

ニオブ二核錯体による窒素分子活性化に関する理論的研究

(九大先導研¹・理研²・分子研³)○田中宏昌¹・塩田淑仁¹・高橋健一郎¹・松尾 司²・川口博之³・吉澤一成¹

【序論】窒素分子が有する強固な三重結合を温和な条件下で活性化し、生物が利用可能な窒素化合物へ変換することは、化学における重要なテーマの一つである。Allen らによる初めての遷移金属-窒素錯体 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の発見(1965)以来、様々な金属を用いて窒素錯体が合成されてきた。現在、前周期遷移金属(Ti, V, Zr, Ta など)の二核錯体が窒素分子を効率的に活性化することが知られている。最近川口らが鎖状フェノキッド配位子 L^{3-} をもつニオブ錯体 $\{\text{NbLCl}_2\}_2$ を N_2 雰囲気下でヒドリド試薬 LiBHET_3 と反応させることで、 H_2 の発生およびニトリド錯体 $\{\text{NbLN}\}_2^{2-}$ の生成を確認した(図 1)。¹⁾ この錯体の X 線結晶構造における N-N 間距離は 2.569 Å であり、N-N 結合は切断されている。

ニトリド錯体の生成機構について、実験結果から鍵となる中間体としてヒドリド錯体 $\{\text{NbLH}\}_2^{2-}$ の存在が示唆されているものの、ヒドリド錯体の水素がどのようにして窒素に置き換わるのかは明らかではない。自然界で窒素分子をアンモニアへ変換する(窒素固定)酵素であるニトロゲナーゼは、 NH_3 とともに H_2 を発生させることが知られている。その反応機構には未解明な部分が多く、窒素分子の酵素活性部位への配位がヒドリド種の水素との入れ替えにより起こる可能性が考えられている。²⁾ 本研究では、このニオブ二核錯体における窒素分子活性化の機構について密度汎関数計算により検討した。

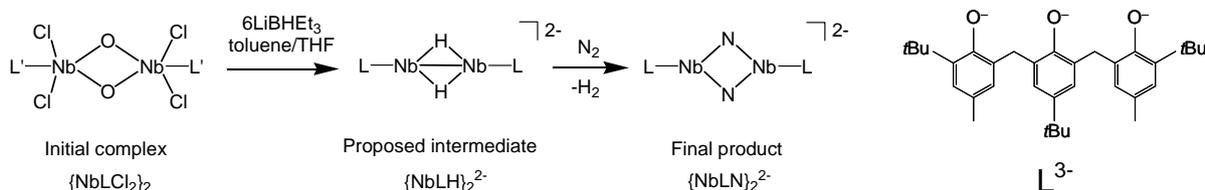


図 1. ニオブ二核錯体における窒素分子の N-N 結合切断。

【計算手法】鎖状フェノキッド配位子 L^{3-} を図 2 に示す簡略化した配位子に置き換えて中間体および遷移状態の構造最適化を行い、反応経路を探索した。実際の配位子を用いた計算結果については当日議論する。実験から得られた情報をもとに、最初の中間体としてヒドリド錯体 $\{\text{NbLH}\}_2^{2-}$ を採用した。計算プログラムには Gaussian03 を使い、計算理論を B3LYP とした。基底関数系は Nb に LANL2DZ を、その他の原子に D95** を用いた。総電荷は -2 とし、スピン多重度は一重項を考慮した。

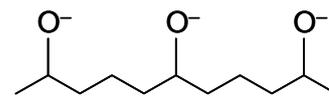


図 2. 計算に用いた配位子。

【結果および考察】本研究で得られたヒドリド錯体を出発中間体とするニトリド錯体生成の反

応経路のうち、エネルギー的に最も有利なものを中間体 **1-7** およびそれらをつなぐ遷移状態の構造とともに図 3 に示す。反応機構は次の 4 つの過程に分けられる。(i) N_2 の配位 (**1** \rightarrow **3**), (ii) ヒドリドの転移および N-H 結合の生成 (**3** \rightarrow **4**), (iii) N-N 結合の開裂 (**4** \rightarrow **5**), (iv) H_2 の脱離によるニトリド錯体の生成 (**5** \rightarrow **7**)。

N_2 の配位は side-on/end-on 型 (**2**) がエネルギー的に最も有利である。end-on/end-on 配位の中間体 **3** において、N-N 間距離は 1.506 Å と N_2H_4 のそれ (1.45 Å) よりも長く、N-N 結合は配位した時点で単結合にまで活性化される。**3** は 1 個のヒドリドが N 上に転移する遷移状態 **TS₃₄** を経て N-H 結合を有する中間体 **4** を与える。その活性化エネルギーは 22.3 kcal/mol である。**TS₃₄** において、N-H 結合生成と同時に Nb-Nb 結合が生成しており、N-N 結合切断に必要な 2 個の電子が一時的に Nb-Nb 結合に利用されるのは興味深い。これらの電子を用いて N 原子はさらに還元され、活性化エネルギー 14.8 kcal/mol の遷移状態 **TS₄₅** を経て中間体 **5** に至る。最後に N 上の H と Nb 上の H が結合することで **TS₅₆** を経てニトリド錯体- H_2 複合体 **6** を与える。 H_2 脱離過程の活性化エネルギーは 26.8 kcal/mol であり、この過程が全反応の律速段階である。ヒドリド錯体 **1** からニトリド錯体 **7** への変換は 75.2 kcal/mol の発熱反応と求められた。

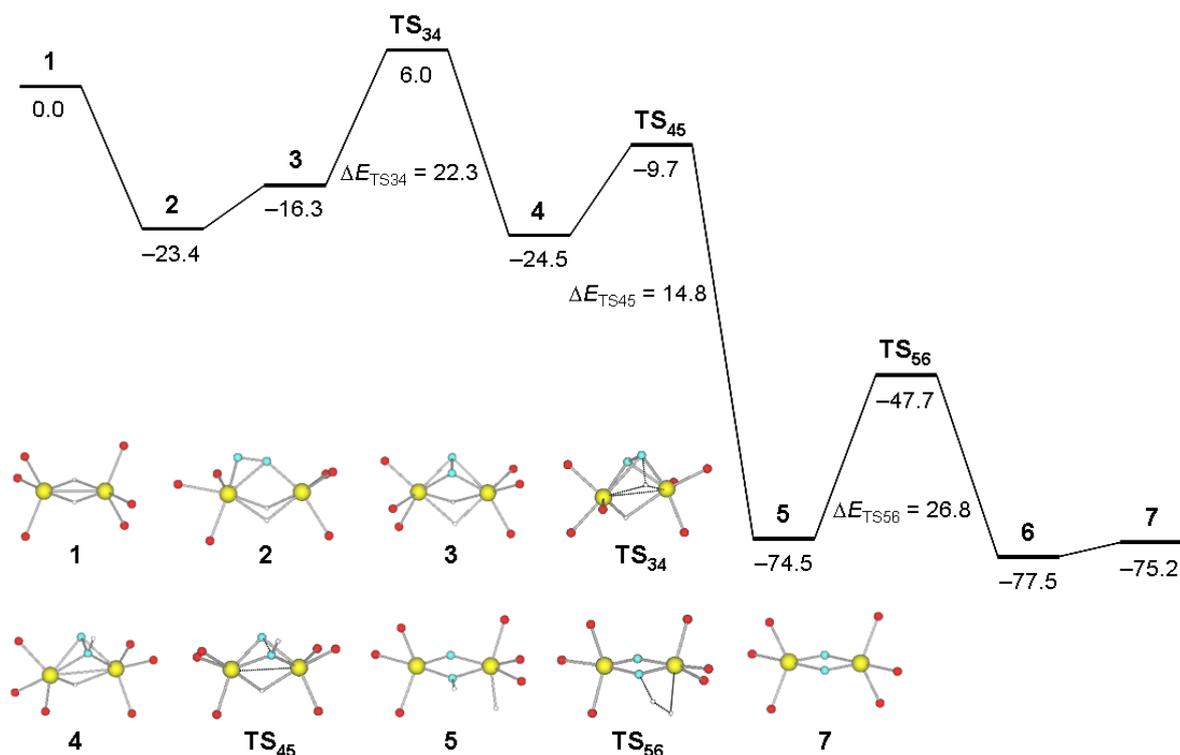


図 3. ニオブ二核錯体における窒素分子開裂についての全エネルギー図。エネルギー図の下に反応経路上の各中間体および遷移状態の構造を示した。簡単のためオキシド配位子は O (赤) のみ示した。黄は Nb, 青は N, 白は H を表す。

- 1) H. Kawaguchi and T. Matsuo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2792 (2002).
- 2) R. Y. Igarashi and L. C. Seefeldt, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **38**, 351 (2003).