

論文の内容の要旨

Studies on Mixed-Metal Complexes: Synthesis of Polynuclear Complexes and Bimetallic Reactivity. (混合金属錯体に関する研究：多核錯体の合成およびバイメタリックな反応性)

竹本 真

【1】緒言

本研究では、水素分子と窒素分子の活性化に混合金属錯体を利用することに焦点を置いた。現在、窒素と水素からのアンモニア合成 (Haber-Bosch 法) には高温高圧 (500 °C, 300 atm) の反応条件が必要とされており、これを常温常圧で行うことが可能になれば省エネルギーの観点からその意義は極めて大きい。

窒素分子は熱的にも化学的にも極めて安定であるが、金属錯体に配位すると、金属から窒素への電子の逆供与により活性化され、ある種の窒素錯体では酸との反応でアンモニアを生成することが知られている。従って、水素分子 (H_2) をプロトン (H^+) と電子 (e^-) あるいはプロトン (H^+) とヒドリド (H^-) へ分解し、金属上で活性化された窒素に作用させれば窒素と水素からアンモニアが得られると考えられる。

この水素分子のプロトンと電子あるいはプロトンとヒドリドへの変換を触媒する生体内金属酵素 (ヒドロゲナーゼ) が存在しており、その活性部位はニッケルと鉄がシステインチオラートで架橋された異種2核構造を有している。筆者はこのヒドロゲナーゼ機能を持つ化合物の開発を目的とし、ニッケル-鉄の組み合わせを始めとする混合金属チオラート錯体の合成に着手した。得られた錯体は水素分子に対して不活性であったが、その過程で一連の混合金属型多核チオラート錯体の合成に成功し、それらの構造と酸化還元挙動などを明らかにした。

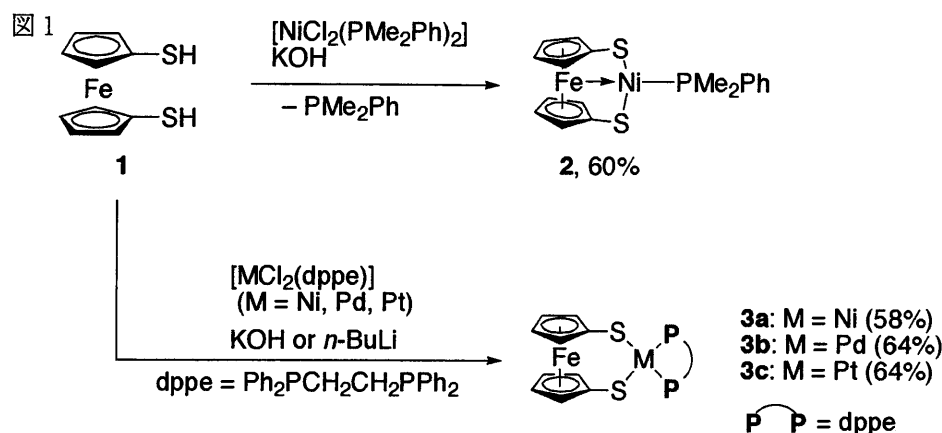
続いて、水素分子を *acidic* に活性化するルテニウム水素錯体と、窒素分子を活性化するタングステン窒素錯体を組み合わせたバイメタリックな系で、窒素ガスと水素ガスからアンモニアを合成する反応を検討した。

【2】混合金属チオラート錯体の合成

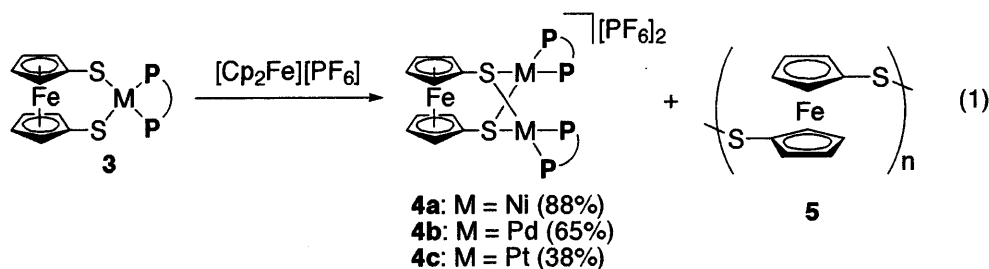
本研究では、フェロセンジチオールをビルディングブロックとし、ヒドロゲナーゼに見られる鉄-ニッケルの組み合わせを始めとする混合金属チオラート錯体を合成した。

<鉄-10族金属異種2核錯体およびそれらを前駆体とする3核錯体の合成>

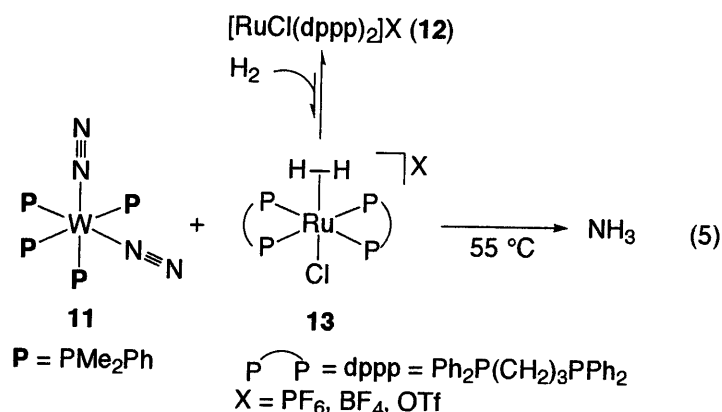
3級ホスフィンを補助配位子に持つニッケル、パラジウム、白金の2価錯体と1,1'-フェロセンジチオール(1)との反応により、鉄と10族遷移金属から成るチオラート錯体2および3を合成した(図1)。錯体2はフェロセンの鉄からニッケルへの弱い供与結合が存在するが、この構造は電子供与性の強いPMe₂Ph配位子の存在により安定化されている。



これらの錯体は酸化還元活性なフェロセニル基を含んでいるため、その酸化を検討し、錯体3と1当量の[Cp₂Fe][PF₆]⁻との反応で、2つの[M(dppe)]フラグメントがフェロセンジチオラートで架橋された3核錯体4およびポリジスルフィド5を与えることを明らかにした(式1)。本反応では初めに生成する1電子酸化体が原料錯体3とその2電子酸化体へと不均化し、この2電子酸化体からジチオラート基が還元的脱離して発生する配位不飽和な[M(dppe)]²⁺フラグメントが3のジチオラート配位子上に取り込まれるという反応経路で4が生成するものと推定される。



さらに上記の反応では、錯体3がチオラート架橋錯体の良好な前駆体となることが示唆された。そこで、錯体3と[(η⁶-p-cymene)RuCl₂]₂をNH₄PF₆の存在下にアセトニトリル中室温で反応させることにより、異種3核錯体6を合成することに成功した(式2)。



テニウム水素錯体 **13** とタングステン窒素錯体 **11** を 55 °C で反応させることにより別々の錯体上で活性化された窒素と水素が反応しアンモニアが生成することが見出された。(式5)。本研究では、この反応を詳細に検討した。

この反応を様々なルテニウム水素錯体に対して行ったところ、アンモニアの収率はルテニウム水素錯体の配位水素の酸性度に大きく依存することが判明した。窒素錯体 **11** と種々のルテニウム水素錯体との反応(式6)の結果をTable 1 に示す。 $pK_a = 6.0$ の水素錯体 **14b** の場合、アンモニアの収率は79%であるが、 pK_a 値の増大、すなわち酸性度の低下に伴い収率は低下し、 $pK_a = 7.5$ の水素錯体 **15** ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) では34%、さらに pK_a が10を超える弱酸性の水素錯体 **16** および **17** を用いた場合アンモニアはほとんど得られなかった。すなわちこの反応では、ルテニウムに配位した水素分子の酸としての機能が重要であることが分かった。

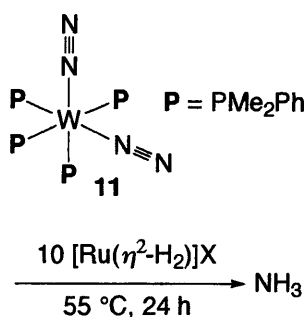


Table 1.

Ru(η^2 -H ₂) complexes	pK_a	yield of NH ₃ (%)		
		free	basic	total
[RuCl(η^2 -H ₂)(dppe) ₂]PF ₆ (14a)	6.0	3	52	55
[RuCl(η^2 -H ₂)(dppe) ₂]BF ₄ (14a)	6.0	0	71	71
[RuCl(η^2 -H ₂)(dppe) ₂]OTf (14a)	6.0	0	65	65
[CpRu(η^2 -H ₂)(dppm)]OTf (15)	7.5	3	31	34
[RuH(η^2 -H ₂)(dppp) ₂]BF ₆ (16a)	10.2	0	0	0
[RuH(η^2 -H ₂)(dppp) ₂]OTf (16a)	10.2	0	6	6
[RuH(η^2 -H ₂)(dppe) ₂]BF ₄ (17a)	15.0	0	0	0
[RuH(η^2 -H ₂)(dppe) ₂]OTf (17a)	15.0	0	0	0

窒素錯体 *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**18**) からはアンモニアは生成しないが、水素錯体と室温で反応し、窒素錯体が2度プロトン化を受けたヒドラジド錯体 *trans*-[WX(NNH₂)(dppe)₂]X を与えた(式7)。**18** と種々の水素錯体との反応結果をTable 2 に示す。この結果から、 $pK_a = 7.5$ 程度までの酸性を示す水素錯体ではヒドラジド錯体が生成し、 $pK_a > 10$ の水素錯体では窒素錯体のプロトン化が全く進行しないことが分かる。先のアンモニア生成における水素錯体 **13~15** と **17~18** でのアンモニアの収率の差は、窒素錯体の最初の

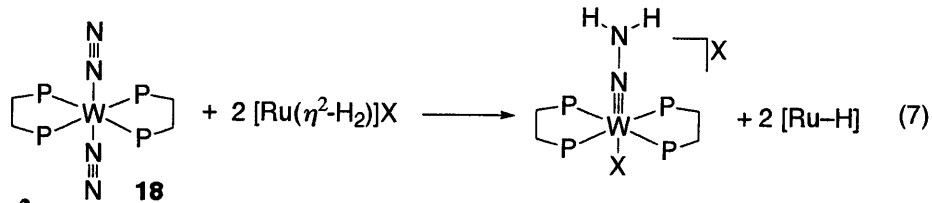
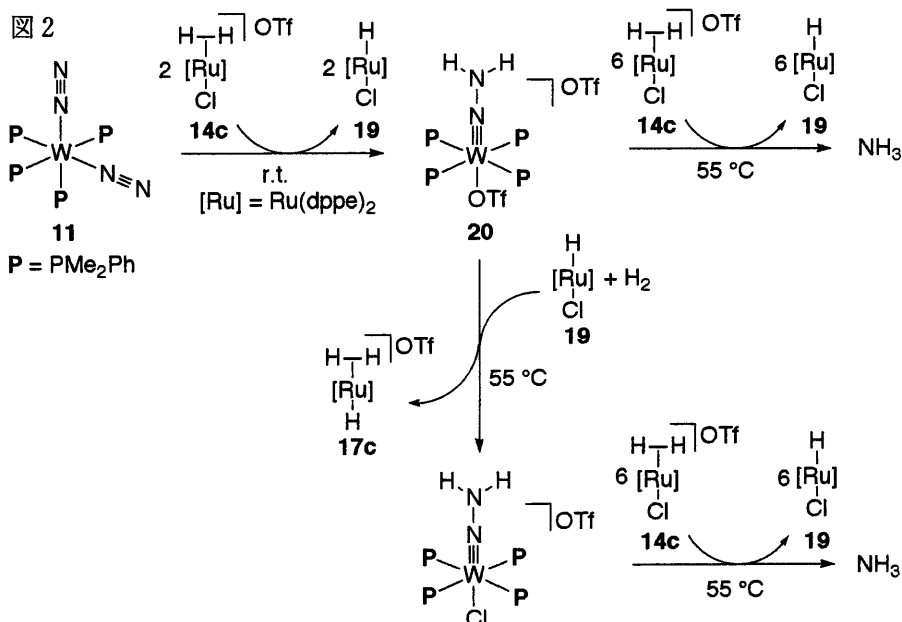


Table 2.

Ru(H ₂) complex	pK _a	hydrazido(2-) complex, yield (%)	Ru-H complex, yield (%)
[RuCl(H ₂)(dppp) ₂]BF ₄ (14b)	4.4	[WF(NNH ₂)(dppe) ₂]BF ₄ , 63%	[RuHCl(dppp) ₂], 146%
[RuCl(H ₂)(dppe) ₂]BF ₄ (16b)	6.0	[WF(NNH ₂)(dppe) ₂]BF ₄ , 99%	[RuHCl(dppe) ₂], 199%
[RuCl(H ₂)(dppe) ₂]OTf (16c)	6.0	[WOTf(NNH ₂)(dppe) ₂]OTf, 75%	[RuHCl(dppe) ₂], 199%
[CpRu(H ₂)(dppm)]OTf (18)	7.5	[WOTf(NNH ₂)(dppe) ₂]OTf, 99%	[CpRuH(dppm)], 160%
[RuH(H ₂)(dppp) ₂]OTf (19c)	10.2	0%	—
[RuH(H ₂)(dppe) ₂]OTf (20c)	15.0	0%	—

プロトン化が進行する場合としない場合の差であると考えられる。反応後には、ほぼ理論量のルテニウムヒドリド錯体が生成した。従って本反応系においては、ルテニウムに配位した水素分子が、プロトンとヒドリドへ開裂され、このプロトンがN-H結合の生成に使われるという図式が明らかになった。

アンモニアの生成経路に関してさらに知見を得るべく、窒素錯体 **11** と10当量の水素錯体 *trans*-[RuCl(η²-H₂)(dppe)₂][OTf] (**14c**; pK_a = 6.0) との反応を ³¹P{¹H}NMR で追跡し生成する錯体の同定を行ったところ、図2に示すようにタングステンヒドrazido錯体 **20** を経由していることが分かった。またルテニウムヒドリド錯体 **19** の塩素とタングステン上のトリフラートが配位子交換を起こすことも明らかになった。



このアンモニア生成反応では加熱を必要とし、室温ではヒドラジド錯体の段階までしか反応は進行しない。従って、ヒドラジド錯体が熱的に何らかの変化を起こし、その後さらに水素錯体によるプロトン化を受けアンモニアを与えるものと考えられる。実際、単離したヒドラジド錯体 **20** を 55 °C に加熱すると錯体 1 モル当たり約 0.5 モルの窒素ガスと、0.15 モル程度のアンモニアを与える。しかし、ヒドラジド錯体以降、タングステン錯体の同定は困難で、ヒドラジド配位子がアンモニアへ変換される詳細な機構は不明である。

結論として、本反応ではタングステン錯体の配位窒素が、ルテニウムに配位することでプレンステッド酸性が著しく増大した水素分子と反応し、段階的にプロトン化を受けアンモニアへと変換される。水素分子はプロトンとヒドリドとにヘテロリティックに解裂されており、プロトンのみがアンモニア生成に利用され、ヒドリドはルテニウム上に残っている。窒素をアンモニアへと還元するために必要な電子はゼロ価のタングステンから供給されている。

残りのヒドリドをこの還元を利用できれば常温常圧に近い穏和な反応条件でアンモニアを合成する触媒反応系が実現するものと考えられる。