

モリブデンおよびサマリウム錯体を触媒とするアンモニア合成反応の開発

(東大院工) ○光本 泰知・山崎 康臣・栗山 翔吾・西林 仁昭

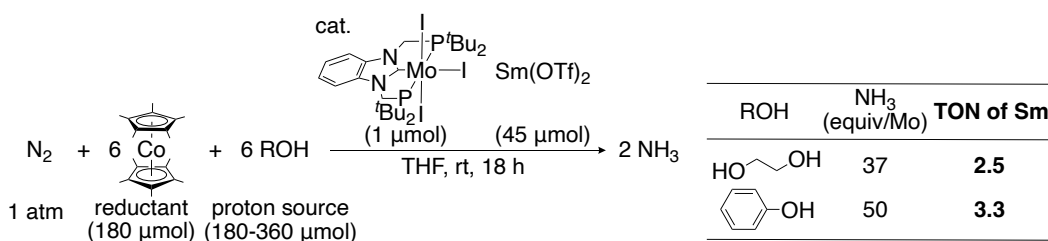
Development of Ammonia Formation Catalyzed by Molybdenum and Samarium Complexes
(School of Engineering, The University of Tokyo) ○Taichi Mitsumoto, Yasuomi Yamazaki,
Shogo Kuriyama, Yoshiaki Nishibayashi

Recently, we developed molybdenum-catalyzed nitrogen fixation using samarium diiodide as a reductant and alcohols or water as a cheap proton source under ambient reaction conditions. However, this reaction requires a stoichiometric amount of samarium diiodide as a reductant. As an extensive study, we have newly investigated ammonia formation using a catalytic amount of samarium complexes by regenerating the samarium reductants with sacrificial reductants. The reaction of an atmospheric pressure of dinitrogen with decamethylcobaltocene as a sacrificial reductant and alcohols as a proton source in the presence of a catalytic amount of molybdenum and samarium complexes afforded up to 50 equivalents of ammonia per molybdenum atom of the catalyst, which corresponds to 3.3 cycles per samarium atom. This result indicates that the catalytic ammonia formation mediated by molybdenum and samarium complexes was achieved.

Keywords : Ammonia Formation; Samarium Reductant; Rereductant; Molybdenum Catalyst; Energy Carrier

近年、高温高压条件を要するハーバー・ボッシュ法の代替として、温和な条件下での触媒的アンモニア合成反応が注目されている¹⁾。当研究室では最近、ヨウ化サマリウム(II)を還元剤、水およびアルコールをプロトン源として用いることで、ピンサー型配位子を有するモリブデン錯体が温和な条件下での触媒的なアンモニア合成反応において極めて高い触媒活性を示すことを報告した²⁾。しかし、この反応にはサマリウム還元剤が化学量論量必要であるという問題が存在し、将来的に電解還元を利用したアンモニア合成反応系の開発が求められる。そのモデル反応として本研究では、サマリウム錯体の再還元を利用したアンモニア合成反応について検討を行った。

常圧の窒素ガス雰囲気下で触媒量のモリブデンおよびサマリウム錯体存在下、犠牲還元剤としてデカメチルコバルトセンを、プロトン源としてエチレングリコールを反応させたところ、触媒のモリブデン原子あたり 37 当量のアンモニアが生成した。このアンモニア生成量はサマリウム原子あたり 2.5 回転分に相当する。プロトン源としてフェノールを用いると、サマリウム原子あたりの回転数(TON)が 3.3 へと向上した。これらの結果は、サマリウム錯体の触媒化が達成されたことを示唆している。



1) *Transition-Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity*, ed. by Y. Nishibayashi, Wiley-VCH, Weinheim, **2019**. 2) Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature* **2019**, 568, 536. この成果は、NEDO の委託業務(JPNP21020)の結果得られたものです。