

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05534

研究課題名(和文)クロムヒドリド錯体による窒素分子活性化とアンモニア合成反応の開発

研究課題名(英文)Dinitrogen activation and ammonia synthesis by chromium 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・開拓研究本部・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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、C5Me4SiMe3基を配位子とする多核クロムヒドリド錯体の合成と、窒素分子の活性化、および含窒素有機物の合成研究を中心に取り組んだ。三核クロムヒドリド錯体とN₂の反応で得られた三核ジイミド錯体は水素と反応し、アミド種(-NH₂)、アンモニアの発生を経て三核モノイミドヒドリド錯体および五核クロムイミドヒドリド錯体へと変換された。また、クロムヒドリド錯体と様々な不飽和炭化水素との反応を検討し、アルキンのカップリング反応を見いだしたが、N₂との反応は見られなかった。一方、以前報告した三核チタンヒドリド錯体を用いて、アルケンと窒素分子の反応からアルキルアミンが得られることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、窒素分子のような不活性小分子の活性化、および含窒素有機化合物などへの官能基化に際して、多核ヒドリド錯体が良好な反応場として利用できることを示している。従来、4族、5族の遷移金属ヒドリド錯体を用いた窒素分子活性化反応に限られていたのに対し、6族遷移金属クロムヒドリド錯体も有用であることを見いだしたことは大きな成果である。引き続き多核ヒドリド錯体の研究を進めることで、省エネ・省資源で進行する新しい物質変換反応プロセスの開発が期待できる。

研究成果の概要(英文)：N₂ reduction and hydrogenation by using transition metal hydride complexes is of great interest. We have achieved synthesis of the C5Me4SiMe3-liganded multimetallic Group 6 chromium polyhydride complexes, which enabled to split and hydrogenate N₂ to afford imide complexes. Further hydrogenolysis with H₂ provided a trinuclear monoimide/trihydride complex and a pentanuclear tetraimide/trihydride complex through the formation of amide species and ammonia. In addition, the reactions of the dichromium hydride complex with alkynes afforded coupling products via C(sp³)-C(sp) bond formation. While further reactions of the products with N₂ did not take place, the reaction of a trinuclear titanium hydride complex with alkene/N₂ afforded alkyl amines via N-N, C-H bond cleavage and N-C bond formation. The results demonstrate that multimetallic hydride complexes can serve as a unique platform for N₂ activation and functionalization with commodity chemicals.

研究分野：有機金属化学

キーワード：窒素分子活性化 クロムヒドリド錯体 チタンヒドリド錯体 イミド錯体 アルキルアミン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒素分子(N_2)は大気中の約8割を占め、豊富で入手容易な資源であるが、化学的に不活性である。自然界ではニトロゲナーゼ酵素が、 N_2 から常温・常圧でアンモニアを生成している。しかし、詳細な反応プロセスはわからず、また人工的に本反応を達成するまでには至っていない。一方、工業的にはハーバー・ボッシュ法により鉄触媒の存在下、 N_2 と H_2 の混合ガスを $500^\circ C$ 、300気圧といった高温・高圧条件でアンモニアを生成している。現状では、この工業的に生産されるアンモニアが含窒素有機化合物合成の唯一の窒素源である。いかにして温和な条件で N_2 を活性化し、含窒素有機化合物へと変換するか、新たな革新的な触媒の開発が望まれている。

これまでに多くの分子性錯体が、窒素分子を還元・切断することが報告されている。多くの場合、 N_2 切断に必要な電子源として特殊な還元剤や、水素化の際のプロトン源となる特殊な試薬を過剰量必要としている。一方、遷移金属ヒドリド錯体による窒素分子の還元反応では、ヒドリド配位子が電子源・プロトン源の両方として働くことが可能であり、特殊な試薬を必要とせずに反応を進行させることができる。また、工業的あるいは自然界での窒素分子還元プロセスに、遷移金属ヒドリド種が重要な役割を果たしていることを考えると、ヒドリド種を分子内に複数有する多核ヒドリド錯体を用いた窒素分子の還元反応は興味深いばかりでなく、窒素分子と水素分子からの触媒的アンモニア合成に有用な革新的触媒の開発に知見を与えるものと考えられる。しかし、 N_2 活性化の例は、4族、5族などの前周期遷移金属ヒドリド錯体に限られており、また活性化された窒素種を用いた物質変換反応も、求電子的な試薬を用いた反応に限られており、十分に研究が進展しているとは言いがたい。

2. 研究の目的

これまでに我々は、三核チタンヒドリド錯体を用いて常温・常圧下での窒素分子の切断・水素化および有機ニトリル類への変換反応、また、ベンゼンなどの芳香族化合物の炭素-炭素結合切断・骨格変換反応、一酸化炭素の脱酸素環化四量化反応など、これまでにない効率的・選択的な新規物質変換反応を達成した。さらに、最近我々は、クロムヒドリド錯体の合成と窒素分子の活性化にも成功し、6族遷移金属ヒドリド錯体を用いて初めて窒素分子の切断・水素化に成功した。この分野のさらなる発展・進歩を実現するためには、様々な遷移金属や配位子の特徴を活かした斬新な分子設計に基づく金属ヒドリド錯体の構築と、それらを用いた新反応・新触媒開発が極めて重要である。

本研究では、これら新規多核ヒドリド錯体を用いた N_2 の活性化および水素化によるアンモニア合成、さらに炭素源となる様々な小分子とを組み合わせることで含窒素有機化合物への変換反応の開発を行い、新反応プロセスによる物質創製技術の革新を目的とする。

3. 研究の方法

本課題研究では、これまで我々が開発してきた多金属ヒドリド錯体による窒素分子の活性化反応を展開し、さらなる水素化によるアンモニア合成や直接的な含窒素有機化合物への変換反応の達成を目指して、具体的には以下に示すことを行う。

(1) N_2 由来の金属窒素種と水素ガスによる水素化反応：三核チタンヒドリド錯体を開発し、窒素分子を特殊な還元剤・プロトン源なしで常温・常圧で切断・水素化することに成功した。ただし、チタンのような前周期遷移金属に結合した窒素種は、比較的強固な金属-窒素結合を有し、簡単には水素化できない。そこで最近見いだしたクロムヒドリド錯体による N_2 の活性化で得られたクロム-窒素種の水素化を検討する。

(2) 含窒素有機化合物への変換反応：様々なヒドリド錯体によって活性化された窒素種と様々な汎用的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

(1) 嵩高い $C_5Me_4SiMe_3$ 基を配位子とする三核クロムヒドリド錯体に N_2 (5atm, $100^\circ C$)を反応させたところ、N-N結合の切断とN-H結合の生成を経て、三核ジイミド錯体が得られた(JACS 2020)。速度論的考察やDFT計算により、窒素分子の活性化プロセスは、以前報告した三核チタンヒドリド錯体と窒素分子との反応のプロセス(Science 2013)と非常に似ているが、本反応では、反応の律速段階が窒素分子の配位段階にあること(チタンの場合はN-H結合生成が律速) また2つのイミド種(-NH)の生成まで進行すること(チタンの場合は1つのイミド種の生成で止まる)など、金属の違いによる反応プロセスの相違が明らかとなった。また、クロムイミド種は、チタンイミド種より水素と高い反応性を示し、イリジウム触媒存在下、水素(10atm, $100^\circ C$)を添加したところ、1つのイミド種(-NH)がアミド種(-NH₂)に水素化されることが明らかとなった。

さらに当研究室に設置してある高圧水素・窒素製造施設において、高圧水素との反応を検討した。三核クロムビスイミド錯体に対してヘプタン中100気圧の水素を加え、 $200^\circ C$ で反応させた。反応生成物には2種類の錯体生成物とともに、遊離のシクロペンタジエン配位子とクロモセンが観察されたが、アン

モニアはほとんど生成していなかった。錯体について NMR による解析を試みたが、いずれも常磁性錯体であり、帰属は困難であった。そこで、結晶化を行い、2 種類の結晶を得て、両者の構造解明に成功した。1 つは三核のモノイミドトリヒドリド錯体であり、イミド種が水素化によってアンモニアとして脱離したものと考えられる。もう 1 つは遊離したアンモニアとクロムイミド錯体が反応し、さらに錯体間での不均化反応により五核クロムテトライミドトリヒドリド錯体であった。遊離したと考えられるアンモニアの捕獲を目的に、ランタン金属 La の共存下で高圧水素による水素化を行ったところ、比較的選択的に三核クロムモノイミドトリヒドリド錯体が得られた。不均化した五核クロム錯体の生成は抑えられた。

(2) クロムヒドリド錯体と様々な不飽和炭化水素および N_2 との反応を検討した。二核クロムヒドリド錯体を用いてアルキン類との反応を検討したところ、2 分子のアルキン同士がカップリングすることを見いだした。従来のカップリング反応では三重結合同士の反応が主であるが、今回末端のアルキル炭素と三重結合が $C(sp^3)-H$ 結合切断を経てカップリングすることを新たに見いだした。様々なアルキン類や、配位子の Cp 置換基の異なる二核クロムヒドリド錯体を用いるなどして、反応機構の分子レベルでの解明を行った。また、得られた錯体を水素化したところ、カップリング体の放出とヒドリド錯体の再生を確認した。今後の触媒的なアルキン類カップリング反応への展開が期待できる結果である。アルキンとの反応で得られた錯体に対し、窒素分子を反応させたが反応しなかった。一方で、三核チタンヒドリド錯体を用いて、アルケンと窒素分子を反応させたところ、アルキルアミンが得られることを見いだした。また、PNP 型ピンサー配位子を持つチタンヒドリド錯体を用いることで、温和な条件で窒素分子と二酸化炭素の $N=N$ 結合および $C=O$ 結合を切断するとともに、新たに $N=C$ 結合を形成させ、イソシアネート ($-N=C=O$) を合成することに成功した。本研究は、窒素分子と汎用性小分子を利用した直接的な含窒素有機化合物の合成に繋がる知見である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhuo Qingde, Yang Jimin, Mo Zhenbo, Zhou Xiaoxi, Shima Takanori, Luo Yi, Hou Zhaomin	4. 巻 144
2. 論文標題 Dinitrogen Cleavage and Functionalization with Carbon Dioxide in a Ditungsten Dihydride Framework	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6972 ~ 6980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c01851	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 該当する
1. 著者名 Fukutani K., Yoshinobu J., Yamauchi M., Shima T., Orimo S.	4. 巻 -
2. 論文標題 Hydrogenomics: Efficient and Selective Hydrogenation of Stable Molecules Utilizing Three Aspects of Hydrogen	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Letters	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) 10.1007/s10562-021-03750-1	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 Hu Shaowei, Shima Takanori, Hou Zhaomin	4. 巻 142
2. 論文標題 Hydrodeoxygenative Cyclotetramerization of Carbon Monoxide by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19889 ~ 19894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c10403	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 Shima Takanori, Zhuo Qingde, Hou Zhaomin	4. 巻 472
2. 論文標題 Dinitrogen activation and transformation by multimetallic polyhydride complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214766 ~ 214766
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214766	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 Zhuo Qingde, Zhou Xiaoxi, Shima Takanori, Hou Zhaomin	4. 巻 62
2. 論文標題 Dinitrogen Activation and Addition to Unsaturated C-E (E=C, N, O, S) Bonds Mediated by Transition Metal Complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	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/anie.202218606	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 Shima Takanori, Yang Jimin, Luo Gen, Luo Yi, Hou Zhaomin	4. 巻 142
2. 論文標題 Dinitrogen Activation and Hydrogenation by C ₅ Me ₄ SiMe ₃ -Ligated Di- and Trinuclear Chromium Hydride Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9007 ~ 9016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c02939	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 島 隆則, 侯 召民	4. 巻 76
2. 論文標題 C ₅ Me ₄ SiMe ₃ 基を配位子とするチタン及びクロムヒドリドクラスターの合成と窒素分子の活性化	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.	6. 最初と最後の頁 56-58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Shima Takanori	4. 巻 78
2. 論文標題 Activation and Transformation of Small Molecules by Multimetallic Early Transition Metal Hydride Clusters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 575 ~ 584
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.78.575	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8件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 T. Shima, J. Yang, G. Luo, Y. Luo, Z. Hou
2. 発表標題 N ₂ Activation and Hydrogenation by C ₅ Me ₄ SiMe ₃ -Ligated Di- and Trinuclear Chromium Hydride Complexes
3. 学会等名 PACIFICHEM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Q. Zhuo, J. Yang, Z. Mo, X. Zhou, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou
2. 発表標題 Dinitrogen Cleavage and Functionalization by Carbon Dioxide at a Ditungsten Dihydride Framework
3. 学会等名 The 102nd CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Qingde Zhuo, Jimin Yang, Zhenbo Mo, Xiaoxi Zhou, Takanori Shima, Yi Luo, Zhaomin Hou
2. 発表標題 Activation and coupling of dinitrogen and carbon dioxide by a ditungsten polyhydride complex
3. 学会等名 2nd international symposium "Hydrogenomics" (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takanori Shima, Ping Wu, Ryota Owada, Gen Luo, Zhaomin Hou
2. 発表標題 Synthesis of alkyl amines from dinitrogen and alkenes mediated by a titanium hydride complex
3. 学会等名 JSCC 72nd Annual Symposium (Kyusyu Univ. Ito Campus, Fukuoka)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Qingde Zhuo, Jimin Yang, Zhenbo Mo, Xiaoxi Zhou, Takanori Shima, Yi Luo, Zhaomin Hou
2. 発表標題 N ₂ Cleavage and Functionalization with CO ₂ and PhNCO in a Ditungstenium Dihydride Framework
3. 学会等名 JSCC 72nd Annual Symposium (Kyusyu Univ. Ito Campus, Fukuoka)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島 隆則
2. 発表標題 多金属ヒドリドクラスターを用いた高難度分子変換反応
3. 学会等名 新学術領域「ハイドロジェノミクス」最終報告会(つくば)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島 隆則、Ping Wu、大和田 凌太、Gen Luo、侯 召民
2. 発表標題 チタンヒドリドを用いた窒素分子とアルケンからのアルキルアミン合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(理科大野田キャンパス)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Xiaoxi Zhou, Qingde Zhuo, Takanori Shima, Xiaohui Kang, Zhaomin Hou
2. 発表標題 Transformation of pyridines to cyclopentadienyl units by denitrogenation in a PNP-ligated ditungstenium hydride framework
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(理科大野田キャンパス)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 折茂 慎一、福谷 克之、藤田 健一	4. 発行年 2022年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 216
3. 書名 “水素”を使いこなすためのサイエンス ハイドロジェノミクス	

1. 著者名 (Ed) Shin-ichi ORIMO, Katsuyuki FUKUTANI, Ken-ichi FUJITA	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.	5. 総ページ数 292
3. 書名 Hydrogenomics: The Science of Fully Utilizing Hydrogen	

〔産業財産権〕

〔その他〕

島隆則ホームページ https://takanori0606.wixsite.com/mysite Takanori Shima Research map https://researchmap.jp/takanori_shima ORCID https://orcid.org/0000-0003-1813-0439 島隆則ホームページ https://takanori0606.wixsite.com/mysite Takanori Shima Research map https://researchmap.jp/takanori_shima ORCID https://orcid.org/0000-0003-1813-0439

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

中国	Dalian University of Technology	Anhui University		
----	---------------------------------	------------------	--	--