

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410082

研究課題名(和文) 多金属ヒドリド錯体による窒素の活性化と有効利用

研究課題名(英文) Conversion of Dinitrogen to Organo-Nitrogen Compounds by Multimetallic Hydride Complexes

研究代表者

島 隆則 (SHIMA, Takanori)

国立研究開発法人理化学研究所・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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：4つのチタンを含むチタンヒドリド錯体は、特殊な試薬を必要とせずに窒素分子を切断し、さらに酸塩化物との反応で含窒素有機化合物であるニトリルを与えることを明らかにした。反応で生じたチタン塩化物は、再び原料としてリサイクルできることも判明した。本成果は、ハーフサンドイッチ型チタン錯体が窒素分子の活性化と含窒素有機化合物への直接的な変換に有効であることを示しており、今後、この系を用いた様々な窒素分子変換反応の開発が期待される。

研究成果の概要(英文)：At present, ammonia, produced by the Haber-Bosch process, is the only nitrogen source for the industrial preparation of nitrogen-containing organic products. Although the activation and functionalization of N₂ under milder conditions have received much recent interest, studies on the direct use of N₂ as a feedstock for organic synthesis are still in their infancy. We have found that the titanium diimide/dinitride complex, formed by activation of N₂ with H₂ and the titanium trialkyl complex, served as a unique platform for the synthesis of nitriles through reaction with acid chlorides. This protocol features simple reaction condition, no requirement for extra reagents, and unprecedented functional group tolerance. ¹⁵N-Isotope labeled nitriles can also be efficiently prepared by using the ¹⁵N-enriched diimide/dinitride analogue derived from ¹⁵N₂ gas. The titanium complexes could be recycled by treatment of the crude reaction mixture with HCl.

研究分野：有機金属化学

キーワード：窒素分子活性化 チタンヒドリド錯体 ニトリド錯体 ニトリル 酸塩化物

1. 研究開始当初の背景

地球大気の約8割を占める豊富な資源である窒素分子は、2個の窒素原子が三重結合という強い共有結合で結ばれているため非常に安定であり、このため、窒素分子を有用な有機化合物(含窒素有機化合物)に直接変換することは非常に困難である。通常、多くのエネルギーを消費する「ハーバー・ボッシュ法」によって、窒素分子から合成されたアンモニアを窒素原料として含窒素有機化合物を合成している。アンモニア合成を経ることなく、温和な条件下で窒素分子を含窒素有機化合物に直接変換する手法の開発は、これまであまり進んでいなかった。

本研究課題申請者は、これまで独自の知見に基づき、 $C_5Me_5SiMe_3$ 配位子を有するハーフサンドイッチ型チタンtrialアルキル錯体1を水素化させることにより、多核チタンポリヒドリド錯体2,3の創製に成功し、窒素分子を温和な条件下で切断・水素化することができることを見いだした(図1)。これらの結果は、多金属ポリヒドリド錯体が窒素分子の活性化に有効に働くことを強く示唆したものであり、本システムを用いることにより、アンモニア合成はもとより、アンモニア以外のより付加価値の高い含窒素有機化合物合成への展開も可能ではないかと考えた。

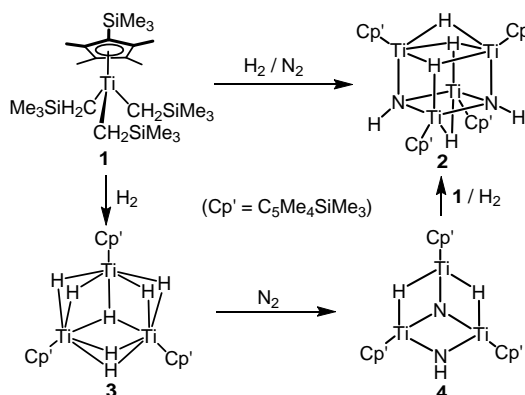


図1. チタン錯体1による窒素分子の活性化

2. 研究の目的

そこで、本課題研究では、上記の四核チタンイミドヒドリド錯体2を用いてさらなる窒素分子の活性化を行い、その反応プロセス、とくに、複数の金属ヒドリド/イミド活性部位による協奏機能を明らかにしたうえで、活性化された窒素種の含窒素有機化合物への変換を試み、これまで困難であった新規物質変換反応の開発を目指す。

3. 研究の方法

本課題研究では、チタンヒドリド錯体による窒素分子の活性化と有効利用を目指して、具体的には以下に示すことを行う。

(1) 四核チタンイミド/ヒドリド錯体2による窒素分子の活性化、およびその反応プロセスの解明：四核チタンイミド/ヒドリド錯

体2は活性部位であるヒドリド配位子を複数有しており、さらなる窒素分子の活性化が期待される。そこで、錯体2と窒素分子との反応を検討し、4つの金属、ヒドリド配位子、およびイミド配位子によってどのように窒素分子が活性化されていくのか、その反応機構を明らかにする。

(2) 含窒素有機化合物への変換反応：錯体に取り込まれ、活性化された窒素種と様々な有機基質との反応により、含窒素有機化合物への変換反応を検討し、従来困難とされた新しい物質変換反応の開発を行う。

4. 研究成果

窒素分子の活性化により得られる錯体2を常圧窒素分子存在下130に加熱したところ、新たに窒素分子は反応せず、可逆的な脱水素反応が起き、ビスニトリド錯体5が得られた。錯体5は、窒素分子(1気圧)下180に加熱すると窒素分子が反応し、ジイミド/ジニトリド錯体6が高収率で得られた(図2)。同様に錯体2と窒素分子(1気圧)下180で反応させても6が得られた。この反応を $^{15}N_2$ (1気圧)下、錯体2もしくは5と反応させたところ、イミド配位子(μ_3 - ^{15}NH)とニトリド配位子(μ_3 - ^{15}N)1つずつラベルされた錯体6- ^{15}N が得られた。

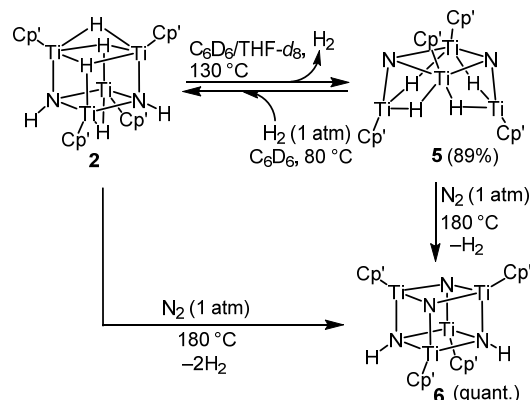


図2. チタン錯体2による窒素分子の活性化

以上の実験結果および、計算化学による詳細な反応機構の検討を行った結果、錯体2による窒素分子活性化には、4つの金属、ヒドリド配位子のみならず、2つのイミド配位子も協奏的に働き、窒素分子を還元・切断し、水素化することがわかった。ハーバー・ボッシュ法による窒素分子の活性化には複数の活性種(ヒドリド種、イミド種、ニトリド種など)が関与していることが示唆されているが、これまでそれらの分子レベルでの具体的な役割はよくわからなかった。本実験結果は、複数の活性種が実際に反応に関与していることを示しており、ハーバー・ボッシュ反応のメカニズム解明にも重要な知見を与えるものと考えられる。

窒素分子の活性化で得られたジイミド/ジニトリド錯体6と種々の有機基質との反応を検討した結果、錯体6と入手が容易で有機合

成で多用される酸塩化物が温和な条件で反応し、様々なニトリルに変換されることを見出した(図3)。このニトリル合成にはその他の添加剤を一切使用せず、一段階でニトリルが得られることが分かった。この反応で用いることができる酸塩化物の適用範囲は広く、従来のアンモニアを用いた方法では難しかった置換基(アルデヒド、ハロゲン置換基など)を有するニトリルも簡便に合成できた。また、安定同位体標識した¹⁵N-ニトリルも、¹⁵N₂から容易に合成可能であることがわかった。加えて、反応で生じたチタン塩化物は、再び原料としてリサイクルできることも分かった。

従来の研究では、窒素分子切断に特殊な金属還元剤が必要であったり、切断した窒素種の変換に多数の添加剤が必要だったり課題があった。本研究成果は、ハーフサンドイッチ型チタン錯体が窒素分子の活性化と直接的な含窒素化合物への変換に有用であることを示しており、今後、この系を用いた様々な窒素分子変換反応が期待される。

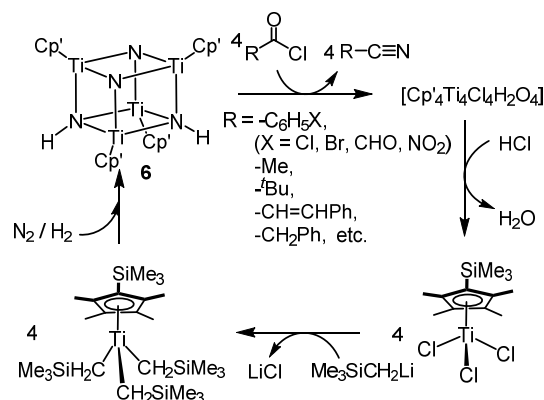


図3. イミド/ニトリド錯体6を用いたニトリル合成

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

Daisuke Kawai, Takanori Shima, Masayoshi Nishiura, Zhaomin Hou, Cleavage of carbon monoxide and C-C bond formation promoted by rare-earth/ruthenium heterobimetallic hydride complexes”, 査読有, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.042>

Baoli Wang, Gen Luo, Masayoshi Nishiura, Shaowei Hu, Takanori Shima, Yi Luo, Zhaomin Hou, Dinitrogen Activation by Dihydrogen and a PNP-Ligated Titanium Complex”, 査読有, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 1818-1821. doi: 10.1021/jacs.6b13323

Murali M. Guru, Takanori Shima, Zhaomin Hou, “Conversion of Dinitrogen to Nitriles at a Multinuclear Titanium Framework”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査

読有, **2016**, *55*, 12316-12320. doi: 10.1002/anie.201607426

Georgette M. Lang, Takanori Shima, Leyong Wang, Kyle J. Cluff, Katrin Skopek, Frank Hampel, Janet Blümel, John A. Gladysz, “Gyroscope-Like Complexes Based on Dibrigehead Diphosphine Cages That Are Accessed by Three-Fold Intramolecular Ring Closing Metatheses and Encase Fe(CO)₃, Fe(CO)₂(NO)⁺, and Fe(CO)₃(H)⁺ Rotators”, *J. Am. Chem. Soc.* 査読有, **2016**, *138*, 7649-7663. doi:10.1021/jacs.6b03178

Takanori Shima, Takako Yanagi, Zhaomin Hou, Rare-Earth/Iridium Heterobimetallic Complexes with Bridging Imido and Silylmethyl Ligands: Synthesis, Structure and Reactivity”, *New J. Chem.*, 査読有, **2015**, *39*, 7608-7616. doi:10.1039/C5NJ00598A

Georgette M. Lang, Dirk Skaper, Takanori Shima, Michael Otto, Leyong Wang, John A. Gladysz, “Syntheses of Iron(0) Complexes of Symmetrical Trialkylphosphines with Three Terminal Vinyl Groups, P((CH₂)_mCH=CH₂)₃”, *Aus. J. Chem.*, 査読有, **2015**, *68*, 1342-1351. <https://doi.org/10.1071/CH15178>

Shaowei Hu, Takanori Shima, Zhaomin Hou, “Carbon-carbon bond cleavage and rearrangement of benzene by a trinuclear titanium hydride”, *Nature*, 査読有, **2014**, *512*, 413-415. doi:10.1038/nature13624

Masahiro Nagaoka, Takanori Shima, Toshiro Takao, Hiroharu Suzuki, Trinuclear μ_3 -Silyl Complexes of Ruthenium and Group 9 Metals Having 3c-2e Interactions and Transformation of a μ_3 -Silyl Complex of Ru₂Ir into μ -Silyl and μ_3 -Silylene Complexes”, *Organometallics*, 査読有, **2014**, *33*, 7232-7240. doi:10.1021/om5010308

[学会発表](計18件)

島 隆則、多核チタンヒドリド錯体による窒素分子変換反応の開発、第97回日本化学会春季年会2017年3月19日、慶応義塾大学(神奈川)

島 隆則、多核チタンヒドリド錯体による窒素分子の活性化、第17回理研シンポジウム 分析・解析技術と化学の最先端、2016年12月16日、理化学研究所(埼玉・和光)

Takanori Shima, Conversion of Dinitrogen to Nitriles by Titanium Complexes, The 1st Japan-Australia Joint Symposium on Coordination

Chemistry, 2016.9.10., Fukuoka Univ. (Fukuoka)

島 隆則、多金属チタンヒドライド錯体による窒素分子の活性化と含窒素有機化合物の合成、第5回 JACI/GSC シンポジウム、2016年6月2日、ANA クラウンプラザホテル神戸(兵庫・神戸)

Shaowei Hu, Denitrogenation of Pyridine Derivatives Mediated by a Titanium Hydride Complex, 第96回日本化学会春季年会、2016年3月24日、同志社大学(京都・京田辺)

島 隆則、様々な Cp 基を有するハーフサンドイッチ型チタン錯体による窒素分子の活性化、第96回日本化学会春季年会、2016年3月24日、同志社大学(京都・京田辺)

Takanori Shima, Dinitrogen activation by multinuclear titanium polyhydride complexes, PACIFICHEM2015, 2015.12.19., Hawaii (USA)

Shaowei Hu, Carbon-carbon bond cleavage and rearrangement of benzene by a multinuclear titanium hydride complex, PACIFICHEM2015, 2015.12.17., Hawaii (USA)

Takanori Shima, Chemistry of Multimetallic Polyhydride Clusters: Activation and Transformation of N₂ and Benzene, 第65回錯体化学会討論会、2015年9月21日、奈良女子大学(奈良)

島 隆則、多金属チタンヒドライド錯体による窒素分子の活性化と含窒素有機化合物の合成、第62回有機金属化学討論会、2015年9月9日、関西大学(大阪)

Shaowei Hu, Denitrogenation of pyridine by a trinuclear titanium polyhydride complex, 第95回日本化学会春季年会、2015年3月28日、日本大学(千葉・船橋)

Murali Mohan Guru, Synthesis of nitrogen-containing organic compounds by dinitrogen activation with multimetallic titanium polyhydrides, 第95回日本化学会春季年会、2015年3月28日、日本大学(千葉・船橋)

Takanori Shima, Chemistry of multimetallic polyhydride complexes: Activation and transformation of N₂ and benzene, 2015.1.7., The 1st CSRS-ITbM Joint Workshop, Nagoya Univ. (Nagoya)

胡 少偉、多金属チタンヒドライド錯体を用いたベンゼンの炭素-炭素結合切断と骨格変換反応、第61回有機金属化学討論会、2014年9月24日、九州大学(福岡)

島 隆則、窒素分子活性化による四核チタンイミド/ニトリド錯体の合成と水素化反応、錯体化学会第64回討論会、2014年9月18日、中央大学(東京)

遠藤 慶徳、多核チタンヒドライド錯体に

よる窒素分子の活性化と触媒的アンモニア合成への展開、錯体化学会第64回討論会、2014年9月18日、中央大学(東京)

Takanori Shima, Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by Multinuclear Titanium Polyhydride Complexes, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014.7.13-18., Royton Sapporo (Hokkaido)

Shaowei Hu, Carbon-Carbon Bond Cleavage and Rearrangement of Benzene by a Multinuclear Titanium Hydride Complex, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014.7.13-18., Royton Sapporo (Hokkaido)

〔図書〕(計2件)

Takanori Shima, Zhaomin Hou, Springer, "Dinitrogen fixation by transition metal hydride complexes", *Topics in Organometallic Chemistry*, 2017, pp. 1-21. doi: 10.1007/3418_2016_3.

Takanori Shima, Zhaomin Hou, Springer, "Molecular rare earth hydride clusters", *Recent Development in Clusters of Rare Earths and Actinides: Chemistry and Materials* 2016, 339 (pp. 315-335). doi:10.1007/430_2016_7.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 金属錯体、及び、金属錯体を用いた含窒素有機化合物の合成法

発明者: 島 隆則、侯 召民、Murali Mohan Guru

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-042837

出願年月日: 平成 27 年 3 月 5 日

国内外の別: 国内

〔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)

国立研究開発法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・専任研究員

研究者番号: 60391976