

ピンサー型配位子を有するモリブデンニトリド錯体を用いた有機アミド合成反応の開発

(東大院工) ○高瀬 颯人・板橋 隆行・栗山 翔吾・西林 仁昭

Synthesis of Organic Amides with Molybdenum–Nitride Complexes Bearing Pincer-Type Ligands (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Hayato Takase, Takayuki Itabashi, Shogo Kuriyama, Yoshiaki Nishibayashi

Catalytic conversion of dinitrogen into nitrogen-containing organic compounds is one of the most challenging topics in chemistry. To achieve this goal, we have investigated the conversion between molybdenum–nitride and –acylimide complexes under ambient reaction conditions. Reduction of the molybdenum–acylimide complexes with an excess amount of samarium diiodide as a reductant under an atmospheric pressure of dinitrogen in THF at room temperature for 2 h afforded organic amide anions together with the corresponding nitride complex. This transformation is considered to be a key step to realize the catalytic conversion of dinitrogen into organic amides.

Keyword: Nitrogen Fixation; Molybdenum; Nitride Complex; Organic Amide; Pincer-Type Ligand

窒素は空気中に窒素ガスとして多量に存在しているがその反応性は乏しく、含窒素有機化合物の窒素源として利用できない。そのため、窒素ガスを直接的に含窒素有機化合物に変換する反応の開発は挑戦的な研究課題である。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常温常圧の反応条件下で、架橋窒素分子の窒素–窒素三重結合の切断を経由して、対応するニトリド錯体が生成することを見出している¹⁾。一方、このニトリド錯体に対しアシル化剤を反応させることでアシルイミド錯体が得られることも見出している²⁾。これらの研究成果を踏まえ、窒素ガスから触媒的に含窒素有機化合物の合成を達成するために必要な検討として、ニトリド錯体とアシルイミド錯体間の相互変換反応を行った。

既報の方法により、ニトリド錯体とアシル化剤からアシルイミド錯体を合成した (Scheme 1a)²⁾。常温常圧の窒素雰囲気下、合成したアシルイミド錯体を過剰量のヨウ化サマリウムを用いて還元することで、対応する有機アミドアニオン種とニトリド錯体の生成を確認した (Scheme 1b)。この結果はアシルイミド配位子が有機アミドアニオン種へと変換された後、生成したモリブデン錯体が窒素分子の切断反応を経由してニトリド錯体が生成したことを示している。講演では、¹⁵N 同位体を用いた反応結果と共に、触媒化への検討結果についても報告する。

1) Arashiba, K.; Eizawa, A.; Tanaka, H.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1111.

2) Itabashi, T.; Arashiba, K.; Kuriyama, S.; Nishibayashi, Y. *Dalton Trans.* **2022**, doi.org/10.1039/D1DT03952K.

