

栗山翔吾 氏 東京大学助教(大学院工学系研究科) 博士(工学)

## 遷移金属錯体を用いた 新規触媒的窒素固定反応の開拓

Development of Novel Catalytic Nitrogen Fixation Systems by  
Using Transition Metal Complexes



工業的窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法は高温高压の反応条件下で進行するエネルギー多消費型プロセスである。一方、自然界の窒素固定を担う窒素固定酵素ニトロゲナーゼは、その活性中心に遷移金属クラスター構造を有し、常温常圧で窒素分子をアンモニアへと変換している。そのため、遷移金属錯体を用いた常温常圧での窒素固定法の開発は大きな注目を集めている。しかし、遷移金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応の成功例は限定的であり、有効な触媒の設計指針にも欠いていた。

栗山翔吾氏は、触媒分子の精密設計に基づく窒素固定反応のための新規反応系の開拓を行った。特に、モリブデン窒素固定触媒を用いた効率的アンモニア生成反応に加えて、未解明であった後周期遷移金属錯体による触媒的窒素固定反応の開発に成功した。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

### 1. モリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応の開発

窒素固定酵素ニトロゲナーゼの活性中心にモリブデンが含まれていることから、モリブデンは窒素固定反応に対し優れた反応性を有することが期待できる。栗山氏は、ピンサー配位子を有する窒素架橋二核モリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応において、配位窒素分子のプロトン化と中心金属の還元が触媒反応の律速段階であることを明らかにし、それらの段階を促進する置換基を配位子に導入することで触媒活性を飛躍的に向上させることに成功した。この一連の研究成果はより高活性な触媒開発の指針を与える重要な知見となった。

上述の知見を踏まえて、同種および異種二核錯体の設計および合成に成功するとともに、触媒的窒素固定反応へと応用した。さらに環境調和型の窒素固定反応の開発を目的とした光酸化還元触媒と組み合わせた可視光エネルギー駆動型触媒的アンモニア生成反応の開発に貢献した。

### 2. 後周期遷移金属錯体を用いた触媒的アンモニアおよびヒドラジン生成反応の開発

ハーバー・ボッシュ法の触媒やニトロゲナーゼの活性中心に鉄が含まれているため、鉄錯体の窒素固定能に大きな興味を持たれる。栗山氏は、ソフトなホスフィンとハードなアニオン部位のピロール骨格を持つピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を触媒として新規に設計および合成し、この鉄錯体が、常圧の窒素分子からアンモニアおよびヒドラジンを生成する触媒として働くことを見いだした。この成果は遷移金属錯体を用いた窒素分子からの触媒的ヒドラジン生成反応の初めての例である。さらに、ニトロゲナーゼがその活性中心に鉄-炭素結合

を有することに着想を得て、ベンゼン骨格を含むピンサー配位子を持ち、鉄-炭素結合を有する鉄窒素錯体を新規に合成し、この鉄錯体がアンモニアおよびヒドラジン生成反応において非常に高い触媒活性を示すことを見いだした。

一方、モリブデンおよび鉄以外のほかの元素を中心金属とする窒素錯体の触媒能は未解明であった。栗山氏は6族モリブデン錯体と7族レニウム錯体とが類似の反応性を有すると考え、モリブデン錯体と同様の構造を持つ二核レニウム窒素錯体を新規に設計および合成し、この錯体を触媒として用いて常圧の窒素分子からのアンモニア生成反応が進行することを見いだした。さらに栗山氏は、8族鉄錯体と9族コバルト錯体の類似性に着目し、鉄錯体と同様の構造を持つコバルト窒素錯体を新規に設計および合成し、このコバルト錯体が常圧の窒素分子からアンモニアを生成する触媒として働くことを見いだした。このようにニトロゲナーゼの活性中心に含まれない7族および9族金属錯体を用いた窒素固定反応を先駆けて開発することに成功した。

### 3. 窒素分子からの触媒的シリルアミン生成反応の開発

シリルアミンは加水分解によって容易にアンモニアへと変換できるため、シリルアミンはアンモニア等価体である。それゆえ、温和な反応条件下における窒素分子からのシリルアミン生成反応は窒素固定反応の別法である。栗山氏は後周期遷移金属錯体を用いた触媒的シリルアミン生成反応の開発を行った。その結果、ベンゼン骨格を含むピンサー配位子を持つ新規コバルト窒素錯体が窒素分子からのシリルアミン生成反応に対して最高の活性を示す触媒として働くことを見いだした。さらにコバルトと同じ後周期金属であるロジウムおよびイリジウム錯体を触媒として用いたシリルアミン生成反応を見だし、未開拓であった9族元素錯体の触媒能を明らかにすることに成功した。これらは後周期遷移金属錯体の新たな一面を明らかにしたものである。

以上のように、栗山氏は、モリブデンと鉄およびコバルトに代表される後周期遷移金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応の開発に成功し、新たな突破口を開くことに成功した。本研究で得られた成果は、当該分野の飛躍的な発展に大きな貢献をすると同時に、より効率的な触媒的窒素固定反応の設計指針となる極めて重要な知見を与えるものである。これら一連の研究成果は、錯体化学や有機金属化学だけでなく関連する諸分野において高く評価される。よって、同氏の研究業績は日本化学会進歩賞に値するものと認められた。