置換基導入 PCP 配位子を用いた触媒的アンモニア生成反応の理論的研究

（九州大先導研 [1]・大同大教養 [2]・東大院工 [3]）○江木 晃人 [1]・田中 宏昌 [2]・西林仁昭 [3]・吉澤 一成 [1]

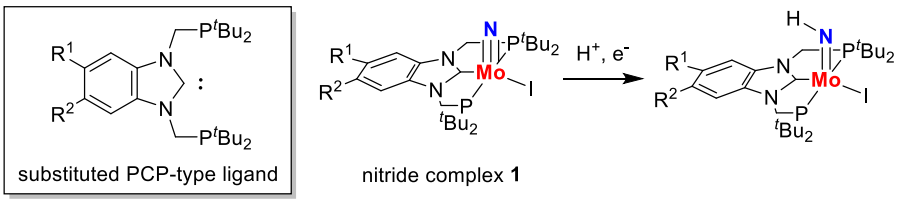
Computational Design and Evaluation of Substituted PCP-Type Ligands for Mo-Catalyzed Nitrogen Fixation ([1]*Institute for Material Chemistry and Engineering, Kyushu University*, [2]*School of Liberal Arts and Science, Daido University,* [3]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Akihito Egi,[1] Hiromasa Tanaka,[2] Yoshiaki Nishibayashi,[3] Kazunari Yoshizawa[1]

Nishibayashi's group prepared molybdenum-iodine complex bearing phosphine- and *N*-heterocyclic carbene-based PCP-type pincer ligand (1,3-bis((di-*tert*-butylphosphino)methyl)benzimidazol-2-ylidene) and demonstrated the catalytic dinitrogen-ammonia transformation under ambient conditions in presence of proton and electron sources. (N_2 + 6H^+ + 6e^- → 2NH_3) [1] To enhance the catalytic activity furthermore, the electronic properties of the molybdenum-iodine complex should be controlled. In this study, we introduce substitutes into 5- and 6-position of the benzimidazole skeleton in the PCP-type ligand and perform density-functional theory (DFT) calculations to evaluate substituent effects focusing on the N-H bond formation reaction of nitride complex **1**.

Keywords : Nitrogen fixation, Molybdenum complex, Density functional theory calculations, Substituent effect, Ammonia

西林らは、*N*-ヘテロ環状カルベン構造を含む PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデン-ヨウ素錯体を合成したのち、プロトン付加剤と還元剤を用いることでこれを触媒とした触媒的な窒素固定反応を達成した。[1] 配位子への置換基導入によるモリブデン-ヨウ素錯体の電子状態の制御は触媒活性のさらなる向上に対して有効だと考えられる。しかし、この PCP 型ピンサー配位子の置換基効果はこれまで検討されたことがなかった。本研究では、置換基導入 PCP 型ピンサー配位子及びモリブデン-ヨウ素錯体をモデリングするとともに、DFT 計算を用いて触媒活性への影響を予測する。

触媒活性は中間体として考えられるニトリド錯体 **1** の N-H 結合形成過程に対する DFT 計算によって評価した。



1) A. Eizawa, K. Arashiba, A. Egi, H. Tanaka, K. Nakajima, K. Yoshizawa and Y. Nishibayashi *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2091-2096.

© The Chemical Society of Japan