

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05803

研究課題名(和文)新規含ヒ素配位子の合成と新規触媒反応の開拓

研究課題名(英文)Preparation of Arsenic-Containing Ligands and Development of Novel Catalytic Reactions

研究代表者

田邊 資明(Tanabe, Yoshiaki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・研究員

研究者番号：20384737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：窒素と水からアンモニアを合成する手法として、窒素固定能を有するシアノバクテリアが行う光反応との関係に着目し、光触媒を用いた水の酸化反応による、水をプロトン源として用いた触媒的アンモニア合成に初めて成功した。またまたフェロニウムカチオン自体が380 nm付近の可視光を吸収し、ホスフィン酸化する酸化剤として働くという、基礎化学の上で重要な知見を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水をアンモニア生成反応のプロトン源として触媒的に使う道筋を初めて示した。またフェロセニウムカチオンが水の酸化剤として働くことによりフェロセンが生成するが、フェロセンに代表されるメタロセンは、窒素をアンモニアへと還元する反応の還元剤として働くことが知られており、本研究成果は窒素をアンモニアへと変換する触媒反応構築のための重要な進捗の一つといえる。

研究成果の概要(英文)：Molybdenum-catalyzed conversion of molecular dinitrogen into ammonia under ambient reaction conditions has been achieved by using a proton source generated in situ from the ruthenium-catalyzed oxidation of water in combination with visible light and a photosensitizer. The preset reaction system is considered as a new model for the nitrogen fixation by photosynthetic bacteria.

In addition, stoichiometric oxidation of phosphines with water and ferrocenium(III) cation as the oxygen atom source and the oxidizing reagent, respectively, was achieved in acetonitrile under visible-light irradiation by using 2,6-lutidine as the proton acceptor. The reaction required light irradiation, under which fluorescence was observed for the acetonitrile solution of the ferrocenium(III) cation.

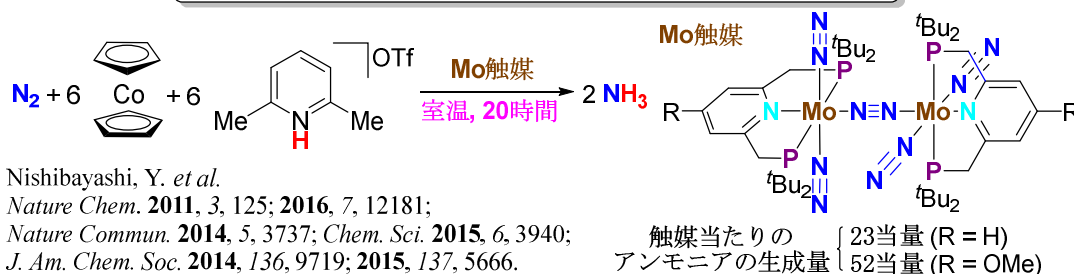
研究分野：有機金属化学

キーワード：光反応 フェロセン サマリウム 水 酸化反応 ホスフィン アンモニア 窒素固定

1. 研究開始当初の背景

ピンサー型配位子 (pincer ligand) とは、三座で平面的に金属と配位することが可能なキレート配位子のことであり、これを配位子に有する錯体をピンサー型錯体と呼ぶ。ピンサー型配位子は二つのアーム部位によって金属を挟むことにより、従来の有機金属化合物よりも顕著に錯体の安定性をもたらし、近年種々の新規触媒反応やより高活性な触媒反応の開拓の上で特にこのピンサー型錯体が非常に有用であることが示されて来た。とりわけ申請者が所属する研究室では、窒素をアンモニアへと変換する均一系触媒の開発として、ニトロゲナーゼの活性部位に含まれる金属であるモリブデンと、モリブデン上で効率よく窒素からアンモニアへの変換反応を立体的・電子的に制御し得る配位子としてリン-窒素-リン原子で金属に配位可能な PNP 型ピンサー配位子に着目した。実際そのような窒素分子架橋二核モリブデン錯体を新しく分子設計・合成を行い、これを触媒として用いることで、室温・常圧とという温和な反応条件下で窒素ガスをアンモニアへと変換する反応を開発することに成功した(Nishibayashi, Y. *et al. Nature Chem.* **2011**, *3*, 125; *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3737; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5666; *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3940; *Nature Commun.* **2016**, *7*, 12181; *etc.*)。なお均一系触媒を用いた室温・常圧での窒素固定反応は、ノーベル化学賞受賞者であるシュロックによりモリブデン窒素錯体の系で報告例があるが(Schrock R. R. *et al. Science* **2003**, *301*, 76)、本反応はシュロックらの報告に続く二例目であり、触媒活性はシュロックの報告する値を大幅に上回っている。

PNP型ピンサー型錯体を用いた触媒的窒素固定



本触媒系では配位子のピリジン環上の4位にメトキシ基を導入することにより生成するアンモニアの量が飛躍的に向上し、最大で52当量のアンモニアを合成することが明らかとなり、さらに配位子の修飾に取り組むことが触媒活性向上のためには重要であることが示された。また、反応が失活する原因として、反応中に配位子が解離してしまうことが挙げられ、触媒活性の向上のネックとなっている。そこでより高活性な触媒反応をもたらすピンサー型配位子の設計として、本触媒系では、現在最大で触媒当たり52当量のアンモニアを合成することに成功しているが、触媒反応が失活する原因として、反応中に配位子が解離してしまうことが挙げられ、触媒活性の向上のネックとなっている。そこでより高活性な触媒反応をもたらすピンサー型配位子の設計として、ピリジンよりも受容性が高く、供与性が低い、配位子としてより低酸化数の金属中心を安定化することが期待できるアルセニン(アルサベンゼン、ピリジンの窒素をヒ素に置換した化合物)と、ホスフィンよりも酸化を受けにくく、立体的により嵩高くなるアルシンなどの含ヒ素ドナー原子の導入に着目した。そこで本研究では、ホスフィン アルセニン ホスフィンやアルシン アルセニン アルシンが金属中心に対してリン原子を介して三座で配位結合する新規 PAP 型・AAA 型ピンサー配位子と、これらのヒ素を含むピンサー配位子を有する遷移金属錯体を分子設計・合成し、窒素をアンモニアへと変換する窒素固定を始めとする種々の触媒反応の開拓を目指した。

2. 研究の目的

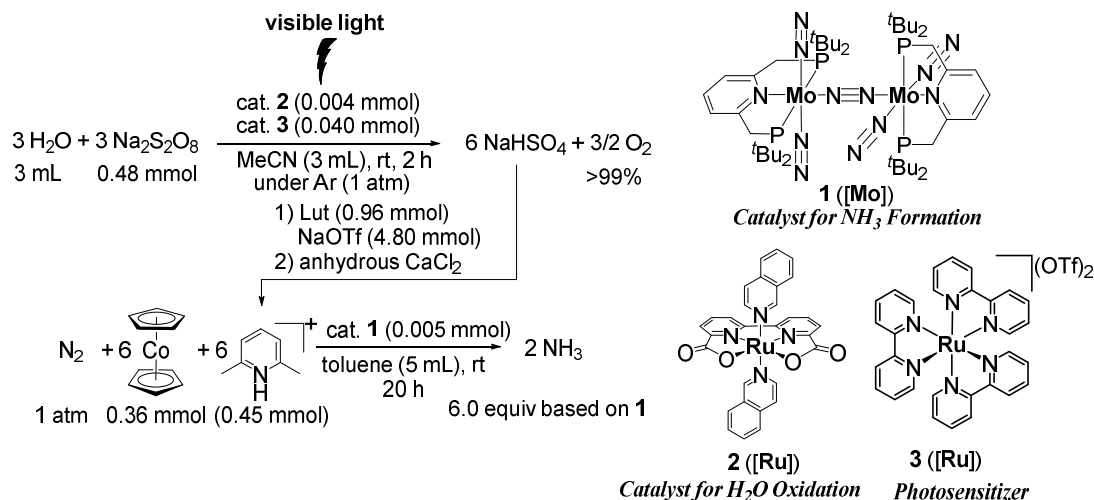
本研究は、ピリジンよりも受容性が高く、供与性が低い、配位子としてより低酸化数の金属中心を安定化することが期待できるアルセニン(アルサベンゼン、ピリジンの窒素をヒ素に置換した化合物)や、ホスフィンよりもより酸化を受けにくく、立体的により嵩高くなるアルシンに着目し、金属中心に対してヒ素を介して三座で配位結合する新規 ANA 型・AAA 型ピンサー配位子と、これらのピンサー配位子を有する遷移金属錯体を分子設計・合成し、既に開発に成功している窒素ガスからの触媒的なアンモニア合成に応用し、飛躍的な触媒活性の向上を目指すものである。

3. 研究の方法

研究は研究代表者本人が自ら行い、研究代表者が現在所属している研究室を主宰している西林仁昭教授を反応機構の解明等を担当する連携先とし、また同研究室の博士課程の学生などの助力を受けた。また一連の反応はグローブボックスまたはシュレンク中で行った。

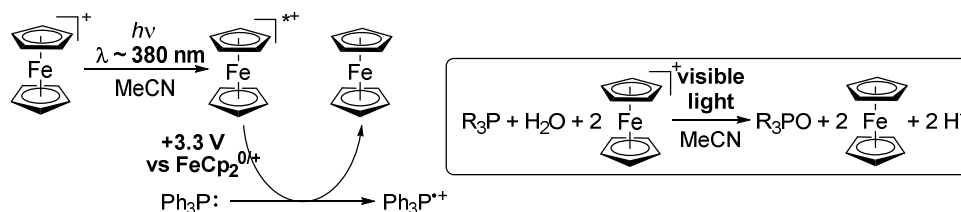
4. 研究成果

常温・常圧という温和な反応条件下での窒素ガスからの触媒的なアンモニア生成反応において、窒素架橋二核モリブデン錯体が優れた触媒として働くことが見いだされて来たが、本触媒反応で利用可能なプロトン源はピリジン共役酸誘導体に限られてきた。そこで実用的な触媒反応を開発する研究の一環として、水をプロトン源として利用する新しい触媒的な窒素固定反応の開発に取り組んだ。水を予め活性化してプロトン源として利用する方法を検討する過程で、ルテニウム錯体を用いた水の触媒的な酸化反応を行うことで水由来のプロトン源を系中で発生させ、これをプロトン化剤として利用し、触媒的なアンモニア生成反応を行ったところ、常温・常圧という温和な反応条件下での窒素ガスからの触媒的なアンモニア生成反応の開発に成功した。さらに人工的な光合成の開発と関連して、可視光照射下での水の触媒的な酸化反応を利用することで、水をプロトン源とする常温常圧での触媒的なアンモニア生成反応の開発に既に成功している(下図参照; *Chem. – Asian J.* **2017**, *12*, 2544)。



次に比較的弱い酸化剤として知られているフェロセニウムカチオンを用いて可視光照射下での水の酸化反応を行った。反応系中に化学量論量のホスフィンを添加した場合に水の酸化反応

が速やかに進行することを見出した。すなわち常圧のアルゴンガス雰囲気下でトリフェニルホスフィンと2,6-ルチジンの存在下、可視可視光 ($\lambda > 380 \text{ nm}$)照射下でフェロセニウムカチオンを酸化剤として利用した水の酸化反応を行った。反応は室温3時間で速やかに完結し、フェロセン、トリフェニルホスフィンオキシド、ルチジン共役酸がそれぞれ定量的に生成した。詳細な検討の結果、フェロセニウムカチオンは酸化剤と同時に光増感剤としても働くことが明らかになった。本反応は水の酸化反応において、比較的弱い酸化剤であるフェロセニウムカチオンが適用可能であることを示した初めての例である(下図参照; *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 18618)。



本研究の当初の目的はヒ素を配位子として有する錯体を用いて新規触媒反応を開拓することであるが、ヒ素を有する窒素錯体を光励起による水の酸化反応由来の酸をプロトン源として用いることにより、アンモニアが生成することを見出した。水の酸化反応を組み合わせた系においては、ヒ素を含む錯体ではないものの、触媒的なアンモニア生成反応の構築に成功した。また光励起による水の酸化反応の検討の過程で、フェロセニウムカチオンのような安価な酸化剤が光によって励起され、水の酸化剤として働くことを見出した。フェロセニウムカチオンが水の酸化剤として働くことによりフェロセンが生成するが、フェロセンに代表されるメタロセンは、窒素をアンモニアへと還元する反応の還元剤として働くことが知られており、本研究成果は窒素をアンモニアへと変換する触媒反応構築のための重要な進捗の一つといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshiaki Tanabe, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 24
2. 論文標題 Phosphine Oxidation with Water and Ferrocenium(III) Cation Induced by Visible-Light Irradiation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. - Eur. J.	6. 最初と最後の頁 18618 ~ 18622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805129	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshiaki Tanabe, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 381
2. 論文標題 Recent Advances in Nitrogen Fixation upon Vanadium Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Coord. Chem. Rev.	6. 最初と最後の頁 135 ~ 150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2018.11.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshiaki Tanabe, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Catalytic Conversion of Dinitrogen into Ammonia under Ambient Reaction Conditions by Using Proton Source from Water	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. - Asian J.	6. 最初と最後の頁 2544 ~ 2548
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201701067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshiaki Tanabe, Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 389
2. 論文標題 Recent Advances in catalytic silylation of dinitrogen using transition metal complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Coord. Chem. Rev.	6. 最初と最後の頁 73 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2019.03.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田辺資明, 西林仁昭	4. 巻 28(10)
2. 論文標題 常温常圧下でアンモニアを合成する新たな手法の開発 窒素ガスと水を原料とする触媒的アンモニア合成法	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 1~10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yoshiaki Tanabe, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Catalytic Conversion of Dinitrogen into Ammonia under Ambient Reaction Conditions by Using Proton Source from Water
3. 学会等名 28th International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshiaki Tanabe, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Catalytic Conversion of N ₂ into NH ₃ under Ambient Reaction Conditions by Using Proton Source from H ₂ O
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田辺 資明, 中島 一成, 西林 仁昭
2. 発表標題 フェロセニルカチオンを用いた可視光照射下での水の酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田辺資明, 関口義也, 栗山翔吾, 中島一成, 西林仁昭
2. 発表標題 ピロール骨格PNP型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yoshiaki Nishibayashi (ed)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 496
3. 書名 Transition-Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	西林 仁昭	東京大学・工学系研究科・教授	
	(Nishibayashi Yoshiaki)		
	(40282579)	(12601)	