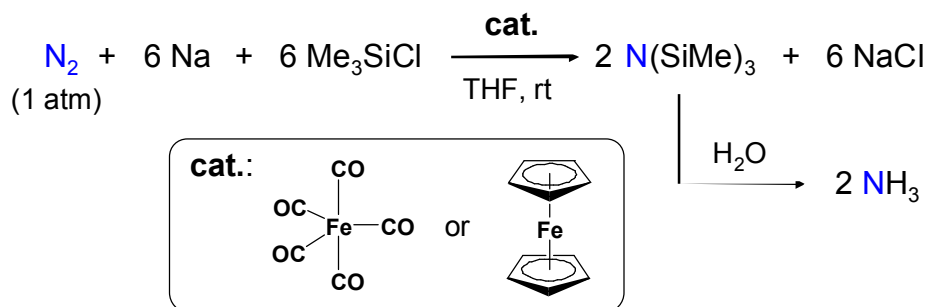


鉄触媒による窒素分子変換機構に関する理論的研究

(九大先導研¹・東大院工²)○田中宏昌¹・結城雅弘²・佐々木晃逸²・三宅由寛²・西林仁昭²・吉澤一成¹Theoretical Study on Fe-Catalyzed Conversion of Molecular Dinitrogen
(IMCE, Kyushu Univ.¹, School of Engineering, The Univ. of Tokyo²)○Hiromasa Tanaka¹, Masahiro Yuki², Kouitsu Sasaki², Yoshihiro Miyake²,
Yoshiaki Nishibayashi², Kazunari Yoshizawa¹

【序論】 化学的に不活性な窒素分子をアンモニアへ変換する窒素固定反応は産業的に極めて重要なプロセスある。工業的に用いられる Haber-Bosch 法が高温高压条件を必要とするエネルギー多消費プロセスであることから、穏和な条件下での反応を可能とする触媒の開発が求められている。遷移金属錯体を触媒とした窒素固定反応はこれまで 2 例のみ知られており、いずれもモリブデン錯体が採用されている。^{1,2} ごく最近西林らの実験グループは、鉄カルボニル Fe(CO)₅ やフェロセンなどの安価で単純な鉄錯体を触媒とし、THF 溶媒中、還元剤 Na およびシリル化剤 Me₃SiCl 共存下、常温常圧で窒素ガスからシリルアミン N(SiMe₃)₃ を合成する手法を開発した。アンモニア等価体であるシリルアミンは水処理によりアンモニアへ定量的に変換可能であることから、本反応は窒素固定反応の一種であり、「鉄錯体を触媒とした窒素固定反応」の初めての例となった。一方で、反応中間体などの実験的情報は全く得られていない。本研究では、ある鉄二価錯体を共通する反応活性種として推定し、その触媒サイクルを理論的に検証した。³



【計算手法】 Gaussian 09 プログラムを用いて密度汎関数法による計算を行った。異なるスピン状態間のエネルギー差の評価が必要となったため、計算理論に B3LYP のパラメータを変更した B3LYP* を、基底関数に 6-311+G** を採用した。窒素分子と反応するケイ素化学種は、類似の実験および理論研究の結果をもとに SiMe₃ ラジカルとした。各反応ステップに関わる中間体および遷移状態の構造を求め、エネルギープロファイルを作成した。

【計算結果】 実験結果から反応活性種が均一系の鉄錯体であることが示唆されていること、触媒活性を示す鉄錯体に共通する化学種などから、活性鉄化学種として低原子価鉄(II)錯体である $[\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (**I**) を採用した。計算により得られた触媒サイクルおよびそのエネルギープロファイルを下図に示す。**I** への窒素分子付加は障壁なしに進行する。最初の 3 個のケイ素ラジカルは鉄中心から遠位の窒素原子へ付加し (distal mechanism), N-N 結合の切断を経て 1 分子目のシリルアミンを生じる。この際、鉄(V)化学種であるニトリド錯体 ($\text{Fe}=\text{N}$) はエネルギー的に不安定であり、Fe 上の SiMe_3 基が自発的に転位して鉄(I)化学種のアミド錯体 **VI** となる。**VI** に対してさらに 3 個のケイ素ラジカルが付加することで 2 分子目のシリルアミンが生成し、鉄中心から脱離して反応サイクルが完結する。ほぼ全ての反応ステップが発熱的に進行し、最大の活性化エネルギーが 19.0 kcal/mol (SiMe_3 基の転位, **VIII** \rightarrow **IX**) であることから、この機構は室温で進行する反応としてエネルギー的に妥当である。

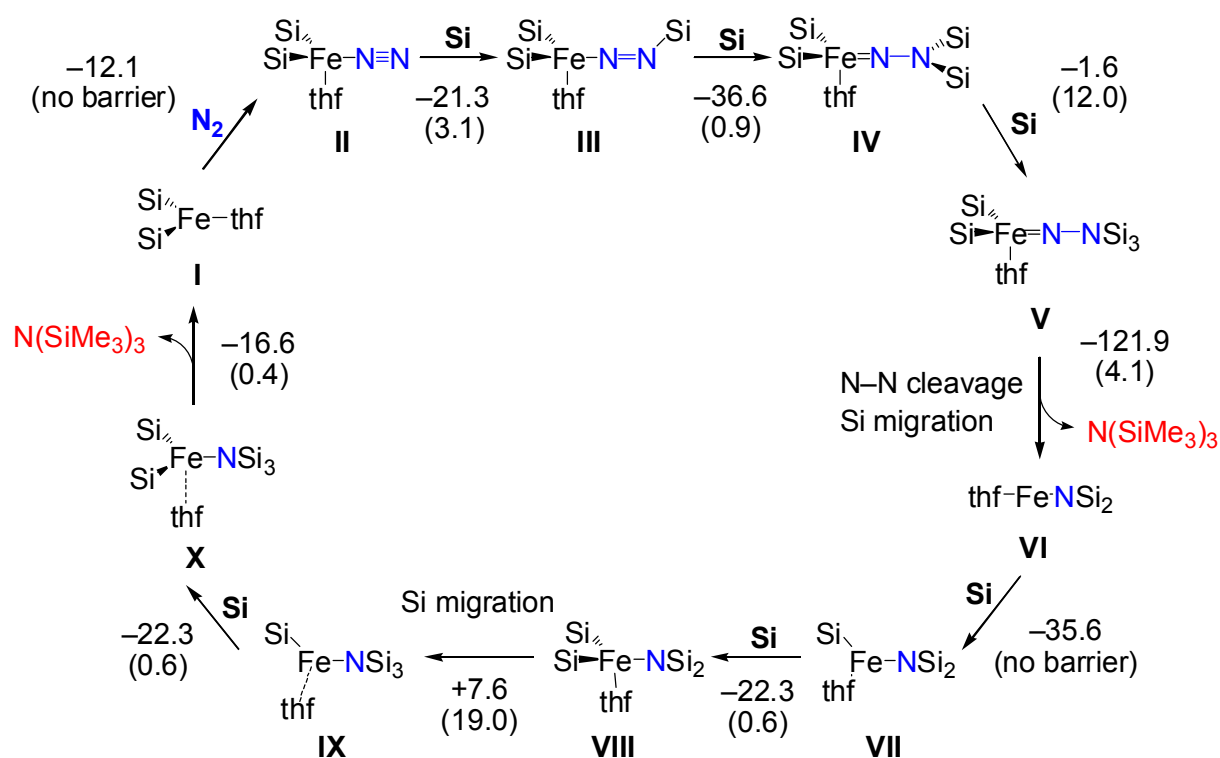


図. $[\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (**I**) を活性種とした窒素-シリルアミン変換サイクル. **Si** は SiMe_3 ラジカルの略. 図中の数値は各反応ステップの反応熱 (kcal/mol) で, カッコ内は活性化エネルギーを表す.

- 1) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **301**, 76 (2003).
- 2) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.*, **3**, 120 (2011).
- 3) M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.*, **3**, 1254 (2012).