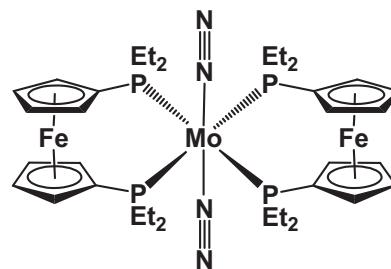


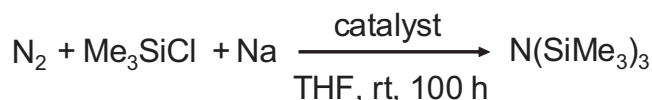
モリブデン-鉄錯体を用いた窒素分子変換機構に関する理論的研究

(九大先導研¹・東大工²)○田中宏昌¹・笹田 瑛¹・結城雅弘²・三宅由寛²・西林仁昭²・吉澤一成¹

【序論】2008年に西林らが報告した、フェロセニルジホスフィン配位子をもつモリブデン-鉄錯体は、窒素分子と反応し安定な窒素錯体 **1** を与える (図1).¹ **1** は還元剤である Na 存在下で Me₃SiCl と触媒的に反応し、シリルアミン N(SiMe₃)₃ を生成する (スキーム1). その触媒能 (TON = 157) は、これまでに報告されている単座もしくは二座ホスフィン配位子を有する単核 Mo および W 錯体 (TON = 1.1 ~ 25) と比較して極めて高い. 高い触媒能の発現にはフェロセンを含む配位子の寄与が大きいと考えられるが、その反応機構は明らかとなっていない. この反応は、SiMe₃ 基を H に置き換えれば窒素をアンモニアに変換する窒素固定プロセスとみることができる. 自然界において窒素固定を担う酵素である、モリブデン-鉄ニトロゲナーゼの活性中心に存在する FeMo-cofactor は、鉄とモリブデンからなる金属錯体であり、反応機構の関連に興味を持たれる. 本研究では、錯体 **1** に配位した窒素分子がどのようにして変換されるかを密度汎関数計算により検討した.

図1. **1** の構造.

スキーム1



【計算手法およびモデル】計算には Gaussian 09 および Jaguar 7.0 プログラムを用い、計算レベルは B3LYP/LACVP* とした. 検討した反応経路を図2に示す. 最初に **1** から N₂ 配位子が1個の脱離し、Cl の挿入および SiMe₃ 基の N₂ 配位子の末端 N 原子への付加が起きジアゼニド中間体が生成する. 実際、Me₃SiOTf と **1** との反応により、OTf 基が Mo に配位したジアゼニド錯体が単離されている. 嵩高いフェロセニルジホスフィン配位子の立体障害により、ジアゼニド錯体にさらに SiMe₃ が付加できるかどうかは不明であり、図2に示した3種類の経路 A~C を考慮した. Path A では Mo の還元とともに Mo-N 結合が切断され、脱離した NNSiMe₃ が Me₃SiCl および Na と反応してシリルアミンを与える. Path B では末端 N 原子に2個目の SiMe₃ が付加することでヒドラジド中間体が生成し、Mo-N 結合を切断することでシリルアミンの前駆体である Me₃SiN=NSiMe₃ を得る. Path C では、Mo-N 結合ではなく N-N 結合が切断されることで、シリルアミン1分子とニトリド中間体が生成する. そのニトリド中間体に SiMe₃ が付加し、2分子目のシリルアミンが生成する.

【計算結果】SiMe₃ 基がカチオンとラジカルのどちらの形式で反応するか、すなわち Me₃SiCl の Si-Cl 結合が実験条件下でどのように開裂するかは明らかではないが、ル

イス酸である Me_3SiOTf と **1** の反応によりジアゼニド錯体を得られることから、 SiMe_3^+ が反応するとして計算を行った。 N_2 配位子のカチオン種との反応性は、 N_2 が金属中心によって活性化され、より大きな負電荷をもつほど高くなる。² **1** における N_2 上の電荷が -0.14 である一方で、片方の N_2 を Cl^- に置き換えるとそれは -0.34 にまで増大し、カチオン種との反応性が高くなる。したがって、最初の SiMe_3^+ の付加は一方の N_2 が脱離し、 Cl^- が付加した後に進行すると考えられる。 SiMe_3^+ が付加すると仮定した場合、ヒドラジド中間体の N-N 結合を切断する Path C が、 Mo-N 結合を切断する Path A および Path B よりもエネルギー的に有利であることが明らかとなった。また、副生成物としてジシラン $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ が得られるという実験事実から、反応系中に SiMe_3 ラジカルが存在することが示唆されており、それが **1** と反応する可能性も考慮する必要がある。結果の詳細については当日議論する。

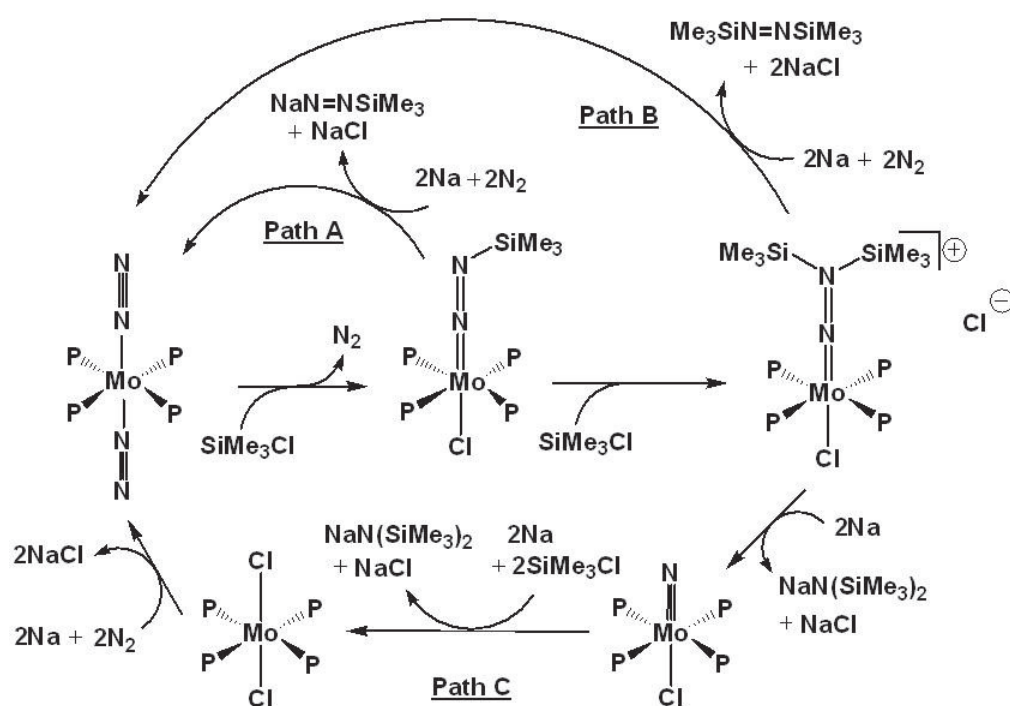


図 2. 本研究で検討した **1** による N_2 のシリルアミンへの変換機構。

- 1) M. Yuki, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, *Organometallics*, **27**, 3947 (2008).
- 2) H. Tanaka, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted (2009).