

# トリアミドアミン配位子を用いた単核窒素錯体の合成

[研究代表者] 梶田裕二 (工学部応用化学科)  
 [共同研究者] 小澤智宏 (名古屋工業大学)

## 研究成果の概要

今回我々は、トリアミドアミン配位子の末端窒素原子上にジシクロヘキシルメチル基を導入した新規配位子を新たに設計・合成し、それを用いてバナジウム錯体 (1) の合成を行なった。錯体 1 は単結晶 X 線構造解析によってその構造を決定した。また、その他の分光学的手法により錯体 1 の化学的諸性質を明らかにした。この錯体 1 は、置換基のシクロヘキサン環がバナジウムイオンの軸上に配置されることで、軸位の片方が空きサイトとなっていた。錯体 1 を窒素雰囲気下、THF 中でトリフルオロメタンスルホン酸と、カリウムナフタレニド、もしくはナトリウムナフタレニドと反応させたところ、アンモニアとヒドラジンの両者が生成することを <sup>1</sup>H NMR および *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド法で確認した。また、この時の生成物の収率は、全てナトリウムナフタレニドよりもカリウムナフタレニドを用いた方が高かった。次に、この錯体 1 を、クラウンエーテル存在下、窒素雰囲気下で金属カリウムと反応させると、窒素が配位したバナジウム錯体 (2) が生成した。この錯体 2 についても X 線結晶構造解析によってその構造を決定した。その結果、錯体 2 は、窒素分子がカリウムイオンとバナジウムイオンの間を end-on モードで架橋配位した、異種二核窒素錯体であることがわかった。したがって、錯体 1 を酸および還元剤と反応させた際には、溶媒である THF が配位したアルカリ金属イオンと、バナジウムイオンとの間に窒素分子が架橋配位した錯体が中間体として生成していることが示唆された。また、これまで当研究室で合成に成功した二核バナジウム窒素錯体と酸および還元剤との反応の結果と比較することで、窒素錯体を酸および還元剤と反応させた際に生成物としてヒドラジンを得るためには、アルカリ金属イオンとバナジウムイオンで構成される異種二核錯体の形成が重要であることが考えられた。

研究分野：生物無機化学 錯体化学

キーワード：バナジウム、窒素錯体、トリアミドアミン配位子

## 1. 研究開始当初の背景

工業的な窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法は、それ自体は大変優れた方法であり、化学工学的にもかなり完成された手法となっている。しかし、この方法は、窒素と水素を直接反応させることから、年間に生産される地球上の全エネルギーの%を費やしていると言われるほど大量のエネルギーを消費するだけでなく、大量の CO<sub>2</sub> も排出するため、これらの問題を解決できる人工窒素固定法の開発が急務となっている[1]。一方、天然にはニトロゲナーゼと呼ばれる窒素固定酵素が存在し、その要素を抽出した窒素固定触媒の開発が世界中で行われている[2]。

高効率な窒素固定触媒を開発する際には、窒素が活性化

される過程の詳細を理解する必要があるが、窒素が活性化される反応機構は未だ明らかになっていない。また、窒素が金属 (イオン) 上で活性化される過程は、複数存在し、反応に関与する金属 (イオン) の種類や数によって異なっている。したがって、高効率な窒素固定触媒を開発するためには、窒素が金属 (イオン) に配位する形式を複数用いて詳細な比較検討が必要と考えられる。

## 2. 研究の目的

当研究室では、バナジウムイオンとトリアミドアミン配位子を用いることで、二つのバナジウムイオンに架橋配位した窒素配位子をもつ、複数の二核バナジウム窒素錯体の

合成に成功するとともに、これらの二核錯体が、酸および還元剤と反応すると、アンモニアのみが生成することも明らかにしている[3]。そこで、本研究では、トリアミドアミン骨格の末端 N 原子上に極めて大きな立体障害をもつ置換基を導入することで単核窒素錯体を合成し、これまでに合成している二核バナジウム窒素錯体との構造や反応性について比較検討することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 配位子の合成

金属錯体の合成に用いる、極めて大きな置換基を有する配位子 ( $L^{C2}$ ) は、tris(2-aminoethyl)amine と dicyclohexyl ketone を反応させた後、 $NaBH_4$  を用いて還元することによって合成した。 $L^{C2}$  の同定は、 $^1H$  および  $^{13}C$  NMR スペクトル、赤外吸収 (IR) スペクトル、元素分析、質量分析を用いて行われた。

#### 錯体 1 の合成

金属錯体の合成は、得られた  $L^{C2}$  配位子を *n*-butyl lithium と反応させることで配位子上のアミンプロトン脱プロトン化し、さらに予め合成したメタルソースである  $[V(THF)_3Cl_3]$  を窒素雰囲気下で反応させることで行った。得られた錯体 (1) は、単結晶 X 線結晶構造解析によってその構造を決定し、さらに、 $^1H$  NMR を用いた Evans 法によって磁性を決定した。また、IR スペクトル、質量分析、元素分析も適宜行い、錯体 1 の確認を行った。

#### 錯体 1 と酸および還元剤との反応

得られた錯体 1 を THF に溶かし、トリフルオロメタンスルホン酸、および、カリウムナフタレニド、もしくは、ナトリウムナフタレニドと窒素雰囲気下で反応させることで生成物の確認を行った。カリウムナフタレニドおよびナトリウムナフタレニドは、金属カリウムまたは金属ナトリウムとナフタレンを反応させることで予め調製した。生成物の同定は、アンモニアについては  $^1H$  NMR および  $^{15}N$  NMR 測定、ヒドラジンについては *p*-dimethylaminobenzaldehyde 法によって行った。

#### 錯体 2 の合成

錯体 1 を THF に溶かし、窒素雰囲気下にした後、18-crown-6 エーテルを加え、さらに金属カリウムを加えた。このまま室温で一晩かき混ぜた。反応後、セライトを用いて濾過し、得られた濾液を冷凍庫で放置することで錯体 2

の単結晶を得た。錯体 2 は単結晶 X 線構造解析によってその構造が決定された。

### 4. 研究成果

極めて大きな置換基として、今回我々はジシクロヘキシルメチル基を選択し、それを末端 N 原子上に導入した新規トリアミドアミン配位子を合成した。各種スペクトル測定から配位子が合成できていることを確認した。

錯体 1 の結晶構造を図 1 に示した。

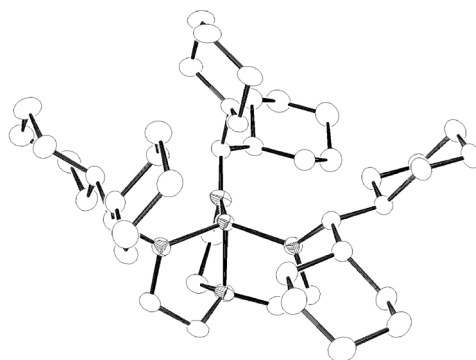


図 1. 錯体 1 の ORTEP 図

錯体 1 はシクロヘキサン環の一つがバナジウムの軸位の片方に被さる様な形で配置されており、トリアミドアミン配位子を用いているにも関わらず、空きサイトをもった四配位構造であった。この空きサイトには外部基質が配位できる可能性があり、外部基質との反応が期待できる。

そこで、錯体 1 を窒素雰囲気下で酸および還元剤と反応させた。その結果、これまで当研究室で開発された二核バナジウム窒素錯体の場合とは異なり、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。さらに還元剤に関しては、ナトリウムナフタレニドよりもカリウムナフタレニドを用いた方がアンモニアおよびヒドラジンの収率が良いことが明らかとなった。

そこで、この錯体 1 が窒素と反応した際にどのような錯体となっているか検討した。錯体 1 を窒素雰囲気下、クラウンエーテル、および金属カリウムと反応させることで得られる錯体を錯体 2 とした。錯体 2 の構造は単結晶 X 線構造解析によって決定することができた。その結果を図 2 に示した。その結果、錯体 2 は、これまでの当研究室での窒素錯体と異なり、カリウムイオンとバナジウムイオンとの間に架橋窒素配位子が存在する、異種二核窒素錯体であった。錯体 3 からアンモニアだけでなく、ヒドラジンも生成する理由はこの窒素配位子の配位様式の違いによるもの

と考えられる。

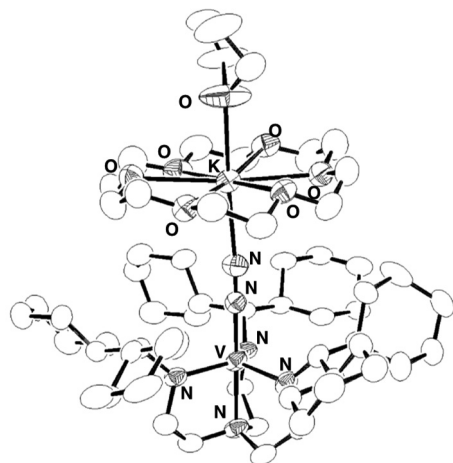


図 2. 錯体 2 の ORTEP 図

#### 参考文献

- [1] (a) Schlögl, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004–2008.  
 (b) Zhang, X.; Ward, B. B.; Sigman, D. M. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5308–5351. (c) Elishav, O.; Lis, B. M.; Miller, E. M.; Arent, D. J.; Valera-Medina, A.; Dana, A. G.; Shter, G. E.; Grader, G. S. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5352–5436.
- [2] (a) Tanifuji, K.; Ohki, Y. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5194–5251.  
 (b) Singh, D.; Buratto, W. R.; Torres, J. F.; Murray, L. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5517–5581. (c) Chalkley, M. J.; Drover, M. W.; Peters, J. C. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5582–5636. (d) Kim, S.; Loose, F.; Chirik, P. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5637–5681.
- [3] (a) Kokubo, Y.; Yamamoto, C.; Tsuzuki, K.; Nagai, T.; Katayama, A.; Ohta, T.; Ogura, T.; Wasada-Tsutsui, Y.; Kajita, Y.; Kugimiya, S.; Masuda, H. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11884–11894. (b) Kokubo, Y.; Wasada-Tsutsui, Y.; Yomura, S.; Yanagisawa, S.; Kubo, M.; Kugimiya, S.; Kajita, Y.; Ozawa, T.; Masuda, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1456–1464.

#### 5. 本研究に関する発表

##### 【口頭発表】

- (1) 小久保佳亮・梶田裕二、“三級炭素原子が末端 N 原子に隣接したトリアミドアミン配位子をもつバナジウム錯体の合成と構造”、錯体化学会第 70 回討論会、2020 年
- (2) 小久保佳亮・梶田裕二、“かさ高い置換基を持つトリアミドアミン配位子を用いたバナジウム窒素錯体の合成と構造”、日本化学会第 101 春季年会、2021 年
- (3) 小久保佳亮・梶田裕二、“The Effect of Bulkier Substituents to Vanadium Dinitrogen Complexes bearing

Triamidoamine Ligands”、錯体化学会第 71 回討論会、2021 年

##### 【投稿】

- (1) Yoshiaki Kokubo, Itsuki Igarashi, Kenichi Nakao, Wataru Hachiya, Shinichi Kugimiya, Tomohiro Ozawa, Hideki Masuda, and Yuji Kajita “The Steric Effect in Preparations of Vanadium(II)/(III) Dinitrogen Complexes of Triamidoamine Ligands Bearing Bulky Substituents” *Molecules*, **27** 巻、5864、2022