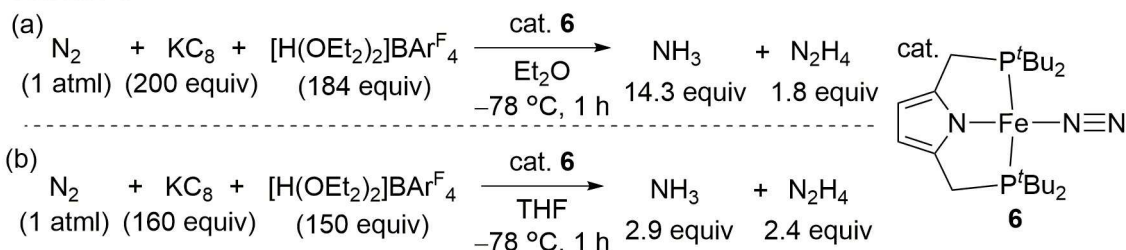
5. アニオン性 PNP 型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を用いた窒素分子の触媒的還元反応

ニトロゲナーゼの活性中心及びハーバー・ボッシュ法の触媒には共に鉄が利用されているため、鉄窒素錯体を用いた窒素固定反応の開発に関する研究は盛んに行われてきた。PNP 型ピンサー配位子を持つモリブデン窒素錯体が触媒的アンモニア生成反応に対して極めて有効な触媒として働いた研究成果を踏まえて、本研究では PNP 型ピンサー配位子を持つ鉄窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応の開発を行った。開発に際して、ピロールを母骨格とするアニオン性 PNP 型ピンサー配位子を用いて検討を行った。

まずアニオン性 PNP 型ピンサー配位子を持つ鉄窒素錯体 **6** を新規に合成した。続いて合成に成功した鉄窒素錯体 **6** を用いた窒素分子の触媒的還元反応を検討した。鉄窒素錯体 **6** を触媒として用いて、常圧の窒素ガスを還元剤である KC_8 と (200 当量) とプロトン源である $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, 184 当量) とを用いて Et_2O 中 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で反応させたところ、錯体あたり 14.3 当量のアンモニアと 1.8 当量のヒドラジンが生成した (Scheme 5a)。興味深いことに、溶媒として Et_2O の代わりに THF を用いると生成物であるアンモニアとヒドラジンの生成比が変化した。鉄窒素錯体 **6** を触媒として用いて、常圧の窒素ガスを KC_8 と (80 当量) とプロトン源である $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAr}^{\text{F}}_4$ (76 当量) とを用いて THF 中 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で反応させたところ、2.9 当量のアンモニアと 2.4 当量のヒドラジンが生成した (Scheme 5b)。これらの結果は、ア

ニオン性 PNP 型ピンサー配位子を持つ鉄窒素錯体が触媒的アンモニア生成反応において有効な触媒として働くことを示している。本反応系は、遷移金属窒素錯体を用いた窒素分子からのヒドラジンへの触媒的還元反応に成功した初めての例である。

Scheme 5

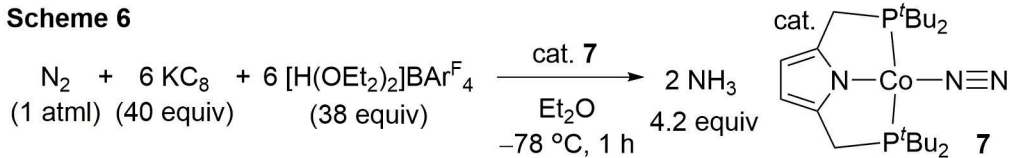


6. アニオン性 PNP 型ピンサー配位子を有するコバルト窒素錯体を用いた窒素分子の触媒的還元反応

これまでに窒素分子からの触媒的アンモニア生成反応において、有効な触媒として働いた遷移金属窒素錯体はモリブデンと鉄錯体に限られていた。モリブデンと鉄以外の他の金属を含む遷移金属窒素錯体が触媒的アンモニア生成反応に対する触媒能を有するかどうかは非常に興味深い。そこで本研究ではアニオン性 PNP 型ピンサー配位子を持つ鉄窒素錯体 **6** が触媒的アンモニア生成反応において有効な触媒として働いた結果を踏まえて、鉄と同じ第一周期遷移金属であるコバルトに着目し、対応するコバルト窒素錯体を触媒として用いた触媒的アンモニア生成反応の開発を行った。

最初にアニオン性 PNP 型ピンサー配位子を持つコバルト窒素錯体 **7** を新規に合成した。次にコバルト窒素錯体 **7** を触媒として用いた触媒的アンモニア生成反応の検討を行った。コバルト窒素錯体 **7** を触媒として用いて、常圧の窒素ガスを還元剤である KC_8 (40 当量) とプロトン源である $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAR}^{\text{F}_4}$ (38 当量) とを用いて Et_2O 中 $-78\text{ } ^\circ\text{C}$ で反応させたところ、錯体あたり 4.2 当量のアンモニアが生成した (Scheme 12)。本反応系は、コバルト窒素錯体を触媒として用いた窒素分子からの直接的なアンモニア生成に成功した初めての例である。

Scheme 6



7. まとめ

様々な PNP 型ピンサー配位子を有する遷移金属窒素錯体の合成に成功し、合成した窒素錯体が窒素分子の触媒的還元反応に対して有効な触媒として働くことを見出した。本研究で得られた成果は、より効率的な触媒的アンモニア生成反応系の開発につながる極めて重要な情報を与えると共に、窒素固定酵素ニトロゲナーゼの反応機構の解明にも極めて重要な知見を与えるものである。