

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05532

研究課題名(和文)量子化学計算による触媒的アンモニア酸化反応の反応機構解明

研究課題名(英文)Quantum chemical studies of catalytic ammonia oxidation reactions

研究代表者

坂田 健 (SAKATA, Ken)

東邦大学・薬学部・教授

研究者番号：90328922

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属錯体を触媒として用いたアンモニアの触媒的分解反応の反応機構に関して、量子化学計算を用いて検討した。

(1) マンガン- salen 錯体を触媒とした場合、アンモニア錯体からイミド錯体に至り、イミド錯体にアンモニアが攻撃することで窒素錯体が生成することがわかった。

(2) アキシャル位にイソキノリン配位子を有するルテニウム錯体を用いた場合、イソキノリンの6位に置換基を導入することでニトリド錯体のカップリング過程の活性化エネルギーが変化することが見出された。また、イソキノリンをフタラジン配位子に代えた場合、より強固にルテニウム原子へ配位することもわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属錯体を用いて温和な条件下でアンモニア分子を酸化分解する触媒反応は、アンモニアに蓄えられた化学エネルギーを直接的に電気エネルギーへ変換する反応とみなせることから、アンモニアをエネルギーキャリアとして利用していく上で重要である。本研究は、アンモニアの触媒的分解反応の反応メカニズムに関して、量子化学的な立場から、詳細な理解を得ることを目的としたものである。

研究成果の概要(英文)：We examined the reaction mechanisms for the ammonia oxidation reactions catalyzed by transition metal complexes by using DFT calculations.

(1) In the case of manganese-salen catalyst, we found the reaction pathway in which ammonia attacks the imide complex given by deprotonation/oxidation of manganese-ammonia complex.

(2) In the case of ruthenium complex with isoquinoline ligand, introduction of substituent groups to the 6-position at the isoquinoline ligand was found to vary the activation energy for the coupling of two nitride complexes. Moreover, we estimated that the coordination of phthalazine to the ruthenium center is stronger than that of isoquinoline.

研究分野：量子化学

キーワード：アンモニア ルテニウム錯体 マンガン錯体 量子化学計算

1. 研究開始当初の背景

アンモニアを「エネルギーキャリア」として利用するためには、再生可能エネルギーを用いて窒素分子からアンモニアを合成する窒素固定反応のみならず、アンモニアを窒素分子へと変換することでエネルギーを取り出すプロセスの開発も必要となる。これまで、遷移金属錯体を用いて温和な条件下でアンモニア分子を分解する触媒反応は報告例がなかったが、2019年に研究協力者らと研究代表者は、ルテニウム錯体を分子触媒として用いたアンモニアの触媒的酸化反応の開発に成功した。さらに、マンガン錯体を用いても反応が進行することがわかっており、それらの反応に対して実験・理論計算両面から反応機構が提案されていた。

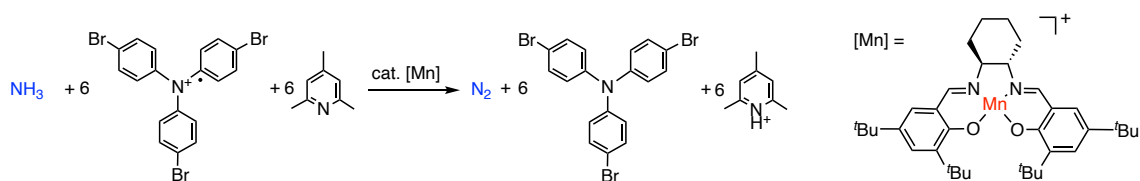
2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、ルテニウム錯体やマンガン錯体を分子触媒として用いたアンモニアの触媒的酸化反応に関して、量子化学計算を用いて詳細な反応機構の解明に取り組むことを目的とした。

3. 研究の方法

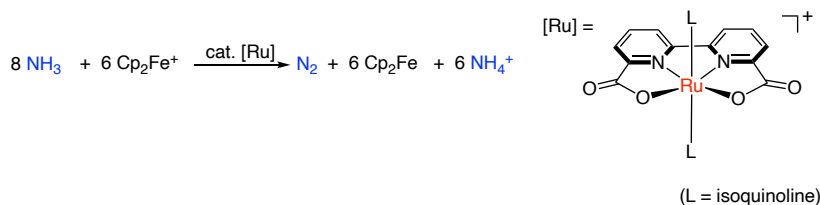
(1) マンガン- salen 錯体を用いたアンモニア分解反応の反応機構: Scheme 1 に示すモデル反応系を用いて検討をおこなった。6-311G(d) 基底関数系を用い、分散力補正を加えた密度汎関数法 (B3LYP-D3) により構造最適化ならびに振動解析を実施した。アセトニトリルの溶媒効果を IEF-PCM 法により考慮した。

Scheme 1



(2) ルテニウム触媒の置換基効果: Scheme 2 に示すモデル反応系を用いて検討をおこなった。 ω B97X-D 汎関数を用いた DFT 計算により構造最適化ならびに振動解析をおこなった。基底関数には、Fe, Ru に対して SDD, その他の原子には 6-311G(d,p) 関数をそれぞれ用いた。得られた構造に対して IEF-PCM 法によるエネルギーの一点計算をおこない、アセトニトリルの溶媒効果を考慮した。

Scheme 2



4. 研究成果

(1) マンガン- salen 錯体を用いたアンモニア分解反応の反応機構: エネルギーダイアグラムを Figure 1 に示す。マンガン- salen 錯体 $[Mn]^+$ (5I) とアンモニアから遷移状態 $^5TS_{I-II}$ ($\Delta G = 4.3$ kcal/mol) を経て生成されるアンモニア錯体 5II ($\Delta G = -11.3$ kcal/mol) は、脱プロトン化と酸化が段階的に起こり、アミド錯体 4IV ($\Delta G = 1.7$ kcal/mol) を経由してイミド錯体 3VI ($\Delta G = 8.0$ kcal/mol) に至ると考えられる。ここで、 5II から 4IV に至る経路、 4IV から 3VI に至る経路のいずれも、先に脱プロトン化がおこると相対エネルギーがかなり高くなることから、脱プロトン化が先に進行するよりも酸化が先に進行するほうが有利であることがわかった。

イミド錯体 3VI にアンモニアが攻撃すると、遷移状態 $^3TS_{VI-VII}$ ($\Delta G = 17.7$ kcal/mol) を経てコンプレックス 3VII ($\Delta G = 5.5$ kcal/mol) に至る。3重項状態の 3VII はエネルギーの低い5重項状態 5VII ($\Delta G = -9.8$ kcal/mol) に移る。 5VII から 5VIII を経て、アンモニア由来のプロトンがイミド錯体由来の窒素に移動すると、ヒドラジン錯体 5IX ($\Delta G = -30.3$ kcal/mol) が生成する。一方、 5VII から脱プロトン化・酸化が繰り返されると、窒素錯体 5XVII ($\Delta G = -172.6$ kcal/mol) が生成される。この過程は大きな発エルゴン過程であることがわかった。

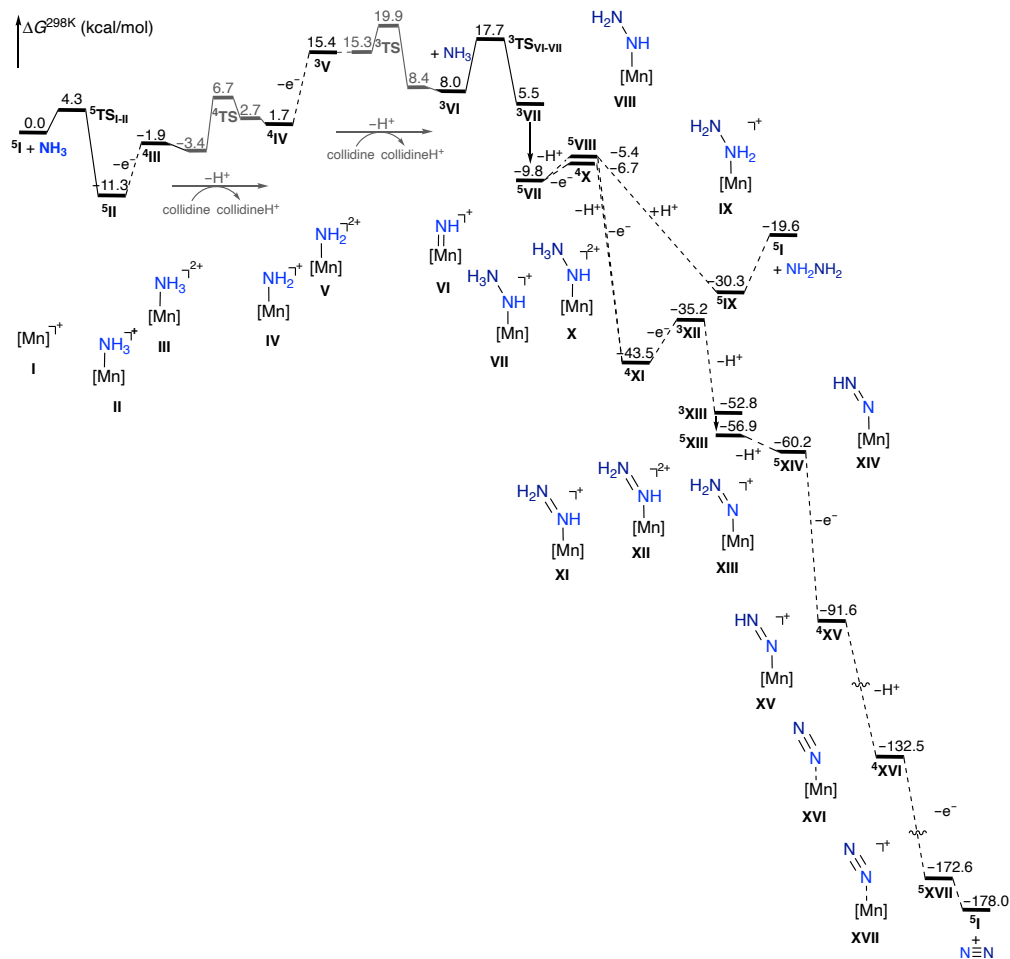


Figure 1. ギブス自由エネルギーダイアグラム (kcal/mol)

(2) ルテニウム触媒の置換基効果：

①アンモニア錯体からニトリド錯体へ至る過程
ルテニウム一価カチオンのアンモニア錯体 $2II_A^+$ から一価カチオンのニトリド錯体 $1VA^+$ に至る経路について検討をおこなった (Figure 2)。アキシャル位がイソキノリンであってもピリジンの場合と同様、適切な電位を与えることで脱プロトン化(-H⁺)/酸化(-e)を3回繰り返して、アミド錯体 $1III_A^+$ 、イミド錯体 $2IV_D^+$ を経由して $1VA^+$ に至ることがわかった。

②カップリング過程の遷移状態
次にニトリド錯体 $1VA^+$ 2分子からなるカップリング過程の遷移状態構造を求めた。遷移状態に至る前に経由するコンプレックス $1RC^{2+}$ は、 $1VA^+$ 2分子が解離した状態に比べて 7.1 kcal/mol 安定であり、 $1RC^{2+}$ から $1TS^{2+}$ への活性化エネルギーは 18.6 kcal/mol と見積もられた (Figure 3)。

さらに、6位にPh基を導入したイソキノリンをアキシャル位に配位させたニトリド錯体を用いて検討をおこなった。コンプレックス、遷移状態ともに相対エネルギーが低くなり、活性化エネルギーも低下する (14.4 kcal/mol) ことがわかった。6位のPh基同士がπ-π相互作用した構造を有していることから、分子間相互作用が反応性の向上に寄与していることが示唆された。

③アキシャル配位子の安定性
実験結果からは、中間体として生成するニトリド錯体において、アキシャル位の配位子が脱配位することにより、反応が失活してしまうことが示唆されていた。そこで、アキシャル位の配位子をイソキノリンからフタラジンに代えた場合の安定性の比較をおこなった。イソキノリンに比べ、フタラジンはわずかにRu原子と間の結合長が

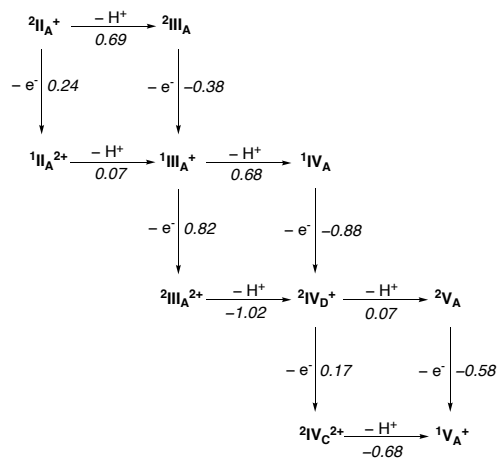


Figure 2. スクエアスキーム

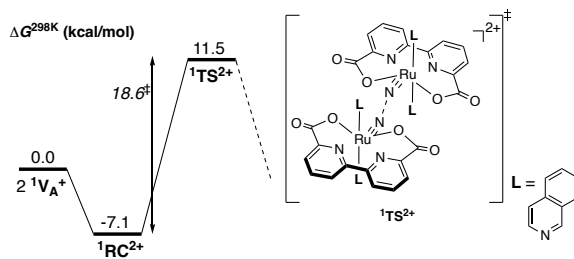


Figure 3. ギブスエネルギーダイアグラム (kcal/mol)

そこで、アキシャル位の配位子をイソキノリンからフタラジンに代えた場合の安定性の比較をおこなった。イソキノリンに比べ、フタラジンはわずかにRu原子と間の結合長が

短く ($2.118 \text{ \AA} \rightarrow 2.112 \text{ \AA}$)、より強く配位していることが示唆された。さらに、アキシャル位がより強く配位していることから、ニトリドの Ru-N 間の結合長は長くなっており、結合は弱まっていることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hiroki Toda, Kaito Kuroki, Ryoichi Kanega, Shogo Kuriyama, Kazunari Nakajima, Yuichiro Himeda, Ken Sakata, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 86
2. 論文標題 Manganese Catalyzed Ammonia Oxidation into Dinitrogen under Chemical or Electrochemical Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 1511-1516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202100349	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 Shiyao Liu, Yoshiaki Tanabe, Shogo Kuriyama, Ken Sakata, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 27
2. 論文標題 Ruthenium and Copper Catalyzed Propargylic Substitution Reactions of Propargylic Alcohol Derivatives with Hydrazones	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6. 最初と最後の頁 15650-15659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103287	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 Ken Sakata, Yui Goto, Takeshi Yoshikawa, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 16
2. 論文標題 Enantioselectivity in Ruthenium Catalyzed Propargylic Substitution Reactions of Propargylic Alcohols with Acetone: A DFT Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry-An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 3760-3766
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100984	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 Haowei Ding, Ken Sakata, Shogo Kuriyama, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 39
2. 論文標題 Ruthenium-Catalyzed Propargylic Reduction of Propargylic Alcohols with Hantzsch Ester	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2130-2134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00187	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 Shiyao Liu, Yoshiaki Tanabe, Shogo Kuriyama, Ken Sakata, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 133
2. 論文標題 Ruthenium Catalyzed Enantioselective Propargylic Phosphinylation of Propargylic Alcohols with Phosphine Oxides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11331-11336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202102779	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 Ken Sakata, Yuuri Uehara, Shiona Kohara, Takeshi Yoshikawa, and Yoshiaki Nishibayashi	4. 巻 7
2. 論文標題 Effect of Propargylic Substituents on Enantioselectivity and Reactivity in Ruthenium- Catalyzed Propargylic Substitution Reactions: A DFT Study	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 36634-36642
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c04645	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 -

[学会発表] 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 坂田 健、後藤 優衣、吉川 武司、西林 仁昭
2. 発表標題 光活性硫黄架橋二核ルテニウム触媒を用いた不斉プロパルギル位置換反応に関する量子化学的研究
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 澤野 卓大、小野 真輝、岩佐 安美、吉川 武司、坂田 健、武内 亮
2. 発表標題 イリジウム触媒によるマロン酸アミドを用いた単純アルケンへのヒドロアルキル化反応の反応機構
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒木 海仁、戸田 広樹、栗山 翔吾、兼賀 量一、姫田 雄一郎、坂田 健、西林 仁昭
2. 発表標題 ルテニウム錯体を用いた電気化学的条件下における触媒的なアンモニア酸化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂田 健、戸田 広樹、栗山 翔吾、西林 仁昭
2. 発表標題 マンガン錯体を用いた触媒的アンモニア分解反応に関するDFT計算
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 戸田 広樹、坂田 健、西林 仁昭
2. 発表標題 マンガン錯体を用いたアンモニアの触媒的酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉 詩堯、田辺 資明、栗山 翔吾、坂田 健、西林 仁昭
2. 発表標題 プロパルギルアルコール誘導体とヒドラゾンとの反応による触媒的環化付加反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丁 皓為、栗山 翔吾、坂田 健、西林 仁昭
2. 発表標題 Hantzschエステルを用いたルテニウム触媒によるエナンチオ選択的なプロパルギル位還元反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 澤野 卓大、浦沢 和希、杉浦 涼介、吉川 武司、坂田 健、大曲 仁美、長谷川 美貴、武内 亮
2. 発表標題 イリジウム触媒を用いたピチオフェン架橋ジインとニトリルの[2+2+2]付加環化反応と蛍光特性の評価
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021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
---------	---------