

窒素固定反応におけるメタロセンを用いたプロトン共役電子移動反応の理論的研究

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

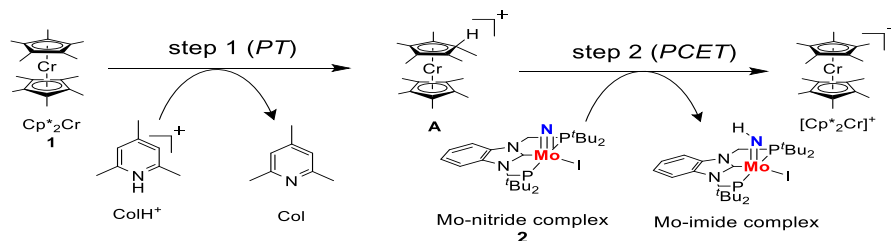
Theoretical study of proton-coupled electron transfer reaction using metallocene in nitrogen fixation reaction (¹*Institute for Material Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ²*School of Liberal Arts and Science, Daido University*, ³*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yusuke Tsuruta,¹ Akihito Egi,¹ Hiromasa Tanaka,² Yoshiaki Nishibayashi,³ Kazunari Yoshizawa¹

Nitrogen fixation using molybdenum complexes as a catalyst proceeds under mild conditions in the presence of colidinium triflate as a proton source and metallocene as an electron source. Recently, Nishibayashi and coworkers reported that a proton-coupled electron transfer (PCET) process using H₂O and SmI₂ archived efficient catalytic reaction. In this study, we performed density functional theory (DFT) calculations to investigate the PCET reaction using Cp*₂Cr as an electron source. Figure shows a proposed reaction mechanism consisting of two reaction steps. Step 1 is protonation (PT) of **1** by ColH⁺ yielding **A**,² and step 2 is formation Mo-imide complex. Owing to the electron density analysis, step2 is regarded as a PCET reaction.

Keywords: nitrogen fixation; metallocene; density functional theory; proton-coupled electron transfer; molybdenum complex

金属錯体を用いた触媒的窒素固定はプロトン源と電子源を用いて穏和な条件で進行する。これまで有用なプロトン源としてコリジニウム塩、電子源としてメタロセンなどが用いられてきたが、西林らは水とヨウ化サマリウムを用いた系での触媒活性の向上を報告し、プロトン電子共役移動(PCET)が重要であると提案した。¹

本研究では、プロトン源としてコリジニウム(ColH⁺)、電子源としてデカメチルクロモセン **1** を用い、モリブデン-ニトリド錯体 **2** のイミド化反応について、DFT 計算を用いて PCET 経路の検討を行った。先行研究から、**1** が ColH⁺ からプロトン化を受け **A** を生成し(step1)、**A** から **2** へプロトンと電子が移動する(step2)ものとした。² 電子密度解析により、step2 の反応は PCET 反応であることが明らかになった。



この成果は、N E D Oの委託業務（JPNP21020）の結果得られたものです。

1)Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima and Y. Nishibayashi, *Nature*. **2019**, 568, 536-540.

2)M. J. Chalkley, et al., *ACS Cent. Sci.*, **2017**, 3, 217-223.