

1P097

コバルト錯体による触媒的窒素固定反応機構に関する理論的研究

(九大先導研^{*}, 京大 ESICB^{**}, 東大院工^{***}) ○松尾裕樹^{*}, 田中宏昌^{**}, 今吉隆治^{***}・中島一成^{***}・西林仁昭^{***}・吉澤一成^{**}

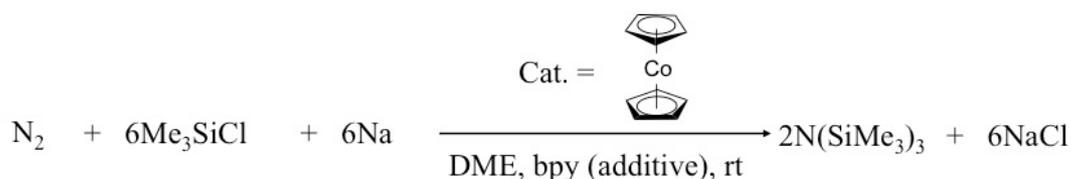
Theoretical Study of Co-catalyzed conversion of dinitrogen into silylamine

(IMCE, Kyushu Univ.^{*}; ESICB, Kyoto Univ.^{**}; School of engineering, The University of Tokyo^{***})

○Yuki Matsuo^{*}, Hiromasa Tanaka^{**}, Ryuji Imayoshi^{***}, Kazunari Nakajima^{***}, Yoshiaki Nishibayashi^{***}, Kazunari Yoshizawa^{*}

[序]

窒素-アンモニア変換(窒素固定)は産業的に極めて重要なプロセスであり、エネルギー節約の観点から温和な条件下で反応を進めるための触媒の開発が求められている。遷移金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応の例はごく限られており[1]、いずれもモリブデン錯体が採用されている。我々は、鉄錯体を触媒とした、アンモニア等価体であるシリルアミン $N(\text{SiMe}_3)_3$ の合成法を開発し、理論計算をもとに反応活性種および触媒機構を提案した[2]。さらに最近西林らは、コバルトセンやコバルトカルボニルなどの単純なコバルト錯体が、温和な条件下、ジメトキシエタン (DME) 中で窒素分子をシリルアミンに変換する触媒として働くことを見出した。また、添加剤として 2,2-ビピリジン (bpy) を加えることで触媒活性が向上し、コバルト原子あたり最大 48 当量のシリルアミンを生成することが分かっている。これはコバルト錯体による触媒的窒素固定の最初の例である。反応機構推定に繋がる実験的情報がほとんど得られていないことから、本研究では反応活性種および触媒サイクルを理論的に検証した[3]。



[計算方法]

計算プログラムに Gaussian09 を利用した。また、異なるスピン状態間のエネルギー差を適切に見積もるため、計算理論に B3LYP のパラメータを変更した B3LYP* を用いた。また、基底関数系に 6-31G* を用い構造最適化および振動解析を行った。続いて、6-311+G** 基底を用いたエネルギー一点計算によりエネルギープロファイルを作成した。全ての反応熱および活性化エネルギーには零点エネルギーによる補正を加えた。

[結果および考察]

活性コバルト化学種の推定に関して、実験的に以下の 3 点が分かっている。(1) 触媒反応における反応活性種は均一系の錯体である。(2) 異なるコバルト錯体が同様の反応を触媒し、系中に共通して存在する化学種は Na, Me₃SiCl, DME (溶媒) のみである。(3) bpy の添加により触媒活性が向上する。以上より、トリメチルシリル SiMe₃, DME, bpy を配位子の候補とし、コバルトと窒素分子の結合エネルギーを基準に活性種の構造を検討した。その結果、図 2 に示すコバルト三価錯体 [Co(SiMe₃)₃(bpy)(N₂)] (**I**) が最大の Co-N₂ 結合エネルギー 13.2 kcal/mol を有し、反応活性種としてふさわしいことが分かった。続いて、**I** を反応活性種とした窒素-シリルアミン変換反応機構を探索した。触媒反応は、最初に活性種の末端窒素に対して一個目のシリルラジカルが付加する。続いて、末端窒素へのシリルラジカルのさらなる付加反応およびコバルトからのシリル基の転移反応により **III** が生じ、コバルトに配位しているシリル基が窒素へ転移すると同時にヒドラジン化学種 (SiMe₃)₂NN(SiMe₃)₂ が脱離して **V** が生成する。ヒドラジン化学種は活性な反応溶液中でシリルラジカルと反応しシリルアミンとなる。その後、**V** にシリルラジカルと窒素分子が付加して **I** が再生する。この触媒反応の律速段階は窒素への二個目のシリル基の転移反応であり、このときの活性化エネルギーは 12.2 kcal/mol と低く、室温においても十分進行可能であることが分かった。

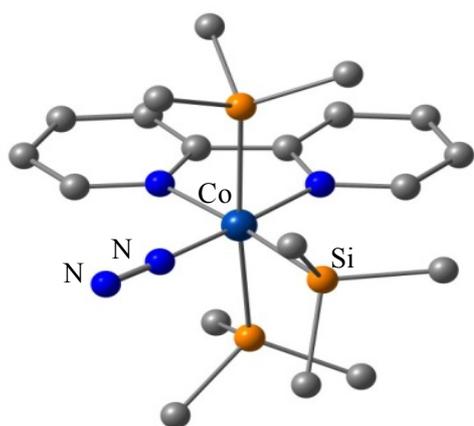


図 2. 反応活性種 **I** の最適化構造。水素原子は省略。

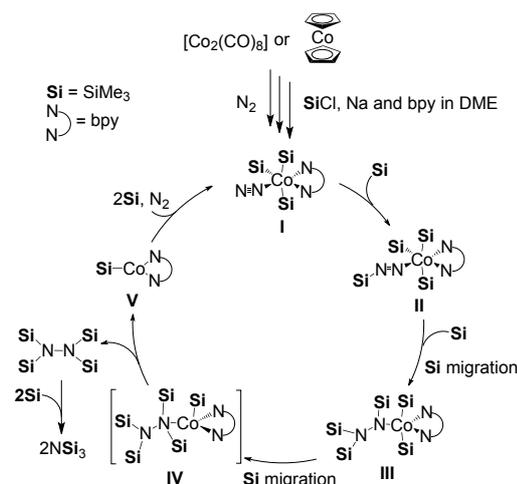


図 3. [Co(SiMe₃)₃(bpy)] を活性種とした触媒的 N(SiMe₃)₂ 合成の反応機構。

[引用文献]

- (a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **301**, 76 (2003). (b) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.*, **3**, 120 (2011). (c) J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature*, **501**, 84 (2013).
- M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.*, **3**, 1254 (2012).
- R. Imayoshi, H. Tanaka, Y. Matsuo, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Eur. J.*, **21**, 8905 (2015).