

モリブデンニトリド錯体を用いた窒素分子からイソシアネートへと直接的に変換する触媒反応の開発

(東大院工) ○杉山 敬太・杉野目 駿・西林 仁昭

Direct synthesis of cyanate anion from dinitrogen catalyzed by molybdenum-nitride complexes (School of Engineering, The University of Tokyo) ○Keita Sugiyama, Shun Suginome, Yoshiaki Nishibayashi

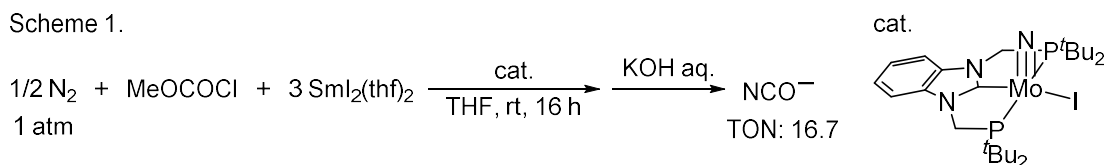
Recently, direct synthesis of organonitrogen compounds from dinitrogen has attracted attention¹⁾ considering a large amount of energy to produce ammonia as an intermediate. However, direct and catalytic synthesis of organonitrogen compounds from dinitrogen has not been achieved. Our group reported the synthetic cycle of organonitrogen compounds such as isocyanate (NCO^-) from dinitrogen and chloroformate ester as carbon-centered electrophile mediated by molybdenum-nitride complexes bearing a PNP-type pincer ligand.²⁾ Herein, by using molybdenum-nitride complexes bearing a PCP-type pincer ligand, we have achieved the catalytic reaction to produce 16.7 equiv of NCO^- based on the molybdenum complex from dinitrogen under ambient reaction conditions (Scheme 1).³⁾

Keywords : molybdenum-nitride complex; isocyanate; organonitrogen compound; pincer-type ligand; nitrogen fixation

近年、生産に莫大なエネルギーが必要なアンモニアを経由せずに、窒素分子から直接的に含窒素有機化合物へと変換する反応が注目を集めている¹⁾。しかしながら、窒素分子から直接的かつ触媒的に含窒素有機化合物を合成した例は報告されていなかった。

当研究室は以前、PNP 型ピンサー配位子を有するモリブデンニトリド錯体と炭素求電子剤であるクロロギ酸エステルを用いて、窒素分子から直接的に含窒素化合物の一つであるイソシアネート(NCO^-)へと変換するサイクルを報告している²⁾。今回我々は、新たに PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデンニトリド錯体を用いることで、Scheme 1 に示す反応が常温常圧の温和な条件下で触媒的に進行し、触媒あたり 16.7 当量の NCO^- が生成することを見出した³⁾。また、モリブデン錯体の配位子の芳香環上に置換基を導入したときの触媒活性の変化についても報告する予定である。

Scheme 1.



1) Ishida, Y.; Kawaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16990–16993.

2) Itabashi, T.; Arashiba, K.; Kuriyama, S.; Nishibayashi, Y. *The 101st CSJ annual meeting*, **2021**, A12-2am-03.

3) Itabashi, T.; Arashiba, K.; Egi, A.; Tanaka, H.; Sugiyama, K.; Suginome, S.; Kuriyama, S.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6161.