

令和 3 年 4 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23645

研究課題名(和文)ハード・ソフト複合配位子を持つ第一遷移金属窒素錯体による触媒的窒素固定法の開発

研究課題名(英文)Development of catalytic nitrogen fixation by first transition metal complexes bearing hard-soft ligands

研究代表者

栗山 翔吾 (Kuriyama, Shogo)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：50850723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではハードなドナーとソフトなドナー部位の双方を有するピンサー配位子を用いて、対応する遷移金属窒素錯体の合成と触媒的窒素固定反応の開発を行った。その結果、アニオン性PCP型ピンサー配位子を持つ鉄錯体が窒素分子からのアンモニア・ヒドラジン生成反応に対し優れた触媒として働くことを見出した。また、アニオン性PNP型ピンサー配位子を持つロジウム錯体およびアニオン性PCP型ピンサー配位子をもつイリジウム錯体をそれぞれ触媒とした窒素分子からのシリルアミン合成反応の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した鉄錯体は、窒素分子からの触媒的アンモニア・ヒドラジン生成反応に対してこれまで報告されている他の鉄錯体を超える触媒活性を有することを見出した。また、ロジウム・イリジウム錯体による触媒的シリルアミン生成反応は、ロジウム・イリジウム触媒による窒素固定反応の世界初の例である。本研究で得られた成果は、遷移金属錯体による温和な条件下における触媒的窒素固定反応に対して新たな知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：In this research, transition metal-dinitrogen complexes with pincer ligands bearing both a hard donor and a soft donor were synthesized to develop the catalytic nitrogen fixation under mild reaction conditions. As a result, it was found that an iron complex having an anionic PCP-type pincer ligand worked as a highly active catalyst for the reduction of dinitrogen into ammonia and hydrazine. Also, rhodium- and iridium-catalyzed formation of silylamine from dinitrogen was developed by using a rhodium complex having an anionic PNP-type pincer ligand and an iridium complex having an anionic PCP-type pincer ligand as catalysts, respectively.

研究分野：有機金属化学

キーワード：窒素固定 鉄 ロジウム イリジウム ピンサー配位子

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体を用いた触媒的窒素固定においては、幅広い酸化状態や配位形式をとる中心金属に安定して配位する配位子が必要であり、その成功例は限られている。今回申請者は、高原子化状態を安定化するハードなアニオン性ドナーと低原子価状態を安定化するソフトな中性ドナーを組み合わせた多座配位子が触媒的窒素固定反応に有効であると着想した。

2. 研究の目的

本研究ではハードなドナーとしてピロリドアニオンやフェニルアニオンを、ソフトなドナーとしてホスフィンや N-ヘテロ環状カルベンを持つピンサー配位子を用いて、対応する遷移金属窒素錯体の合成を行う。特に第一遷移金属に注目し、効率的な触媒的窒素固定反応の達成や、達成例のない金属錯体を用いた常温・常圧での窒素分子からの触媒的窒素固定反応の開発を目指す。

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する西林仁昭教授と連携し、また同研究室の学生などの助力を受けた。一連の反応はグローブボックスまたはシュレンクテクニックを用いた不活性条件下で行った。新規に合成した化合物は様々な分光法および単結晶 X 線構造解析により同定を行った。

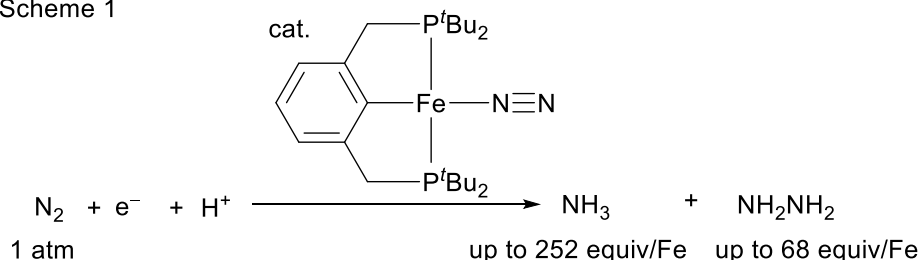
4. 研究成果

本研究の当初の目的は第一遷移金属による触媒的窒素固定反応の開発であった。その検討過程において、ハードなアニオン性ドナーとソフトな中性ドナーを持つ配位子は第一遷移金属に限らず、より多様な金属種に適用可能と考えた。

4-1 鉄錯体による効率的な窒素分子からの触媒的アンモニア・ヒドラジン生成反応の開発

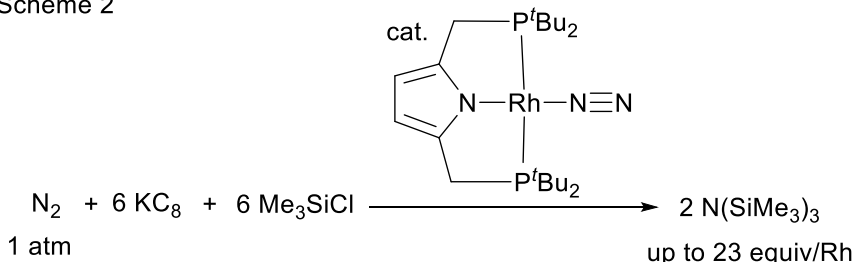
まず触媒的窒素固定反応に対して高活性な鉄触媒の開発を行った。開発にあたって、高いσ 供与性を有するフェニルアニオンに注目し、ベンゼン骨格を有するアニオン性 PCP 型ピンサー配位子を持つ鉄錯体を新規触媒として新規に設計・合成した。検討の結果、対応する中性の鉄(I)窒素錯体およびアニオン性鉄(0)窒素錯体の合成に成功した。合成した一連の鉄窒素錯体を触媒とした窒素固定反応を検討した。常圧の窒素分子と還元剤およびプロトン源を低温条件下で反応させることにより、窒素ガスをアンモニア・ヒドラジンへと触媒的に還元することに成功した。これら錯体の触媒活性は従来報告されている他の鉄錯体を超える、極めて高いものであることを見出した。(Scheme 1, 近日中に投稿予定)

Scheme 1



4-2 ロジウム錯体による触媒的窒素固定反応の開発

Scheme 2



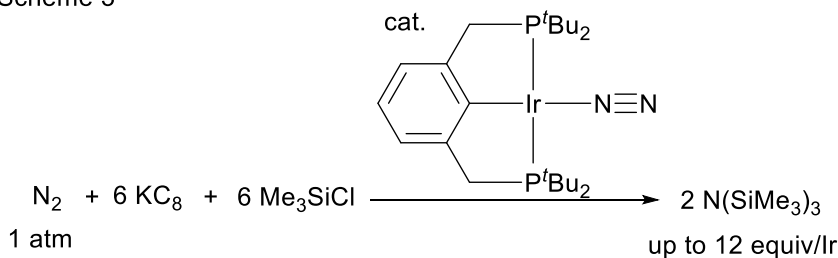
コバルトと同族であり類似の性質を示すことが期待できるロジウム錯体に注目し、ロジウム錯体を合成しロジウム触媒による窒素固定反応の開発を行った。コバルト触媒

素固定反応で有効であったピロール骨格を有するアニオン性 PNP 型ピンサー配位子を用いて対応するロジウム窒素錯体を設計した。検討の結果、PNP 型ピンサー配位子を持つロジウム窒素錯体を新規に合成することに成功した。合成したロジウム窒素錯体は、温和な反応条件下において、窒素分子からアンモニア等価体であるシリルアミン合成反応に対して触媒活性を示すことが明らかとなった。本成果はロジウム錯体を用いた触媒的窒素固定反応の初の例である。(Scheme 2, *Chemical Communications*, 2019, 55, 14886)

4-3 イリジウム錯体による触媒的窒素固定反応の開発

アニオン性ピンサー配位子を持つコバルト・ロジウム錯体が触媒的窒素固定反応に対し有効に働いた知見を踏まえ、ベンゼン骨格を有するアニオン性 PCP 型ピンサー配位子を持つ既知のイリジウム錯体の窒素固定への反応性を検討した。その結果、このイリジウム窒素錯体は、温和な反応条件下において、窒素分子からアンモニア等価体であるシリルアミン合成反応に対して触媒活性を示すことが明らかとなった。本成果はイリジウム錯体を用いた触媒的窒素固定反応の初の例である。(Scheme 3, *Chemistry Letters*, 2020, 49, 794)

Scheme 3



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 0件）

1. 著者名 Kawakami Ryosuke, Kuriyama Shogo, Tanaka Hiromasa, Arashiba Kazuya, Konomi Asuka, Nakajima Kazunari, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 55
2. 論文標題 Catalytic reduction of dinitrogen to tris(trimethylsilyl)amine using rhodium complexes with a pyrrole-based PNP-type pincer ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 14886 ~ 14889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc06896a	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 Kawakami Ryosuke, Kuriyama Shogo, Tanaka Hiromasa, Konomi Asuka, Yoshizawa Kazunari, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 49
2. 論文標題 Iridium-catalyzed Formation of Silylamine from Dinitrogen under Ambient Reaction Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 794 ~ 797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200254	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 Ding Haowei, Sakata Ken, Kuriyama Shogo, Nishibayashi Yoshiaki	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 Tanabe Yoshiaki, Sekiguchi Yoshiya, Tanaka Hiromasa, Konomi Asuka, Yoshizawa Kazunari, Kuriyama Shogo, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Preparation and reactivity of molybdenum complexes bearing pyrrole-based PNP-type pincer ligand	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6933 ~ 6936
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02852E	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 Kuriyama Shogo, Zhao Wenhao, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Rhodium Complex Bearing Anionic CNC Type Pincer Ligand with Pyrrolide and Imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidene Moieties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/zaac.202100065	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 Kuriyama Shogo, Nishibayashi Yoshiaki	4. 巻 83
2. 論文標題 Development of catalytic nitrogen fixation using transition metal complexes not relevant to nitrogenases	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 131986 ~ 131986
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2021.131986	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 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 川上亮祐、栗山翔吾、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 PNP型ピンサー配位子を有するロジウム窒素錯体を用いた触媒的窒素固定反応
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川上亮祐、荒芝和也、栗山翔吾、中島一成、西林仁昭
2. 発表標題 PNP型ピンサー配位子を有するロジウム窒素錯体を用いた窒素分子の触媒的シリル化反応
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fanqiang Meng, Shogo Kuriyama, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi
2. 発表標題 Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia and N(SiMe ₃) ₃ Using Rhenium Complexes
3. 学会等名 4th International Symposium on Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 光本泰知, 芦田裕也, 荒芝和也, 栗山翔吾, 中島一成, 西林仁昭
2. 発表標題 PNP型ピンサー配位子を有するモリブデン触媒を用いた水をプロトン源とした触媒的アンモニア合成反応における置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田辺資明, 関口義也, 栗山翔吾, 中島一成, 西林仁昭
2. 発表標題 ピロール骨格PNP型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 MENG, Fanqiang; KURIYAMA, Shogo; NAKAJIMA, Kazunari; NISHIBAYASHI, Yoshiaki
2. 発表標題 Catalytic Nitrogen Fixation Using Rhenium-Dinitrogen Complexes Bearing PNP Pincer Ligands
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 WEI, Shenglan; KURIYAMA, Shogo; NAKAJIMA, Kazunari; NISHIBAYASHI, Yoshiaki
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of Manganese Complexes Bearing Anionic Pincer Ligands toward Nitrogen Fixation
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗山翔吾
2. 発表標題 アンモニアのエネルギーキャリア利用を志向した温和な条件下での触媒的窒素固定反応の開発
3. 学会等名 エネルギー研究クラスター / 第 1 回若手研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 MENG, Fanqiang; KURIYAMA, Shogo; TANAKA, Hiromasa; EGI, Akihito; YOSHIZAWA, Kazunari; NISHIBAYASHI, Yoshiaki
2. 発表標題 Catalytic Ammonia Formation by Dinitrogen Bridged Dirhenium Complex Bearing PNP Pincer Ligands under Mild Reaction Conditions
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗山翔吾, 加藤孟, 田中宏昌, 許斐明日香, 吉澤一成, 西林仁昭
2. 発表標題 アニオン性 PCP型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を用いた触媒的窒素固定反応
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 MENG, Fanqiang; KURIYAMA, Shogo; TANAKA, Hiromasa; EGI, Akihito; YOSHIZAWA, Kazunari; NISHIBAYASHI, Yoshiaki
2. 発表標題 Mechanistic Study on Rhenium-Catalyzed Ammonia Formation from Dinitrogen under Mild Reaction Conditions
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 WEI, Shenglan; KURIYAMA, Shogo; NISHIBAYASHI, Yoshiaki
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of Cobalt Dinitrogen Complexes Bearing Anionic PCP-type Pincer Ligands toward Nitrogen Fixation
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 DING, Haowei; KURIYAMA, Shogo; SAKATA, Ken; NISHIBAYASHI, Yoshiaki
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Enantioselective Propargylic Reduction of Propargylic Alcohols with Hantzsch Esters
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 ITABASHI, Takayuki, ARASHIBA, Kazuya; KURIYAMA, Shogo; NISHIBAYASHI, Yoshiaki
2. 発表標題 Development of C-N Bond Formation Reactions from Molybdenum-Nitride Complex with Carbon Centered Electrophiles Directed toward Formation of Organonitrogen Compounds
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 LIU, Shiyao; TANABE, Yoshiaki; KURIYAMA, Shogo; NISHIBAYASHI, Yoshiaki
2. 発表標題 Catalytic Cycloaddition Reactions between Propargylic Alcohols Derivatives and Hydrazones
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 光本泰知, 芦田裕也, 荒芝和也, 栗山翔吾, 西林仁昭
2. 発表標題 モリブデン錯体を用いた 触媒的アンモニア合成反応における PNP型ピンサー配位子上の置換基効果
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

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 鉄錯体及び鉄ハロゲン錯体並びにアンモニア及びヒドラジンの製造方法	発明者 西林仁昭、栗山翔吾、近藤章一、菊池隆正	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、034138	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 アンモニア及びヒドラジンの製造方法、並びに該製造方法に用いる鉄触媒及びその製造方法	発明者 西林仁昭、栗山翔吾、近藤章一、菊池隆正	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、37086	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

西林研究室 東京大学大学院工学研究科応用化学専攻 http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/

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
---------	---------