

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 25 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13636

研究課題名(和文) 典型元素を用いた窒素分子の活性化

研究課題名(英文) Activation of Dinitrogen Molecule by Main Group Compounds

研究代表者

齋藤 雅一 (SAITO, Masaichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：80291293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：典型元素による窒素分子の活性化という究極の目標のためには、前例のない典型元素と窒素分子の錯体を合成することが必要と考えた。本研究では、窒素分子と安定な錯体を形成することができる予測したリチオスタンニレンおよびシラシクロペンタジエニリデンの合成を目指した。Cp*SnClのリチウムによる還元反応でCp*SnLiの合成を検討したが、望みのCp*SnLiは熱力学的に不安定であることがわかった。新たに用いる立体保護基として3,5-ジメシチルフェニル基を選択し、空気中で安定なジクロロシロールの合成・単離に成功した。得られたジクロロシロールを還元し、シラシクロペンタジエニリデンの発生を確認した。

研究成果の概要(英文)：To activate dinitrogen molecule by main group compounds, an unprecedented main group element-dinitrogen complex should be necessary. In this work, we targeted a lithiostannylene and a silacyclopentadienylidene that were predicted to form stable complexes with dinitrogen molecules. Reduction of Cp*SnCl with lithium did not afford the targeted Cp*SnLi, which was thought to be thermally unstable. We next chose 3,5-dimesitylphenyl group as a steric protection group succeeded in the synthesis of a dichlorosilole, which is stable under air. The generation of a silacyclopentadienylidene was achieved by the reduction of thus-obtained dichlorosilole with potassium graphite.

研究分野：典型元素化学、錯体化学

キーワード：窒素分子 典型元素 活性化

1. 研究開始当初の背景

鉄を触媒として窒素と水素からアンモニアを合成するハーバー・ボッシュ法は化学の世界に革命をもたらした発見であるが、高温・高圧を要するものである。一方、自然界にはニトロゲナーゼを酵素として窒素を固定する細菌がある。従って、自然界の窒素固定を模した穏和な条件下で窒素固定をする人工系を構築することは、エネルギー節約の観点から革命的な成果となる。これまでにニトロゲナーゼの活性中心に着目し、主にモリブデンの錯体を触媒とした窒素からアンモニアの合成が検討され、既にかんりの効率のよい方法が開発されている (Schrock *et al.*, *Science* **2003**, *301*, 36; Nishibayashi *et al.*, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 120 など)。しかし、この成果にはニトロゲナーゼの活性中心を模しているため、モリブデンという高価な遷移金属を用いているという欠点がある。従って、より安価な金属を活性中心とする触媒の開発が求められ、ごく最近、安価な鉄を用いた触媒系が報告された (Holland *et al.*, *Science* **2011**, *334*, 780; Nishibayashi *et al.*, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 1254)。しかし、その効率はまだ十分ではない。一方、一般に安価でユビキタスである典型元素の場合、窒素固定の研究はおろか、窒素錯体でさえも報告されていない。

2. 研究の目的

典型元素による窒素分子の活性化という究極の目標を達成するためには、前例のない典型元素と窒素分子の錯体を合成することが必要であると考えた。その前段階として、本研究では、窒素分子と安定な錯体を形成し得る典型元素化学種の設計およびその合成を目的とした。

3. 研究の方法

典型元素と窒素分子が安定な錯体を合成するために、窒素分子の安定な非共有結合電子対を収容できるような非常にエネルギー準位の低い LUMO をもち、かつ窒素分子の反結合性 π 軌道に電子を供与できるエネルギー準位の高い HOMO をもつ化学種を設計し、それを合成する。分子設計の段階では、理論計算を駆使し、窒素-窒素結合距離が伸長するかどうかに着目する。

4. 研究成果

(1) 理論計算用いた窒素分子との錯体を形成し得る典型元素化学種の設計

非常にエネルギー準位の低い LUMO をもち、かつ窒素分子の反結合性 π 軌道に電子を供与できるエネルギー準位の高い HOMO をもつ化学種として、リチオスタンニレンおよびシラシクロペンタジエニリデンを設計した。

リチオスタンニレンはスタンニレンのアニオン状態と捉えることができる。このよう

な性質をもつ分子として、 Cp^*Si^- が安定な分子として存在することに着想を得て¹⁾、 Cp^*SnLi の合成を目指すことにした。既に報告されている HMLi ($\text{M}=\text{Si, Ge, Sn, Pb}$) の理論計算によると²⁾、中心元素がケイ素やゲルマニウムの場合にはこの分子は基底三重項化合物であるが、中心元素がスズの場合には依然として基底三重項分子ではあるものの、励起一重項分子とのエネルギー差はほとんどない。従って、この分子を一重項分子としてみなすことは十分に可能と考えられる。この分子を Cp^*Sn^- と捉えたとすると、スタンニレンの非占有軌道に窒素の非共有電子対が配位し、エネルギー準位の高いスタンニレンの p 性の高い非共有電子対が窒素分子の π^* 軌道に配位することが可能になる (Figure 1)。確かにこのアニオン性スタンニレン (モデル化合物として CpSn を用いた) と窒素の錯体の理論計算を行ったところ (B3LYP/6-31G(d) for C, H, N; LANL2DZ for Sn) その最安定構造における窒素-窒素結合距離は 1.14 Å と、窒素分子における距離 (1.10 Å) と比べて若干伸長していることがわかった。このことはアニオン性スタンニレンが窒素分子と安定な錯体を形成する可能性を示唆している。

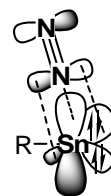


Figure 1 アニオン性スタンニレンと窒素分子の錯体

シラシクロペンタジエニリデンはケイ素二価化学種であるシリレンがプタジエン骨格に組み込まれた化合物で、ケイ素上の非占有 p 軌道とプタジエンの LUMO が共役することにより、低い LUMO をもつことが期待される (Figure 2)。この LUMO に窒素分子の非共有電子対が配位すると、その錯体の窒素-窒素結合距離は 1.114 Å と若干ながら伸長することがわかった。

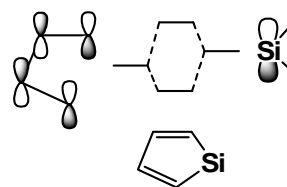


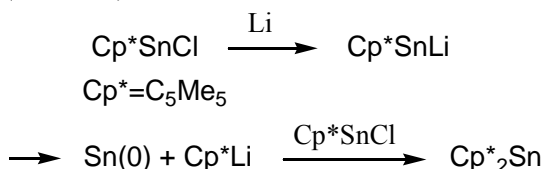
Figure 2 シラシクロペンタジエニリデンの分子軌道

以上の分子設計および理論計算により、リチオスタンニレンおよびシラシクロペンタジエニリデンを本研究の合成標的化合物と定めた。

(2) リチオスタンニレンの合成の試み

文献既知の Cp^*SnCl を合成し³⁾、そのリチ

ウムによる還元反応で Cp*SnLi の合成を検討したところ、Cp*₂Sn が生成した。これは発生した Cp*SnLi が熱力学的に不安定で、Cp*Li と Sn(0) に分解し、生じた Cp*Li が原料の Cp*SnCl と反応したためである、と考えた (Scheme 1)。



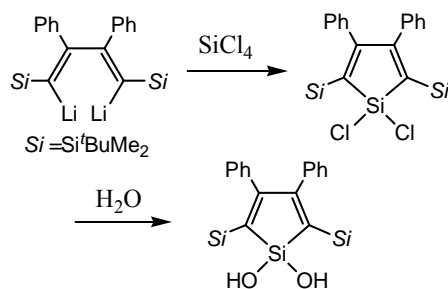
Scheme 1 Cp*SnCl の反応

そこで次に、熱力学的に不安定なリチオスタニレンを安定化させるために、N-ヘテロ環状カルベンを非占有 p 軌道に配位させることができるような分子を設計した。N-ヘテロ環状カルベンが配位するために必要な空間を作り出すには、遠隔から立体的に保護する置換基を用いる必要があると考え、そのような置換基として 3,5-ジメチルフェニル (Hmt) 基を選択した。HmtBr から調製した HmtLi に塩化スズ(II)を加え、リチオスタニレンの原料となるクロロスタニレンの合成を試みたが、予想外の生成物であるジスタニレンを含む複雑な混合物を得るのみであった。

(3) シラシクロペンタジエニリデンの合成

かさ高いシリル基を有するジリチオブタジエンとケイ素試薬との反応

当研究室が開発したかさ高いシリル基を有するジリチオブタジエン⁴⁾に四塩化ケイ素を作用させ、シラシクロペンタジエニリデンの前駆体となるジクロロシロールの合成を試みたところ、ジヒドロキシシロールが得られた (Scheme 2)。これは、生成したジクロロシロールが分離・精製操作の際に加水分解して生成したと考えられる。



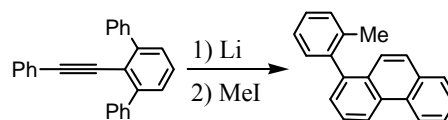
Scheme 2 ジヒドロキシシロールの生成

新しい立体保護基を有するジリチオブタジエンの開発とジクロロシロールの合成

ジクロロシロールがそれほど安定な化合物ではなかったことから、さらなる安定化を目指し、新しい置換基を設計した。

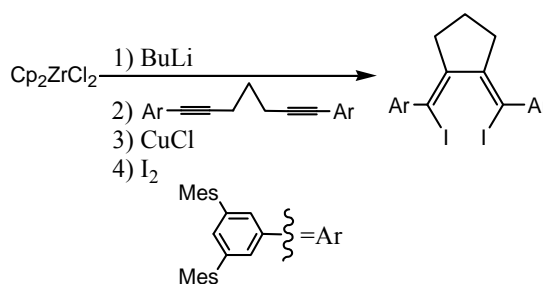
ジフェニルアセチレンとリチウムの反応によりジリチオブタジエンが生成する反応を参考に⁵⁾、フェニル(2,6-ジフェニルフェニル)

ル)アセチレンとリチウムの反応を検討したところ、予想外の環化反応が進行し、フェナントレン誘導体が生成した (Scheme 3)。



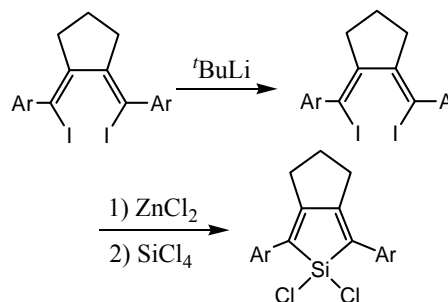
Scheme 3 予想外の反応

次にジルコナサイクルを用いてジヨードブタジエン⁶⁾を合成することを検討した。新たに用いる立体保護基として 3,5-ジメチルフェニル基を選択した。ジインを合成し、これをジルコナサイクルへと誘導し、最終的にジヨードブタジエンを合成することに成功した (Scheme 4)。



Scheme 4 新しい立体保護基を有するジヨードブタジエンの合成

このジヨードブタジエンをリチオ化して新しいジリチオブタジエンを合成し、これに四塩化ケイ素を作用されたところ、空気中で安定なジクロロシロールの合成・単離に成功した (Scheme 5)。

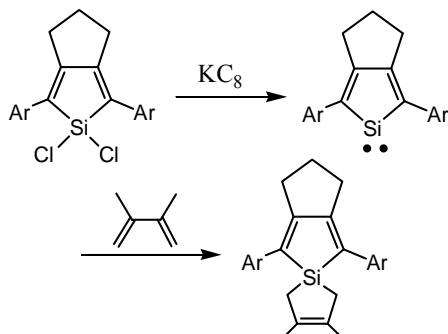


Scheme 5 ジクロロシロールの合成

シラシクロペンタジエニリデンの発生

得られたジクロロシロールに対し、低温で 2 当量のカリウムグラファイトを作用させ、続いて低温にてシリレンの捕捉剤として用いられる 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン⁷⁾を加えたところ、スピロシランを単離することに成功した (Scheme 6)。この化合物の生成は、反応の中間にシラシクロペンタジエニリデンが発生していることを強く示唆している。そこで、次にカリウムグラファイトを作用させた後、捕捉剤を加えずに昇温し、シラシクロペンタジエニリデンの単離を試みたが、生成物は複雑な混合物であることがわかった。即ち、この置換基を用いた場合、シラシクロ

ペンタジエニリデンの発生には成功したが、室温で安定な化合物として単離するためにはこの置換基による立体保護では不十分であることがわかった。



Scheme 6 シラシクロペンタジエニリデンの発生と捕捉

(4) 今後の展望

標的としたシラシクロペンタジエニリデンが低温では安定な化合物として存在することがわかったので、次なる目標は、室温において安定で、単離できるほどの安定性を有するシラシクロペンタジエニリデンを合成することである。そのためには、本研究で用いた立体保護基よりもかさ高い置換基の導入が必要となる。3,5-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)フェニル基を用いると、室温で単離可能なシラシクロペンタジエニリデンを合成することができると考えている。さらに、このように合成したシラシクロペンタジエニリデンと窒素分子の錯体が合成できれば、典型元素と窒素の錯体というこれまではない物質群が誕生し、分子化学の枠を超え、エネルギー問題にも波及する成果が期待できる。

<参考文献>

- 1) Jutzi, P. et al. *Science* **2004**, *305*, 849.
- 2) Geerlings et al. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 490.
- 3) Lawless, G. A. et al. *Organometallics* **1997**, *16*, 793.
- 4) Saito, M. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1504.
- 5) Eisch, J. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379.
- 6) Negishi, E. et al. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829.
- 7) Kira, M. et al. *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 432.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

岡野一平、古川俊輔、斎藤雅一

「かさ高い置換基により安定化されたシラシクロペンタジエニリデンの合成検討」第20回ケイ素化学協会シンポジウム、廿日市、2016年10月7日

岡野一平、古川俊輔、斎藤雅一

「かさ高い置換基を有するジクロロシロールの合成と反応」日本化学会第97春季年会、横浜、2017年3月17日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斎藤 雅一 (SAITO, Masaichi)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80291293

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

永瀬 茂 (NAGASE, Shigeru)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30134901

(4) 研究協力者

岡野 一平 (OKANO, Ippei)

遠田 観月 (TODA, Mizuki)