アニオン性 PCP 型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を用いた触媒的窒素固定反応

(東大院工¹・大同大²・九大先導研³) ○栗山 翔吾¹・加藤 盂¹・田中 宏昌²・許 斐 明日香³・吉澤 一成³・西林 仁昭¹

Catalytic Nitrogen Fixation by Iron Dinitrogen Complexes Bearing Anionic PCP-type Pincer Ligands (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²School of Liberal Arts and Sciences, Daido University, ³Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University) Oshogo Kuriyama, ¹ Takeru Kato, ¹ Hiromasa Tanaka, ² Asuka Konomi, ³ Kazunari Yoshizawa, ³ Yoshiaki Nishibayashi ¹

To develop efficient nitrogen fixation system, transformation of dinitrogen into ammonia and hydrazine catalyzed by homogeneous transition-metal complexes under mild reaction conditions has been actively studied. Previously we reported the synthesis of iron(I) dinitrogen complexes bearing anionic PCP-type pincer ligands. Here, we have found that reduction of the iron(I) complex afforded the corresponding anionic Fe(0) dinitrogen complex. These iron(I) and iron(0) complexes have been found to work as efficient catalysts toward the formation of ammonia and hydrazine from dinitrogen under ambient reaction conditions.

Keywords: Iron Complex; Nitrogen Fixation; Pincer Ligand; Ammonia; Hydrazine

近年、効率的な窒素固定法の開発を志向して、遷移金属錯体を用いた温和な反応条件下での窒素分子からの触媒的アンモニア・ヒドラジン合成反応の開発が大きな注目を集めている 1)。以前に我々はアニオン性 PCP 型ピンサー配位子を有する鉄(I)窒素錯体 1 の合成を報告している。今回、鉄窒素錯体 1 の量論反応および窒素分子の触媒的還元反応への触媒能の詳細な検討を行った。錯体 1 を常圧の窒素雰囲気下、カリウムで還元することによりアニオン性鉄(0)窒素錯体 2 合成に成功した (Scheme 1)。錯体 2 は 2 つの末端窒素配位子を有する 5 配位構造を有することを単結晶 X 線構造解析により確認した。合成した一連の鉄窒素錯体が窒素分子からのアンモニア・ヒドラジンへの触媒的還元反応に対して優れた触媒となることを見出した (Scheme 2)。

Scheme 1
$$N_2$$
 (1 atm) N_2 (1 atm) N_2 (1 atm) N_2 (1 atm) N_3 (1 atm) N_4 (1 atm) N_4 (1 atm) N_5 (1 atm) N_5 (1 atm) N_6 (2 atm) N_6 (3 atm) N_6 (2 atm) N_6 (3 atm) N_6 (3 atm) N_6 (4 atm) N_6 (4 atm) N_6 (5 atm) N_6 (5 atm) N_6 (6 atm) N_6 (7 atm) N_6 (8 atm) N_6 (9 atm) N_6

- 1) Chalkley, M. J.; Drover, M. W.; Peters, J. C. Chem. Rev. 2020, 120, 5582.
- 2) Kato, T.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. 99Th CSJ Annual Meeting, 3D1-06 (2019).