

## 【文献セミナー・質問に対する回答】

加藤将太 (D1)

1. ニトロゲナーゼの構造をモデルにした窒素固定の研究はあるか？

ニトロゲナーゼのPクラスター(電子運搬の活性部位)と同じ構造を持つ錯体とFeMoコファクター(窒素固定する活性部位)の類似構造を持つ錯体は合成されています(K. Tatsumi *et al*, *JACS*, **2009**, *131*, 13168.). しかしながら窒素固定など、何かの反応に使った報告はありませんでした。

2. ニトロゲナーゼのFeMoコファクターの中心元素の炭素はどうやって決めたか(スライド7)?

electron spin echo envelope modulation (ESEEM)などを用いて(Einsle)、X線発光分光法(XES)を用いて(Debeer)決めたようです。

3. ニトロゲナーゼのFeMoコファクターの中心元素の炭素はどういった状態か(スライド7)?

Debeer (*Science*, **2011**, *334*, 974)の論文曰く、 $C^{4-}$ イオンとして存在するそうです.....。

4. FeMoコファクターの生合成経路は？

まだ解明してないようです。

5. 窒素がどのように活性部位へ運ばれるか？

窒素がどのように運ばれてきているかを記載している文献にあたる事ができませんでした。議論されてないということは、窒素ガスとして活性部位まで運ばれてるのではないのでしょうか？

6. ハーバーボッシュ法(H-B法)のアンモニア生産の時間効率は何？

これは僕も知りたかったんですが、データが見当たりません.....。別の系ですが、Ru/12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>という半導体(ざっくり言うと、H-B法で用いられてるFe触媒をRuにして反応性を上げた触媒)を用いて、400°C、約10atm(N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3)の加圧下で、TOF=39.8×10<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>(Ru1分子あたり)だそうです....。(H. Hosono *et al*, *Nat. chem.*, **2012**, *4*, 934.)多分、H-B法もこれくらいの活性はある気がします。

現時点では常温、常圧下では、Schrock先生、西林先生の研究で、錯体あたり1時間に約1分子のアンモニア生成ですので時間効率の面では遠く及ばないですね。

7. HidaiのWの窒素錯体とRuの水素錯体を組み合わせた反応系が、アイデアから反応成功実現までなぜ25年もかかったか(スライド11)?

酸性度の高いRu水素錯体を使うことがこの反応の鍵でした。1972年当時に用いているのはFeH<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Et)<sub>3</sub>とCoH<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を用いてましたが、酸性度が足りず脱水素反応が起こるだけでした。1997年に水素から酸性度の高いRu水素錯体[RuClH<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>]X (X=OTf, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>)が開発されました(A. Mezzetti *et al*, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 71.). これを利用することで、彼らは温和な反応条件で世界で初めて水素からNH<sub>3</sub>を生成する反応系を確立できました。

なおその間(論文に貼ってあったrefが正確ではなく発行年などは不明)に、Morrisらのグループが似たような反応系(trans-[W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>]に対してプロトン源としてpKa = 4.3である[CpRu(dtfpe)H<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>を反応させる)を試しています。しかしヒドラジド錯体ができて反応が止まっておりアンモニアが生成せず、Ru水素錯体を水素から合成してるわけではありません。そのため温和な条件でH<sub>2</sub>を初めて窒素固定法に利用できたHidai先生の論文が高く評価されています。

### 8. なんで N-N の距離がこんなにも変わるのか(スライド 15)?

リガンドの立体障害が少し違うだけで、できる錯体がこんなに違うのかって思いますよね!!

リガンドだけの大きさを比べると、A、B、Cの順に小さくなります。おそらく筆者らはCを用いた場合にもA、Bと同じ形の錯体になるだろうと予想し、リガンドの大きさの違いによる窒素間の N-N 結合の活性化度合いなどの相関を調べようと思ってたはずです。

答えはCのFe錯体1の場合、錯体1の4分子が窒素結合を切断しようと協力しあってるから、N-N結合がこんなに違うんです。

A、Bの場合K還元剤により、Fe自身がFe(II)からFe(0)に還元されてしまい、その電子を窒素に渡しません。Cの場合もおそらくFeは一度還元されますが、その後side-onとend-onの2つの配位形式で4方向から窒素を活性化します。最終的に還元剤により得た4電子とFe自身の2電子(中心の2つのFe(II)がFe(III)になる)を窒素にすべて渡すことでN-N結合を完全に切断しています。

自身の立体が空いたがために、4分子で窒素活性化に協力し合うことができたんだと思います。しかも4つ目の錯体は立体的にFeが入り込めない為K+を通して窒素活性化の手助けをしています。

Fe錯体が窒素を活性化しようと一致団結してるところが非常に面白く、よくこんな錯体のX線が取れたなあと感心しました。

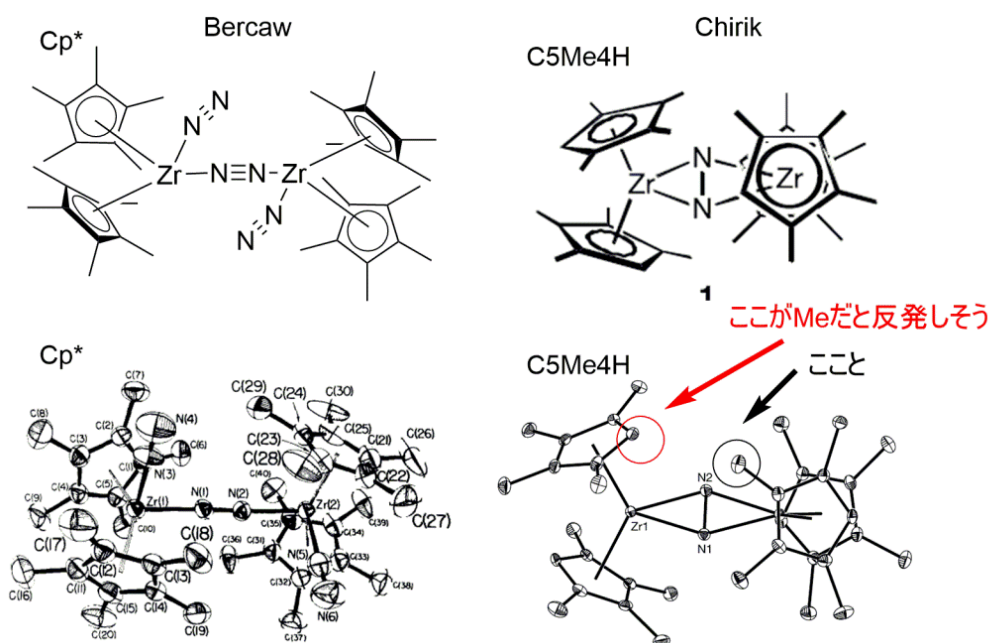
ちなみにCのFe錯体は室温でソリューションの状態ですとだんだん壊れるらしいですが、-40°Cでは1か月間安定らしいです。

また窒素錯体の窒素の還元状態は0 or 2 or 4電子還元が一般的(スライド9)なのですが、この報告とHou先生のポリヒドリドTi錯体だけは窒素を6電子還元しています。なのでどちらも非常にレアケースです。

### 9. Cp\*のMe基が一つ無いだけで反応性がこんな変わるのか(スライド 13)?

質問8と同様に、リガンドの嵩が減ることで、窒素を活性化するために錯体どうしが協力し合います。図のようにMe基が一つ減ったから片方のZrがねじれてside-onでよりN<sub>2</sub>を活性化でき、H<sub>2</sub>を付加するとアンモニアが生成します。

すいません、セミナー中多分言ってなかったんですが、配位形式においてside-onの方がend-onよりN<sub>2</sub>の活性化能が高いです。



10. Cp 系のリガンドで置換基ないもの特殊なものが目立ってきたが、これは最近のトレンドなのか？  
金属が複数関与して構築される錯体は、特に Cp 系の置換基の一部をいじってきている印象があります。

11. Hou 先生の TMS 置換 Cp'基が錯体形成に及ぼす影響は(スライド 36)？

[Cp\*ZrMe<sub>3</sub>], [Cp\*Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>], [Cp\*ZrPh<sub>3</sub>] (J, E, Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 793)に水素を吹きかけても、特定できない複数の構造をもつ錯体が出来てしまう。

Hou 先生の系では、Cp'Ti[CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]から水素付加によりきれいに Cp'ZrH<sub>3</sub>に変換され、反応性が Cp\*ZrH<sub>3</sub>比べて立体障害により抑えられています。立体障害によりモノヒドリド錯体の安定性を高めることで単一のポリヒドリド Zr 錯体を合成できたと考えられます。

12. 常温常圧下での N<sub>2</sub>固定法を実現する意義は？

ハーバーボッシュ法に使われるエネルギーは、全世界の消費エネルギーの 1-2%を占めるといわれており、その内の約 8 割が高压の水素を生産する段階で使われています。常圧化の水素ないしはプロトンと電子を窒素固定に用いることができれば、エネルギー消費の節約につながります。また水素を生産する過程は、CO<sub>2</sub>が副生成物として出てくるので、常温常圧下での N<sub>2</sub>固定法を実現できれば CO<sub>2</sub>排出の削減にもつながります。

確かに質問 6.での時間効率、現時点での触媒回転やアンモニア以外の副生成物を考えると、実現化はかなり遠いでしょう。しかしながら人口増加に伴い、消費するエネルギーも増加していくであろう人類が、エネルギー問題、環境問題を解決するために、今後とも取り組まなくてはならない研究であると今回の文献を通じて思いました。

他に何かあればメールか聞きに来て下さい。

よろしく申し上げます。