

触媒的窒素分子変換に関する理論的研究

○田中宏昌（京大 ESICB）

100 年前に工業化され現在も利用されている Haber-Bosch 法は、窒素ガスと水素ガスを原料とするアンモニア製造法である。高温高压を要するエネルギー多消費型プロセスであること、製造コストの大半を水素ガス合成が占めることから、温和な条件下で働く新たな窒素分子変換プロセスの開発が求められている。これまでに我々は、種々の遷移金属錯体を用いた窒素分子変換反応について、理論的に妥当な機構を提案してきた。最近西林らは、二核モリブデン錯体 **1** が常温常圧下で触媒的に窒素分子をアンモニアに変換することを見出した [1]。 **1** は現在報告されている錯体触媒で最も触媒能が高く、プロトン化試薬に [LutH]OTf (Lut = 2,6-lutidine; OTf = OSO₂CF₃)、還元剤にコバルトセンを用いることで、モリブデン原子あたり最大 13 当量のアンモニアが生成する。我々は本研究において、**1** を触媒とする窒素分子変換機構を理論的に検討した [2]。

図 1 に Gaussian09 プログラムを用いた DFT 計算により得られた、**1** を触媒とした窒素分子変換反応の機構を示す。ここでは実際に想定される 18 種の反応中間体のうち 6 種だけを記載している。窒素へのプロトンおよび電子付加が交互に起こると仮定すると、反応サイクルは **1** へのプロトン付加から始まる。得られた主な知見をまとめると以下の通りである。(i) 最初のプロトン付加過程に関して、**1** へのプロトン付加反応は吸熱であるため、後続のトランス位の N₂ と OTf⁻ の配位子交換反応も考慮する必要がある。(ii) **8** と **9** が結合した二核ニトリド錯体 [Mo(≡N)(OTf)-NN-Mo(N₂)₂] は実験的に確認されており、その結合エネルギーが小さいことから、鍵中間体である単核ニトリド錯体 **9** が生成するのは妥当である。(iii) 単核窒素錯体 **8** へのプロトン付加は起こらないため、2 分子目のアンモニア発生後に次のサイクルが始まるには、二核構造が再生する必要がある。触媒機構の詳細については当日議論する。

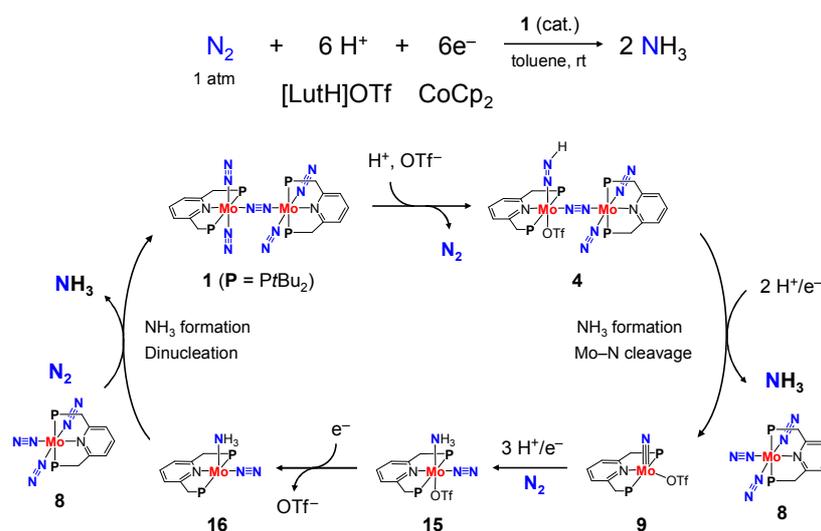


Figure 1. 計算により求められた二核モリブデン錯体 **1** を触媒とする窒素-アンモニア変換機構。

[1] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.*, **3**, 120 (2011).

[2] H. Tanaka, K. Arashiba, S. Kuriyama, A. Sasada, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.*, **5**, 3737 (2014).