

モリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応における種々のサマリウム還元剤の検討

(東大院工) ○光本 泰知・荒芝 和也・栗山 翔吾・西林 仁昭

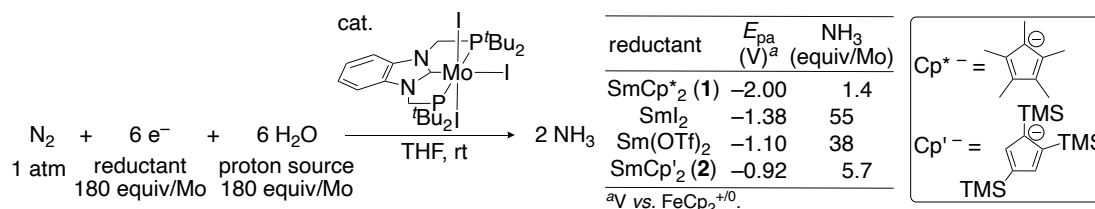
Development of Samarium Reductants for Molybdenum-Catalyzed Ammonia Formation.
(School of Engineering, The University of Tokyo) ○Taichi Mitsumoto, Kazuya Arashiba,
Shogo Kuriyama, Yoshiaki Nishibayashi

Catalytic nitrogen fixation under ambient reaction conditions has attracted attention. Recently, we developed molybdenum-catalyzed nitrogen fixation under ambient reaction conditions using samarium diiodide as a reductant and alcohols or water as a cheap proton source. As an extensive study, we have newly investigated catalytic reactions using various reductants weaker than samarium diiodide. The amount of formed ammonia was significantly decreased by using various divalent samarocene complexes. Samarium(II) triflate, which is a weaker reductant than samarium diiodide, can be used as a reductant in the catalytic ammonia formation.

Keywords : Ammonia Formation; Samarium Compound; Molybdenum Catalyst; Water; 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、この反応は比較的還元力の高いヨウ化サマリウムを化学量論量必要とするという解決すべき問題が存在し、再利用可能な還元剤の開発が求められている。本研究では、ヨウ化サマリウムよりもより低い還元力を有する 2 価のサマリウム化合物を用いた触媒的アンモニア合成反応について検討を行った。

常圧常温の窒素ガス雰囲気下で触媒量のモリブデン錯体存在下、還元剤としてサマリセン誘導体 **1** または **2** をプロトン源として水を THF 中で反応させたところ、モリブデン原子あたりのアンモニアの生成量が大幅に減少した。ヨウ化サマリウムよりも低い還元力を持つサマリウムトリフラート(II)を還元剤として用いたときには、モリブデン原子あたり 38 当量のアンモニアが得られた。



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.