

可視光エネルギーを利用した触媒的窒素固定法の開発

(東大院工) ○小野塚 悠斗・上山 和輝・芦田 裕也・荒芝 和也・栗山 翔吾・西林 仁昭

Development of catalytic nitrogen fixation using visible light energy (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yuto Onozuka, Kazuki Kamiyama, Yuya Ashida, Kazuya Arashiba, Syogo Kuriyama, Yoshiaki Nishibayashi

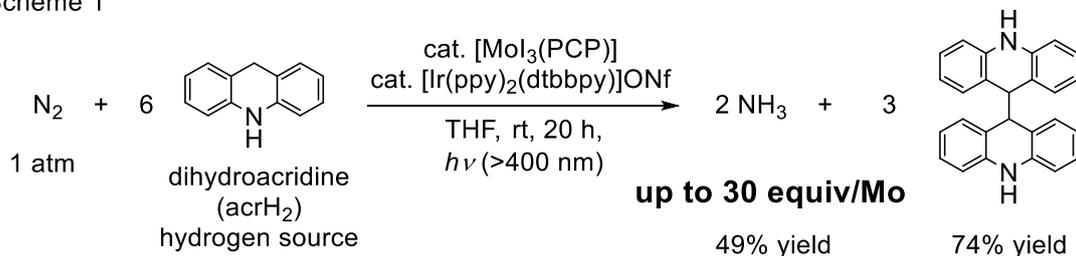
We have developed molybdenum-catalyzed nitrogen fixation using reductants and proton sources.¹⁾ Recently, other research group has reported that dihydroacridine (acrH₂) worked as a hydrogen source under visible light.²⁾ Based on these research, we have developed molybdenum- and iridium-catalyzed nitrogen fixation using dihydroacridine as a hydrogen source under ambient reaction conditions and visible light. The amount of produced ammonia is up to 30 equiv/Mo. We believe that the finding described in the present study provides a novel approach towards catalytic nitrogen fixation system driven by visible light energy.

Keywords : Nitrogen fixation, Visible light energy, Molybdenum complexes, Photoinduced electron transfer

当研究室ではこれまでに、ピンサー配位子を持つモリブデン錯体存在下、還元剤およびプロトン源を用いて、常温常圧の窒素ガスをアンモニアへと触媒的に変換することに成功している¹⁾。一方、可視光照射下でジヒドロアクリジン (acrH₂) が水素源として利用可能であることが最近報告された²⁾。これらの研究背景を踏まえ、今回、可視光エネルギーによって促進される画期的な触媒的アンモニア生成反応の開発に成功した。

常温常圧の窒素ガス雰囲気下、PCP配位子を持つモリブデン錯体 [MoI₃(PCP)] および光触媒 [Ir(ppy)₂(dtbbpy)]ONf (ONf = CF₃(CF₂)₃SO₃⁻) を存在させて、モリブデン当たり 180 当量の acrH₂ を水素源として用いて可視光照射下で反応させると、モリブデン当たり 30 当量のアンモニアが収率 49% で生成した (Scheme 1)。予想に反して、反応後にアクリジンではなく、acrH₂ がベンジル位で二量化した生成物が収率 74% で得られた。この結果は acrH₂ が形式的に 1 当量の水素源として働いていることを示している。開発に成功したこの触媒的窒素固定法は、光エネルギーをエネルギー資源であるアンモニアへと変換した極めて興味深い反応例である。

Scheme 1



1) Ashida, Y.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 1176–1189.

2) Wang, D.; Loose, F.; Chirik, P. J.; Knowles, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4795–4799.