

プロトン共役電子移動を促進するピリジン誘導体部位を導入したピンサー型モリブデン錯体による触媒的アンモニア生成反応

(東大工) ○中谷 海人・山崎 康臣・西林 仁昭

Catalytic Ammonia Production Using Molybdenum Pincer-Type Complexes Bearing Pyridine Derivative Moieties for Promoting Proton-Coupled Electron Transfer (*Faculty of Engineering, The University of Tokyo*) ○Kaito Nakaya, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

Recently, we reported that molybdenum complexes with pincer-type ligands exhibited a high catalytic ability for ammonia production under ambient reaction conditions. In the catalytic cycle, after the molybdenum complexes are converted to nitride complexes, ammonia is produced by reactions of the nitride moieties with three electrons and three protons. This process was reported to be drastically promoted if the electron and the proton transfer to the nitride moiety took place concertedly (i.e., "proton-coupled electron transfer (PCET)"). In this study, we synthesized novel molybdenum complexes comprising pyridine-derivative moieties in its pincer ligand (Fig. 1). The pyridine derivative moieties are expected to function as proton acceptors from surrounding proton donors to increase the local proton concentration around the nitride moieties and promote PCET processes. In this presentation, we will report on the molecular design and synthesis of the novel molybdenum complexes.

Keywords : Molybdenum Complex; Ammonia Production; Proton-Coupled Electron Transfer; Pincer-Type Ligand

近年当研究室では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、アンモニアを高い反応効率で生成することを見出した¹⁻²⁾。この触媒反応では、まず N_2 の配位、及び $N\equiv N$ 結合の切断を経てモリブデン-ニトリド錯体が生成される。その後、3つの電子と3つのプロトンがニトリド部位と反応することによってアンモニアが生成される。この時、電子とプロトンがニトリド部位と協奏的に反応する「プロトン共役電子移動 (PCET)」が生じた場合、アンモニア生成反応の効率は大幅に上昇すると報告されており³⁾、PCET反応を促進できる触媒設計に関する研究は重要であると考えられる。

今回我々は、プロトン伝達能を有するピリジン誘導体部位をピンサー型配位子上に導入した新規モリブデン触媒錯体の設計・合成を行った (Fig. 1)。周囲のプロトン供与体からプロトンを受容できるピリジン誘導体部位をニトリド部位近傍に導入することで、ニトリド部位周辺の局所的プロトン濃度が高まり、PCET反応が起こりやすくなると考えられる。発表では、新規モリブデン錯体の設計、及び合成研究の結果を中心に報告する。

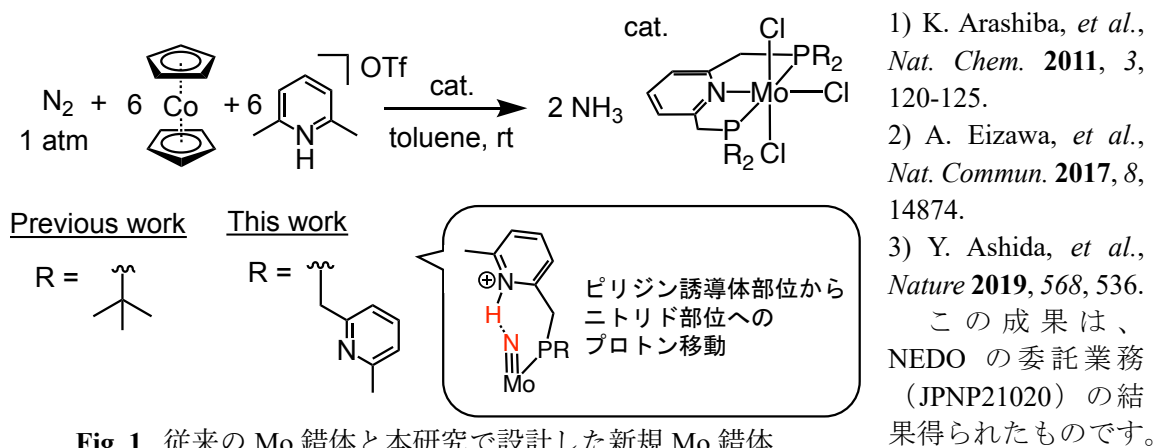


Fig. 1. 従来の Mo 錯体と本研究で設計した新規 Mo 錯体