

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26888008

研究課題名(和文)量子化学計算による環境調和型窒素固定触媒の分子設計

研究課題名(英文)Computational design of novel catalysts for nitrogen fixation working under mild conditions

研究代表者

田中 宏昌(Tanaka, Hiromasa)

九州大学・先導物質化学研究所・学術研究員

研究者番号：20392029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：常温常圧の穏和な条件下で働く低環境負荷型の窒素固定(空气中の窒素をアンモニアに変換するプロセス)触媒開発を目指し、金属錯体触媒の分子設計と反応性予測を目的とした理論研究を展開した。現在有望な触媒である二核モリブデン錯体について、実験グループと共同で、活性を向上させる補助配位子の選定と触媒の合成・触媒活性の検討を行った。理論計算により配位子の電子供与性の増大と反応性向上が密接に関連していることがわかった。その知見をもとに新たな配位子を設計して触媒に組み込んだところ、従来の触媒活性を1桁向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Theoretical calculations have been applied to develop effective catalysts for nitrogen fixation that works under mild reaction conditions. Based on the catalytic mechanism proposed for Nishibayashi's dimolybdenum complex, the impact of introduction of electron-donating groups to the ancillary ligand in the complex was computationally evaluated. The calculated results indicate that reductive activation of the coordinated N<sub>2</sub> through an enhanced back donation from the metal center. Nishibayashi's group prepared a variety of substituted dimolybdenum complexes and found that the methoxy-substituted complex exhibits the catalytic activity more than twice as high as the original one. After this successful cooperation, a dimolybdenum-dinitrogen complex bearing a NHC-based PCP-type pincer ligand, which has a strong electron-donating ability, has been prepared. Surprisingly, this complex showed a significantly high catalytic activity (10 times higher than the original one).

研究分野：計算化学・有機金属化学・触媒化学

キーワード：窒素固定 触媒 アンモニア 窒素 反応機構 理論計算

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 空気中の窒素分子をアンモニアに変換する窒素固定は、生命活動維持および近代文明生活において不可欠なプロセスである。工業的なアンモニア製造法である Haber-Bosch 法は、窒素ガスと水素ガスを高温高压条件下で反応させるエネルギー多消費型合成プロセスである。製造コストの大半が水素ガス製造に起因するため、水素ガスを原料としない、穏和な条件下で働く窒素固定プロセスの開発は重要な研究課題である。

(2) 金属錯体を触媒とし、プロトンと電子源を用いた穏和な条件下での窒素固定系の構築は困難であり、成功例は非常に限られている。それら錯体の反応活性はいまだに低く、実用化には多くの課題が残されている。

(3) 研究代表者は、PNP 型ピンサー配位子を有する二核モリブデン錯体 1 などの金属錯体を触媒とした窒素固定反応について、その触媒機構を理論的に明らかにしてきた [1]。

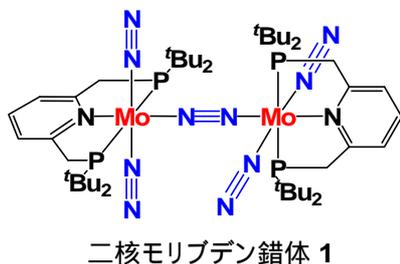
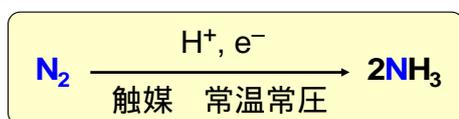


図 1. 研究対象とした窒素固定触媒。

### 2. 研究の目的

本研究は、反応機構に関するこれまでの知見をもとに、触媒活性の向上が期待できる配位子を密度汎関数法などの計算化学的手法を用いて設計することを目的とした。対象とする窒素固定触媒は上記の窒素架橋二核モリブデン錯体 1 とした。具体的には、設計した配位子を組み込んだ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、合成可能な配位子の候補を決定する。これを計算にフィードバックし、エネルギープロファイルを再度作成することで反応性の向上を確認し、実験グループに情報提供する。

### 3. 研究の方法

理論的手法により化学反応解析を行った。解析には Gaussian 社の Gaussian09, Accelrys 社の DMol3 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 やメモリを順次交換しながら活用し、計算機の OS

には PC Linux を利用した。

### 4. 研究成果

(1) 二核モリブデン錯体 1 の触媒反応機構についてはすでに報告済みであり [1], 配位した窒素分子への最初のプロトン付加を促進することが活性向上の鍵の一つであることが分かっている。そこで、実験グループとの議論を重ねて PNP 型ピンサー配位子に導入する置換基の候補を選定し、プロトン付加過程のエネルギープロファイルを理論的に検討した (図 2)。その結果、ピリジン部位の 4 位にメチル基 (1b) やメトキシ基 (1c) を導入することで、従来の錯体 1a と比べてプロトン付加の活性化エネルギーが低下し、生成する中間体 A が安定化することが分かった。これは、電子供与性基の導入により配位する金属上の電子密度が増加し、窒素配位子への逆供与が強まるためである。実際に合成された 1b および 1c は 1a よりも触媒活性が向上し、触媒あたりのアンモニア収量は 23 当量 (1a) から 31 (1b) および 34 当量 (1c) へ増大した。特に 1c においては、反応条件の最適化により最大 52 当量のアンモニアが生成した。

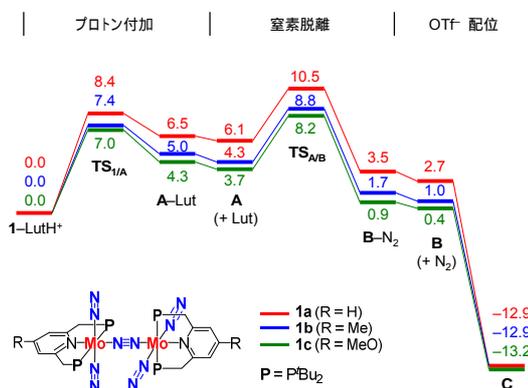


図 2. 置換基導入によるプロトン付加過程のエネルギープロファイル変化。

(2) 補助配位子の電子供与性の増大が触媒活性の向上につながる事が明らかとなったため、PNP 配位子のピリジン部位をより電子供与性の強い *N*-ヘテロサイクリックカルベンに替えた PCP 型ピンサー配位子を有する二核モリブデン錯体 2 (図 3) が新たに合成された。2 を触媒とした窒素固定反応を試みたところ、これまでの錯体を大きく凌駕する触媒あたり 200 当量のアンモニア生成に成功した。この値は現在の世界記録である。

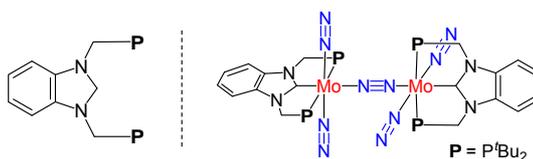


図 3. PCP 配位子と二核モリブデン錯体 2。

PCP 配位子を有する錯体 2 が PNP 配位子を有する錯体 1 と比べて非常に高い活性をもつ理由を、1 と 2 の幾何および電子構造を詳細に解析することで理論的に検討した。興味深いことに、2 への最初のプロトン付加過程の機構が 1 と一部異なっていた。5 個ある窒素配位子にプロトンが付加する前に、架橋に使われていない窒素配位子の 1 つが金属から脱離する。窒素が脱離した中間体はプロトンとの反応性が極めて高い。一方、脱離前のプロトン付加は 1 と異なりほぼ進行しない。これは当初の予想に反しており、窒素配位子が 1 よりも活性化されていないことを示唆する。

窒素分子活性化の度合いは、金属から窒素への電子逆供とおよび金属-窒素結合の強さと強い相関がある。2 において金属-窒素結合が弱いことが反応機構の差異に寄与している。窒素架橋二核錯体上の窒素配位子へのプロトン付加 (A が生成) はもともとエネルギー的に不利である。2 においては、A' が生成する代替経路が 1 と比べてエネルギー的に有利である。2 がもつ高い触媒活性の起源の一つは、この窒素配位子の適度な外れやすさにあると考えられる。

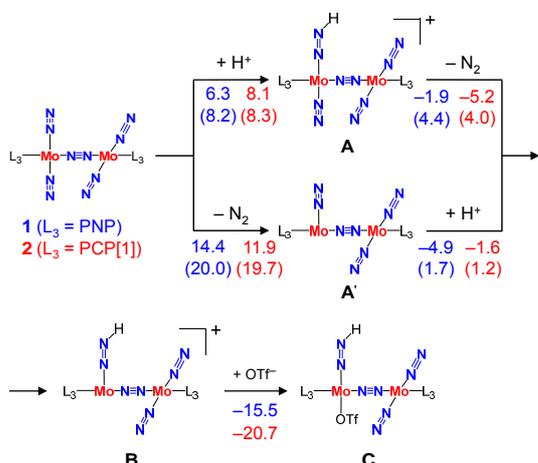


図 3. 錯体 1 および 2 への最初のプロトン付加過程の比較。数値は反応熱，カッコ内は活性化エネルギー（単位 kcal/mol）。

単核窒素錯体 MoX(N<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (X = PNP or PCP) における、錯形成前後での PNP 配位子と PCP 配位子の電荷分布変化から、両配位子の電子供与性の違いを議論できる。解析によると PNP 錯体での電子移動量は 0.70 であるのに対し、PCP 錯体では 0.81 と、想定通り PCP 配位子の方が強い電子供与性を有する。しかしながら、窒素配位子に割り当てられた電子はそれぞれ 0.31 および 0.26 であり、PCP 錯体の方が窒素配位子上の電荷は小さく、金属から窒素への逆供与が弱い。この理由は、逆供与に寄与する分子軌道を比較することで説明できる。

青丸の部分と比較すると、PCP 錯体において、金属の d 軌道とカルベン炭素の空の p 軌道との間に結合性相互作用が存在する。

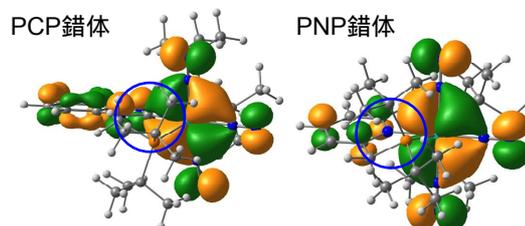


図 4. 単核窒素錯体における金属-窒素逆供与に関する分子軌道の比較。

この軌道は金属-窒素配位子結合にとって重要な軌道であり、PCP 配位子がその相互作用に加わることで、金属-窒素配位子間に割り当てられる電子が減少している。これが 2 において電子供与性の強い PCP 配位子を導入したにも関わらず、窒素配位子の活性化が抑制された理由である。

#### < 引用文献 >

Hiromasa Tanaka, Kazuya Arashiba, Shogo Kuriyama, Akira Sasada, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, and Yoshiaki Nishibayashi, *Nat. Commun.* **5**, 3737 (2014).

#### 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 8 件)

Proton-assisted mechanism of NO reduction on a dinuclear ruthenium complex," Tatsuya Suzuki, Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, P. K. Sajith, Yasuhiro Arikawa, and Kazunari Yoshizawa, *Inorg. Chem.*, **54**, 7181-7191 (2015). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00394. 査読有

"Synergetic catalysis of PdCu alloy nanoparticles within a macroreticular basic resin for hydrogen production from formic acid," Kohsuke Mori, Hiromasa Tanaka, Masahiro Dojo, Kazunari Yoshizawa, and Hiromi Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **21**, 12085-12092 (2015). DOI: 10.1002/chem.201501760. 査読有

"Nitrogen fixation catalyzed by ferrocene-substituted dinitrogen-bridged dimolybdenum-dinitrogen complexes: Unique behavior of ferrocene moiety as redox active site," Shogo Kuriyama, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Hiromasa Tanaka, Kazunari Yoshizawa, and Yoshiaki Nishibayashi, *Chem. Sci.*, **6**, 3940-3951 (2015). DOI: 10.1039/C5SC00545K. 査読有

"Catalytic reduction of molecular dinitrogen into ammonia by use of molybdenum-nitride complexes bearing tridentate triphosphine as catalysts," Kazuya Arashiba, Eriko Kinoshita, Shogo

Kuriyama, Aya Eizawa, Kazunari Nakajima, Hiromasa Tanaka, Kazunari Yoshizawa, and Yoshiaki Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 5666-5669 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b02579. 査読有

“Cobalt-catalyzed transformation of molecular dinitrogen into silylamine under ambient reaction conditions,” Ryuji Imayoshi, Hiromasa Tanaka, Yuki Matsuo, Masahiro Yuki, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, and Yoshiaki Nishibayashi, *Chem. Eur. J.*, **21**, 8905-8909 (2015). DOI: 10.1002/chem.201501088. 査読有

“Cleavage and formation of molecular dinitrogen in a single system assisted by molybdenum complexes bearing ferrocenyldiphosphine,” Takamasa Miyazaki, Hiromasa Tanaka, Yoshiaki Tanabe, Masahiro Yuki, Kazunari Nakajima, Kazunari Yoshizawa, and Yoshiaki Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11488-11492 (2014). DOI: 10.1002/anie.201405673. 査読有

“Computational mutation design of diol dehydratase: Catalytic ability toward glycerol beyond the wild-type enzyme,” Kazuki Doitomi, Hiromasa Tanaka, Takashi Kamachi, Tetsuo Toraya, and Kazunari Yoshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 950-959 (2014). DOI: 10.1246/bcsj.20140115. 査読有

“Catalytic formation of ammonia from molecular dinitrogen by use of dinitrogen-bridged dimolybdenum-dinitrogen complexes bearing PNP-pincer ligands: Remarkable effect of substituent at PNP-pincer ligand,” Shogo Kuriyama, Kazuya Arashiba, Kazunari Nakajima, Hiromasa Tanaka, Nobuaki Kamaru, Kazunari Yoshizawa, and Yoshiaki Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9719-9731 (2014). DOI: 10.1021/ja5044243. 査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

「金属上での触媒の小分子変換機構の理論的解析」, 田中宏昌, 次世代 ESICB セミナー 2014-2, 京都大学桂キャンパス(京都府京都市), 2014年10月15日.

「ピンサー型ビス(ピラゾリル)ピリジン配位子を有する鉄錯体によるヒドラジンの触媒的不均化反応機構」, 田中宏昌, 比多岡清司, 梅原和樹, 桑田繁樹, 碓屋隆雄, 吉澤一成, 日本化学会 第95春季年会, 日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市), 2015年3月26日.

「二核ルテニウム錯体によるNO還元反応に関する理論的研究」, 田中宏昌, 鈴木達也, 塩田淑仁, 有川康弘, 吉澤一成, 第62回有機金属化学討論会, 関西大学千里山キャンパ

ス(大阪府吹田市), 2015年9月8日.

「PdCu合金ナノ粒子を触媒としたギ酸分解反応機構に関する理論的研究」, 田中宏昌, 森浩亮, 堂城昌宏, 山下弘巳, 吉澤一成, 第116回触媒討論会, 三重大学(三重県津市), 2015年9月16日.

“Theoretical study on cobalt-catalyzed transformation of molecular dinitrogen into silylamine,” Hiromasa Tanaka, Ryuji Imayoshi, Yuki Matsuo, Masahiro Yuki, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi, and Kazunari Yoshizawa, PACIFICHEM2015, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA, Dec. 17, 2015.

「PCP配位子を有する二核モリブデン錯体による窒素固定反応に関する理論的研究」, 田中宏昌, 松尾裕樹, 永澤彩, 荒芝和也, 栗山翔吾, 中島一成, 西林仁昭, 吉澤一成, 日本化学会 第96春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市), 2016年3月24日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 宏昌 (TANAKA, Hiromasa)

九州大学・先端物質化学研究所・学術研究員

研究者番号: 20392029

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：