

# 研究報告書

## 「鉄族クラスター分子触媒の創出とエネルギーキャリアの合成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 大木 靖弘

### 1. 研究のねらい

再生可能エネルギーのうち水力・風力や太陽光等から得られるのは、主に電気エネルギーである。これを化学エネルギーすなわちエネルギーキャリアへと変換する方法を開発し、エネルギー貯蔵・輸送法に資する新たな知見を提供することが、エネルギーキャリア領域における本研究のねらいである。例えば、電力を駆動力として  $N_2$  とプロトン還元し、アンモニアを合成できれば、蓄電よりもエネルギー貯蔵性に優れ、 $H_2$  よりも安全・容易に流通可能なエネルギーキャリアとしてアンモニアを位置づける“アンモニアエネルギー社会”を構築する契機となり得る。ここで得られるアンモニアは、 $N_2$  と  $H_2$  への触媒的な分解や直接燃焼、アンモニア燃料電池等の手段により、別形態のエネルギーもしくはキャリアへ変換できると考えられる。

本研究では、常温・常圧の穏和な条件下で  $N_2$  とプロトンおよび電子からアンモニアを合成する酵素ニトロゲナーゼの機能に着目した。酵素の作用機序を考察して、機能発現に重要と思われる要素を化学の視点で抽出し、現実的な化合物へと反映させれば、触媒としての潜在力を持つ先例のない物質創製に繋がると考えられる。ここでは、酵素以外の  $N_2$  還元反応として知られる、不均一系の金属触媒反応や有機金属錯体による均一系触媒反応も併せて参照しつつ、酵素活性中心と金属触媒に共通する特徴に着目する、あるいは有機金属錯体の発想を用いて酵素機能に重要な要素を模倣することで、 $N_2$  還元を含む様々な還元系反応の触媒前駆体となり得る、新しい分子群を創製できると期待した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

酵素の活性中心や、それを取り囲むタンパクは化学物質であり、従って酵素反応とその作用機序は一見複雑であっても、化学の言葉で書き下せるはずである。標的反応が多電子の還元反応であることを念頭に、本研究では多数の金属を分子内に含み高い反応性を兼ね備えた「クラスター分子」をキーワードとして掲げ、多数のヒドリド配位子を持つ Fe, Co クラスター分子や  $Mo_2Fe_2$  ヒドリドクラスター分子を創製し、その反応性を開拓してきた(テーマ1、2)。また、酵素活性中心が機能するために重要な要素を考察し、有機金属化学の手法を用いて簡潔に具現化することで、酵素模倣型の金属-硫黄クラスターによる  $N_2$  還元反応を明確に達成した(テーマ3)。さらに、Mo- $N_2$  錯体を題材として、配位子の電子供与性による反応性制御を検討し、アンモニアをキャリアと位置付ける場合に重要な素反応の一つである、 $H_2O$  をプロトン源とするアンモニア合成を達成した(テーマ4)。

#### (2) 詳細

研究テーマ1「鉄族ヒドリドクラスターの合成と反応」

化学的に不活性な  $N_2$  を還元しアンモニアに変換する反応は、自然界では酵素ニトロゲナー

ぜが、工業的にはハーバー・ボッシュ法が担っている。両者の反応条件は大きく異なり、従って反応様式も異なるはずであるが、生化学や触媒化学の分野で報告されている実験結果に基づいて反応活性種やその機能を考察すると、興味深いことに複数の Fe-H 結合が反応過程で生じることや、反応に幾つかの Fe 原子が関与するであろうこと等の、 $N_2$  還元機能に関係すると考えられる共通の特徴が見つかる。そこで、これらの特徴を反映させた化合物として、多数の Fe と H 原子(ヒドリド配位子)を構成要素とする分子性クラスターの合成・同定ならびに  $N_2$  還元反応への利用を検討した。

Fe アミド錯体  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$  に補助配位子となるホスフィン類( $PR_3$ )を加え、さらにアミド基をヒドリドに置換するボラン(HBpin)を作用させる、ヒドリド含有クラスターの新規合成法を開発し、その結果として図 1 に示す  $Fe_4$ 、 $Fe_6$  クラスターの合成に成功した。結晶構造解析、ならびに重水素標識実験と質量分析や IR 測定を組み合わせにより、ヒドリドの位置を含む分子構造を確認した。

$Fe_4$ 、 $Fe_6$  ヒドリドクラスターは、 $N_2$  から  $N(SiMe_3)_3$  への変換反応の触媒として有効に機能し、 $Fe_4$  クラスターを用いた場合には  $\sim 160$  eq.、 $Fe_6$  クラスターの場合には 183 eq. の

$N(SiMe_3)_3$  が生成した。仮に Fe 原子あたりに換算して生成量を比較しても、 $Fe_4$  クラスターを用いた場合の  $N(SiMe_3)_3$  収量(40 eq./Fe atom)は、現在までに報告されている Fe 触媒反応の中で最も大きい。 $Fe_4$ 、 $Fe_6$  クラスターに対して、 $N_2$  雰囲気下で過剰量の酸と還元剤を低温で反応させると、少量のアンモニアが生成した。またこのとき気相中の  $N_2$  が還元されていることを、 $^{15}N_2$  を用いた同位体標識実験により確認した。強い酸と還元剤の存在下では  $Fe_4$ 、 $Fe_6$  クラスターが容易に分解するため、 $NH_3$  生成量は伸びなかったが、 $Fe_6$  クラスターと少量ずつの酸と還元剤の反応や、 $Fe_4$  クラスターと  $H_2SiPh_2$  の反応から、 $Fe_4$ 、 $Fe_6$  クラスターは  $PR_3$  および  $H_2$  を解離して分子中央の Fe 原子上に反応点を生じることが示唆された[5. 論文 1. 参照]。

Co アミド錯体  $Co[N(SiMe_3)_2]_2$  を出発とする、同様なクラスター合成反応からは、平面型の  $Co_4$ 、 $Co_7$  クラスターや正八面体型の  $Co_6$  クラスターが得られた(図 2)。  $Co_6$  クラスターは  $N_2$  還元反応の触媒としては働かなかったものの、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物を共役還元(ヒドロシリル化)する分子触媒として働くことを見出した[5. 論文 2. 参照]。

高い反応性を示すこれらの Fe, Co クラスターは、サイズや構造に分布がある金属ナノ「粒子」と異なり、金属数や構造が規定された「分子」として合成可能であり、新しい化合物カテゴリーを築く端緒となり得る。

#### 研究テーマ2「Mo-Fe ヒドリドクラスターの合成と反応」

自然界で  $N_2$  の還元を担う酵素の活性中心 FeMo-cofactor は、金属元素として Mo と Fe を含む金属-硫黄クラスター化合物である。 $N_2$  と反応する中間体には、架橋ヒドリド配位子

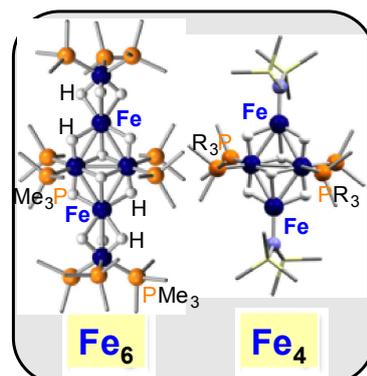


図1:  $Fe_4$ 、 $Fe_6$  クラスター

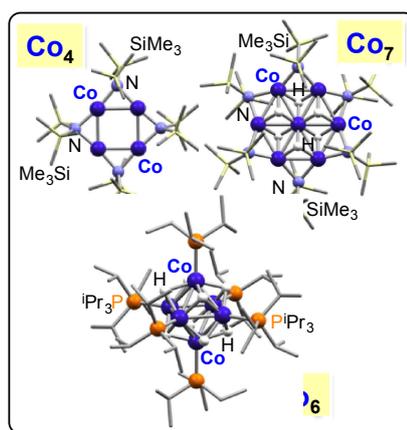


図2: Co クラスター

Fe-H-Fe が複数存在すると考えられており、この中間体クラスターは二つのヒドリド配位子を H<sub>2</sub> として還元的に脱離するとともに Fe を反応点として N<sub>2</sub> を取り込むと、生化学実験の結果に基づいて提案されている。そこで、活性状態の FeMo-cofactor において重要な構成要素である Mo, Fe, および架橋ヒドリド配位子を含むクラスターを分子合成し、N<sub>2</sub> 還元反応を検討した(論文準備中)。

ヒドリドを介して選択的に Mo と Fe を連結するために、Mo ヒドリド錯体 Cp\*Mo(PMe<sub>3</sub>)H<sub>5</sub> (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) を酸、Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> を塩基とする反応を設計した。これらの Mo, Fe 錯体を反応させると、Fe-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基による Mo-H の脱プロトン化が進行し、8 つのヒドリドを持つ Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> クラスターが生成した。また、Mn アミド錯体を用いる同様の反応から、Mo<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub> クラスターも合成した。さらにチオール(HSR)を作用させることで、Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> クラス

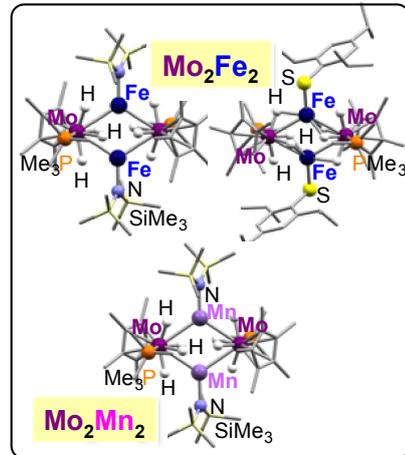


図3: Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub> クラスター

ターのアミド配位子を置換し、クラスター構造を保持したままチオラートを持つクラスターを合成した。Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> クラスターを触媒前駆体として用い、N<sub>2</sub> 雰囲気下、室温で過剰量の Me<sub>3</sub>SiCl および Na を加えたところ、Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> クラスターあたり 60~69 当量の N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> が生成した。また、N<sub>2</sub> と等電子構造のイソシアニドを基質として Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> クラスターに作用させた場合には、H<sub>2</sub> を放出しつつイソシアニドを配位させ、MoFe 二核錯体が生成したことから、Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> 錯体は H<sub>2</sub> を放出して二核 MoFe 反応活性種を生じると考えられる。

### 研究テーマ3「酵素模倣型 Mo-Ti-S クラスターの合成と N<sub>2</sub> 活性化反応」

金属-硫黄クラスターであるニトロゲナーゼ活性中心 FeMo-cofactor は、タンパクから抽出すると N<sub>2</sub> 還元機能を失う。また、これまで合成されてきた金属-硫黄クラスターのうち、N<sub>2</sub> の還元反応を実証できるものは存在しなかった。本研究では従来の知見を統合することで、a)位置選択的な反応点の形成、ならびに b)多電子の酸化還元を許容するクラスター構造の利用、が N<sub>2</sub> 還元機能を発現する上で重要であると考察した。そこで要素 a), b)を満たすクラスター分子を設計・合成し、金属-硫黄クラスターによる N<sub>2</sub> の捕捉と還元が可能であることを実証した(図4, 論文準備中)。

還元条件下で分解しない有機金属-硫黄クラスター Cp\*<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> を鋳型として用い、それぞれ 1 当量の還元剤と TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> を順次反応させることで、立方体型骨格を持つ Mo-Ti-S クラスターを合成した。さらに、N<sub>2</sub> 雰囲気下で還元剤を加えて Ti 上の Cl を除去し、Ti 上に反応点を選択的に発生させたところ、二つの立方体型骨格により N<sub>2</sub> を捕捉した Ti-N=N-Ti 型クラスターが生成した。この N<sub>2</sub> 部位は N=N 二重結合と N-N 単結合の中間程度まで結合

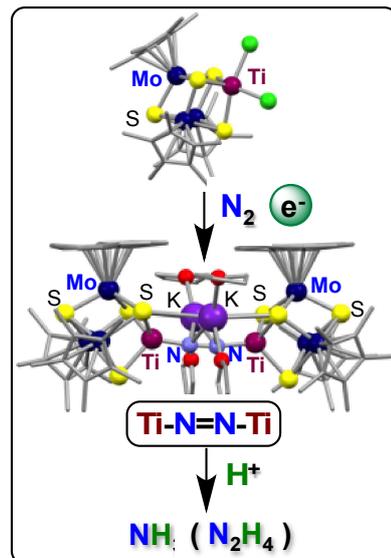


図4: Mo-Ti-S クラスターによる N<sub>2</sub> 活性化反応

が弱められていることを、分子構造から求めた N-N 結合長ならびに共鳴ラマン分光から求めた N-N 伸縮振動から確認した。

Ti-N=N-Ti 型クラスターを過剰量の H<sub>2</sub>O と反応させたところ、アンモニア(0.11 eq.)およびヒドラジン(0.68 eq.)が生じた。還元剤 KC<sub>8</sub> を共存させて N-N 結合を切断するための電子を供給するとアンモニアの選択性が上がり、100 当量の KC<sub>8</sub> 共存下ではアンモニアの生成量が 1.21 eq. に上昇しヒドラジンは発生しなくなった。これらの反応で生じるアンモニアやヒドラジンが Ti-N=N-Ti 部位に由来することは、<sup>15</sup>N<sub>2</sub> を用いた標識実験に基づいて確認した。

これらの結果は、酵素模倣型の金属-硫黄クラスターによる N<sub>2</sub> 還元反応を明確に達成した初めての例であり、また機能発現に必要な要素を正しく反映させることで酵素模倣型の反応が実現できることを示している。本研究の結果を酵素にフィードバックすれば、FeMo-cofactor を取り込め込むタンパク鎖にはプロトン輸送以外の特別な機能はなく、単に N<sub>2</sub> 還元機能と関係しない金属を保護していることも推察できる。

#### 研究テーマ4「N-ヘテロ環カルベンを補助配位子とする Mo(0)-N<sub>2</sub> 錯体の合成とプロトン化」

反応性が低い N<sub>2</sub> を還元するには、基本的に金属を用いる必要があり、また N<sub>2</sub> の捕捉と還元に関して基礎的な知見を得る目的から、様々な遷移金属元素を用いて N<sub>2</sub> 錯体が合成されてきた。中でも Mo は、N<sub>2</sub> の変換反応を詳細に解釈する目的から盛んに用いられてきた。特に報告例が多いのはホスフィン類を補助配位子とする Mo(0)-N<sub>2</sub> 錯体であり、それらの N<sub>2</sub> 配位子をプロトン化してアンモニアやヒドラジンに変換できることが確認されているものの、強酸を用いなければ N<sub>2</sub> のプロトン化は困難であった。ここでは、補助配位子の電子供与性を高めて N<sub>2</sub> 配位子の反応性(塩基性・求核性)を高めることを目指した。その結果、N-ヘテロ環カルベン(NHC, 以下 L<sup>R</sup>)を持つ Mo(0)-N<sub>2</sub> 錯体は、ホスフィン類を持つ従来の錯体では困難だった、H<sub>2</sub>O をプロトン源とする N<sub>2</sub> からアンモニアへの変換を可能にすることを見出した(図5)。

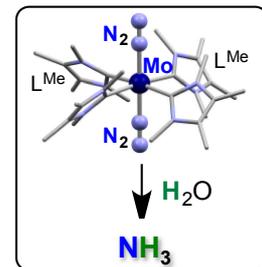


図5: Mo-N<sub>2</sub> 錯体と H<sub>2</sub>O の反応によるアンモニア生成

NHC 配位子を持つ Mo(0)-N<sub>2</sub> 錯体 *trans*-Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>R</sup>)<sub>4</sub> (R = Me, Et) は、N<sub>2</sub> 雰囲気下で MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> に NHC 配位子 L<sup>R</sup> および KC<sub>8</sub> を作用させることで合成し、また三つの N<sub>2</sub> が配位した Mo(0)錯体 *mer*-Mo(N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(L<sup>Pr</sup>)<sub>3</sub> は、補助配位子を L<sup>Pr</sup> に変えた同様の反応から得られた。NHC 配位子の強い電子供与性により、これらの錯体ではホスフィンを持つ類似錯体よりも配位 N<sub>2</sub> が強く活性化されていることを、IR スペクトルで観測される N-N 伸縮に基づいて確認した。これらの Mo(0)-N<sub>2</sub> 錯体に対して H<sub>2</sub>O/THF 溶液を作用させたところ、アンモニアがそれぞれ 0.51 (L<sup>Me</sup>), 0.63 (L<sup>Et</sup>), 0.73 (L<sup>Pr</sup>) 当量生じ、ヒドラジンは生じなかった。これらの反応過程を ESI-MS スペクトルにより追跡した結果、反応初期段階では H<sub>2</sub>N=N=Mo 錯体が生じ、最終的に N 原子を全て失って O=Mo-OH 錯体になることが示唆された[5. 論文 5.参照]。

アンモニアをエネルギーキャリア、電力を駆動力とするエネルギー変換を成立させる反応としては、カソード極で H<sub>2</sub>O 由来のプロトンを用いて N<sub>2</sub> を還元し、アノード極で H<sub>2</sub>O を酸化して O<sub>2</sub> を生じるのが、望ましい組み合わせの一つである。本研究の結果は、H<sub>2</sub>O を利用したアンモニア合成を合理的に達成するための基礎的知見となる。

### 3. 今後の展開

酵素機能から着想を得つつ、固体触媒や均一型触媒の発想を柔軟に取り入れて本研究で設計・合成した種々の遷移金属クラスター分子は、十分に高い反応性を示すことが明らかになった。従って本研究で採用したアプローチの方向性自体は正しいと考えられるものの、実際の利用を視野に入れる上では、クラスター分子が容易に分解し短寿命に終わることが、解決すべき主な問題として残されている。今後の展開としては、クラスター構造を適宜修飾することで剛直さや骨格安定性を付与する、あるいは堅牢な反応場の構築に繋がる配位子設計・合成を進めることが重要と考えている。安定性を付与することは、他方でしばしば反応性の低下を招くことに繋がるが、本研究で創製したクラスター化合物群の高い反応性を鑑みれば、安定性の向上と、適度に高い反応性の間で、釣り合いを取ることは十分に可能と考えている。適切なバランスを取る化合物の探索に加え、本研究で得られた幾つかの要素技術を適切に組み合わせることで、目的に適した分子触媒や反応サイクルの開拓を進め、研究を発展させて行きたい。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

##### (研究者)

本研究では、アンモニアをエネルギーキャリアと見なすエネルギー社会を将来構想として掲げ、その基盤技術となり得る  $N_2$  の還元反応を目標とした。酵素ニトロゲナーゼの機能を発想の入り口としつつも、幾つかの関連分野に対する感性を研ぎ澄ませ、さらに本研究者の強みである“ものづくり”の能力に立脚して、積極的に独自のアイデアを組み込むことで、高い反応性を示す先例のない金属クラスター分子群を創製し、 $N_2$  から  $N(SiMe_3)_3$  への還元反応において先行例を超える触媒回転数を達成した。さらに、補助配位子の電子供与性により  $Mo-N_2$  錯体のプロトン酸に対する反応性を制御できることを示し、また酵素活性中心を模倣する金属-硫黄クラスターに  $N_2$  を捕捉させアンモニアへ還元できることを、世界に先駆けて示すことに成功した。タンパクの中で起こる一見複雑な現象を前にして思考停止するのではなく、酵素機能に必要と考えられる要素を化学の視点で抽出することの重要性を示す、良い例にもなると考えられる。

本研究より得られた成果の幾つかは論文準備中ながら、例えば研究テーマ3に係る国際学会発表では高い評価を受け、ISPAC 2016 Lecture Award の受賞に結びついた。本研究を更に発展させることで、生物学的な窒素固定の分子基盤を明らかにすることも可能と考えられる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

##### (研究総括)

本研究ではエネルギーキャリアとして注目されるアンモニアを、低温で合成するための金属錯体触媒の開発を目的とした。複数の金属を分子内に含み、多数のヒドリド配位子を持つ高い反応性を兼ね備えた Fe, Co クラスター分子や  $Mo_2Fe_2$  クラスター分子を作製し、その反応性を検討した。大木研究者の高い錯体合成技術に基づいて本研究で合成された金属錯体はいずれもユニークで複雑な分子構造を有しており、国際的にもその新規性が評価されている。合成した錯体クラスターは予想したとおり高い反応性を有しており、また、錯体クラスターの設計、合成

において金属触媒や酵素活性中心の機能部位を錯体の構成要素としている点はユニークである。N<sub>2</sub> に対する高い反応性を実現でき、数種の錯体によって NH<sub>3</sub> の生成が観察された点は評価できる。一方、高い反応性が同時に触媒としての安定性の障害となるという点で大きな壁となることも明らかになった。さらに、H<sub>2</sub>O をプロトン源とするアンモニア合成反応についても可能性を示すことができた。本研究で得られた成果は当初掲げたアンモニアの触媒的合成という観点からは、十分な活性を得ることはできなかったが、窒素を還元するための錯体合成や関連する新規な錯体群の調製に成功しており、有機金属錯体分野での功績は大きいといえる。複数の Fe を含むクラスターから、Co クラスター、FeMo クラスター、MoTiS クラスターと次々に対象を変えて検討して、それぞれで特徴的な反応特性が得られ、また、N<sub>2</sub> 還元に関与する部位の構造や特定できた点は重要で、将来様々な反応に展開できる可能性が高い。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. R. Araake, K. Sakadani, M. Tada, Y. Sakai, *Y. Ohki, “[Fe <sub>4</sub> ] and [Fe <sub>6</sub> ] Hydride Clusters Supported by Phosphines: Synthesis, Characterization, and Application in N <sub>2</sub> Reduction”, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 139, in press (2017).        |
| 2. *Y. Ohki, Y. Shimizu, R. Araake, M. Tada, W. M. C. Sameera, J. Ito, H. Nishiyama, “Co <sub>6</sub> H <sub>8</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> : A Cobalt Octahedron Having Face-Capping Hydrides”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 55, 15821–15825 (2016). |
| 3. K. Tanifuji, N. Sickerman, T. Nagasawa, K. Miyazaki, *Y. Ohki, *K. Tatsumi, *Y. Hu, *M. W. Ribbe, “Structure and reactivity of an asymmetric synthetic mimic of nitrogenase cofactor”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 55, 15633–15636 (2016).                                |
| 4. *Y. Ohki, R. Hoshino, *K. Tatsumi, “N-Heterocyclic Carbene Complexes of Three- and Four-Coordinate Fe(I)”, <i>Organometallics</i> , 35, 1368–1375 (2016).  |
| 5. *Y. Ohki, K. Aoyagi, H. Seino, “Synthesis and Protonation of N-Heterocyclic-Carbene-Supported Dinitrogen Complexes of Molybdenum(0)”, <i>Organometallics</i> , 34, 3414–3420 (2015).   |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 学会等発表(依頼・招待講演)

1. Yasuhiro Ohki, “Synthesis, Structures, and Reactivities of Iron and Cobalt Hydride Clusters Supported by Phosphines”, Pre-ICMM 2016 in Nagoya, Nagoya (September 2–3, 2016)
2. Yasuhiro Ohki, “N<sub>2</sub> Activation by Bio-Inspired Metal-Sulfur Clusters”, 19th International Congress on Nitrogen Fixation, Pacific Grove, California, USA (October 4–9, 2015)
3. Yasuhiro Ohki, “Toward Structural and Functional Analogues of the Nitrogenase Active Site”, The 95th CSJ Asian International Symposium, Funabashi (March 27, 2015)

4. Yasuhiro Ohki, "N-Heterocyclic Carbene Complexes of Transition Metals Directed Toward Small Molecule Activation and Transformation", Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, Chuo Univ. (September 17-19, 2014)
5. Yasuhiro Ohki, "Synthetic Analogues of Metal Centers in Nitrogenase and Iron-Sulfur Enzymes", Gordon Research Conference 2014 on Iron Sulfur Enzymes, Stonehill College, Easton, USA (June 15-20, 2014)

#### 受賞

1. Yasuhiro Ohki, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016 Lecture Award (August 2016, Institut Kimia Malaysia)

#### 著作物

1. 大木靖弘、「自然界におけるアンモニア合成(窒素固定化)の化学的理解に向けて」、月刊ファインケミカル **45**(3), 33-40 (2016).
2. 大木靖弘、「ニトロゲナーゼ活性中心の構造と機能に関する新展開」、*Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **66**, 26-30 (2015).