

モリブデンオキソ錯体の窒素固定反応における特異な反応性

(東大院工) ○亀田 義勝・杉野目 駿・西林 仁昭

Unique Reactivity of Molybdenum-Oxo Complexes for Nitrogen Fixation (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yoshikatsu Kameda, Shun Suginome, Yoshiaki Nishibayashi

Ammonia is an important compound used as a raw material for fertilizers, various chemical products, and as energy carrier. We have succeeded in catalytic ammonia formation by the reaction of nitrogen gas at ambient temperature and pressure with appropriate reductants and proton sources in the presence of molybdenum trihalogen complexes bearing pincer ligands¹.

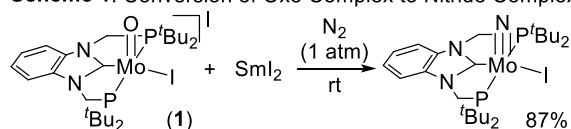
In this study, we report on the unique reactivity of a newly developed oxo complex (**1**, **Scheme 1**) from a molybdenum triiodide complex bearing a pincer ligand. Oxo complex **1** can be converted to a nitride complex as active species for ammonia synthesis in a good yield by reduction under nitrogen atmosphere (**Scheme 1**), and we found that ammonia can be synthesized from nitrogen gas at room temperature and pressure using **1** as a catalyst (**Scheme 2**). This result contrasts with that oxo complexes are generally regarded as inactive species in ammonia synthesis. By taking advantage of its unique reactivity, **1** was adsorbed on MOF-808² composed of zirconium(IV) clusters and used as a supported catalyst for ammonia synthesis.

Keywords : Ammonia, Nitrogen Fixation, Metal–Organic Framework (MOF), Supported Catalyst, Oxo Complex

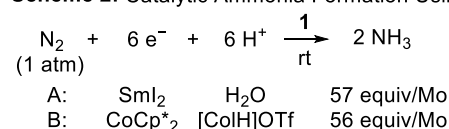
アンモニアは肥料や様々な化成品の原料、エネルギーキャリアとして利用される重要な物質である。当研究室はこれまでにピンサー配位子を有するモリブデントリハロゲン錯体の存在下、常温常圧の窒素ガスと適切な還元剤及びプロトン源を反応させることにより、触媒的なアンモニア合成に成功している¹。

本講演では、ピンサー配位子を有するモリブデントリヨード錯体を原料として新たに開発したオキソ錯体 (**1**, **Scheme 1**) の特異な反応性について報告する。オキソ錯体 **1** は窒素雰囲気下での還元によりアンモニア合成の活性種であるニトリド錯体へと変換でき (**Scheme 1**)、また **1** を触媒として窒素ガスから常温常圧の条件下でアンモニア合成が可能であることを見出した (**Scheme 2**)。この結果は、オキソ錯体が一般にアンモニア合成の失活種とみなされていることと対照的である。さらに、錯体 **1** の反応性を活かした応用として、ジルコニウム(IV)クラスターを有する MOF である MOF-808² へと **1** を吸着させ、アンモニア合成の担持触媒として用いることに成功した。

Scheme 1: Conversion of Oxo Complex to Nitride Complex



Scheme 2: Catalytic Ammonia Formation Using **1**



(1) Ashida *et al.*, *Nat. Synth.* **2023**, 2, 635–644.

(2) Furukawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4369–4381.

謝辞：この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（N E D O）の委託事業（JPNP21020）の結果得られたものです。