

室温アンモニア生成反応に有効な PNP 型ピンサー配位子を有する Mo 錯体触媒の時分割 Dispersive XAS 分析

(京大院人環¹・京大触媒電池²・東大院工³・JASRI⁴・大同大⁵・九大先導研⁶)

○山本 旭^{1,2}・荒芝 和也³・浪花 晋平¹・加藤 和男⁴・田中 宏昌⁵・吉澤 一成⁶・

西林 仁昭³・吉田 寿雄^{1,2}

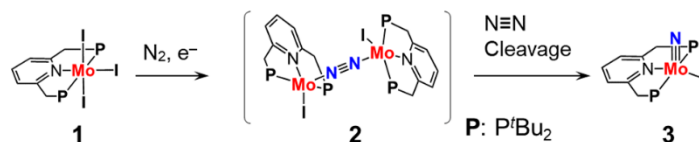
Time-Resolved Dispersive-XAS Analysis of Molybdenum-Dinitrogen Complex as Key Species toward Ammonia Formation (¹Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, ²Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University, ³Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo, ⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), ⁵School of Liberal Arts and Sciences, Daido University, ⁶Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University)

○Akira Yamamoto,^{1,2} Kazuya Arashiba,³ Shimpei Naniwa,¹ Kazuo Kato,⁴ Hiromasa Tanaka,⁵ Kazunari Yoshizawa,⁶ Yoshiaki Nishibayashi,³ Hisao Yoshida^{1,2}

The molybdenum complex catalysts have been reported to be effective for the ammonia synthesis from dinitrogen at room temperature and ambient pressure in the presence of reductants and proton sources.^{1,2)} However, the key structure for the cleavage of the nitrogen–nitrogen triple bond (N≡N) of dinitrogen has not been experimentally elucidated. In this work, we performed a structural analysis of a reactive molybdenum complex bearing a PNP-type pincer ligand in the transformation of molybdenum triiodide complex ([MoI₃(PNP)], **1**; PNP = 2,6-bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)-pyridine) to the corresponding nitride complex ([Mo(≡N)I(PNP)], **3**) involving the cleavage of N≡N by *in-situ* dispersive XAS spectroscopy. We successfully obtained the spectrum of an unstable Mo complex at a low temperature of 198 K, and proposed the molecular structure based on the simulation results.³⁾

Keywords : Molybdenum complex; Ammonia Synthesis; Dispersive XAS; Low temperature

本研究では、PNP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体触媒を用いた室温でのアンモニア合成反応^{1,2)}において、窒素分子の三重結合 (N≡N) の開裂の鍵となるモリブデン中間体錯体の構造を明らかにすることを目的として、SPring-8 での波長分散型 X 吸収分光法 (Dispersive XAS) を用いたモリブデン錯体のその場分析を行った。窒素分子の N≡N の開裂を伴うモリブデントリヨード錯体 (**1**) から対応するニトリド錯体 (**3**) への化学量論的な変換反応 (Scheme 1) 中の Mo K-edge XAS 分析から、198 K の低温条件でのみ観測されるモリブデン錯体のスペクトルを得ることに成功した。得られたスペクトルから、窒素分子の開裂における鍵中間体の構造を提案した。³⁾



Scheme 1. Proposed reaction mechanism of the N≡N cleavage of dinitrogen.

- 1) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 120.
- 2) Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature*, **2019**, 568, 536.
- 3) A. Yamamoto, K. Arashiba, S. Naniwa, K. Kato, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, H. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 12368.