

## キュバン型 RuIr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 錯体を触媒とした窒素固定の理論的研究

(九大先導研<sup>1</sup>・東大生研<sup>2</sup>) 田中宏昌<sup>1</sup>・森 浩之<sup>2</sup>・清野秀岳<sup>2</sup>・溝部裕司<sup>2</sup>・吉澤一成<sup>1</sup>

【序論】ニトロゲナーゼは化学的に不活性な窒素分子を温和な条件下でアンモニア分子に還元する酵素である。現在の工業的窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法は高温・高圧条件を必要とすることから、環境への負荷を軽減した新たな窒素固定法を開発する上で、ニトロゲナーゼによる還元反応の機構を明らかにすることが求められている。ニトロゲナーゼの活性部位には FeMo-cofactor と呼ばれる金属-硫黄錯体が存在する。その組成は MoFe<sub>7</sub>S<sub>9</sub>X で表され、軽元素 X を共有する 2 個のキュバン型 MoFe<sub>3</sub>S<sub>3</sub>X および Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>X 骨格が 3 個のスルフィド (S<sup>2-</sup>) により架橋連結された構造をもつ。窒素固定の鍵と考えられているキュバン型金属-硫黄錯体の研究により、酵素反応に関する有用な情報が得られるだけでなく、金属を他の貴金属に置き換えることで、生体内酵素を超える機能の発現が期待される。最近溝部らが、初めての窒素分子が配位した金属-硫黄クラスター [(Cp<sup>\*</sup>Ir)<sub>3</sub>{Ru(N<sub>2</sub>)(tmeda)}(μ<sub>3</sub>-S<sub>4</sub>)] (**1**) (Cp<sup>\*</sup> = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, tmeda = Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>) の合成を報告した(図 1)。<sup>1)</sup> その X 線結晶構造および分光測定から、窒素分子は Ru 原子上に end-on 配位し、N-N 結合が活性化されていることが確認されている。

本研究では、Ru-N<sub>2</sub> 錯体 **1** における窒素分子の活性化について密度汎関数計算により調べた。その結果、**1** が窒素分子を触媒的にアンモニア分子へ変換しうる可能性が示唆された。そこで、Schrock らによるモリブデン錯体を用いた窒素固定<sup>2)</sup> において提案された触媒サイクルモデルをもとにその可能性を検討した。

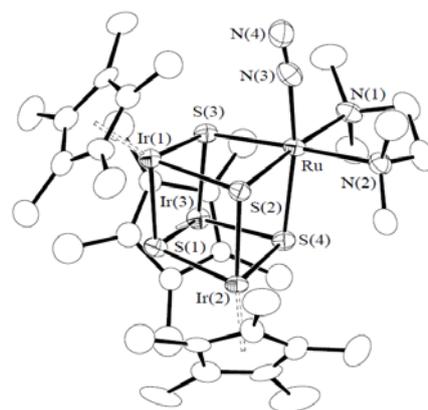


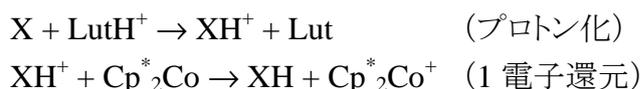
図 1. Ru-N<sub>2</sub> 錯体 **1** の ORTEP 図.

【計算手法】錯体 **1** のモデルとして Cp<sup>\*</sup> を Cp (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) に置き換えた [(CpIr)<sub>3</sub>{Ru(N<sub>2</sub>)(tmeda)}(μ<sub>3</sub>-S<sub>4</sub>)] (**2**) (以下 Ru-N<sub>2</sub>) を採用し、**2** および触媒サイクルの検討に必要な中間体 [Ru] **3**, [Ru-NNH]<sup>+0</sup> **4**, [Ru-NNH<sub>2</sub>]<sup>+0</sup> **5**, [Ru-NNH<sub>3</sub>]<sup>+0</sup> **6**, [Ru-N] **7**, [Ru-NH]<sup>+0</sup> **8**, [Ru-NH<sub>2</sub>]<sup>+0</sup> **9** および [Ru-NH<sub>3</sub>]<sup>+0</sup> **10** の構造最適化を行った。また、プロトンおよび電子供与体をそれぞれ LutH<sup>+</sup> (Lut = 2,6-lutidine) および Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Co とした。全ての計算に Jaguar 6.5 プログラムを使用し、計算レベルを B3LYP/LACVP+<sup>\*</sup> とした。得られた構造を B3LYP/LACV3P+<sup>\*\*</sup> レベルで一点計算し、反応熱計算に用いた。

【結果および考察】Ru-N<sub>2</sub> 錯体 **3** の安定構造を図 2 に示す。N-N 間距離および ν(N≡N) は 1.128 Å および 2127 cm<sup>-1</sup> であった。フリーの窒素分子における値 1.098 Å および 2331 cm<sup>-1</sup> と比較して、錯形成により N-N 結合は活性化されている。また、Natural

Population Analysis により得られた N<sub>2</sub> 上の電荷は -0.1 であり、窒素分子が電子過剰な状態にある、すなわち還元的に活性化されていることもわかった。判明した窒素分子の活性化の程度は、Schrock らが報告した Mo-N<sub>2</sub> 錯体と同様に、Ru 錯体が窒素分子をアンモニア分子に触媒的に還元できる可能性を示唆している。

そこで、Mo-N<sub>2</sub> 錯体における触媒反応機構として提案された Schrock サイクルをもとに、2 の窒素固定用触媒としての可能性を検討した。Schrock サイクルでは末端の窒素原子へのプロトン付加と1電子還元を交互に繰り返して M-N-NH<sub>3</sub> 錯体 (M は金属) を形成した後、ニトリド錯体 M≡N と1分子目の NH<sub>3</sub> とに解離する。さらにニトリド錯体が再度プロトン化と還元を交互に受けて M-NH<sub>3</sub> 錯体を形成し、2分子目のアンモニアを放出する。反応中間体 X へのプロトン付加および1電子還元に関する反応エンタルピー ΔH<sub>0</sub> を以下の式により求めた。得られたエネルギー図を図3に示す。



計算の結果、Ru と N<sub>2</sub> の結合エネルギーが 16.4 kcal/mol と求められた。この値はこれまでに報告されている窒素錯体の値と比べて妥当である。系全体としては 193.4 kcal/mol の発熱反応となり、最も吸熱的な過程は最初のプロトン化 2 → 4<sup>+</sup> である (ΔH<sub>0</sub> = +17.8 kcal/mol)。また、Ru と NH<sub>3</sub> の結合エネルギーは 11.0 kcal/mol と N<sub>2</sub> のそれよりも小さかった。

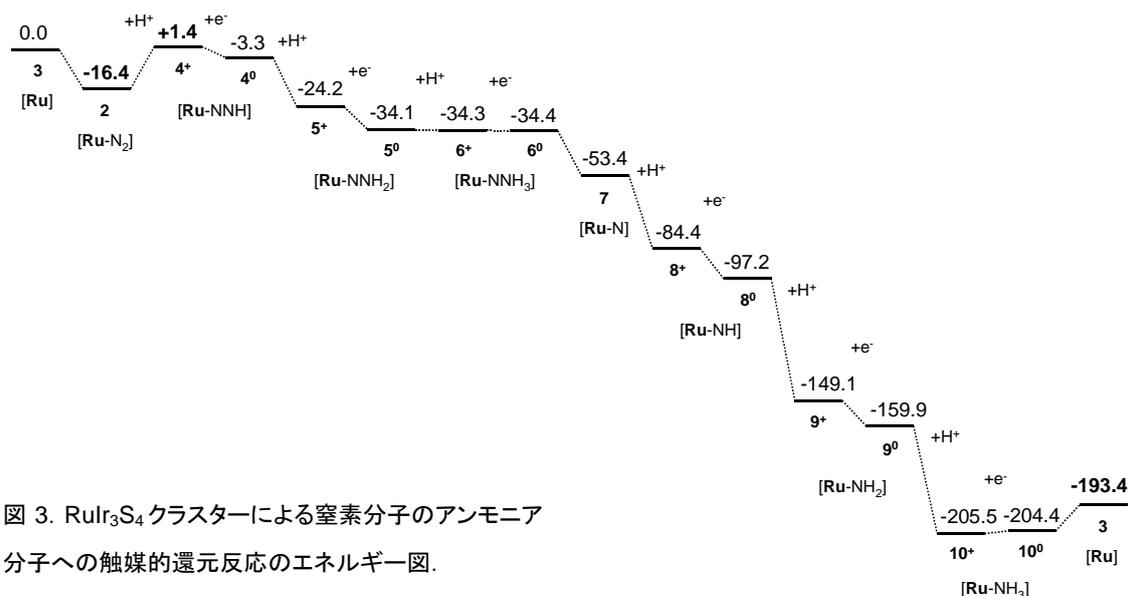


図3. RuIr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> クラスターによる窒素分子のアンモニア分子への触媒的還元反応のエネルギー図。

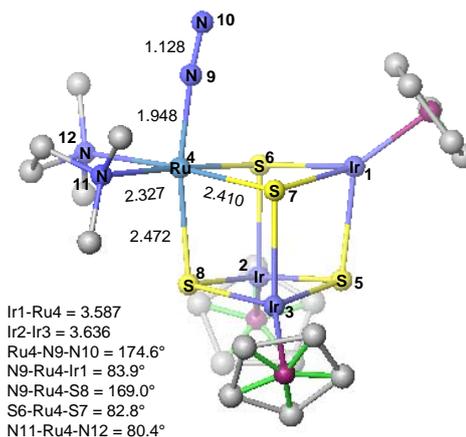


図2. Ru-N<sub>2</sub> 錯体 2 の最適化構造。

- 【参考文献】 1) H. Mori, H. Seino, H. Hidai and Y. Mizobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5431 (2007).  
2) D. V. Yandulov and R. R. Schrock, *Science*, **301**, 76 (2003).