

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：33907

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05148

研究課題名(和文)窒素ガスからの直接的ヒドラジン合成を可能とする分子触媒設計

研究課題名(英文)Computational modeling of molecular catalysts for direct hydrazene synthesis from dinitrogen

研究代表者

田中 宏昌 (Tanaka, Hiromasa)

大同大学・教養部・准教授

研究者番号：20392029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：窒素分子をアンモニアを経由せずにヒドラジンに変換するのは困難なプロセスである。最近、東京大学西林研が、ピンサー配位子を持つ鉄錯体が、窒素をアンモニアだけでなくヒドラジンにも触媒的に変換できることを示した。本研究では、窒素分子を直接ヒドラジンに変換する分子触媒の開発を目指して、この鉄錯体による窒素分子変換機構を詳細に理論解析した。その結果、ある中間体の生成が反応性とヒドラジン選択性を決めていることを見出した。この知見に基づいて合成された新規鉄錯体は、従来の鉄錯体の20倍以上の触媒活性を有し、ヒドラジン選択性も10%以上向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヒドラジンは医薬品原料に用いられる窒素化合物で、工業的には窒素から合成したアンモニアを酸化することで製造されている。アンモニアが安定な化合物であるため、窒素からヒドラジンを直接合成するのは困難で、合成にはまわり道を強いられる。最近、金属錯体触媒による直接合成の成功例が報告された。本研究では、効率よく高選択的にヒドラジンを合成するための触媒設計指針を得るべく、反応機構を詳細に理論解析した。得られた理論的知見を元に、新たな金属錯体が合成され、大幅な触媒活性と選択性の向上を達成できた。今後も、実験と理論計算を組み合わせることで、触媒開発のさらなる効率化を期待できる。

研究成果の概要(英文)：Theoretical calculations have been applied to develop effective catalysts for direct conversion of molecular nitrogen N_2 to hydrazine N_2H_4 (and ammonia NH_3). Nishibayashi's group of the University of Tokyo has recently demonstrated the direct N_2 conversion of N_2H_4 and NH_3 catalyzed by an iron- N_2 complex bearing a pyrrole-based pincer ligand (Fe-PNP). I theoretically investigated the reaction mechanism of the N_2 conversion to understand how the selectivity of N_2H_4 is controlled by Fe-PCP. The calculated results suggest that a Fe- NNH_2 intermediate plays a key role in the selectivity of N_2H_4 formation. Based on the theoretical findings, an iron- N_2 complex has been newly prepared by Nishibayashi's group. This complex showed a significantly high catalytic activity (22 times higher than Fe-PNP) and a high selectivity of the N_2H_4 formation (10% higher than Fe-PNP).

研究分野：計算化学

キーワード：窒素固定 金属錯体 窒素 ヒドラジン アンモニア 反応機構 理論計算

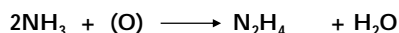
1. 研究開始当初の背景

(1) ヒドラジン N_2H_4 は不安定で強い還元力をもつ窒素化合物で、合成樹脂発泡剤や医薬品の原料などに用いられている。工業的なヒドラジン製造では、ハーバーボッシュ法を用いた窒素分子 (N_2) 還元でアンモニア NH_3 をまず製造し、それを酸化する方式が採用されている。原理的には窒素分子を 4 電子還元すれば窒素から直接ヒドラジンを合成できるが、6 電子還元体のアンモニアが熱力学的により安定であるため、窒素還元による直接的ヒドラジン合成プロセスの構築は困難である。

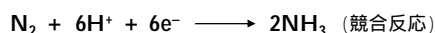
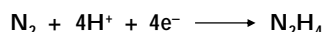
(2) 近年、分子触媒である遷移金属錯体を利用した窒素 - アンモニア変換 (窒素固定) プロセス開発が意欲的に進められており、ターンオーバー数 (TOF) が、自然界で窒素固定を担う酵素ニトロゲナーゼに比肩する錯体も報告されている。その開発過程で、ある種の鉄 - 窒素錯体 (以下、平面型ピンサー錯体) がアンモニアのみならず、ヒドラジンを触媒的に生成できることが見出された。すなわち、分子触媒をもちいた窒素 - ヒドラジン変換への道が開かれた。

(3) 研究代表者は、これまで数多くの窒素固定用分子触媒を合成・開発している東京大学・西林研究室と共同で、理論計算による触媒サイクルの機構解析を展開してきた。

アンモニア酸化による工業的ヒドラジン合成プロセス



目標: 窒素分子の還元による直接的ヒドラジン合成プロセス



2. 研究の目的

本研究は、遷移金属中心をもつ平面型ピンサー錯体による、窒素分子変換機構を理論解析し、触媒量のヒドラジン生成を可能とした理由を明らかにすることを目的とした。さらに、より選択的かつ高収量のヒドラジン生成を目指し、鉄以外の金属中心や、ピンサー配位子への置換基導入、異なるピンサー配位子の採用による、触媒活性向上の可能性を探ることも目的としている。具体的には、錯体を触媒とする窒素固定反応経路を調べあげ、反応中間体およびそれらをつなぐ遷移状態構造を求めてエネルギープロファイルを作成する。計算結果を東京大学西林教授の実験グループと共有し、新規錯体合成の手がかりを提供する。

3. 研究の方法

理論的手法により化学反応解析を行った。反応解析には、主に Gaussian 社の Gaussian 16 プログラムを利用した密度汎関数法 (DFT) を採用した。計算機は研究室に用意されているものを、CPU やメモリを必要に応じて交換しながら活用した。Gaussian 16 のライセンスと数台の計算機を本研究の予算で購入し、最終年度には、データ解析の効率を向上させるために計算機を 1 台購入した。

4. 研究成果

(1) 平面型鉄ピンサー錯体による窒素分子変換機構の理論的検討

平面型ピンサー錯体でヒドラジンが触媒的に生じた理由を明らかにするため、反応経路を理論解析した。鉄錯体 Fe-PNP **1** を触媒とした窒素分子変換反応では、主生成物としてアンモニアが最大 14 当量、ヒドラジンが 1.8 当量生じる (固定された窒素原子は合計 17.6 当量で、ヒドラジンとして 20.4% が固定された) 理論計算で得られた、錯体 **1** による触媒的窒素分子変換機構を図 1 に示す。窒素配位子への水素付加は、実際にはプロトン付加過程と 1 電子還元過程に分かれているが、ここでは一括して水素付加と記述する。

この変換機構において特に重要な中間体は $[Fe](NNH_2)$ **A** であり、**A** の反応性がヒドラジン生成を可能にするかどうかを決定する。これまでに知られているモリブデンを中心金属に持つ窒素固定錯体では、第 3 の水素が遠位の窒素に付加するため、中間体 $[Fe](NNH_3)$ を経て最初のアンモニアが生成する。一方 Fe-PNP 錯体では、第 3 の水素が近位の窒素に付加して中間体 **B** が生成する経路が

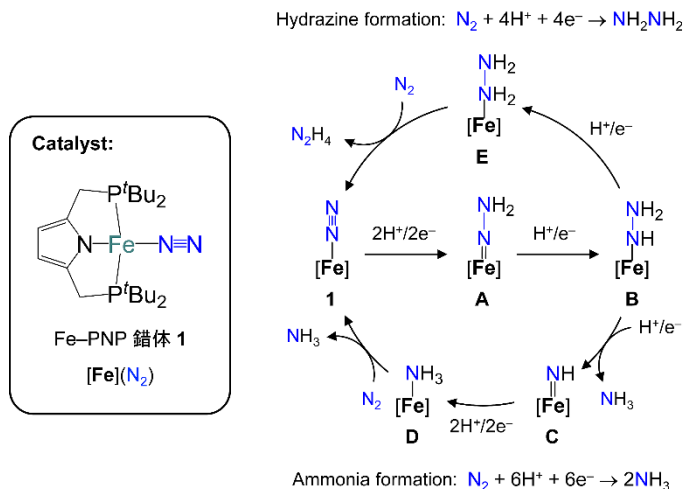


図 1. Fe-PNP 錯体 **1** による触媒的窒素分子変換機構。

エネルギー的に有利なため、鉄 - ヒドラジン中間体 E が生じる。主生成物であるアンモニアは、中間体 B の遠位窒素原子に水素付加し、N-N 結合が切断されて生じる。ヒドラジンとアンモニア、どちらが生成する経路を通っても、最終的に窒素錯体 1 が再生して触媒サイクルが完成する。中間体 A の重要性は、プロトン付加で生成するヒドラジド(1-)中間体 [Fe](NHNH₂) B とニトリド中間体 [Fe](≡N) (+ NH₃) の相対的安定性に起因している。スピン分布や分子軌道の詳細な解析により、安定性に強い影響を与えているのが、窒素配位子のトランス位に結合している原子 (Fe-PNP 錯体ではピロールの窒素原子) であることがつきとめられた。

(2) ベンゼン部位をもつ平面型鉄ピンサー錯体による窒素分子変換機構の理論的検討

(1)の所見をもとに、東京大学・西林研究室において、錯体 1 のピロール部位をベンゼンに置き換えた鉄錯体 Fe-PCP 2 が合成された (図 2)。錯体 2 のベンゼン炭素は鉄中心とより強く結合すると期待され、実際に錯体 2 は極めて良好な触媒活性を示した。錯体 2 を触媒とした窒素分子変換では、最大 252 当量のアンモニアと 68 当量のヒドラジンが生成し、固定された窒素原子は合計 388 当量であった。これは錯体 1 の 22 倍の生成量である。さらに、ヒドラジンとして固定された窒素原子は 35% で、ヒドラジン生成の選択性も大幅に向上した。現在、その理由を明らかにすべく理論解析を進めている。これまでに得られた反応経路の計算結果を図 2 に示す。

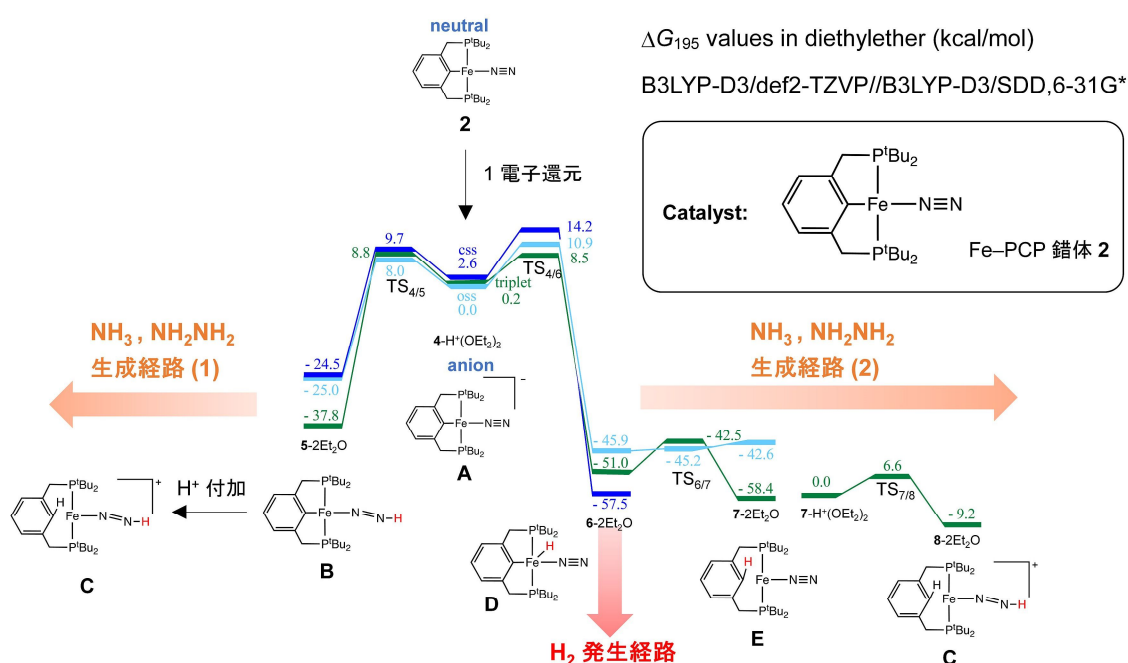


図 2. Fe-PCP 錯体 2 による窒素分子変換過程のエネルギープロファイル(一部)。

錯体 2 は Fe^I の状態ではプロトンと反応しにくいいため、先に還元されてアニオン性中間体 A が生じる。これは錯体 1 と同様である。中間体 A の窒素配位子にプロトン付加すると中間体 B が生じ、これはアンモニアやヒドラジンが生成する経路につながっている。一方、鉄中心にプロトン付加すると中間体 D を経由して窒素配位子が脱離し、副生成物である水素分子が発生する経路につながっている。興味深いことに、中間体 D の鉄上の水素原子がベンゼン環に移動し、より安定な中間体 E に至る経路が見つかった。鉄 - 炭素結合が切断されると Fe⁰ 中心が 3 配位になるので、このような構造が安定になるのは想定外である。しかも、中間体 E の窒素配位子へのプロトン付加 (E → C) に要する活性化エネルギーは、A → B のそれよりも小さい。また、中間体 B に 2 個目のプロトン付加すると、ヒドラジド(2-)錯体 Fe-NNH₂ ではなく中間体 C が生じた。つまり、少なくとも理論上は、窒素分子を還元する過程で Fe-C 結合が切断されてベンゼン C-H 結合が生じるのは必然ということである。Fe-PNP 錯体 1 では、このような反応経路は見つかっておらず、ピロール環にプロトンが付加すると触媒活性が低下することがわかっている。錯体 2 がこのような反応経路を通る理由はまだ明らかではないが、窒素配位子のトランス位にあった炭素が消失することで、Fe⁰ 中心と窒素配位子の結合がより強まり、N≡N 結合が活性化されたと考えている。現在、Fe-PNP 錯体 1 の反応機構と比較して議論するための論文を準備中である。

(3) 二核チタンおよびジルコニウム中心を持つピンサー錯体の理論的検討

ピンサー配位子を有する窒素錯体において、中心金属の置換が触媒活性に与える影響を調べるため、Fe-PNP 錯体の金属をチタンおよびジルコニウムに置換した錯体が西林研究室において

新規合成された . どちらの錯体も , 窒素分子をアンモニアとヒドラジンを変換できることを確認したが , 触媒反応とはならなかった (どちらもアンモニア 1.3 当量 , ヒドラジン約 0.4 当量が生成) . 興味深いことに , 単離された錯体の構造は , 配位窒素が 2 個の金属を架橋する窒素架橋二核錯体となった . また , チタン錯体では PNP 配位子のリン原子が金属から外れている一方で , ジルコニウム錯体ではすべてのリン原子が金属に配位していた . 理論計算で得た最適化構造でも , そのような構造が再現された (図 3) . これは , チタンとジルコニウムの原子半径の違いに起因すると考えられる . この研究成果は , Dalton Trans. 誌に掲載された .

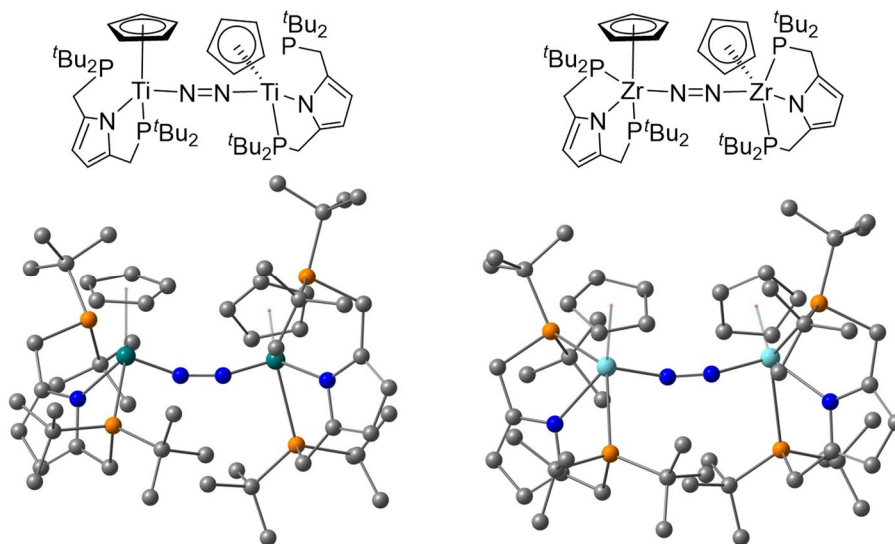


図 3 . 窒素架橋二核チタンおよびジルコニウム錯体の最適化構造

(4) プロトン共役電子移動 (PCET) を利用したヒドラジン変換機構の理論解析

東京工業大学・桑田研究室で合成された鉄ピンサー錯体は , ピンサー配位子にピラゾール部位をもち , 配位した小分子の酸化と還元 (水素の脱着) が可能である . ヒドラジンを基質とすると , 触媒的不均化反応 $3\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$ が起きる . 状況証拠からは , 実際にはヒドラジンのアンモニアへの酸化とジアゼン N_2H_2 への還元 $2\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{N}_2\text{H}_2$ が起きていることが示唆されている (図 4) . 酸化還元反応は , プロトンと電子が異なる経路で伝達される , プロトン共役電子移動 (PCET) で進行すると予想されている . この反応系は , ヒドラジンの分子変換という観点から当該研究課題との関連性が強い . そこで , 図 4 の鉄ピンサー錯体 2 から始まるヒドラジンの酸化還元反応の機構を詳細に検討した .

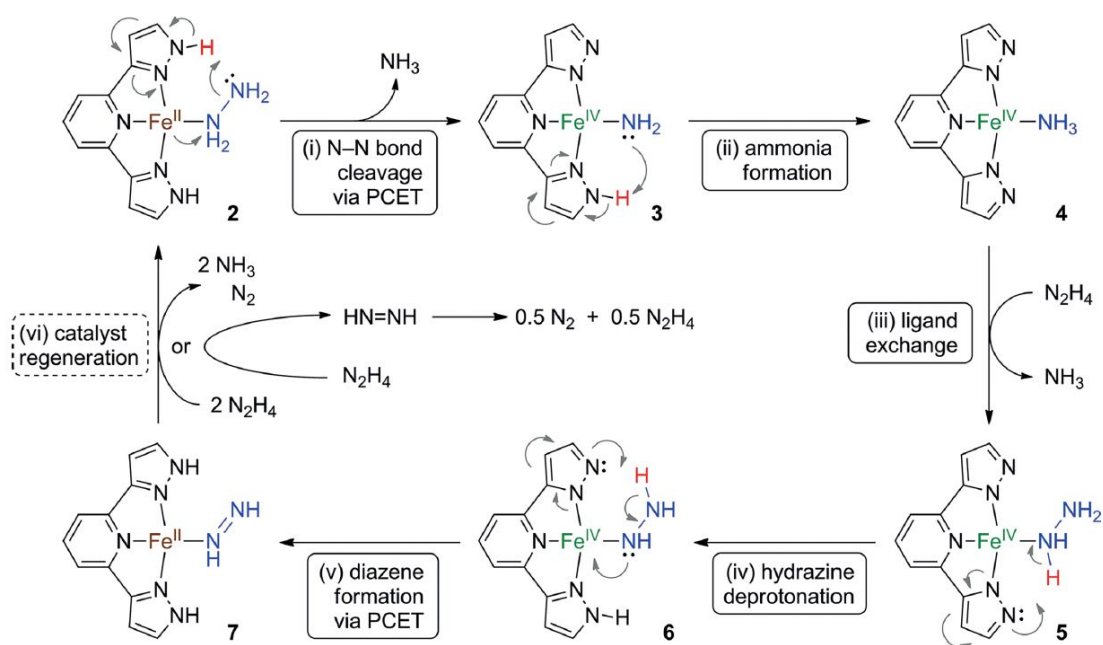


図 4 . 鉄ピンサー錯体によるヒドラジンの触媒的酸化・還元反応機構 .

図5に理論解析で得られた触媒サイクルのエネルギープロファイルを示す。一連の反応は、複雑なスピン状態変化を経る。また、錯体の電荷分布や遷移状態の分子軌道を詳細に調べることで、ヒドラジンのN-N結合切断を伴うアンモニア生成と、水素引き抜きによるジアゼン生成の両方がPCET過程で進行することを示すことができた。この研究成果はEur. J. Inorg. Chem.誌に掲載された。

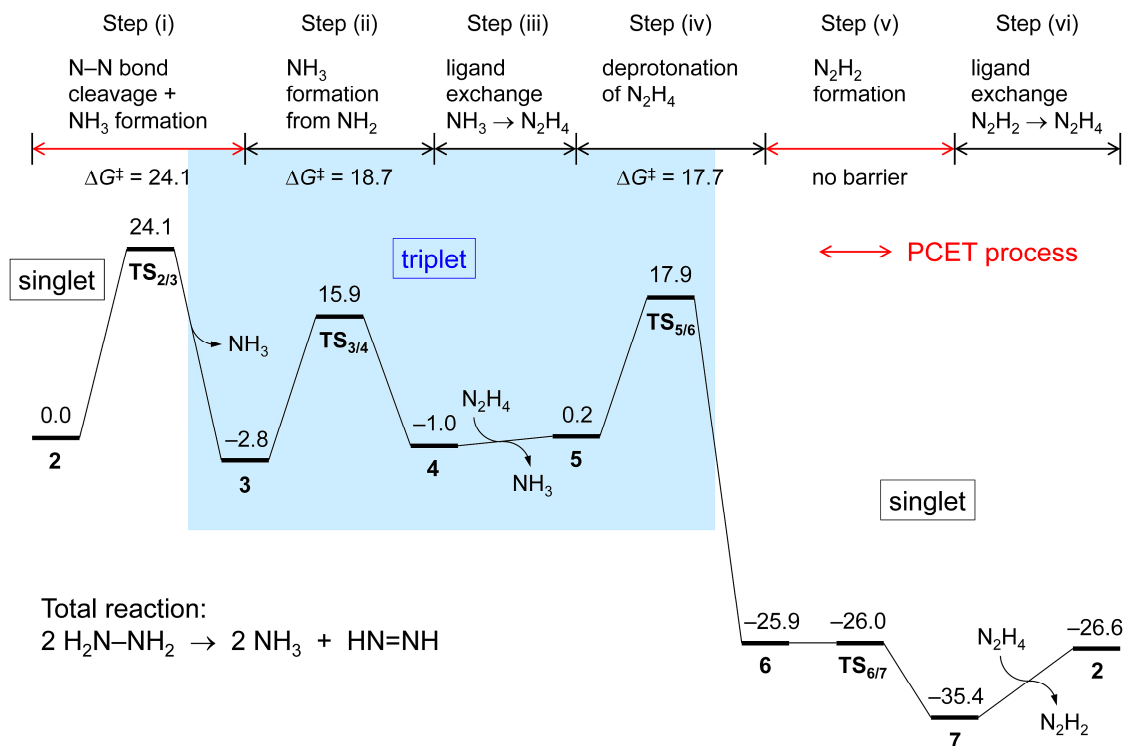


図5. 鉄ピンサー錯体によるヒドラジンの触媒的酸化・還元反応のエネルギープロファイル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15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 Eizawa Aya, Arashiba Kazuya, Egi Akihito, Tanaka Hiromasa, Nakajima Kazunari, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 14
2. 論文標題 Catalytic Reactivity of Molybdenum Trihalide Complexes Bearing PCP Type Pincer Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2091 ~ 2096
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201900496	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 Itabashi Takayuki, Arashiba Kazuya, Tanaka Hiromasa, Konomi Asuka, Eizawa Aya, Nakajima Kazunari, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 38
2. 論文標題 Synthesis and Catalytic Reactivity of Bis(molybdenum-trihalide) Complexes Bridged by Ferrocene Skeleton toward Catalytic Nitrogen Fixation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2863 ~ 2872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00263	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 Ashida Yuya, Arashiba Kazuya, Tanaka Hiromasa, Egi Akihito, Nakajima Kazunari, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 58
2. 論文標題 Molybdenum-Catalyzed Ammonia Formation Using Simple Monodentate and Bidentate Phosphines as Auxiliary Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8927 ~ 8932
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01340	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 Kawakami Ryosuke, Kuriyama Shogo, Tanaka Hiromasa, Arashiba Kazuya, Konomi Asuka, Nakajima Kazunari, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 55
2. 論文標題 Catalytic reduction of dinitrogen to tris(trimethylsilyl)amine using rhodium complexes with a pyrrole-based PNP-type pincer ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 14886 ~ 14889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC06896A	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 Tanaka Hiromasa, Hitaoka Seiji, Umehara Kazuki, Yoshizawa Kazunari, Kuwata Shigeki	4. 巻 2020
2. 論文標題 Mechanistic Study on Catalytic Disproportionation of Hydrazine by a Protic Pincer-Type Iron Complex through Proton-Coupled Electron Transfer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1472 ~ 1482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201901135	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 Egi Akihito, Tanaka Hiromasa, Konomi Asuka, Nishibayashi Yoshiaki, Yoshizawa Kazunari	4. 巻 2020
2. 論文標題 Nitrogen Fixation Catalyzed by Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum Complexes Bearing PCP- and PNP-Type Pincer Ligands: A Shortcut Pathway Deduced from Free Energy Profiles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1490 ~ 1498
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201901160	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 Yoshiya Sekiguchi, Fanqiang Meng, Hiromasa Tanaka, Aya Eizawa, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 47
2. 論文標題 Synthesis and reactivity of titanium- and zirconium-dinitrogen complexes bearing anionic pyrrole-based PNP-type pincer ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 11322-11326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT02739K	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 Yoshiya Sekiguchi, Kazuya Arashiba, Hiromasa Tanaka, Aya Eizawa, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Catalytic reduction of molecular dinitrogen into ammonia and hydrazine using vanadium complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 9064-9068
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201802310	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 Yamamoto Akira, Arashiba Kazuya, Naniwa Shimpei, Kato Kazuo, Tanaka Hiromasa, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki, Yoshida Hisao	4. 巻 22
2. 論文標題 Structural characterization of molybdenum dinitrogen complex as key species toward ammonia formation by dispersive XAFS spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 12368 ~ 12372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP06761B	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 Kawakami Ryosuke, Kuriyama Shogo, Tanaka Hiromasa, Konomi Asuka, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 49
2. 論文標題 Iridium-catalyzed Formation of Silylamine from Dinitrogen under Ambient Reaction Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 794 ~ 797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200254	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 Tanabe Yoshiaki, Sekiguchi Yoshiya, Tanaka Hiromasa, Konomi Asuka, Yoshizawa Kazunari, Kuriyama Shogo, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Preparation and reactivity of molybdenum complexes bearing pyrrole-based PNP-type pincer ligand	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6933 ~ 6936
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02852E	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 Arashiba Kazuya, Tanaka Hiromasa, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 26
2. 論文標題 Cycling between Molybdenum Dinitrogen and Nitride Complexes to Support the Reaction Pathway for Catalytic Formation of Ammonia from Dinitrogen	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 13383 ~ 13389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002200	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 Meng Fanqiang, Kuriyama Shogo, Tanaka Hiromasa, Egi Akihito, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Ammonia Formation Catalyzed by a Dinitrogen Bridged Dirhenium Complex Bearing PNP Pincer Ligands under Mild Reaction Conditions**	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13906 ~ 13912
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202102175	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1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 田中宏昌, 荒芝和也, 永澤彩, 中島一成, 西林仁昭, 吉澤一成
2. 発表標題 モリブデン錯体を触媒とした直接的N-N結合切断による窒素固定機構の理論的研究
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------