

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05734

研究課題名(和文)高原子価金属錯体による窒素分子の活性化とアンモニア合成法の開発

研究課題名(英文)Development of dinitrogen activation and ammonia synthesis by high-valence metal complexes

研究代表者

梶田 裕二(Kajita, Yuji)

愛知工業大学・工学部・准教授

研究者番号：60397495

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、tren (tris(2-aminoethyl)amine)を基本骨格とし、バナジウム(III)イオンまたはクロム(III)イオンを中心金属とした窒素錯体の合成に成功した。また、N-N結合の切断によるニトリド錯体の合成には至らなかったものの、錯体の酸化還元反応中に起こる不可逆分解が起こりにくいほどアンモニア収率が良いことを明らかにし、アンモニアの収率を約350%まで向上させることに成功した。さらに、クロム錯体では各種還元剤と反応させると、金属と窒素配位子との結合が優先的に切断されることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、高原子価窒素錯体の合成に成功したことは、窒素錯体の前駆体に高いポテンシャルを与えなくても遷移金属錯体上で窒素を活性化させることが可能であることを示している。このことは人工窒素固定法では必ずしも高温高压を必要としないことを示しており、学術的意義は大変高い。また、窒素錯体を還元剤と反応させることによって、窒素配位子と中心金属の結合を優先的に切断できることは、窒素の選択的回収や除去に利用することができ、社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded to synthesize high-valent vanadium-, and chromium-dinitrogen complexes. When vanadium-dinitrogen complexes reacted with H⁺ in the presence of a reductant, only ammonia has formed, however, only hydrazine or hydrazine and ammonia have formed in case of chromium-dinitrogen complexes. We could not synthesize a nitride complex from the N-N bond cleavage of bridging N₂ ligand in their dinitrogen complexes, however, we found that the yield of ammonia increases with preventing the decomposition of a dinitrogen complex in redox reactions. Particularly, we succeeded to improve the yield of ammonia to about 350% in case of vanadium-dinitrogen complex with 4-a methylbenzyl group. And when a vanadium-dinitrogen complex reacts with sodium or potassium, a alkali metal ion adduct forms without cleavage of a M-NN₂ or a N-N bond, however, when using a chromium-dinitrogen complex, form a alkali metal ion adduct with cleavage of Cr-NN₂ bond.

研究分野：錯体化学

キーワード：窒素固定 窒素錯体 窒素活性化 バナジウム クロム 二核錯体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気中の窒素を活性化して他の化合物へ変換する研究は、ほぼ無尽蔵と言われる窒素を資源として利用する大変重要な研究であり、様々な方法が世界中で研究されている(参考文献①, ②)。特に、金属錯体を用いて窒素を活性化する研究については、Schrock や Nishibayashi らのグループが窒素をアンモニアへ触媒的に変換することに成功して以来(参考文献③, ④)、増々盛んになっている。しかし、これまでの研究では、窒素を活性化するために、高温・高圧の厳しい反応条件、強力な還元剤、もしくは-3 V もの電位を必要とすることなどが大きな問題となっている。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の項目である。

- (1) クロム(III)イオンもしくはバナジウム(III)イオンと配位子であるトリス(2-アミノエチル)アミン誘導体から高原子価二核窒素錯体(クロム-もしくはバナジウム-窒素錯体)をそれぞれ合成する。
- (2) 合成したクロム-もしくはバナジウム-窒素錯体における架橋窒素の N-N 結合切断から高原子価ニトリド錯体をそれぞれ合成する。
- (3) 合成したクロム-およびバナジウム-ニトリド錯体とプロトンとの反応からアンモニアを合成する反応を確立する。

3. 研究の方法

本研究は以下の方法を適宜用いて実施された。

- (1) 既に結晶構造を決定している $[\{Cr(L^{EtBu})\}_2N_2]$ の合成法を最適化する。また、一連の配位子 L^R を用いて $[\{Cr(L^R)\}_2N_2]$ ($R = iBu, Np, Bn, MeBn, iPr_2Bn$) を合成し、同定する。
- (2) バナジウム-およびクロム-窒素錯体 $[\{M(L^R)\}_2N_2]$ ($M = Cr, V$) を用いて、高原子価ニトリド錯体 $[M(N)(L^R)]^n$ ($(M, n) = (Cr, 0), (V, 1-)$) を合成し、同定する。
- (3) 合成した窒素錯体およびニトリド錯体をプロトンと反応させ、アンモニアの生成を確認する。生成物の同定および定量は NMR 測定、インドフェノール法(アンモニアの検出)、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド法(ヒドラジンの検出)を用いて行う。
- (4) 単離が可能な全てのニトリド錯体について、各種測定結果を精査し、電気化学的アンモニア合成法へ展開するための課題を明確にする。
- (5) バナジウム-およびクロム-ニトリド錯体の構造と化学的諸性質およびアンモニア生成反応について得られた結果を取りまとめ、成果の発表を行う。

4. 研究成果

本研究の目的は、高原子価二核窒素錯体と高原子価ニトリド錯体を合成し、さらにアンモニアへ変換する手法を開発することである。この目的に対し、これまで我々はバナジウムとクロムを中心金属とする窒素錯体の合成を行い、配位子の基本骨格である tren (tren = tris(2-amidoethyl)amine) の末端 N 原子上に嵩高い置換基を導入した配位子と、バナジウム(III)とクロム(III)を用いて窒素錯体の合成に成功した(図 1)。特に、クロムの系では、クロムイオンの空気中で最も安定な酸化数であるクロム(III)を用いており、これはクロム(III)を用いた窒素錯体の世界で初めての例である。合成に成功し、結晶構造を決定できた各窒素錯体の結晶構造のうち、**1** と **7** を図 2 に示した。特に、配位子の置換基にベンジル基を導入したクロム-窒素錯体では、これまで 10% 程度であった収率を、80% 以上まで向上させることに成功した。得られた窒素錯体 **1** - **12** において、**12** 以外全てで結晶構造を決定することに成功した。しかし、錯体 **2** については溶解性が非常に悪く、この後に行われた測定ができなかった。

得られた **2** 以外の窒素錯体について、共鳴ラマンスペクトル測定を行ったところ、バナジウムを中心金属とする窒素錯体では、どの錯体でも 1400 cm^{-1} 付近に N-N 伸縮振動が観測された(参考文献⑤)。置換基の違いによる N-N 振動への影響はほとんど観測されなかった。また、クロムを中心金属とする窒素錯体では、 1760 cm^{-1} 付近に N-N 伸縮振動を観測した。こちらでも置換基の違いによる N-N 伸縮振動の差異はほとんど見られなかった。これらの窒素錯体の ^1H NMR スペクトルを測定したところ、バナジウム-窒素錯体では、反磁性領域にシャープなピークを観測したが(参考文献⑤)、クロム-窒素錯体の方は、常磁性シフトが観測され、ブロードしたピークを観測した。

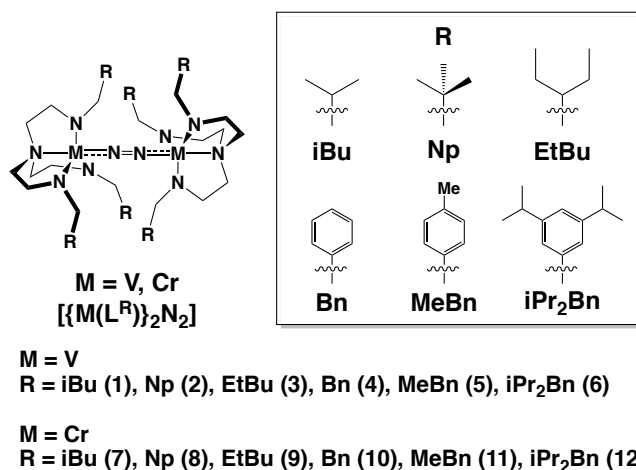


図 1.

次に、これらの窒素錯体の電気化学測定を行った。バナジウム-窒素錯体では、 $-2.5 \sim -1.9 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+)付近に準可逆的な酸化還元波を観測した(参考文献⑥)。錯体 **1** および **5** の CV の結果を図 3 に示した。特に EtBu 基を置換基とする錯体 **3** では酸化還元電位が -1.9 V と、 -2 V よりも正側であった。さらに錯体 **1-6** については $-3 \sim -0.5 \text{ V}$ 付近まで掃引しても一種類のピーク対しか観測されなかった(図 3(A))。しかし、掃引幅を 1 V 付近まで拡大すると、掃引の 2 周目から -2 V 付近に別のピークの増大が観測された(図 3(B))。正側まで掃引した際に増大するピークは、窒素錯体の窒素配位子が脱離し、溶媒として用いている THF が配位した錯体によるものではないかと推測した(参考文献⑥)。正側まで掃引した際に観測される変化は置換基により差異が見られた。アルキル基を配位子の N 末端に導入した錯体 **1** や **3** においては、窒素錯体から窒素が脱離し THF が配位したと考えられる錯体由来のピークの増大が大きく、逆にベンジル基を導入した **4, 5, 6** については、THF が配位した錯体由来のピークの増大が小さく、錯体 **5** においてはほぼ増大は観測されなかった。これに対し、クロムを用いた窒素錯体では 1 回目の掃引からすでに窒素錯体の分解した錯体と考えられるピークを観測したことから、クロムを用いた窒素錯体では、窒素配位子が非常に脱離し易いと考えられる。

これらの窒素錯体を用いて、窒素配位子のプロトン化について検討した。プロトン源として、トリフルオロメタンスルホン酸 (HOTf)、塩酸、ルチジントリフルオロメタンスルホン酸塩 ([LutH](OTf))、[(Et₂O)₂H](BAR⁺₄) (BAR⁺₄ = テトラキス(2,6-ビストリフルオロメチル)ボレート)をそれぞれ用いた。また、電子源となる還元剤にはナトリウムナフタレニド (Na[C₁₀H₈]) およびカリウムナフタレニド (K[C₁₀H₈]) をそれぞれ用いた。その結果、バナジウムを用いた窒素錯体では、生成物はアンモニア一種のみであり、ヒドラジンなどの副生成物は観測されなかった。アンモニアの収率に関しては、窒素錯体、プロトン源、還元剤の組み合わせによって様々であり、N 末端上にアルキル基を有する錯体では **1** を大過剰の Na[C₁₀H₈] および HOTf と反応させた時、最も収率が良く、バナジウムイオンに対して 151%であった(参考文献⑤)。これはわずかではあるが触媒的に反応が進行していることを示唆している。また、ベンジル誘導体を置換基とした場合にはさらに収率が向上し、**5** を用いた場合に 340%まで向上した。興味深いことに、バナジウム-窒素錯体では、電子源としてフェロセンを用い、プロトン源に中性の水を用いた場合でもアンモニアのみが生成することがわかった。ただし、この反応においてはフェロセンの鉄イオンに窒素が配位し、反応が進行していることも考えられ、バナジウム-窒素錯体がアンモニア生成反

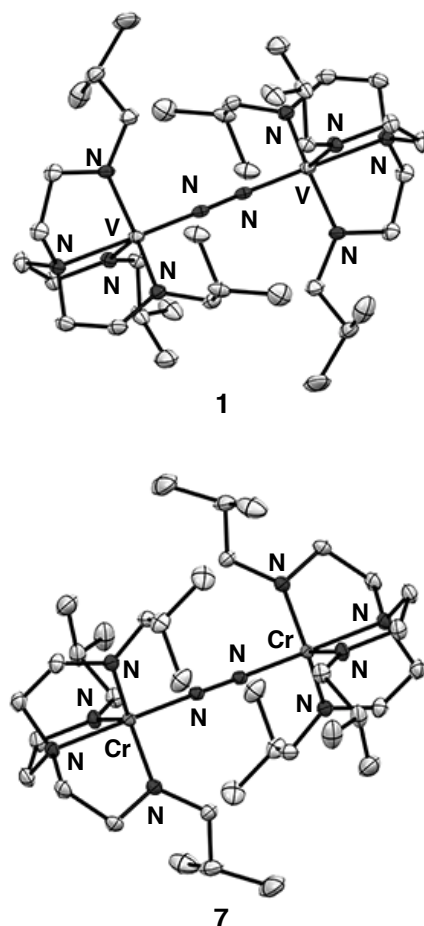


図 2. 錯体 **1** (上) および **7** (下) の結晶構造

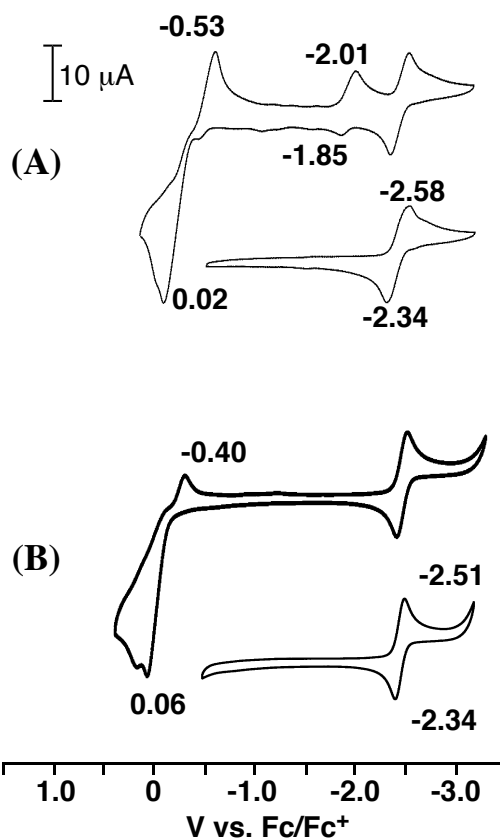


図 3. 錯体 **1** (A) および **5** (B) のサイクリックボルタモグラム

応に関与していないことも考えられる。現状ではこれ以上のことは明らかにできていない。

一方、クロムを有する窒素錯体では、生成物として、アンモニアだけでなくヒドラジンも生成していることが明らかとなった。ヒドラジンとアンモニアの収率は、 $K[C_{10}H_8]$ およびHOTfを用いた場合に最大となり、それぞれ74%と60%であった。ただし、クロムの系では、プロトン源として塩酸、還元剤に $K[C_{10}H_8]$ を用いた場合に85%の収率でヒドラジンのみを得られることがわかった。クロムの系において酸のみと反応させてもアンモニアやヒドラジンの生成は確認できなかった。

これらの結果を、それぞれの窒素錯体の酸化還元挙動と合わせて考察すると、バナジウム錯体においては、窒素錯体が酸化還元を起こした際に、窒素配位子の脱離により錯体が分解しにくいものは、アンモニアの収率が高いことがわかった。また、バナジウム-窒素錯体とクロム-窒素錯体における生成物の違いは、両者のプロトン化反応のメカニズムが異なることを示唆していると考えられる。そこで、我々は両者を還元剤と反応させたものを単離することを試みた。

錯体 **1** をジエチルエーテル中でナトリウムと反応させると図4に示す錯体 (**13**) を単離することができた(参考文献⑥)。錯体 **1** の構造は、二核バナジウム-窒素錯体に1つのナトリウムイオンが2つの単核サイトを架橋する様に配位していた。ナトリウムイオンが1つだけ配位することによって、V-N-N結合角は折れ曲がっており、その角度は $164.56(16)^\circ$ と $166.27(26)^\circ$ であった。N-N結合距離は $1.225(3)\text{ \AA}$ であり、前駆体となる**1**のN-N結合距離($1.203(4)\text{ \AA}$)に比べて 0.02 \AA 程度伸長していることがわかった。これは、アルカリ金属イオンの配位によって架橋窒素配位子がさらに活性化されていることを示唆している。また、配位子N末端にベンジル基を導入したバナジウム-およびクロム-窒素錯体をそれぞれナトリウムと反応させた時の生成物の結晶構造も決定することができた。それぞれを錯体 **14** および **15** とし、これらの結晶構造を図5に示した。錯体 **14** では2つのナトリウムイオンが架橋窒素配位子にそれぞれ逆側から配位した構造であった。これに対して、**15** ではクロムイオンと窒素配位子との間の二つの結合のうち一方が切れ、ナトリウムイオンと新たに結合を作っていた。この結果は極めて興味深く、同様の還元を行うと、バナジウム-窒素錯体ではV-N結合は切断されずに、バナジウム-窒素錯体の構造を維持できるが、クロム-窒素錯体の場合では、Cr-N結合が切断されてしまうというこ

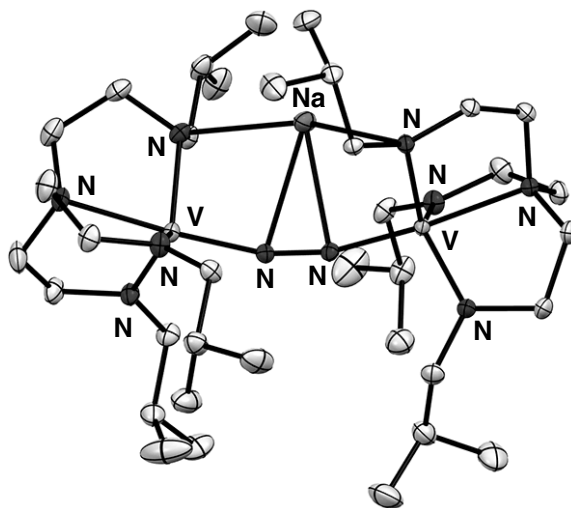


図4. 錯体 **13** の結晶構造

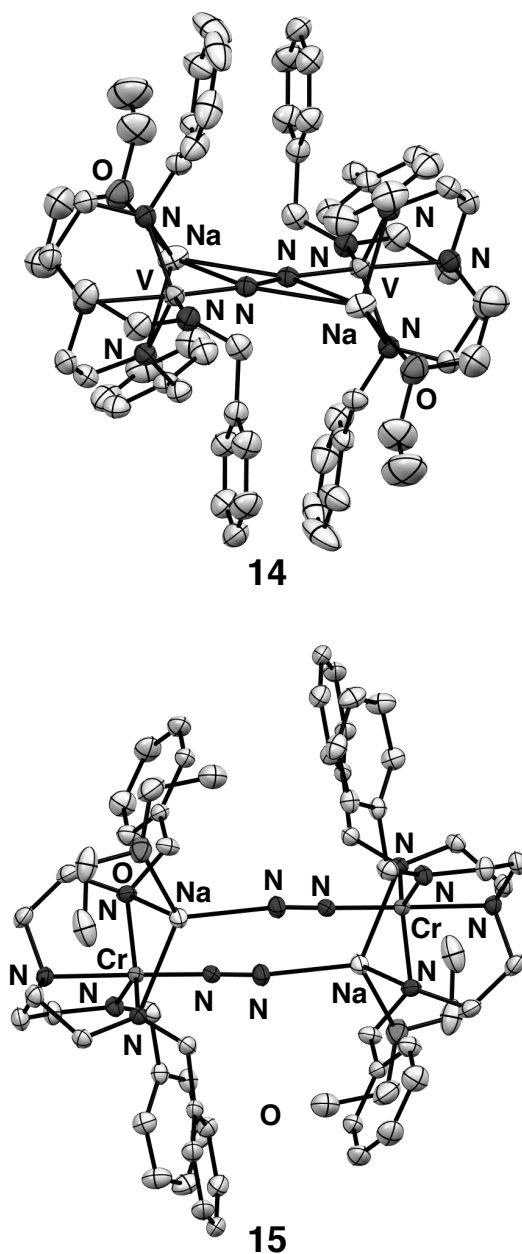


図5. 錯体 **14** (上) と **15** (下) の結晶構造

とを結晶構造から明らかにすることができた。また、さらに興味深いことに、**14** および **15** の N-N 結合距離は、それぞれ 1.239(4) Å, 1.1624(19) Å であり、錯体 **14** では N-N 結合距離はさらに長くなり、一方のクロム-窒素錯体では前駆体である錯体 **10** (1.188(4) Å, 1.185(7) Å) に較べて、むしろ短くなるのが明らかになった。この結果は架橋窒素を活性化する場合において、2つの金属イオンとしては、一般的にルイス酸性が強いアルカリ金属イオンよりも遷移金属イオンの方が強く活性化できることを示唆している。これは、中心金属イオンから窒素配位子への逆供与が強く関係していると考えられる。

我々は、これらの窒素錯体を用いてニトリド錯体の合成を行なった。まず、各窒素錯体の溶液に対して、加熱による反応の進行を試みた。しかし、架橋している窒素配位子が脱離することによって窒素錯体が分解するのみであった。そこで、これらの各窒素錯体に対し、大過剰の還元剤と反応させたが、ニトリド錯体の生成を確認することはできなかった。また、紫外光を照射しながら反応を行なったが、同様にニトリド錯体の生成を確認することができなかった。さらに、窒素錯体を単離せず、直接ニトリド錯体の合成も試みた。しかし、得られた化合物は図 6 に示す様に、これまでに合成している構造と類似した二核窒素錯体であった。この様にニトリド錯体の合成に関しては、研究期間内に完成させることができなかった。

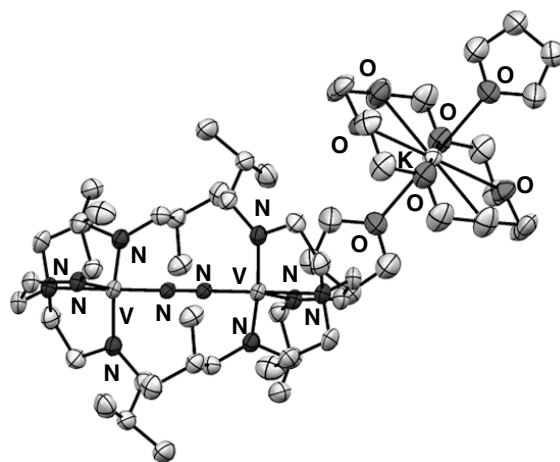


図 6.

以上、今回我々は、トリアミドアミン誘導

体をバナジウム(III)およびクロム(III)と反応させることによって、多数の二核窒素錯体の合成に成功した。また、得られた窒素錯体を還元剤存在下、酸と反応させると、バナジウム-窒素錯体からはアンモニアのみを、クロム-窒素錯体からはアンモニアとヒドラジンを得ることができることを明らかにした。特に、バナジウム-窒素錯体の系では、N 末端置換基にアルキル基をもつ錯体ではアンモニアの最大収率が 150%程度であったが、置換基としてベンジル誘導体を導入すると 300%以上まで収率を向上させることができることを明らかにした。また、アンモニアの収率はバナジウム-窒素錯体の触媒耐久性と密接に関連しており、バナジウム-窒素錯体が構造的に安定なものほどアンモニアが高収率で得られることを電気化学測定から明らかにした。次に、我々が用いている高原子価二核窒素錯体の系では、合成した高原子価窒素錯体を還元すると、窒素配位子の N-N 結合の開裂が促進されるのではなく、中心金属と窒素配位子との結合 (M-N₂ 結合) の開裂が促進されることを結晶構造から明らかにした。

<引用文献>

- ① Masaaki Kitano, Yasunori Inoue, Youhei Yamazaki, Fumitaka Hayashi, Shinji Kanbara, Satoru Matsuishi, Toshiharu Yokoyama, Sung-Wng Kim, Michikazu Hara Hideo Hosono *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 934-940.
- ② Tsuyoshi Murakami, Tokujiro Nishikiori, Toshiyuki Nohira, Yasuhiko Ito *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 334-335.
- ③ Dmitry V. Yandulov, Richard R. Schrock *Science*, **2003**, *301*, 76-78.
- ④ Kazuya Arashiba, Yoshihiro Miyake, Yoshiaki Nishibayashi *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120-125.
- ⑤ Yoshiaki Kokubo, Chiaki Yamamoto, Kazuki Tsuzuki, Takuya, Nagai, Akira Katayama, Takehiko Ohta, Takashi Ogura, Yuko Wasada-Tsutsui, Yuji Kajita, Shinichi Kugimiya, Hideki Masuda *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11884-11894.
- ⑥ Yoshiaki Kokubo, Yukjo Wasada-Tsutsui, Shunsuke Yomura, Sachiko Yanagisawa, Minoru Kubo, Shinichi Kugimiya, Yuji Kajita, Tomohiro Ozawa, Hideki Masuda *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1456-1464.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Y. Kokubo, C. Yamamoto, K. Tsuzuki, T. Nagai, A. Katayama, T. Ohta, T. Ogura, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Kajita, S. Kugimiya, H. Masuda	4. 巻 57
2. 論文標題 Dinitrogen Fixation by Vanadium Complexes with a Triamidoamine Ligand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11884-11894
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.8b00982	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 Y. Kokubo, Y. Wasada-Tsutsui, S. Tomura, S. Yanagisawa, M. Kubo, S. Kugimiya, Y. Kajita, T. Ozawa, H. Masuda	4. 巻 2020
2. 論文標題 Syntheses, Characterizations, and Crystal Structures of Dinitrogen-Divanadium Complexes Bearing Triamidoamine Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1456-1464
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1002/ejic.201901123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yoshiaki Kokubo, Kazuki Tsuzuki, Yuji Kajita
2. 発表標題 Syntheses and Crystal Structures of Divanadium Dinitrogen Complexes
3. 学会等名 ICCC2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小久保佳亮、梶田裕二
2. 発表標題 The Reactivity of Divanadium Dinitrogen Complexes having Triamidoamine Ligand
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 都築和貴、梶田裕二
2. 発表標題 窒素活性化を目的としたトリアミドアミン配位子を有するバナジウム錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小久保佳亮、都築和貴、梶田裕二
2. 発表標題 トリアミドアミンと架橋窒素を配位子とする二核バナジウム錯体の結晶構造と電子的性質
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 都築和貴、梶田裕二
2. 発表標題 二核バナジウム-窒素錯体における窒素活性化挙動
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 都築和貴、梶田裕二
2. 発表標題 二核バナジウム-窒素錯体における架橋窒素のプロトン化
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小久保佳亮、梶田裕二
2. 発表標題 トリアミドアミン配位子を用いた二核クロム(III)窒素錯体の合成と構造
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 Yoshiaki Kokubo, Kazuki Tsuzuki, Yuji Kajita
2. 発表標題 The Structures of Divanadium Dinitrogen Complexes Having a Triamidoamine
3. 学会等名 29回金属の関与する生体関連反応シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小久保佳亮、梶田裕二
2. 発表標題 電子的特性の異なる置換基を有するトリアミドアミン配位子を用いた窒素錯体の合成と反応性
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本千晶、梶田裕二
2. 発表標題 トリアミドアミン配位子を有するクロム-窒素錯体の合成と構造
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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