

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750083

研究課題名(和文)含ヒ素ピンサー配位子を有する窒素錯体の設計・合成と触媒的窒素固定への応用

研究課題名(英文) Design and preparation of dinitrogen complexes bearing an arsenic-containing ANA-type pincer ligand and their application to catalytic dinitrogen fixation

研究代表者

田邊 資明 (Tanabe, Yoshiaki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：20384737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：最近リンを含むPNP型ピンサー配位子を有するモリブデン窒素錯体を触媒として用いることで、常温・常圧下での窒素ガスからの触媒的なアンモニア合成が可能となった。そこでさらなる触媒活性の向上を目指し、リンと類似の配位化学を示すことが知られるヒ素に着目した。まず二つの配位可能なヒ素とピリジン環を取り込んだ、ANA型ピンサー型配位子と、ANA型ピンサー配位子を有するモリブデンの窒素錯体を新規に設計・合成した。続いて窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応を検討した。アンモニアの生成量は化学両論量に留まったものの、ヒ素が窒素の活性化に有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：A new catalytic system to convert molecular dinitrogen directly into ammonia has been achieved using a dinitrogen-bridged dimolybdenum complex with a PNP-type pincer ligand as a catalyst. Thus the use of an arsenic-containing ANA-type pincer ligand where phosphines in the PNP-type pincer ligand are substituted for arsines has been focused on in this research, for arsines are known to have similar coordination modes to phosphines, but are also recognized to be more reluctant to oxidation, sterically bulkier, and poorer s-donors and p-acceptors compared to phosphines. Novel mono- and dimolybdenum-dinitrogen complexes bearing an arsenic-containing ANA-type pincer ligand are prepared and characterized by X-ray analyses. These complexes afford a stoichiometric amount of ammonia by treatment with sulfuric acid at room temperature.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

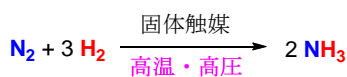
キーワード：窒素固定 ヒ素 アルシン ピンサー型配位子 ANA型配位子 モリブデン アンモニア 触媒

1. 研究開始当初の背景

窒素は生体を構成する蛋白質、アミノ酸や核酸などに含まれ、生命活動を維持するために必須の元素であるが、工業的窒素固定法開発以前は、ごく一部の窒素固定能を有する細菌によって大気中に無尽蔵に存在する窒素分子がアンモニアとして固定化され、それを他の生物が窒素源として利用して来た。窒素固定細菌は、ニトロゲナーゼと呼ばれる酵素を触媒として用い、ATPの加水分解のエネルギーをもとに、室温・常圧という条件下で、窒素分子を水素イオンと電子伝達物質によりアンモニアへと変換している。ニトロゲナーゼ内には鉄、モリブデン、硫黄から構成されるクラスターが存在し、ここを活性部位としてアンモニア生成反応が進行していると考えられるものの、その反応機構の詳細は未知な点が多い。

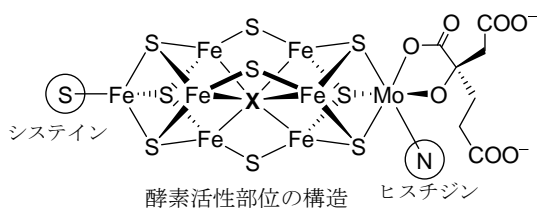
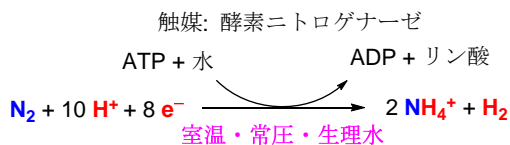
これに対し 19 世紀中頃より様々な工業的窒素固定法が開発されたが、窒素ガスと水素ガスよりアンモニアを合成するハーバー・ボッシュ法の確立により様々な含窒素工業製品(プラスチック、化学繊維、医薬品)や化学肥料の大量合成が始まった。現在ハーバー・ボッシュ法によって年間 136 メガトンの窒素が固定されており、地球上で固定化される窒素の約 26%を占める。しかしながら高温・高圧条件を必要とするハーバー・ボッシュ法は大量のエネルギーを消費し、今なお生産される全一次エネルギーの数%がハーバー・ボッシュ法のために消費されている。

ハーバー・ボッシュ法(上)と
生物窒素固定(下)



主な触媒と反応条件:

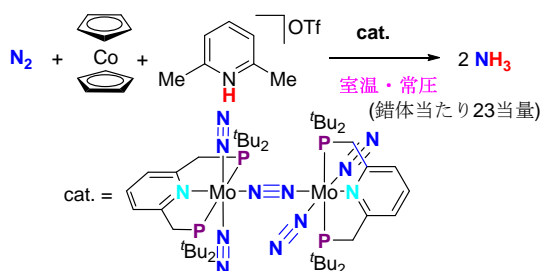
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 200–500 気圧, 500–600 °C
 Ru/C , alkaline salts, 70–105 気圧, 350–470 °C



一方西林仁昭准教授らのグループでは、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 PNP 型ピンサー配位子という、リン-窒素-リン原子が錯体を中心として三座で配位結合する化合物に着目した。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。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、アミド・アミン配位子を有するモリブデン窒素錯体の系で報告例があるが (Yandulov, D. V.; Schrock R. R. *Science* **2003**, *301*, 76–78)、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。

PNP型ピンサー配位子を有する
モリブデン窒素錯体を用いた
常温・常圧での
触媒的窒素固定反応

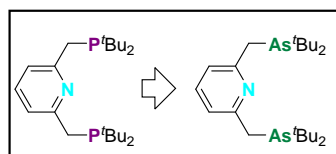


しかしながら本触媒反応は禁水条件が必須であり、プロトン源として水を使うとホスフィンが酸化を受け、配位子が解離してしまう。プロトン源として水を使うことは、生物の行う窒素固定を超える触媒活性を目指す上で越えるべき壁の一つである。

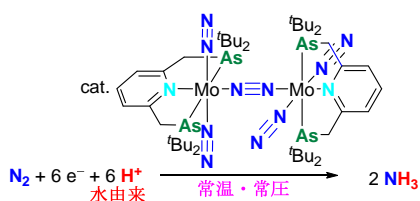
そこでリンよりも安定に 3 価の酸化状態を保ち、かつリンと類似の配位化学を示すことが知られているヒ素に着目した。ピンサー配位子のリン原子をヒ素原子に替えることにより、(1) アルシンはホスフィンより酸化を受けにくい、水に対して錯体が安定化する (2) 炭素-ヒ素結合は炭素-リン結合より長く、ピンサー骨格がより広がるため、錯体構造がより安定化する などの効果が期待できる。本研究ではリンの代わりにヒ素を含む

ヒ素-窒素-ヒ素(ANA)型ピンサー配位子と、ANA 型ピンサー配位子を有する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、常温・常圧という温和な反応条件下、窒素ガスと水由来のプロトン源からアンモニアを生成する反応を開発することを目指す。

ヒ素-窒素-ヒ素(ANA)型ピンサー配位子の設計・合成と触媒的窒素固定反応への応用



- 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
- 錯体構造が安定化する



2. 研究の目的

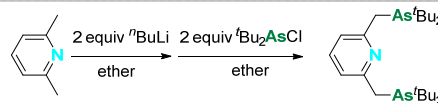
本研究は、ホスフィンよりもより酸化を受けにくく、立体的により嵩高くなるアルシンに着目し、ヒ素-窒素-ヒ素が金属中心に対して三座で配位結合する新規ピンサー型配位子(ANA 型ピンサー配位子)と、これらのピンサー配位子を有する後周期遷移金属錯体を分子設計・合成し、これらを触媒として用いることで、より高活性な触媒反応や、新規触媒反応の開拓を目指すものである。

3. 研究の方法

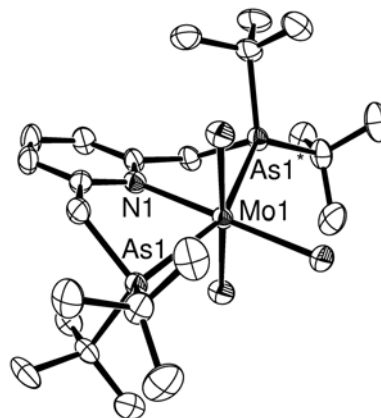
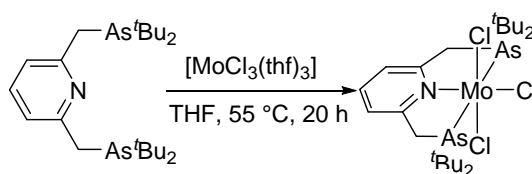
研究は、研究代表者本人が自ら行い、研究代表者が現在所属している研究室を主宰している西林仁昭准教授を反応機構の解明等を担当する連携研究者とし、また同研究室の博士課程の学生などの助力を受けた。また一連の反応はグローブボックスまたはシュレンク中で行う必要がある。

含ヒ素ピンサー型配位子として、まず PNP 型ピンサー配位子に対応する ANA 型ピンサー配位子 ^tBuANA の合成を行った。リチオ化した 2,6-ルチジンと 2 当量のクロロアルシン ^tBu₂AsCl との反応により、^tBuANA を単離収率 91% で得た。これは ANA 型ピンサー配位子の合成に初めて成功した例である。

ヒ素-窒素-ヒ素(ANA)型ピンサー配位子の合成



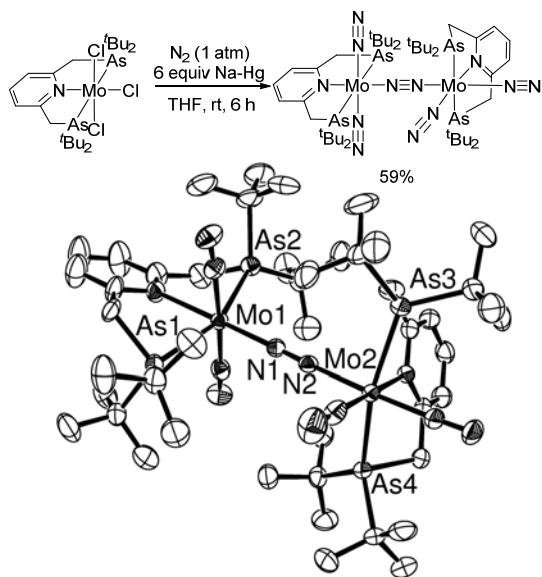
[MoCl₃(thf)₃]と 1.2 当量の ^tBuANA を THF 中 50 °C で 18 時間反応させたところ、ANA 型ピンサー配位子を有する常磁性のモリブデン三価錯体 [MoCl₃(^tBuANA)] が単離収率 76% で得られた。



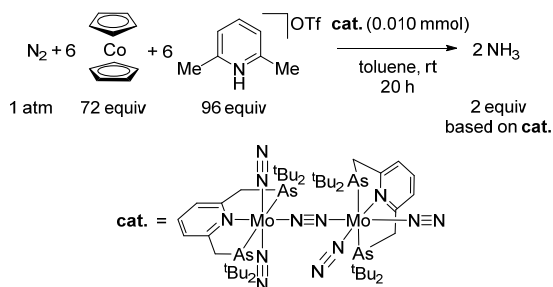
さらに [MoCl₃(^tBuANA)] を THF 中 6 当量のナトリウムアマルガムで還元したところ、2 つのモリブデン単核窒素錯体ユニット {*trans*-[(^tBuANA)Mo(N₂)₂]} が、窒素分子によって架橋された、全体として 5 つの窒素配位子が配位した架橋型モリブデン二核窒素錯体 [{"(^tBuANA)Mo(N₂)₂}₂(μ-N₂)] が単離収率 59% で得られた。

以前合成された PNP 型ピンサー配位子を有する架橋型モリブデン二核窒素錯体では、それぞれの単核ユニットの PNP 型ピンサー配位子から見てエカトリアル位に架橋窒素配位子が配位しており、全体として対称な構造を取っている。一方今回合成された ANA 型ピンサー配位子を有する架橋型モリブデン二核窒素錯体では、それぞれの単核ユニットの ANA 型ピンサー配位子から見てアキシアル位とエカトリアル位に架橋窒素配位子が配位しており、全体として非対称な構造となっている。種々の分光学的測定結果は、溶

液中でも錯体の構造は保たれていることを示している。



次に窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応を検討した。アンモニアの生成は今回合成した窒素錯体当たり 2 当量に留まった。



触媒活性は PNP 型ピンサー錯体には劣ったものの、アルシンを含む ANA 型ピンサー錯体が窒素の活性化に有効であることを示したといえる。

4. 研究成果

二つの配位可能なヒ素とピリジン環を取り込んだ、ANA 型ピンサー型配位子を新規に設計・合成した。続いて ANA 型ピンサー配位子を有する窒素錯体の合成を検討したところ、種々のモリブデンの窒素錯体が得られた。特にモリブデンの架橋型窒素錯体は、対応する PNP 型ピンサー錯体とは異なる分子構造を示した。窒素錯体を用いた触媒的アン

モニア生成反応を検討したところ、アンモニアの生成量は化学両論量に留まったものの、アルシンが窒素の活性化に有効であることが示された。

本研究内容の詳細は論文 (*Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9290–9292) として投稿済みである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Tanabe, Yoshiaki; Kuriyama, Shogo; Arashiba, Kazuya; Miyake, Yoshihiro; Nakajima, Kazunari; Nishibayashi, Yoshiaki, “Preparation and reactivity of molybdenum–dinitrogen complexes bearing an arsenic-containing ANA-type pincer ligand”, *Chemical Communications*, 査読有, *49* (81), 9290–9292 (October, 2013).
- ② Miyazaki, Takamasa; Tanabe, Yoshiaki; Yuki, Masahiro; Miyake, Yoshihiro; Nakajima, Kazunari; Nishibayashi, Yoshiaki, “Design and Preparation of Molybdenum–Dinitrogen Complexes Bearing Ferrocenyldiphosphine and Pentamethylcyclopentadienyl Moieties as Auxiliary Ligands”, *Chemistry–A European Journal*, 査読有, *19* (36), 11874–11877 (September, 2013).
- ③ Tanabe, Yoshiaki; Nishibayashi, Yoshiaki, “Developing more sustainable process for ammonia synthesis”, *Coordination Chemistry Reviews*, 査読有, *257* (17–18), 2551–2564 (September, 2013).
- ④ 田辺資明; 西林仁昭, “穏和な条件下での触媒的アンモニア合成法の開拓を目指して”, 月刊ファインケミカル, 査読無, *42* (7), 42–48 (July, 2013).
- ⑤ Miyazaki, Takamasa; Tanabe, Yoshiaki; Yuki, Masahiro; Miyake, Yoshihiro; Nishibayashi, Yoshiaki, “Synthesis, Structure, and Reactivity of Group VI Metal Complexes Bearing Group IV Metallocenyldiphosphine Moieties and a Pentamethylcyclopentadienyl Ligand”, *Organometallics*, 査読有, *32* (6), 2007–2013 (March, 2013).

[学会発表] (計 5 件)

- ① 田辺資明, 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ルテニウム錯体の合成と触媒能」日本化学会第 94 春季年会, 1F2-39

(2014年3月27日), 名古屋大学東山キャンパス (名古屋).

- ② 宮崎貴匡, 田邊資明, 結城雅弘, 三宅由寛, 西林仁昭, 「フェロセニルジホスフィン配位子を有するモリブデン-ニトリド錯体の特異な反応性」日本化学会第93春季年会, 1B6-11 (2013年3月22日), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (草津).
- ③ 田邊資明, 栗山翔吾, 荒芝和也, 三宅由寛, 西林仁昭, 「含ヒ素ピンサー型配位子を有するモリブデン窒素錯体の合成と反応性」第39回有機典型元素化学討論会, O-22 (2012年12月6日) いわて県民情報交流センター (盛岡).
- ④ Miyazaki, Takamasa; Tanabe, Yoshiaki; Yuki, Masahiro; Miyake, Yoshihiro; Nishibayashi, Yoshiaki, “Synthesis and Reactivity of Molybdenum Dinitrogen Complexes Bearing Ferrocenyl Diphosphine and Cyclopentadienyl Moieties”, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry, PB.14 (2012年9月6日), Lisbon University Campus (リスボン).
- ⑤ Tanabe, Yoshiaki; Miyake, Yoshihiro; Moriyama, Taichi; Endo, Satoshi; Nishibayashi, Yoshiaki, “Synthesis and Reactivity of Coordinatively Unsaturated Diruthenium Complex Bridged by Hybrid Phosphido and Sulfido Ligands”, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry, PA.5 (2012年9月4日), Lisbon University Campus (リスボン).

〔図書〕 (計 0件)

〔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

<http://webpark1495.sakura.ne.jp/index.html>

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・准教授
研究者番号: 40282579