ピロール骨格 PNP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と反応性

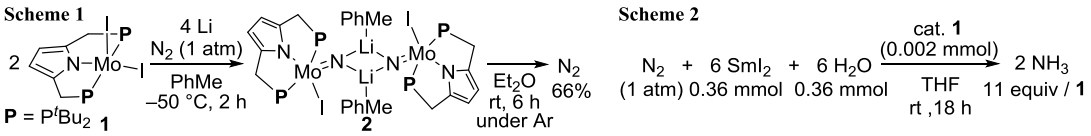
（東大院工）○田辺 資明・関口 義也・栗山 翔吾・西林 仁昭

Preparation and Reactivity of Molybdenum Complexes Bearing Pyrrole-Based PNP-Type Pincer Ligand (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yoshiaki Tanabe, Yoshiya Sekiguchi, Shogo Kuriyama, Yoshiaki Nishibayashi

We have recently succeeded in the catalytic transformation of N_2 into NH_3 under ambient conditions by using SmI_2 and H_2O as a reducing reagent and a proton source, respectively, where Mo complexes bearing *N*-heterocyclic carbene-based PCP-type pincer ligands work as best catalysts. On the other hand, a series of transition metal complexes bearing anionic pyrrole-based PNP-type pincer ligands have been shown to work as effective catalysts for the catalytic reduction of N_2 under mild conditions. Here, we have newly prepared a series of Mo analogues, and have revealed that nitrido complexes are obtained by the N≡N triple bond cleavage of N_2, whereas N_2 is regenerated via the coupling of these nitrido complexes. Further investigation on their catalytic activity has demonstrated that these Mo complexes have shown to act as catalysts toward the conversion of N_2 into NH_3 under ambient conditions.
Keywords : Ammonia; Dinitrogen; Nitrogen Fixation; Pincer Ligand; Pyrrolide

当研究室では、常温常圧で窒素分子をアンモニアへと触媒的に変換反応において、SmI_2を還元剤として用いることで、水をプロトン源とする触媒反応の開拓に成功している [1)]。中でも *N*-ヘテロサイクリックカルベン骨格を基盤とする PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体がもっとも高い触媒活性を示した。一方で当研究室ではアニオン性のピロール骨格を基盤とする PNP 型ピンサー配位子を有する種々の遷移金属錯体を用いることで、温和な条件下で窒素をアンモニアなどに触媒的に変換する反応の開拓にも成功して来た。そこで本研究では対応するモリブデン錯体を合成し、その反応性を検討した [2)]。

ピロール骨格 PNP 型ピンサー配位子を有する Mo(III)ジヨード錯体 **1** を新規に合成し、これを窒素下トルエン中リチウムで還元したところ、窒素窒素三重結合の開裂反応が進行し、リチウムイオン架橋二核 Mo(IV)(ヨード)(ニトリド)錯体 **2** が生成した (Scheme 1)。**2** をアルゴン下で撹拌したところ、一度開裂したニトリドからの窒素分子の再生が進行した。続いて得られた錯体を用いて、常温常圧で窒素をアンモニアへと変換する反応を検討したところ、錯体 **1** 当たり 11 当量のアンモニアが生成し (Scheme 2)、ピロール骨格 PNP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体が窒素固定触媒として働くことを明らかにした。



1) Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature* **2019**, *568*, 536. 2) Y. Tanabe, Y. Sekiguchi, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, S. Kuriyama, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6933.

© The Chemical Society of Japan