水をプロトン源とした光触媒的アンモニア合成

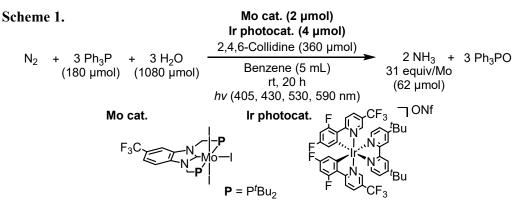
(東大院工) ○遠藤 佳輝・山﨑 康臣・西林 仁昭

Photocatalytic Ammonia Production with Water as Proton Source (*School of Engineering, The University of Tokyo*) Oyoshiki Endo, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

In recent years, ammonia has attracted attention as a new energy carrier and synthetic methods for green ammonia are desired to build a sustainable society. Previously we studied photocatalytic ammonia production driven by visible light irradiation as a pioneering method for green ammonia.¹⁾ In this study, we have successfully developed a new photocatalytic system for ammonia production using a tertiary phosphine as an electron source and water as a proton source in the presence of a molybdenum complex and an iridium complex as a catalyst and a photosensitizer, respectively (Scheme 1). This photoreaction was promoted by adding a pyridine derivative such as 2,4,6-collidine and the maximum amount of produced ammonia reached 31 equiv based on the molybdenum atom of the catalyst. In the presentation, we will also report on the optimization of reaction conditions and the investigation of the reaction mechanism based on stoichiometric reactions.

Keywords: Ammonia; Nitrogen Fixation; Photocatalytic Reaction; Water

近年、アンモニアは新たなエネルギーキャリアとして注目されており、持続可能な社会の実現に向けたグリーンアンモニア合成法の開発が熱望されている。当研究室ではこれまでグリーンアンモニア合成法の先駆けとして可視光照射により駆動する光触媒的アンモニア合成反応を開発してきたり。今回我々は、第三級ホスフィンを電子源として用いることで、触媒量のモリブデン及びイリジウム錯体存在下、水をプロトン源とした光触媒的アンモニア合成反応が進行することを見出した (Scheme 1)。本光反応は、2,4,6,-コリジン等の塩基を加えることで、反応活性が大きく向上することが明らかになり、アンモニア生成量は最大でモリブデン錯体あたり 31 当量に達した。発表では、反応条件の検討結果及び量論反応による反応機構の検証結果を併せて報告する。



1) Y. Ashida, Y. Onozuka, K. Arashiba, A. Konomi, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Yamazaki, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7263.