

モリブデンピンサー錯体による窒素分子の触媒的ボリル化反応

(東大院工) ○田辺 資明・栗山 翔吾・西林 仁昭

Catalytic Borylation of Molecular Dinitrogen Mediated by Molybdenum Pincer Complexes
(School of Engineering, The University of Tokyo) ○Yoshiaki Tanabe, Shogo Kuriyama,
Yoshiaki Nishibayashi

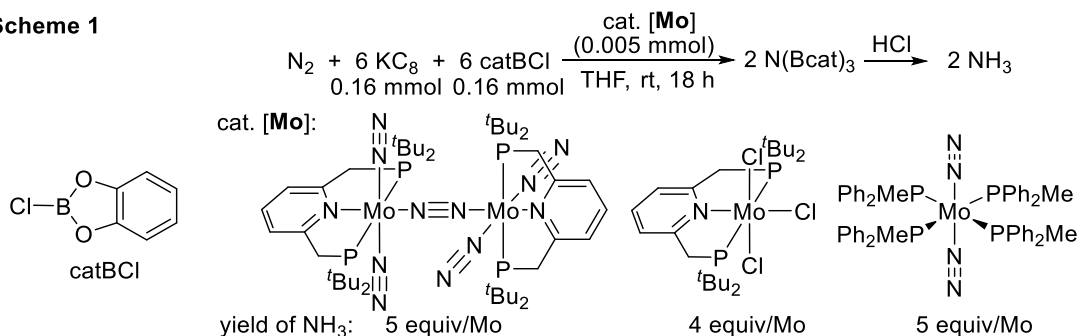
Catalytic conversion of molecular dinitrogen into ammonia or silylamines has been recently reported with a variety of catalytic systems under ambient reaction conditions, although transformation of molecular dinitrogen into other nitrogen-containing compounds has been limited in number. Here, we have investigated borylation of molecular dinitrogen into borylamines by using chloroboranes as borylation reagents, and found that several molybdenum complexes bearing pyridine-based PNP-type pincer ligands or monophosphine ligands worked as catalysts to convert dinitrogen into borylamines under ambient conditions.

Keywords : Ammonia; Borylamine; Borylation; Catalysis; Nitrogen Fixation

当研究室では、常温常圧で窒素分子をアンモニアやアンモニア等価体であるシリルアミンへと触媒的に変換する反応の開発に成功して来た。しかしながら常温常圧で窒素分子を直接的に他の含窒素化合物へと変換する反応は報告が限られており、そのほとんどは当量反応に留まっていた。最近になってモリブデン錯体を触媒とする、常温常圧での窒素分子のボリル化による触媒的ボリルアミン生成反応が報告された。これらの研究背景を踏まえて当研究室で開発してきた種々のモリブデン錯体を触媒として用いた、窒素分子のボリルアミンへの触媒的な変換反応を検討した。

常温常圧下で KC_8 を還元剤、クロロボランをボリル化剤、モリブデン錯体を触媒として用いることで、触媒的なボリルアミン生成反応を検討した。するとピリジン骨格を基盤とする PNP 型ピンサー配位子を有するモリブデンの架橋型窒素錯体またはその前駆体を触媒として用いた場合、触媒的にボリルアミンが生成することを見出した。特に *B*-クロロカテコールボランをボリル化剤として用いた場合、酸処理後に最大で 5 当量のアンモニアが生成した (Scheme 1)。本触媒反応は単座ホスフィンを補助配位子とする古典的な窒素錯体でも進行しており、その反応機構についても考察する。

Scheme 1



1) S. Bennaamane, M. F. Espada, A. Mulas, T. Personeni, N. Saffon-Merceron, M. Fustier-Boutignon, C. Bucher, N. Mézailles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 20210.