

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750063

研究課題名(和文) 4族遷移金属ヒドリド錯体を用いた窒素分子の活性化と触媒反応への展開

研究課題名(英文) Development of Group4 Transition Metal Polyhydride Complexes for Dinitrogen Activation

研究代表者

島 隆則 (SHIMA, Takanori)

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・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) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：3つのチタン金属からなる三核ヒドリド錯体を合成した。この錯体と窒素を反応させたところ、常温・常圧で窒素分子の窒素-窒素結合の切断、窒素-水素結合の形成に成功した。また、反応プロセスについて理論計算も含め詳細に検討し、本反応では、新たな電子剤やプロトン源を必要とせずに、チタンヒドリド化合物のヒドリド原子(H-)が、電子を与える電子剤として働くことで窒素分子の結合を切断し、また電子を放出することでプロトン(H+)として働き窒素の水素化を実現していることを明らかにした。この成果は、将来的に窒素と水素から温和な条件下でアンモニアを合成する省資源・省エネ型手法の開発につながると期待できる。

研究成果の概要(英文)：We successfully created a novel multi-metallic titanium polyhydride compound that can cleave the dinitrogen bond and form nitrogen-hydrogen bond at ambient temperature and pressure without additional reducing agents or proton sources. The titanium polyhydride compound can generate sufficient electrons to break nitrogen triple bonds by elimination of H₂, which is a source of two electrons for each H₂ unit lost, and act as a hydrogen source for ammonia precursors. Furthermore, the metal centers might enhance N₂ activation through cooperative effects seen in biological nitrogen fixation and the Haber-Bosch process. This is unprecedented to observe N₂ activation, bond cleavage and N-H bond formation steps in one reaction. This result offers hope in the search for mild dinitrogen reduction catalysts.

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：窒素活性化 ヒドリド錯体 多金属錯体 チタン

1. 研究開始当初の背景

窒素固定に関する研究は、将来のエネルギー生産技術の開発や資源の有効利用の観点から重要である。工業的な窒素固定法、いわゆるハーバー・ボッシュ法は、高温高压(400 - 600、200 - 400 気圧)という過酷な反応条件を必要とする反応であり、より温和な変換反応が求められている。

そこで、温和な反応条件が期待できる分子触媒を用いた均一系窒素固定反応の研究が注目されている。いくつか新規な窒素固定反応が報告されているが、犠牲剤となるプロトン源と還元剤が必須である。一方、多金属ヒドリド錯体を用いた窒素還元は、多金属中心とヒドリド配位子が還元剤、プロトン源として直接働くので特殊な試薬なしに、効率的な窒素還元が期待できる。これまでに Fryzuk、川口らが金属ヒドリド錯体を用いた窒素還元反応を報告している。しかし、窒素-窒素結合および、窒素-水素結合を達成するヒドリド錯体は報告されていない。

2. 研究の目的

本申請者は、これまで希土類を含む多金属ヒドリド錯体の合成と小分子の活性化に関する研究を行ってきた。そこで、本申請研究では、系統的に新たな遷移金属ヒドリド錯体を合成し、それぞれ合成した錯体と窒素との反応を通して、効率的な窒素固定化反応を検討する。特に温和な条件での窒素分子の還元と、有用物質に変換することを目的とする。これまでよく研究されてきたモリブデン錯体や4族メタロセン錯体などを用いた窒素還元反応とは異なるアプローチで、多金属中心からの電子供与とヒドリド配位子をプロトン源とする効率の良い新しいタイプの窒素還元反応プロセスの開発をめざす。

3. 研究の方法

本研究では、新しいタイプの遷移金属ヒドリド錯体の開発と窒素還元反応の達成に向けて以下のことを行う。

(1) 4族遷移金属ヒドリド錯体の合成、および精密構造解析：触媒として用いる原料ヒドリド錯体の合成に関して、 $C_5Me_4SiMe_3$ 基を中心に、反応溶媒・中心金属を変えて合成を試みる。また、新規ヒドリド錯体の構造をX線結晶解析や計算化学の観点から解析する。

(2) 遷移金属ヒドリド錯体を用いた窒素分子の還元反応：遷移金属ヒドリド錯体と窒素分子の反応を行う。この際、複数の金属とヒドリド配位子が協奏的に働き、窒素-窒素結合の切断および、窒素-水素結合の生成が1つの錯体によって一気に達成されることが期待される。この結果得られた窒素含有錯体に対して、ヒドリド試薬などを反応させることで、還元された窒素原子の反応性を検討する。

4. 研究成果

これまで、4族遷移金属(Ti, Zr, Hf)ヒドリド錯体の化学は中心金属に対しシクロペンタジエニル配位子が2つ配位したメタロセンタイプのものがほとんどであった。今回、中心金属に対し、嵩高いシクロペンタジエニル配位子 $C_5Me_4SiMe_3$ 基が1つだけ配位したハーフサンドイッチ型アルキル錯体を水素化することにより、四核ヒドリドクラスター $[Cp'_4M_4(\mu-H)_8]$ (M = Zr, Hf)の合成に成功した(図1)。

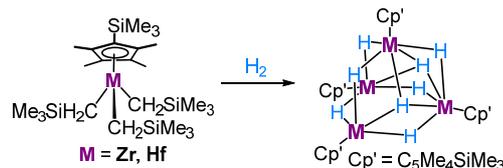


図1. 四核ヒドリド錯体の合成

一方、同様な水素化反応をチタンの類似アルキル錯体に対して行くと、窒素存在下ではビスイミド錯体 **2** が得られ、窒素非存在下では三核のチタンヒドリド錯体 **3** が得られた。X線構造解析の結果、この化合物のコア構造は3つのチタン原子と7つのヒドリド原子で構成されていることを確認した(図2)。

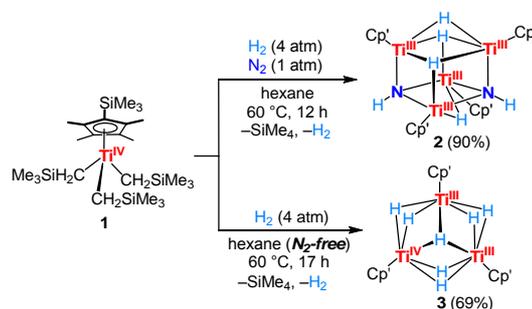


図2. チタンヒドリド錯体による窒素活性化

このチタンヒドリド錯体 **3** と窒素(1気圧)の反応を行ったところ、常温で窒素-窒素三重結合が切断され、窒素-水素結合が生成されることが明らかになった(図3)。これは、3つの金属原子が相乗的に働いて、温和な条件で窒素が固定され水素化された初めての例である。

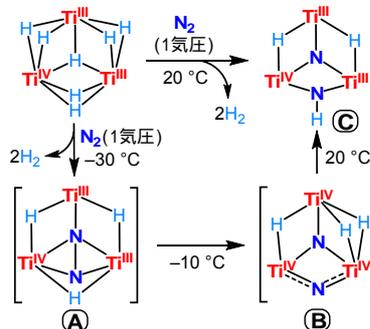


図3. 窒素活性化の反応プロセス

次に、反応機構を明らかにするためにこの

反応を低温で行った結果、以下のような反応プロセスと分かった。-30°Cで窒素分子がチタンヒドリド錯体に取り込まれると同時に4つのヒドリド原子から2つの水素分子が生成・脱離する。水素分子生成により余った4つの電子を窒素が受け取り(還元)、窒素-窒素三重結合がより結合力の弱い単結合まで還元された(図3A)。さらに、-10°Cで2つの3価のチタン(III)から2つの電子を窒素に受け渡し窒素-窒素結合が切断されるとともに、2つの4価のチタン(IV)が生じた(図3B)。その後、室温の20°Cで1つのヒドリド原子から2つのチタン(IV)へ2つの電子を受け渡したことで、プロトン(H⁺)と2つのチタン(III)が生じ、このプロトンと窒素が結合し、窒素-水素結合が生成した(図3C)。

本反応では、窒素の活性化と水素化のために新たな還元剤(電子源)またはプロトン源を必要としない。チタンヒドリド錯体中の複数の金属が反応に関与して、窒素を温和な反応条件で取り込み、ヒドリド原子が電子(e⁻)を与える電子剤として働くことで窒素分子を切断し、一方で、ヒドリド原子自ら有する電子を金属に与えることでプロトン(H⁺)として働き窒素を水素化した(図3)。

実験をする一方で理論計算も行い、さらに詳細に反応機構を調べた。その結果、まず窒素分子は3つのチタン原子のうちの1つと結合し、ヒドリド原子が水素分子として1つ、2つと脱離するとともに、窒素と結合するチタンの数が2つ、3つと増えていき、窒素-窒素結合が弱められていった。そして、窒素-窒素結合が切断された後、窒素-水素結合が生成した。このプロセスは、先に窒素-水素結合が生成し、その後に窒素-窒素結合が切断するプロセスより少ないエネルギーで進行することも分かった。このような詳細な反応機構の解析は、今後の新たな触媒開発に有用な指針になりうるものである。

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4件)

T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo, Z. Hou, "Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex", *Science*, 査読有, **340**, **2013**, 1549-1552. DOI: 10.1126/science.1238663

M. Nagaoka, T. Shima, T. Takao, H. Suzuki, "Synthesis of a heterometallic trinuclear cluster of ruthenium and iridium containing a perpendicularly coordinated alkyne ligand and its dynamic behavior", *J. Organomet. Chem.*, 査読有, **725**, **2013**, 68-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.>

2012.12.002

T. Shima, Z. Hou, "Heterometallic Polyhydride Complexes Containing Yttrium Hydrides Bearing Different Cp Ligands: Synthesis, Structure, and Hydrogen Uptake and Release Property," *Chem. Eur. J.* 査読有, **19**, **2013**, 3458-3466.

DOI: 10.1002/chem.201203495

S. Hu, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, "Tetranuclear Zirconium and Hafnium Polyhydride Complexes Composed of the "CpMH₂"Units", *Organometallics*, 査読有, **32**, **2013**, 2145-2151.

DOI: 10.1021/om400012a

[学会発表](計9件)

T. Shima, "Molecular Rare Earth Metal Polyhydride Clusters" The 2nd RIKEN-McGill University Scientific Workshop 2012. 4. 25., (Wako, Japan)

T. Shima, "Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex" The 8th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-8) 2013.11.25-28, (Osaka, Japan)

胡 少偉, 多核チタンヒドリド錯体による窒素分子の活性化, 第93日本化学会春季年会 2013.3.25. (びわこ草津、立命館大学)

Shaowei Hu, "Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex" 第60回有機金属化学討論会 2013.9.13. (東京、学習院大学)

島 隆則, 三核チタンポリヒドリド錯体による常温・常圧での窒素分子の結合切断および水素化反応, 第63回錯体化学討論会 2013.11.02. (沖縄、琉球大学)

Shaowei Hu, "Aromatic C-C bond Cleavage by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex" 第63回錯体化学討論会 2013.11.03. (沖縄、琉球大学)

島 隆則, 四核チタンイミド/ヒドリド錯体を用いた窒素分子の活性化反応, 第94回日本化学会春季年会 2014. 3. 29. (名古屋、名古屋大学)

Shaowei Hu, "Functionalization of Imido and Nitrido Polynuclear Titanium Complexes Formed by Dinitrogen Activation" 第94回日本化学会春季年会, 2014. 3. 29. (名古屋、名古屋大学)

遠藤 慶徳, 銅に促進されたチタンイミド錯体の水素化によるアンモニア生成, 第94回日本化学会春季年会 2014. 3. 29. (名古屋、名古屋大学)

[図書](計1件)

島 隆則他, 株式会社エヌ・ティー・エス

〔産業財産権〕

出願状況（計2件）

名称：新規錯体およびその利用

発明者：侯召民・島隆則・胡少偉・遠藤慶徳

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-130982

出願年月日：平成 25 年 6 月 21 日

国内外の別：国内

名称：新規錯体およびその利用

発明者：侯召民・島隆則・胡少偉・遠藤慶徳

権利者：同上

種類：特許

番号：PCT/JP2013/81276

出願年月日：平成 25 年 11 月 20 日

国内外の別：国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

島 隆則 (SHIMA Takanori)

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学
研究室・専任研究員

研究者番号：60391976