

# ピンサー配位子をもつ窒素固定触媒の研究開発

[研究代表者] 梶田裕二 (工学部応用化学科)

## 研究成果の概要

常温常圧で駆動する窒素固定金属錯体触媒を開発するため、本研究では、特に触媒耐久性を備えることを念頭に、窒素固定触媒となる新規錯体の合成を行った。触媒となる錯体に用いる配位子について、今回はピンサー型の配位子を用いることとし、合成を行った。合成した配位子については IR スペクトル、 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを用いて確認が行われ、それぞれ合成を確認した。各段階の目的物は高収率で得ることができた。合成した配位子をバナジウム(III)イオンおよびクロム(III)イオンのメタルソースとそれぞれ反応させることによって、それらの錯体を合成した。合成したバナジウム(III)およびクロム(III)錯体について、どちらも単結晶 X 線構造解析に適した結晶を得ることができたため、これらの結晶構造を決定した。バナジウム(III)およびクロム(III)錯体の構造は、どちらも六配位八面体構造であり、配位子のピリジンおよび 2 つのアミン窒素と 1 つの塩化物イオンが平面位に位置し、残りの 2 つの塩化物イオンが軸位を占めていた。次に、配位子を配位子に対して 2 当量の *n*-ブチルリチウムと反応させ、さらにメタルソースである  $\text{VCl}_3\cdot\text{THF}_3$  と  $\text{THF}$  中で反応させた。得られた溶液を低温で放置することで単結晶を得たため、X 線構造解析によってその構造を決定した。その結果、バナジウムイオン中心の配位構造は六配位八面体であり、塩化物イオンは 1 つだけ配位していた。また、軸位には二つの  $\text{THF}$  分子が配位していた。ピリジンの 2, 6 位に隣接する炭素原子とアミン窒素原子の結合距離が  $1.346 \text{ \AA}$  であり、 $\text{C-N}$  単結合と比較するとかなり短くなっていた。この距離を過去の例から比較したところ、 $\text{C-N}$  結合はイミンへ変化していることが明らかとなった。この結果は、 $\text{V(III)}$ イオンが二電子還元され、 $\text{V(I)}$ イオンとなっていることを示唆している。

研究分野：錯体化学、生物無機化学

キーワード：窒素固定、触媒、バナジウム、クロム、ピンサー型配位子

## 1. 研究開始当初の背景

窒素固定によって生産されるアンモニアは、肥料や化学品の原料だけでなく、水素キャリア、エネルギー資源、火力発電における混焼など、その需要は益々高まっている。この工業的窒素固定法は、ハーバー・ボッシュ法によって行われているが、この方法は世界中で年間に生産されるエネルギーのおよそ 1/3 を用いていることや、化石燃料由来の水素を用いる必要があることなどから、この方法に変わる環境低負荷型の窒素固定法の開発が待ち望まれている。

人工窒素固定法には、無機固体触媒、熔融塩電解など、様々な方法が提案されているが、中でも金属錯体触媒を用いた均一系による方法は、R. R. Schrock らの研究グループ

が世界で初めて触媒的窒素固定に成功して以来、研究が盛んになってきた。最近では、特に我が国の西林らの研究グループがこの分野を牽引している。

我々の研究グループではこれまでに還元剤を用いない窒素活性化錯体の合成と、窒素により金属イオンを酸化された窒素活性化錯体の合成に成功し、それらの構造を決定した。しかし、合成したこれらの窒素活性化錯体は、触媒反応において錯体の自己分解により触媒回転数が低くなるという問題があった。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では、低い触媒回転数を改善するため、

配位子に比較的強固なピンサー型の配位子を用いることとし、この配位子を用いて高い触媒耐久性を示す窒素固定触媒を開発することを本研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

- (1) ピリジン窒素を配位原子としてもち、末端に *t*-ブチルアミン由来のN原子を有するN3型ピンサー配位子 L<sup>Bu</sup>を適宜合成した。
- (2) 合成した L<sup>Bu</sup> 配位子を用いて V(III)および Cr(III)錯体を適宜合成した。合成した錯体は THF 溶液からそれぞれ再結晶され、X線構造解析に適した単結晶を得た。
- (3) 配位子 L<sup>Bu</sup> に2当量の *n*-ブチルリチウムを反応させ、さらに VCl<sub>3</sub>THF<sub>3</sub> を反応させて V 錯体 (3) を合成した。
- (4) 合成した錯体の結晶構造は単結晶 X線構造解析によって決定された。

### 4. 研究成果

配位子 L<sup>Bu</sup> の合成は、2,6-ピリジンジメタノールの末端ヒドロキシ基を塩化チオニルによって塩素化し、得られた化合物に *t*-ブチルアミンを大過剰反応させることで行った。単離精製は減圧蒸留によって行った。

得られた配位子 L<sup>Bu</sup> に VCl<sub>3</sub>THF<sub>3</sub>、もしくは CrCl<sub>3</sub> を反応させ、V(III)、Cr(III)をもつ錯体 (1 および 2) をそれぞれ合成した。得られた錯体 1 および 2 の THF 溶液を低温で放置することで錯体 1 および 2 の単結晶を得たので単結晶 X線構造解析によって結晶構造をそれぞれ決定した。錯体 1 および 2 の結晶構造を図 1 および 2 にそれぞれ示した。錯体 1 および 2 の中心金属周りの構造はどちらも六配位八面体構造であり、平面位には配位子由来の3つの窒素原子と塩化物イオンが配位していた。軸位には2つの塩化物イオンが配位していたため、これらの錯体の酸化数は III 価であることが明らかとなった。

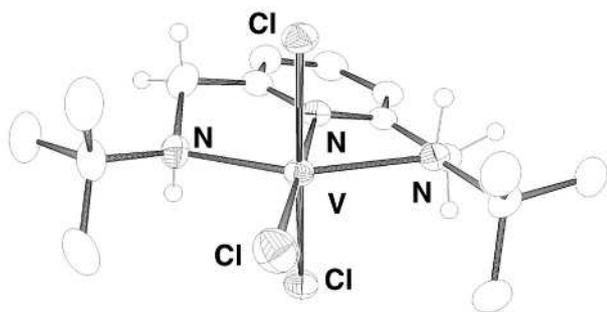


図 1. 錯体 1 の結晶構造

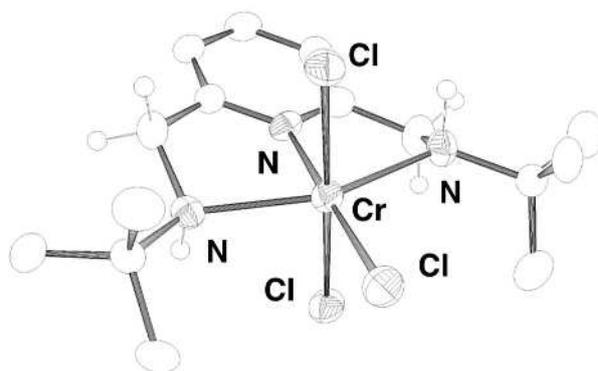


図 2. 錯体 2 の結晶構造

次に、配位子 L<sup>Bu</sup> のアミノ基を脱プロトン化し、VCl<sub>3</sub>THF<sub>3</sub> と反応させてバナジウム錯体 (3) の合成を行った。この錯体についても X線構造解析によってその構造を決定することができた (図 3)。錯体 3 の中心金属周りの構造も六配位八面体構造であったが、軸位には2つの THF が配位していた。また、ピリジン 2,6 位に隣接する炭素原子と末端窒素原子との結合距離は 1.346 Å と通常の C-N 単結合に比べて短くなっていた。過去の類似の錯体と詳細に比較検討したところ、この C-N 結合は二重結合となっていることが明らかとなった。この結果は、バナジウムイオンが I 価へ還元されていることを示唆している。

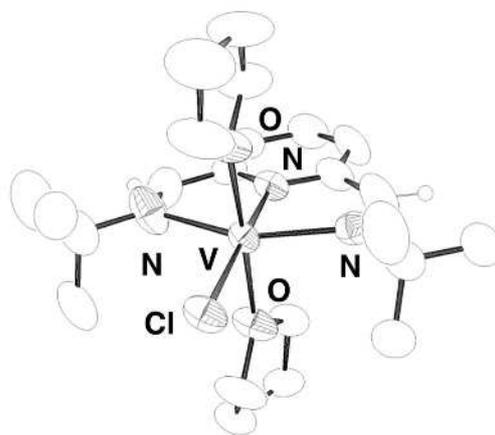


図 3. 錯体 3 の結晶構造

今後は得られた錯体 1, 2, および 3 を窒素雰囲気下、還元剤と反応させることで、それぞれの窒素錯体を合成し、得られたそれらの化合物を用いて窒素固定触媒としての機能の導出を検討していく。

### 5. 本研究に関する発表

特になし