

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05823

研究課題名(和文)チタン錯体を基盤とする多核ヒドリド錯体の構築および窒素分子の活性化

研究課題名(英文) Synthesis of Ti-based multimetallic hydride complexes and dinitrogen activation

研究代表者

島 隆則 (Shima, Takanori)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：60391976

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)：構造明確な分子性の金属ヒドリド錯体を用いた窒素分子の活性化は、特殊な還元剤・プロトン試薬を必要としない、温和な条件での触媒的アンモニア合成反応の開発につながる重要な研究である。しかしその研究は非常に限られている。本研究では、6族遷移金属であるクロム多核ヒドリド錯体を新たに合成し、それを用いて窒素分子を切断・水素化することに成功した。計算化学により、その詳細な反応メカニズムについても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造明確な分子性多金属ヒドリド錯体を用いた窒素分子の活性化は、これまで窒素との親和性が比較的高い4族、5族遷移金属ヒドリド錯体に限られていた。しかし、今回の報告により、初めて6族遷移金属であるクロムヒドリド錯体を用いて窒素分子の活性化に成功した。今後は様々な金属と配位子の組み合わせによる効率的な窒素分子活性化の研究がさらに展開されていくものと期待される。

研究成果の概要(英文)： Activation of dinitrogen (N<sub>2</sub>) by well-defined metal hydrides is of much interest and importance, but studies in this area have remained limited to date. We report here N<sub>2</sub> activation and hydrogenation by C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>-ligated di- and trinuclear chromium polyhydride complexes. Computational studies are also carried out to gain information on the reaction mechanism. Both experimental and computational studies suggest that N<sub>2</sub> incorporation into the chromium hydride cluster is involved in the rate-determining step. This work represents the first example of N<sub>2</sub> cleavage and hydrogenation by well-defined chromium hydride complexes.

研究分野：有機金属化学

キーワード：窒素分子の活性化 クロム ヒドリド錯体 水素化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、構造明確な均一系分子触媒による温和な条件下での窒素分子からの触媒的アンモニア合成の研究が盛んに行われている。その多くは、窒素分子を切断・水素化するために、特殊な電子還元剤とプロトン源の注入が必要とされている。一方、金属ヒドリド錯体はヒドリド配位子が電子源、プロトン源両者として働き、特殊な還元剤を必要とせず、窒素分子を還元することができると考えられる。窒素からアンモニアを合成する自然界のニトロゲナーゼや、工業的なハーバー・ボッシュ法の活性種が多核のヒドリド種と考えられていることから、多金属ヒドリド錯体を用いた窒素分子の活性化は非常に興味深い。しかし、報告例は限られており、用いられる金属は窒素との親和性が比較的高い4族、5族遷移金属のみであり、6族以降の遷移金属によるヒドリド錯体については、窒素分子が弱く配位した窒素錯体が得られるにとどまっていた。

### 2. 研究の目的

申請者は、これまでに三核チタンヒドリド錯体を新たに開発し、窒素分子を特殊な還元剤・プロトン源なしで常温・常圧で切断・水素化することに成功した。本研究では、金属ヒドリド錯体による窒素分子活性化を系統的に理解するために、これまでの知見を基にして、様々な中心金属や配位子を組み合わせて、より効率的な窒素分子の活性化、水素化を実現することを目的とする。本研究によって、将来的に、窒素分子を温和な反応条件下で活性化し、アンモニア等へと変換する革新的触媒の開発につながっていくものと期待できる。

### 3. 研究の方法

- (1) 申請者がこれまでに開発したチタンヒドリド錯体の構成要素である“(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)TiH<sub>n</sub>”ユニットを基準として、様々な遷移金属を持つ多金属ヒドリド錯体[(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)MH<sub>x</sub>]<sub>n</sub>を構築し、窒素分子の活性化を検討する。
- (2) 配位子として用いるシクロペンタジエニル(Cp)配位子の大きさを様々な変化させ、ヒドリド錯体構築の際の核数や、構造の変化を系統的に調査し、その構造が窒素分子の活性化に及ぼす影響を明らかにする。金属はこれまでに知見があるチタンを中心に調べていく。

### 4. 研究成果

(1) 6族遷移金属であるクロムについて、これまでにペンタメチルシクロペンタジエニル基(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>基)が配位したクロムヒドリド錯体[(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cr(μ-H)]<sub>4</sub>などが報告されているが、この錯体は、窒素分子に対して反応性は示さない。一方で、我々は立体的に嵩高いC<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>基が非常に反応活性の高い多金属ヒドリド種を生成することを、3族、4族遷移金属ヒドリド錯体で見いだしている。特に、4族遷移金属であるチタンヒドリド錯体[(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>Ti)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-H)(μ-H)<sub>6</sub>]は、窒素分子はもとよりベンゼン、ピリジン等の不活性分子の切断・変換に有効であることを見いだした。これらの成果をもとに、C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>基を有するクロムヒドリド錯体の構築に取り組んだ。

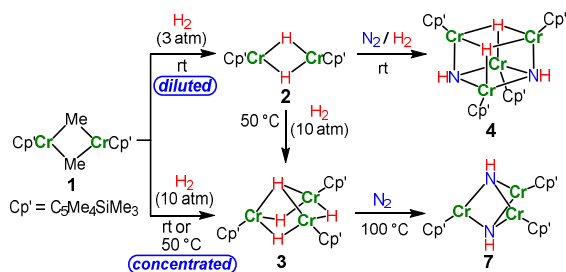
クロムアルキル錯体[Cp'Cr(μ-Me)<sub>2</sub>CrCp'] (Cp' = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>) (1)をヘキサソルベンゼン希釈条件下で水素化することにより、二核クロムジヒドリド錯体[Cp'Cr(μ-H)<sub>2</sub>CrCp'] (2)を得た。一方、1の濃縮溶液もしくは固体状態のまま水素化すると、三核クロムヒドリド錯体[(Cp'Cr)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-H)(μ-H)<sub>3</sub>] (3)が選択的に得られた。上記の反応を希釈条件下、窒素分子の存在下で行うと、四核クロムイミドヒドリド錯体[(Cp'Cr)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-NH)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-H)<sub>2</sub>] (4)がN-N結合切断、N-H結合形成を経て得られることが明らかとなった。

この反応のプロセスを明らかにするため、錯体2と窒素分子の反応について検討した。錯体2と窒素分子は常温・常圧下で反応し、四核のクロムイミド/ニトリド/ヒドリド錯体

$[(Cp^*Cr)_3(C_5Me_3(CH_2)SiMe_3)Cr(\mu_3-NH)(\mu_3-N)(\mu-H)_2]$  (5)が得られた。本反応では、窒素分子の切断とともに、一部水素化と Cp メチル基の C-H 結合切断が生じていた。上記反応を -30 で追跡したところ、反応初期にニトリド中間体 $[(Cp^*Cr)_4(\mu_3-N)_2(\mu_3-H)_2]$  (6)が得られ、温度を室温にすると、錯体 6 が 5 に変換されることが分かった。さらに錯体 5 を水素化することにより錯体 4 が得られることが明らかとなった。

一方、錯体 3 は室温下では窒素分子と反応しないが、100 、1 気圧下で反応を行うと、イミド錯体 $[(Cp^*Cr)_3(\mu_3-NH)_2]$  (7)が得られた。本反応機構を計算化学で明らかにした。実験と計算の結果より、本反応の律速段階はヒドリド錯体への窒素分子の取り込み過程を含むステップに存在することがわかった。

本研究は、6 族遷移金属であるクロムヒドリド錯体を用いた初めての窒素分子の切断・水素化反応であり、これまで前周期遷移金属に限られていたヒドリド錯体による窒素分子の活性化に新たな展開をもたらした重要な成果である。今後様々な金属/配位子を組み合わせた構造明確な分子性ヒドリド錯体の研究の進展によって、より効率的な窒素分子の活性化と分子変換反応の開発につながっていくものと期待される。



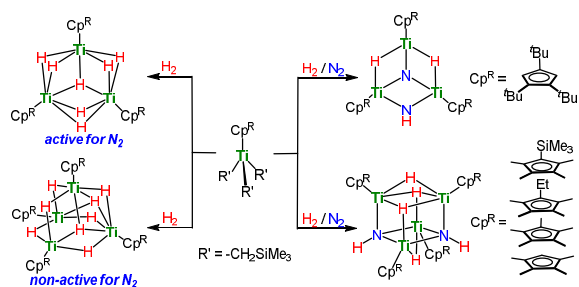
(2)様々なかさ高さを有するシクロペンタジエニル基が配位したチタンアルキル錯体を構築し、水素化することによってチタンヒドリド錯体を合成し、これらのヒドリド錯体による窒素分子の活性化について検討した。

立体的にかさ高い  $C_5^iBu_3H_2$  基が配位したチタンアルキル錯体 $[(C_5^iBu_3H_2)Ti(CH_2SiMe_3)_3]$ を水素化したところ、選択的に三核ヒドリド錯体 $[(C_5^iBu_3H_2)_3Ti_3(\mu_3-H)(\mu-H)_6]$ が得られた。この錯体は速やかに窒素分子と常温・常圧で反応し、ニトリドイミド錯体 $[(C_5^iBu_3H_2)_3Ti_3(\mu_3-N)(\mu-NH)(\mu-H)_2]$ を与えた。なお本錯体はアルキル錯体を窒素分子存在下、水素化することによっても直接得られた。これは、従来  $C_5Me_4SiMe_3$  基(Cp'基)を有するチタンアルキル錯体 $[(C_5Me_4SiMe_3)Ti(CH_2SiMe_3)_3]$ の窒素分子雰囲気下での水素化で得られる四核イミドヒドリド錯体 $[(Cp^*Ti)_4(\mu_3-NH)_2(\mu_3-H)_2]$ とは異なる核数であり、配位子の立体的影響が生成する錯体の核数に及ぼされることが明らかになった。

次に、立体的に小さなシクロペンタジエニル基  $C_5Me_5$ ,  $C_5Me_4Et$ ,  $C_5Me_4H$  基などが配位したチタンアルキル錯体の水素化を検討した。窒素分子非存在下、水素化したところ、四核チタンヒドリド錯体 $[(C_5Me_4RTi)_4(\mu-H)_8]$  (R = Me, Et, H)が得られ、これらのヒドリド錯体は窒素分子に対して不活性であった。しかし窒素分子存在下でアルキル錯体を水素化したところ、窒素分子の切断・水素化を経て四核イミドヒドリド錯体 $[(C_5Me_4RTi)_4(\mu_3-NH)_2(\mu_3-H)_2]$ が選択的に得られた。このことは、Cp 基が小さいと、活性種である三核ヒドリド錯体の単離は難しいものの、系中に窒素分子が存在すると、系中で発生した三核ヒドリド種が速やかに窒素分子と反応し、三核イミドニトリド錯体を与え、さらに系中の単核ヒドリド種と反応して四核イミドヒドリド錯体へと変換されることを示唆している。

本研究結果は、配位子のかさ高さがなく、高活性ヒドリド錯体を単離できなくても、反応条件を工夫することで、系中で発生した活性ヒドリド種と窒素分子の反応が可能であることを示し

ており、ヒドリド種の単離を必ずしも必要としないことを示している。今後、様々な遷移金属アルキル錯体を用いた直接的な窒素分子の水素化について検討することで、新たな窒素分子活性化の展開が期待できる。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shima Takanori, Yang Jimin, Luo Gen, Luo Yi, Hou Zhaomin	4. 巻 142
2. 論文標題 Dinitrogen Activation and Hydrogenation by C5Me4SiMe3-Ligated Di- and Trinuclear Chromium Hydride Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9007 ~ 9016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c02939	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 該当する
1. 著者名 Mo Zhenbo, Shima Takanori, Hou Zhaomin	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis and Diverse Transformations of a Dinitrogen Ditungsten Hydride Complex Bearing Rigid Acridane Based PNP Pincer Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 8635 ~ 8644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201916171	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 Shima Takanori, Hou Zhaomin	4. 巻 2020
2. 論文標題 Dinitrogen Activation by a Titanium/Ruthenium Heterometallic Hydride Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1418 ~ 1422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201901290	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 Shima Takanori	4. 巻 89
2. 論文標題 Multimetallic Rare Earth and Group 4 Transition Metal Hydrides for Novel Transformations of Small Molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 051014 ~ 051014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.051014	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 島隆則、侯召民、	4. 巻 61
2. 論文標題 多金属ヒドリド錯体による窒素分子および含窒素有機化合物の変換反応	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 285 ~ 290
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 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 T. Shima, G. Luo, S. Hu, Y. Luo, Z. Hou	4. 巻 141
2. 論文標題 Experimental and Computational Studies of Dinitrogen Activation and Hydrogenation at a Tetranuclear Titanium Imide/Hydride Framework	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 2713-2720
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b13341	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 該当する

1. 著者名 Hu Shaowei, Luo Gen, Shima Takanori, Luo Yi, Hou Zhaomin	4. 巻 8
2. 論文標題 Hydrodenitrogenation of pyridines and quinolines at a multinuclear titanium hydride framework	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-017-01607-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Steigleder Esther, Shima Takanori, Lang Georgette M., Ehnbohm Andreas, Hampel Frank, Gladysz John A.	4. 巻 36
2. 論文標題 Partially Shielded Fe(CO) <sub>3</sub> Rotors: Syntheses, Structures, and Dynamic Properties of Complexes with Doubly trans Spanning Diphosphines, trans-Fe(CO) <sub>3</sub> (PhP((CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ) <sub>2</sub> PPh)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2891 ~ 2901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00330	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 Kawai Daisuke, Shima Takanori, Nishiura Masayoshi, Hou Zhaomin	4. 巻 847
2. 論文標題 Cleavage of carbon monoxide and C-C bond formation promoted by rare-earth/ruthenium heterobimetallic hydride complexes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 74 ~ 81
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2017.02.042	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 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Takanori Shima, Jinmin Yang, Gen Luo, Yi Luo, Zhaomin Hou
2. 発表標題 Dinitrogen Activation by a Trinuclear Chromium Hydride Complex
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会 (名古屋、名古屋大学)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takanori Shima
2. 発表標題 Multinuclear hydride clusters: Activation and transformation of small molecules
3. 学会等名 The 5th Japan-Korea Joint Symposium on Hydrogen in Materials (Tokyo Tech) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島 隆則
2. 発表標題 多金属ヒドリドによる新規物質変換反応
3. 学会等名 第13回物性科学領域横断研究会 (東京、東大)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takanori Shima, Zhaomin Hou
2. 発表標題 Dinitrogen Activation by Molecular Multimetallic Titanium Polyhydrides
3. 学会等名 International Symposium Hydrogenomics (Sapporo, Japan) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 島 隆則、侯 召民
2. 発表標題 窒素分子活性化による三核クロムイミド錯体の合成と水素化反応
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会(千葉、東京理科大学)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Shima, G. Luo, S. Hu, Y. Luo, Z. Hou
2. 発表標題 Dinitrogen Activation by Multinuclear Chromium Hydride Complexes
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry (Sendai, Japan) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 島 隆則
2. 発表標題 多金属ヒドリドクラスターによる新規反応プロセスの開拓
3. 学会等名 第1回ハイドロジェノミクス研究会(招待講演)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 島 隆則
2. 発表標題 チタンヒドリドクラスターを用いた窒素分子の活性化
3. 学会等名 第12回物性科学領域横断研究会（奈良、奈良先端大）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 島 隆則
2. 発表標題 多金属ヒドリドクラスターによる小分子の活性化と物質変換反応の開発
3. 学会等名 第99回日本化学会春季年会アドバンステクノロジープログラム（神戸、甲南大学）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takanori Shima
2. 発表標題 Molecular Multimetallic Polyhydrides: Activation and Functionalization of Dinitrogen and Aromatics
3. 学会等名 I2CNER International Workshops 2018 (Kyusyu Univ.) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yat-Ming So, Takanori Shima, Murali Mohan Guru, Zhaomin Hou
2. 発表標題 Hydrodeoxygenative C-C Coupling and Deoxygenative Nitrogenation/Trimerization of Aromatic Aldehydes by a N <sub>2</sub> -Derived-Imide Hydride Tetranuclear Titanium Complex
3. 学会等名 第67回錯体化学会討論会（北海道、北海道大学）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shaowei Hu, Gen Luo, Takanori Shima, Yi Luo, Zhaomin Hou
2. 発表標題 Hydrodenitrogenation of Pyridines and Quinolines at a Multinuclear Titanium Hydride Framework
3. 学会等名 第67回錯体化学会討論会（北海道、北海道大学）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 島 隆則、侯 召民
2. 発表標題 二核クロムヒドリド錯体の合成と窒素分子の活性化
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会（船橋、日本大学）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shaowei Hu, Takanori Shima, Zhaomin Hou
2. 発表標題 C-H and C-N bonds cleavage of substituted pyridines by a trinuclear Ti hydride complex
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会（船橋、日本大学）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 T. Shima, Z. Hou	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 237
3. 書名 Nitrogen Fixation	

1. 著者名 錯体化学会	4. 発行年 2019年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 1000
3. 書名 錯体化合物事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>理化学研究所有機金属化学研究室ホームページ  <a href="http://www2.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html">http://www2.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html</a>          有機金属化学研究室  <a href="http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html">http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html</a>          島隆則ホームページ  <a href="https://takanori0606.wixsite.com/mysite">https://takanori0606.wixsite.com/mysite</a></p>
---

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
---------------------------	-----------------------	----