

博士論文（要約）

Studies on Catalytic Nitrogen Fixation Using Base Metal Complexes

（卑金属錯体を用いた触媒的窒素固定に関する研究）

Ryuji Imayoshi

今吉 隆治

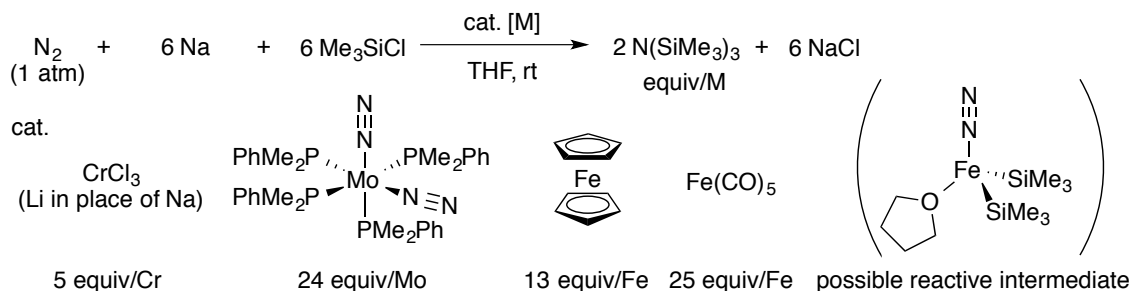
1. 緒言

工業的な窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法では、不均一系触媒を用いた窒素ガスと水素ガスの反応によりアンモニアが合成されている。しかし、同プロセスは高温・高圧の過酷な反応条件を必要とし、多量のエネルギーを消費する。そのため、より穏和な反応条件下における窒素固定法の開発を目指して、遷移金属錯体を用いた窒素分子の変換反応の研究が精力的に行われてきた。遷移金属錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応は2003年にSchrockらによって初めて達成された。同反応系では、触媒であるトリアミドアミン配位子を有するモリブデン窒素錯体の存在下、常温・常圧の反応条件下における窒素分子と還元剤およびプロトン化剤の反応により錯体当たり8当量のアンモニアが生成した。その後、所属研究室でもPNP型ピンスー配位子を有する窒素架橋二核モリブデン窒素錯体がアンモニア合成反応においてより有効な触媒となることが見出された。また、2013年にPetersらは低温の反応条件下において鉄窒素錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応を達成した。

一方、遷移金属を用いた穏和な反応条件下における窒素分子の触媒的シリル化反応によりシリルアミンが得られることは古くから知られている。1972年に椎名は三塩化クロムの存在下、シリル化剤として Me_3SiCl 、還元剤としてリチウムを用いると、常温・常圧の反応条件下において窒素分子のシリル化反応が進行し、用いた三塩化クロム当たり5当量の $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ が生成することを見出した (Scheme 1)。干鯛らは1989年に触媒として PMe_2Ph 配位子を有するモリブデン窒素錯体、還元剤としてナトリウムを用いることで錯体あたり24当量の $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ が得られることを報告した。2012年に所属研究室ではフェロセンやペンタカルボニル鉄などの入手容易な鉄錯体が同反応において触媒活性を有することを報告した。これは鉄錯体を用いた穏和な反応条件下における触媒的窒素固定反応の初めての報告例である。反応機構研究により、反応系中においてシリル配位子を有する鉄窒素錯体が生成し、触媒活性種として作用していることが示唆された。

本研究では卑金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応の開発と、新規な卑金属窒素錯体の合成および反応性の検討を行った。

Scheme 1. Catalytic silylation of molecular dinitrogen to silylamine



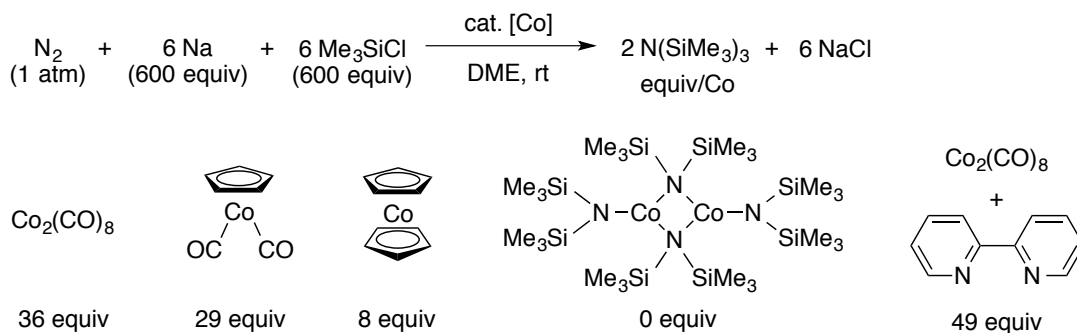
2. コバルト錯体を用いた窒素分子の触媒的還元反応

コバルトは鉄と同様に比較的安価な卑金属であり、従来の貴金属による触媒反応をコバルトによって代替する研究が活発に行われている。また、山本らによって報告されたコバルト窒素錯体 $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ は窒素ガス由来の窒素配位子を有する初めての遷移金属窒素錯体であり、コバルト錯体を用いた窒素固定反応の研究に興味を持たれる。しかし、コバルト窒素錯体の窒素配位子の変

換反応の報告例はごくわずかに限られており、コバルト錯体を用いた窒素分子の触媒的変換反応は達成されていなかった。このような背景のもと、コバルト錯体による窒素分子の触媒的シリル化反応を検討した。

常圧の窒素雰囲気下、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ に対してコバルト原子当たり 600 当量のナトリウムおよび 600 当量の Me_3SiCl を加えて 1,2-ジメトキシエタン (DME) 中室温で攪拌すると 36 当量の $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ が生成した (Scheme 2)。また、 $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) および Cp_2Co も触媒活性を有することが判明した。一方、反応中間体の一つとして予想されるコバルトシリルアミド錯体 $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ を用いた結果、 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ は全く生成しなかった。

Scheme 2. Cobalt-catalyzed silylation of molecular dinitrogen to silylamine



本反応の反応機構を調べるために反応中間体の単離を試みたが、単離には至っていない。鉄錯体を用いた窒素分子の触媒的シリル化反応との類似性により、反応系中でトリメチルシリル配位子を有するコバルト窒素錯体が生成して触媒活性種として作用すると仮定した。理論計算を用いてコバルト窒素錯体の生成に関して検討した結果、2 個のトリメチルシリル配位子および溶媒由来の DME 配位子を有するコバルト(II)窒素錯体 **A** が生成し得ることが示唆された (Figure 1)。触媒活性の向上を目的として DME よりも有効な二座配位子の探索を行った結果、コバルト原子当たり 1 当量の 2,2'-ビピリジン (bpy) を添加すると反応が促進されてコバルト原子当たり 49 当量の $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ が生成した (Scheme 2)。これは、bpy 配位子を有するより安定なコバルト窒素錯体が生成したためであると推測される。理論計算によって bpy 配位子を有するコバルト窒素錯体の生成に関して検討すると、**A** とは異なり 3 個のトリメチルシリル配位子および bpy 配位子を有するコバルト(III)窒素錯体 **B** がより安定な反応中間体として生成し得ることが示唆された (Figure 1)。本反応はコバルト錯体を用いた触媒的窒素固定反応の初めての成功例である。

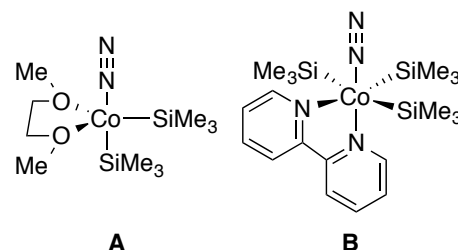


Figure 1. Molecular structures of **A** and **B** based on DFT calculations

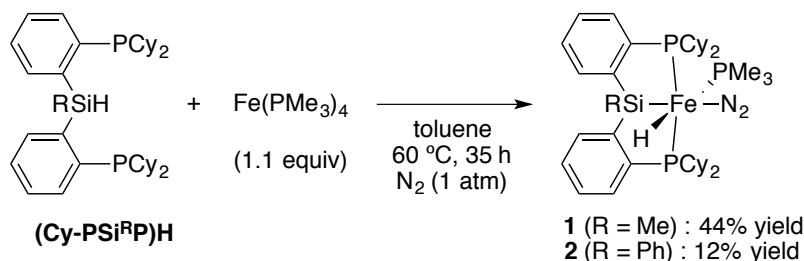
3. PSiP型ピンサー配位子を有する鉄およびコバルト窒素錯体の合成および反応性

前節で述べたこれまでの研究成果から、シリル配位子を有する鉄およびコバルト窒素錯体が窒素分子の触媒的変換反応の鍵となることが示唆された。一般にシリル配位子は電子供与性の高いことが知られおり、窒素分子の活性化に有効であると考えられる。これらを踏まえて PSiP 型ピンサー

配位子に着目し、同配位子を有する鉄窒素錯体およびコバルト窒素錯体の合成を検討した。

窒素雰囲気下において PSiP 型ピンサー配位子前駆体 (Cy-PSi^{Me}P)H (Cy-PSi^{Me}P = [(2-Cy₂PC₆H₄)₂SiMe]) と Fe(PMe₃)₄ のトルエン溶液を 60 °C で攪拌すると対応する PSiP 型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体 **1** が得られた (Scheme 3)。また、同様に (Cy-PSi^{Ph}P)H を用いても対応する鉄窒素錯体 **2** が生成した。

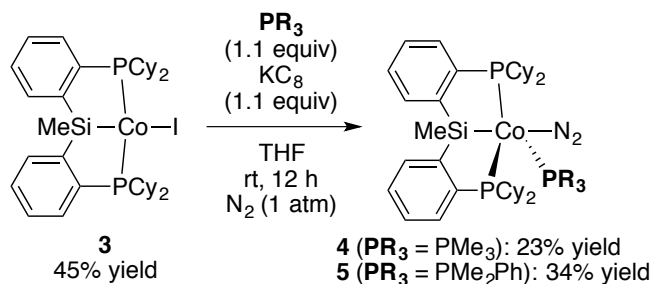
Scheme 3. Synthesis of iron–dinitrogen complexes bearing PSiP pincer ligands



次に PSiP 型ピンサー配位子を有するコバルト窒素錯体を合成した。窒素雰囲気下においてヨウ化コバルト錯体 **3** を PMe₃ 存在下 KC₈ で還元すると、対応するコバルト窒素錯体 **4** が得られた (Scheme 4)。PMe₃ の代わりに PMe₂Ph を用いても対応するコバルト窒素錯体 **5** が生成した。

合成に成功した鉄窒素錯体 **1** およびコバルト窒素錯体 **4** を用いて窒素分子のシリル化反応を検討した。常圧の窒素雰囲気下、鉄窒素錯体 **1** に対して 600 当量のナトリウムおよび 600 当量の Me₃SiCl を加えて THF 中室温で 20 時間攪拌すると触媒的にシリル化反応が進行し、15 当量の N(SiMe₃)₃ が生成した。コバルト窒素錯体 **4** はより高い触媒活性を有しており、28 当量の N(SiMe₃)₃ が生成した。

Scheme 4. Synthesis of cobalt–dinitrogen complexes bearing PSiP pincer ligand

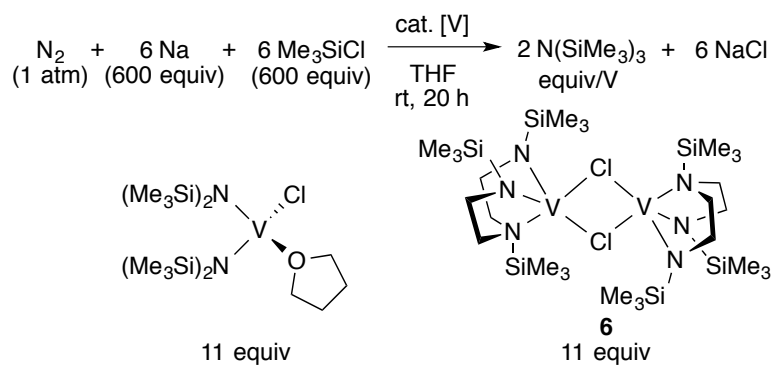


4. バナジウム錯体を用いた窒素分子の触媒的還元反応

自然界において常温・常圧の反応条件下で窒素固定を行っている窒素固定酵素ニトロゲナーゼは、活性部位に含まれる金属元素の種類によって [MoFe] 型、[VFe] 型、[Fe-only] 型に分類される。ニトロゲナーゼにおける窒素固定反応の機構は解明されていないが、モリブデン、鉄、バナジウムを含む錯体を用いることが穏和な反応条件下における窒素固定反応開発の鍵になると予想される。これまでに、モリブデン錯体または鉄錯体を用いた触媒的窒素固定反応は達成されたが、バナジウム錯体に関しては報告例が無かった。このような背景のもと、バナジウム錯体を用いた窒素分子の触媒的シリル化反応を検討した。

常圧の窒素雰囲気下、バナジウムシリルアミド錯体 VCl[N(SiMe₃)₂]₂(thf) に対して 600 当量のナトリウムおよび 600 当量の Me₃SiCl を加えて THF 中室温で 20 時間攪拌すると 11 当量の N(SiMe₃)₃ が生成した (Scheme 5)。Cloke らによって報告された二核バナジウム錯体 **6** を用いた結果、バナジウム原子当たり 11 当量の N(SiMe₃)₃ が得られた。本反応はバナジウム錯体を用いた触媒的窒素固定反応の初めての成功例である。

Scheme 5. Vanadium-catalyzed silylation of molecular dinitrogen to silylamine



5. 結言

本研究では、コバルト錯体またはバナジウム錯体を用いた触媒的窒素固定反応の開発に初めて成功した。また、これまでに得られた知見をもとにPSiP型ピンサー配位子に着目し、同配位子を有する鉄およびコバルト窒素錯体の合成に成功した。バナジウムは窒素固定酵素ニトロゲナーゼに関連する金属元素であることから、ニトロゲナーゼの反応機構解明に重要な知見を与える。一方、コバルトはニトロゲナーゼの活性部位に含まれることが知られていない金属元素であるが、窒素分子のシリル化反応においてコバルト錯体が鉄錯体よりも高い触媒活性を示すことは興味深い。