

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410110

研究課題名(和文) ANA型ピンサー錯体を用いた窒素固定と新規触媒反応の開拓

研究課題名(英文) Development of Nitrogen Fixation and Novel Catalytic Reactions Using Complexes Bearing ANA-type Pincer Ligands

研究代表者

田邊 資明 (Tanabe, Yoshiaki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・研究員

研究者番号：20384737

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)：ヒ素 窒素 ヒ素の三座で配位するANA型ピンサー配位子を有する新規二核モリブデン架橋型窒素錯体が、酸との反応により化学量論量のアンモニアを制触媒することを見出した。またANA型ピンサー配位子を有する新規二核ルテニウム架橋型窒素錯体が、アルコールの効率的な水素化反応や、アルコールとアミンの脱水素カップリングの触媒として働くことを見出した。これらの反応性は対応するPNP型ピンサー錯体とは異なるものである。また窒素分子からのアンモニア生成反応におけるプロトン源として水を用いる反応を検討し、触媒的にアンモニアが生成することを見出した。

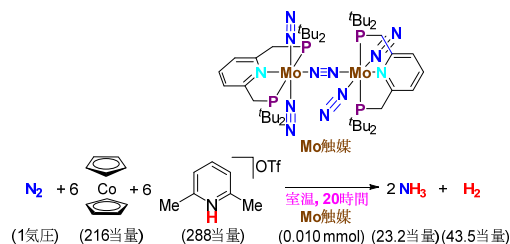
研究成果の概要(英文)：Novel dimolybdenum- and diruthenium-dinitrogen complexes bearing an arsenic-containing ANA-type pincer ligand are designed, prepared and characterized. The former complex affords a stoichiometric amount of ammonia by treatment with sulfuric acid at room temperature, while the latter complex works as an effective catalyst toward dehydrogenative transformations of alcohols. Catalytic formation of ammonia from dinitrogen using water as a proton source has been also achieved by using dimolybdenum-dinitrogen complex bearing a PNP-type pincer ligand as a catalyst.

研究分野：有機金属科学

キーワード：モリブデン ルテニウム ヒ素 ピンサー配位子 ANA型 水の触媒的酸化 光反応 窒素固定

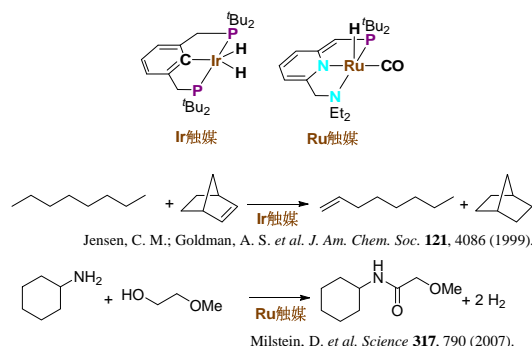
1. 研究開始当初の背景

ピンサー型配位子 (pincer ligand) とは、三座で平面的に金属と配位することが可能なキレート配位子のことであり、これを配位子に有する錯体をピンサー型錯体と呼ぶ。ピンサー型配位子は二個のアーム部位によって金属を挟むことにより、従来の有機金属化合物よりも著者に錯体の安定性をもたらす、近年種々の新規触媒反応やより高活性な触媒反応の開拓の上で特にこのピンサー型錯体が非常に有用であることが示されて来た。とりわけ申請者が所属する研究室では、窒素をアンモニアへと変換する均一系触媒の開発として、ニトロゲナーゼの活性部位に含まれる金属であるモリブデンと、モリブデン上で効率よく窒素からアンモニアへの変換反応を立体的・電子的に制御し得る配位子としてリン-窒素-リン原子で金属に配位可能な PNP 型ピンサー配位子に着目した。実際そのような窒素分子架橋二核モリブデン錯体を新しく分子設計・合成を行い、これを触媒として用いることで、室温・常圧という温和な反応条件下で窒素ガスをアンモニアへと変換する反応を開発することに成功した (Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nature Chem.* **3**, 125 (2011))。なお均一系触媒を用いた室温・常圧での窒素固定反応は、ノーベル化学賞受賞者であるシュロックによりモリブデン窒素錯体の系で報告例があるが (Schrock R. R. *et al. Science* **301**, 76 (2003))、本反応はシュロックらの報告に続く二例目であり、触媒活性はシュロックの報告する値を大幅に上回っている。

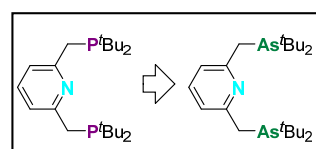


Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nature Chem.* **3**, 125 (2011).

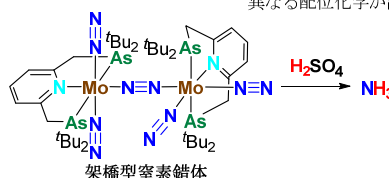
また一方でピンサー錯体は、アルカンやアルコールの脱水素反応に極めて有効な触媒として働くことが近年知られているが、高活性な触媒反応は未だ限られている。



そこで申請者は、新規触媒反応や、より高活性な触媒反応をもたらすピンサー型配位子の設計として、リンよりも安定に3価の酸化状態を保ち、かつリンと類似の配位化学を示すことが知られているヒ素に着目した。実際に新規のヒ素-窒素-ヒ素 (ANA) 型ピンサー配位子 2,6-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>As<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (tBuANA) の合成と、この ANA 型ピンサー配位子を取り込んだモリブデンの架橋型窒素錯体の単離生成と、本錯体を用いた分子状窒素錯体からのアンモニア生成に成功している (Tanabe, Y.; Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **49**, 9290 (2013))。本錯体の架橋窒素配位子はそれぞれのモリブデン上のピンサー型配位子に対してアキシャル位とエカトリアル位に位置し、対応する PNP 型ピンサー錯体の場合とは異なる配位化学が出現した。

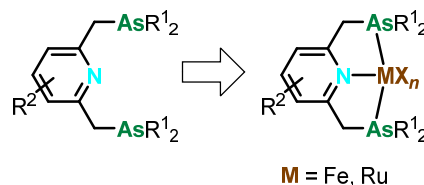


- 酸化を受けにくい
- ピンサー骨格が広がる
- ⇒
- 水に対して錯体が安定化する
- 錯体構造の安定化や、異なる配位化学が出現する

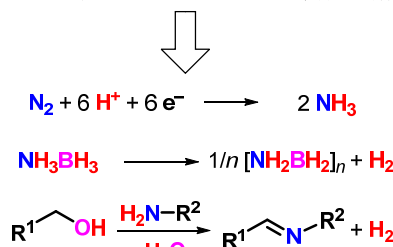


Tanabe, Y.; Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **49**, 9290 (2013).

そこで本研究では、常温常圧でのアンモニア生成反応の例が限られている鉄、ルテニウムに着目し、新規 ANA 型ピンサー配位子を有する鉄、ルテニウム錯体を合成し、これを触媒として用いることで、窒素をアンモニアへと変換する窒素固定反応、アンモニアボランの脱水素化反応、そしてアルカンやアルコールの脱水素化反応などに関する高活性な触媒反応の実現を目指す。



鉄、ルテニウムのANA型ピンサー錯体の合成



より高活性な触媒反応の開拓

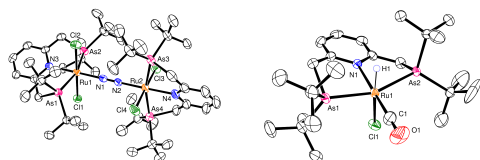
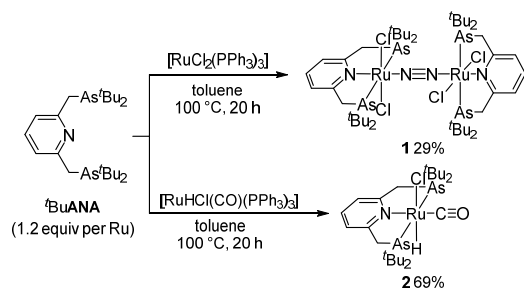
## 2. 研究の目的

本研究は、ホスフィンよりもより酸化を受けにくく、立体的により嵩高くなるアルシニに着目し、ヒ素-窒素-ヒ素が金属中心に対して三座で配位結合する新規ピンサー型配位子 (ANA 型ピンサー配位子) と、これらのピンサー配位子を有する遷移金属錯体を分子設計・合成し、これらを触媒として用いることで、窒素をアンモニアへと変換する窒素固定を始めとする種々の触媒反応の開拓を目指すものである。

## 3. 研究の方法

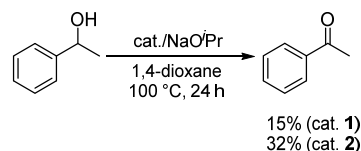
研究は研究代表者本人が自ら行い、研究代表者が現在所属している研究室を主宰している西林仁昭教授を反応機構の解明等を担当する連携先とし、また同研究室の博士課程の学生などの助力を受けた。また一連の反応はグローブボックスまたはシュレック中で行った。

ルテニウム錯体  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  及び  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  を 1.5 当量の ANA 型ピンサー配位子  $t\text{BuANA}$  とトルエン中  $100^\circ\text{C}$  で 20 時間反応させたところ、二核ルテニウム架橋型窒素錯体  $\{[\text{RuCl}_2(t\text{BuANA})]_2(\mu\text{-N}_2)\}$  (**1**) 及び単核ルテニウム(ヒドリド)(カルボニル)錯体  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(t\text{BuANA})]$  (**2**) が単離された。それぞれの錯体の構造の詳細は X 線解析により決定した。

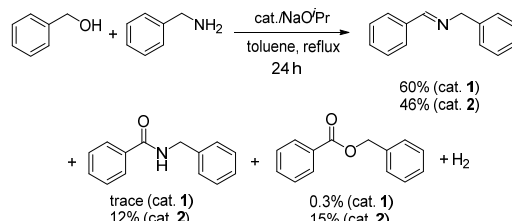


### 錯体 1, 2 の分子構造

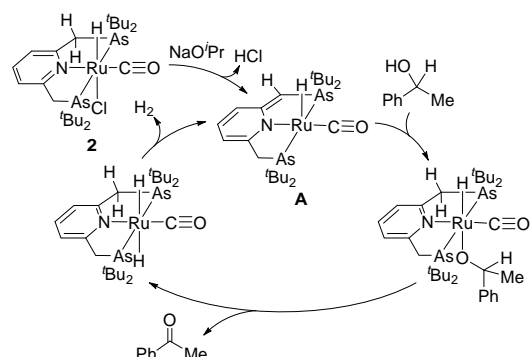
次にこれらの錯体を用いて 1-フェニルエタノールの脱水素化反応を検討したところ、何れも触媒活性を示した。例えば 1,4-ジオキササン中  $100^\circ\text{C}$ 、24 時間の反応で、**1** を触媒として用いた場合にはアセトフェンが収率 15%、**2** を触媒として用いた場合にはアセトフェノンが収率 32% 生成した。



一方ベンジルアルコールとベンジリアミンの脱水素カップリングを検討したところ、**1** を触媒として用いた時には、ほぼ選択的に *N*-ベンジリデンベンジリアミンが主生成物として得られた。さらに反応時間を 72 時間に延ばしたところ、*N*-ベンジリデンベンジリアミンの収率は 79% (TON = 197) に向上した。



これらの触媒反応における推定反応機構を以下に示す。すなわち塩基との反応によりアームのメチレン上で脱プロトン化された触媒活性種 **A** が生成した後、基質であるアルコールが空いた配位座へと入り、 $\beta$  水素脱離によりケトンが生成物として脱離し、続いて水素ガスが還元的脱離して触媒活性種 **A** を再生する。



これらの反応においては、対応する PNP 型ピンサー錯体を触媒として用いた場合の方が収率は高いものの、ANA 型ピンサー錯体を用いた場合の方が反応の選択性が上であり、異なる配位子の導入により、反応のチューニングに成功したといえる。

## 4. 研究成果

新規に合成した ANA 型ピンサー配位子を導入したルテニウム錯体を合成し、これを触媒として用いたアルコールの脱水素化反応や脱水素カップリング反応を検討したところ、対応する PNP 型ピンサー錯体とは異なる反応選択性を見出した。

本研究内容の詳細は、論文 (*Organometallics* **33**, 5295–5300 (2014)) として投稿した。

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 7件)

田邊資明; 西林仁昭, 「分子触媒を用いた窒素固定反応の最近の進展」, エネルギー・資源, **37** (6), 1-5 (2016年11月), 査読無し.

Tanabe, Yoshiaki; Nishibayashi, Yoshiaki, “Catalytic Dinitrogen Fixation to Form Ammonia at Ambient Reaction Conditions Using Transition Metal-Dinitrogen Complexes”, *The Chemical Record*, **16** (3), 1549-1577 (2016年6月), 査読有り.

田邊資明; 西林仁昭, 「常温常圧下での触媒的窒素固定法の最近の進展」, 日本エネルギー学会誌, **95** (5), 371-381 (2016年5月), 査読無し.

田邊資明; 西林仁昭, 「遷移金属窒素錯体を触媒として利用した触媒的アンモニア合成法の開発」, 月刊ファインケミカル, **45** (5), 7-18 (2016年3月), 査読無し.

Miyazaki, Takamasa; Tanaka, Hiromasa; Tanabe, Yoshiaki; Yuki, Masahiro; Nakajima, Kazunari; Yoshizawa, Kazunari; Nishibayashi, Yoshiaki, “Cleavage and Formation of Molecular Dinitrogen in a Single System Assisted by Molybdenum Complexes Bearing Ferrocenyldiphosphine”, *Angewandte Chemie*, **53** (43), 11488-11492; *Angewandte Chemie, International Edition*, **126** (43), 11672-11676 (2014年10月), 査読有り.

Tanabe, Yoshiaki; Kuriyama, Shogo; Arashiba, Kazuya; Nakajima, Kazunari; Nishibayashi, Yoshiaki, “Synthesis and Reactivity of Ruthenium Complexes Bearing Arsenic-Containing Arsenic-Nitrogen-Arsenic-Type Pincer Ligand”, *Organometallics*, **33** (19), 5295-5300 (2014年10月), 査読有り.

田邊資明; 西林仁昭, 「常温常圧下での触媒的アンモニア合成反応開発の現状と将来展望」, 日本エネルギー学会誌, **93** (5), 386-392 (2014年5月), 査読無し.

[学会発表](計 5件)

田邊資明; 荒芝和也; 中島一成; 西林仁昭, 「水をプロトン源として利用した温和な条件下での窒素分子からのアンモニアへ

の変換反応」, 日本化学会第97春季年会, 1G2-06, 2017年3月16日, 慶応大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市).

Tanabe, Yoshiaki; Miyazaki, Takamasa; Tanaka, Hiromasa; Yuki, Masahiro; Nakajima, Kazunari; Yoshizawa, Kazunari; Nishibayashi, Yoshiaki, “Cleavage and Formation of Molecular Dinitrogen in a Single System Assisted by Molybdenum Complexes Bearing Ferrocenyldiphosphine”, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, COC13, 2016年8月17日, クチン (マレーシア).

田邊資明; 荒芝和也; 中島一成; 西林仁昭, 「ホスファベンゼンを含む新規 PPP 型ピンサー錯体の合成と反応性」, 日本化学会第95春季年会, 1F3-32, 2015年3月26日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市).

田邊資明; 栗山翔吾; 荒芝和也; 中島一成; 西林仁昭, 「含ヒ素 ANA 型ピンサー配位子を有するモリブデン及びルテニウム窒素錯体の合成と反応性」, 錯体化学会第64回討論会, 2Ab-01, 2014年9月19日, 中央大学後楽園キャンパス (東京都・文京区).

Tanabe, Yoshiaki; Kuriyama, Shogo; Arashiba, Kazuya; Nakajima, Kazunari; Nishibayashi, Yoshiaki, “Preparation and Reactivity of Molybdenum- and Ruthenium-Dinitrogen Complexes Bearing an Arsenic-Containing ANA-type Pincer Ligand”, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry, 1P029, 2014年7月14日, ホテルロイトン札幌 (北海道・札幌市).

[図書](計 1件)

田邊資明; 西林仁昭, 「常温常圧でのアンモニアの合成」, シーエムシー出版, 『アンモニアを用いた水素エネルギーシステム』 (小島由継監修), 2015年6月.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

東京大学大学院工学系研究科 システム創成  
学専攻 エネルギー資源創成 西林研究室  
<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

田邊 資明 (Tanabe, Yoshiaki)  
東京大学・大学院工学系研究科・研究員  
研究者番号：20384737

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

西林 仁昭 (Nishibayashi, Yoshiaki)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：40282579

(4) 研究協力者

中島 一成 (Nakajima, Kazunari)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：10709471