

Academic Program [Oral A] | 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 1:00 PM - 3:40 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏠 F1232(1232, Bldg. 12 [3F])

**[F1232-2pm] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry**

Chair: Kazuki Tanifuji, Yasuomi Yamazaki

🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[F1232-2pm-01]

Synthesis, structure, and methane oxidation of a tricopper complex with a methane-binding sites near the active center

○Kyoka Akamatsu<sup>1</sup>, Kyosuke Fujikawa<sup>1</sup>, Masahito Kodera<sup>1</sup> (1. Doshisha university)

🇯🇵 Japanese

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[F1232-2pm-02]

Synthesis, structure, and methane oxidation of a dicopper complex with hexadentate ligand having a hydrophobic pocket

○Yukiya Hayashi<sup>1</sup>, Kyosuke Fujikawa<sup>1</sup>, Masahito Kodera<sup>1</sup> (1. Doshisha University)

🇯🇵 Japanese

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[F1232-2pm-03]

Reactivity of Copper(I) Complexes Supported by a Tetradentate Amine Ligand Bearing Guanidino Groups with peracids or acids.

○Rin ITO<sup>1</sup>, Hideki SUGIMOTO<sup>1</sup>, Shinobu ITOH<sup>1</sup> (1. Osaka University)

🇯🇵 Japanese

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[F1232-2pm-04]

The effect of a side-chain indole group for conversion of Cu(II)-phenolate to Cu(II)-phenoxyl radical complexes by O<sub>2</sub>○Hoshihiko Kaneshiro<sup>1</sup>, Yuichi Shimazaki<sup>1</sup>, Tatsuo Yajima<sup>2</sup> (1. Graduate School of Science and Engineering Ibaraki University, 2. Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University)

🇯🇵 Japanese

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[F1232-2pm-05]

Self-regulated Sequential CuAAC Reaction Directed by Coordination

○Haruki Horiuchi<sup>1</sup> (1. Hiroshima University)

🇯🇵 Japanese

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

[F1232-2pm-06]

Development of electrode-supported catalysts with CO<sub>2</sub> reduction ability using electrochemical polymerization of metal porphyrin complexes○Senri Katsuhira<sup>1</sup>, Takumi Matsuzaki<sup>1</sup>, Yutaka Saga<sup>1</sup>, Tetsuya Kanbe<sup>1</sup>, Mio Kondo<sup>1,2,3</sup>, Shigeyuki Masaoka<sup>1</sup> (1. Osaka University, 2. Tokyo Tech., 3. JST PRESTO)

## ◆ English

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[F1232-2pm-07]

Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction by a Framework Catalyst Based on Copper Porphyrin Complex Bearing Pyrene Moieties

○Marc Alec Dominic Ong Yau<sup>1</sup>, Kento Kosugi<sup>1</sup>, Maho Imai<sup>1</sup>, Yutaka Saga<sup>1</sup>, Tetsuya Kambe<sup>1</sup>, Mio Kondo<sup>2,1,3</sup>, Shigeyuki Masaoka<sup>1</sup> (1. Osaka University Graduate School of Engineering, 2. Tokyo Institute of Technology Graduate School of Science, 3. JST PRESTO)

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

## Break

## ◆ Japanese

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

[F1232-2pm-08]

Electrochemical Water Oxidation by a TiO<sub>2</sub> Electrode Modified with a Novel Cu Porphyrin Molecular Catalyst Having a Pyridyl Anchor

○Takumi Nakamura<sup>1</sup>, Hironobu Ozawa<sup>1</sup>, Ken Sakai<sup>1</sup> (1. Kyushu Univ.)

## ◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[F1232-2pm-09]

Photoelectrocatalytic Water Oxidation Performance of the TiO<sub>2</sub> Photoanode Modified with Novel Cationic Cu Porphyrin and Polypyridyl Ruthenium Photosensitizer

○Xin Yan<sup>1</sup>, Ken Sakai<sup>1</sup>, Hironobu Ozawa<sup>1</sup> (1. Kyushu University)

## ◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[F1232-2pm-10]

## Photocatalytic Ammonia Production with Water as Proton Source

○Yoshiki Endo<sup>1</sup>, Yasuomi YAMAZAKI<sup>1</sup>, Yoshiaki NISHIBAYASHI<sup>1</sup> (1. School of Engineering, The University of Tokyo)

## ◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[F1232-2pm-11]

## Unique Reactivity of Molybdenum-Oxo Complexes for Nitrogen Fixation

○Yoshikatsu KAMEDA<sup>1</sup>, Shun Sugimoto<sup>1</sup>, Yoshiaki Nishibayashi<sup>1</sup> (1. School of Engineering, The University of Tokyo)

## ◆ Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[F1232-2pm-12]

Reduction of carbon dioxide to methane with silanes by using the synergistic effect of cationic zirconium complexes and B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

○Kakeru Maeda<sup>1</sup>, Akihiko Ishii<sup>1</sup>, Norio Nakata<sup>1</sup> (1. Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.)

## ◆ Japanese

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[F1232-2pm-13]

### Catalytic Reactions with Pyridine-Based Metal-Organic Layer

○Kengo Honda<sup>1</sup>, Hiroyuki Arafune<sup>2</sup>, Takahiro Sawano<sup>3</sup>, Ryo Takeuchi<sup>1</sup> (1. Aoyama Gakuin University, 2. National Institute of Technology, Tsuruoka College, 3. Shimane University)

---

◆ Japanese

3:20 PM - 3:30 PM JST | 6:20 AM - 6:30 AM UTC

[F1232-2pm-14]

### Catalytic Nitrogen Fixation Using Visible-Light Photosensitizers

○Takahiro Kubo<sup>1</sup>, Yasuomi YAMAZAKI<sup>1</sup>, Yoshiaki Nishibayashi<sup>1</sup> (1. The University of Tokyo)

---

◆ Japanese

3:30 PM - 3:40 PM JST | 6:30 AM - 6:40 AM UTC

[F1232-2pm-15]

### Catalytic Conversion of Dinitrogen to Isocyanate with Newly Prepared Molybdenum–Nitride Complexes

○Keita Sugiyama<sup>1</sup>, Shun Suginome<sup>1</sup>, Yoshiaki Nishibayashi<sup>1</sup> (1. School of Engineering, The University of Tokyo)

---

## 活性中心近傍にメタン結合部位を有する三核銅錯体の合成, 構造, メタン酸化

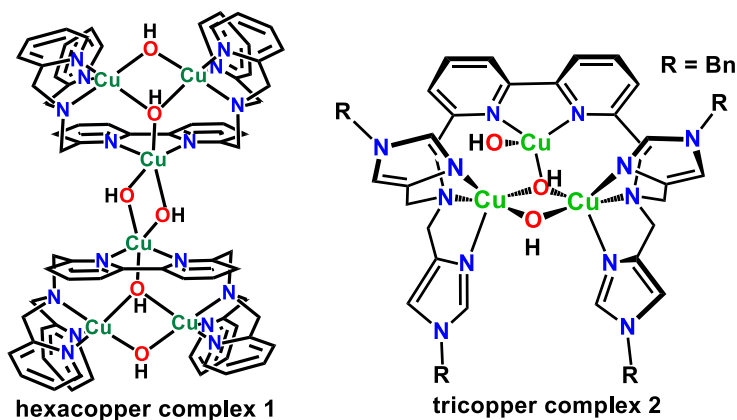
(同志社大理工<sup>1</sup>, 同志社大院理工<sup>2</sup>) ○赤松 杏香<sup>1</sup>・藤川 恭祐<sup>2</sup>・小寺 政人<sup>1,2</sup>  
 Synthesis, structure, and methane oxidation of a tricopper complex with a methane-binding sites near the active center

(<sup>1</sup>Undergraduate School of Science and Engineering, Doshisha University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University) ○Kyoka Akamatsu<sup>1</sup>, Kyosuke Fujikawa<sup>2</sup>, Masahito Kodera<sup>1,2</sup>

Recently, we found that a hexacopper complex with octadentate 6-hpa<sup>C0</sup> ligand [Cu<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>(6-hpa<sup>C0</sup>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (**1**) efficiently catalyzes methane oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A μ-oxy radical tricopper [Cu<sub>3</sub>(μ-OH)(μ-O•)(O<sub>2</sub>•)(6-hpa<sup>C0</sup>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> was proposed as the active species for methane oxidation. However, solvent oxidation may occur to decrease the catalytic activity. In this study, we synthesized a tricopper complex with new octadentate ligand L<sup>bnim</sup> having hydrophobic methane binding pocket for the selective and efficient methane oxidation. Pyridyl groups of 6-hpa<sup>C0</sup> ligand are replaced by *N*-benzylimidazole groups in L<sup>bnim</sup> where the benzyl groups may function as a methane binding site. The ligand L<sup>bnim</sup> forms a tricopper complex [Cu<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(OH)(L<sup>bnim</sup>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (**2**). Here, the synthesis, structure, and methane oxidation of **2** will be presented.

**Keywords** : tricopper complex; O<sub>2</sub> activation; μ-oxy radical; alkane oxidation; methane oxidation;

我々は、6-hpa<sup>C0</sup> の六核銅錯体[Cu<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>(6-hpa<sup>C0</sup>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (**1**)の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 活性化で、酸化活性種として[Cu<sub>3</sub>(μ-OH)(μ-O•)(O<sub>2</sub>•)(6-hpa<sup>C0</sup>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>が生成して高いメタン酸化活性を示すことを見出した。しかし、**1** のメタン酸化では、基質酸化と同時に溶媒酸化が進行した。そこで、活性部位周辺にメタン結合部位を導入して選択的にメタン酸化を進行させる必要があると考えた。本研究では、活性中心近傍にメタン結合部位を導入し、選択的で高活性なメタン酸化触媒の開発を目指した。今回は、6-hpa<sup>C0</sup> 配位子のピリジル基をベンジリイミダゾール基に置換した新たな八座配位子 L<sup>bnim</sup> を開発し、その三核銅錯体[Cu<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(OH)(L<sup>bnim</sup>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (**2**)を合成したので、その合成、構造、触媒活性について報告する。



## 疎水ポケットを持つ六座配位子の二核銅錯体の合成、構造、メタン酸化

(同志社大理工) ○林 佑希哉・藤川 恭祐・小寺 政人

### Synthesis, structure, and methane oxidation of a dicopper complex with hexadentate ligand having a hydrophobic pocket

(Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha Univ) ○Yukiya Hayashi, Kyosuke Fujikawa, Masahito Kodera

It has been reported that copper complexes of bidentate and tridentate amine ligands react with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in a 2:1 ratio to form  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$  and bis- $\mu\text{-oxo}$  dicopper complexes. However, the  $\text{H}_2\text{O}_2$  activation by these complexes in the catalytic reactions is still unclear. We studied cyclohexane (CyH) oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by monocopper complex  $[\text{Cu}(\text{Medpa})(\text{X})_2]^{2+}$  (**1**) of *N*-methyldi(2-picolyl)amine (Medpa) tridentate ligand. The reaction of **1** with a large excess of  $\text{H}_2\text{O}_2$  added at once caused Fenton type reaction to produce  $\text{HO}\cdot$ , and fast CyH oxidation occurred in the initial reaction, but the TON was low where  $\text{HO}\cdot$  nonspecifically oxidized Medpa ligand of **1**. Meanwhile, in the reaction when  $\text{H}_2\text{O}_2$  added dividedly,  $\mu\text{-O}\cdot$  bridged dicopper active species was mainly formed, and TON in CyH oxidation increased significantly. A dicopper complex  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  (**2**) with a new hexadentate ligand L, two dpa units linked by a biphenyl group, gave large TON in CyH oxidation even when a large excess of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was added at once because it mainly forms a  $\mu\text{-O}\cdot$  bridged dicopper active species but not  $\text{HO}\cdot$ . In this study, a new hexadentate ligand L1 having a hydrophobic pocket as a methane binding site was synthesized. Here, we report the synthesis of L1 and its dicopper complex (**3**).

**Keywords** : Dicopper(II) complex;  $\text{H}_2\text{O}_2$  activation; Alkane oxidation; methane oxidation

二座や三座のアミン系配位子では銅錯体と  $\text{H}_2\text{O}_2$  が 2:1 の比で反応し、 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$  や bis- $\mu\text{-oxo}$  二核銅錯体が生成することが報告されている。しかし、これらの錯体を触媒として用いた反応については不明な点が多い。我々は、*N*-methyldi(2-picolyl)amine (Medpa)三座配位子の単核銅錯体 $[\text{Cu}(\text{Medpa})(\text{X})_2]^{2+}$  (**1**)が触媒する  $\text{H}_2\text{O}_2$  によるシクロヘキサン(CyH)酸化を詳細に調べた。**1**は大過剰の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を一度に加えた反応では、Fenton 反応が主反応で  $\text{HO}\cdot$ を生成し、反応初期に高速の CyH 酸化が起こるが、**1** の Medpa 配位子が非特異的に酸化されて失活するため、TON は低い。一方、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を少量ずつ加えた反応では  $\mu\text{-O}\cdot$ 架橋構造を持つ二核銅酸化活性種が主に生成し、CyH 酸化に対する **1** の TON は大きく増加した。2つの di(2-pyridylmethyl)amine (dpa)をビフェニル基でつないだ新規六座二核化配位子 L の二核銅錯体 $[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  (**2**)は大過剰の  $\text{H}_2\text{O}_2$  と反応しても  $\mu\text{-O}\cdot$ 架橋構造を持つ二核銅酸化活性種が主に生成するために配位子は酸化されず、CyH 酸化で高い TON を示した。本研究では、 $\mu\text{-O}\cdot$ 架橋構造を持つ二核銅酸化活性種の近傍にメタン結合部位として疎水場を導入するために新規六座二核化配位子 L1 を合成した。今回は、L1 及びその二核銅錯体(**3**)の合成について報告する。

## グアニジノ基を有するアミン系四座配位子に支持された銅(I)錯体の反応性

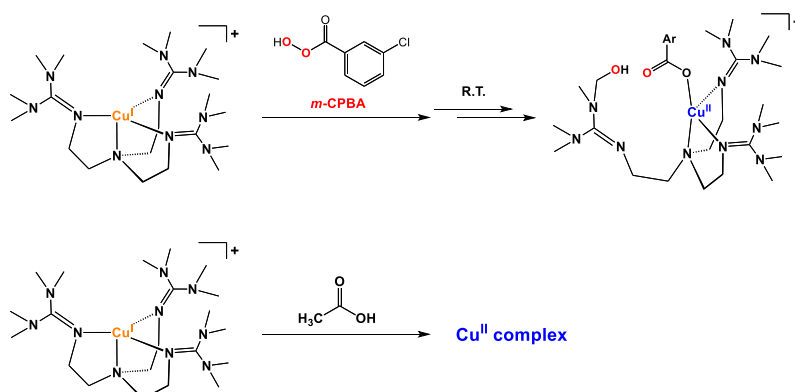
(阪大院工<sup>1)</sup>) ○伊藤 凜・杉本秀樹・伊東 忍

*Reactivity of Copper(I) Complexes Supported by a Tetradentate Amine Ligand Bearing Guanidino Groups with peracids or acids.* (Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Rin Ito, Hideki Sugimoto, Shinobu Itoh

Mononuclear copper-active oxygen complexes are important active species in various biological and catalytic oxidation reactions. However, the mononuclear copper-oxide or -oxyl complexes has not yet been identified. In this study, we examined the reaction of a copper(I) complex supported by a tetradentate tren type ligand bearing tetramethyl-guanidino groups and *m*-CPBA (*m*-chloroperbenzoic acid). As a result, we found that the methyl group of the ligand was hydroxylated, suggesting the involvement of the copper(II)-oxyl species. In addition, when an acid, such as acetic acid, was allowed to interact with the copper(I) complex under anaerobic conditions, we found that the copper(I) complex was oxidized to a copper(II) complex, where reduction of proton may take place. We will discuss the reaction mechanism of these reactions.

**Keywords :** *Copper(I) Complex, Peracid, Acid, Reactive Oxidant, Reaction Mechanism*

単核銅活性酸素錯体は各種生体反応や多くの触媒的酸化反応において重要な役割を果たしており、その構造、物性および反応性を解明するため、精力的に研究されてきた。これまでに多くの単核銅活性酸素錯体が報告されてきたが、銅(II)オキシル種の報告例は未だない。本研究では、嵩高く、高い電子ドナー性を有するテトラメチルグアニジノ基を導入した tren 型の四座配位子 TMG<sub>3</sub>tren に支持された銅(I)錯体と *m*-CPBA の反応により銅(II)オキシル種の創成を検討した。その結果、配位子のメチル基が水酸化されることがわかり、銅(II)オキシル種の関与が示唆された。また、酢酸などの酸を嫌気性条件で同様の銅(I)錯体と作用させると、銅(II)錯体へと酸化されることがわかった。この場合、プロトンの還元が起こっていると考えられる。これらの反応の反応機構について検討を行った結果を報告する。



## 酸素分子による Cu(II)-フェノラート錯体から Cu(II)-フェノキシラジカル錯体への変換反応における側鎖インドール基の効果

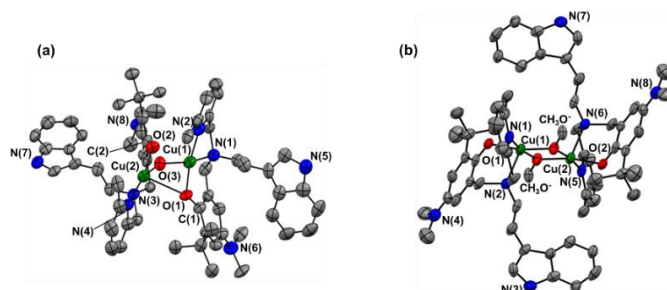
(茨大院理工<sup>1</sup>・関西大化学生命工<sup>2</sup>) ○金城 星彦<sup>1</sup>・矢島 辰雄<sup>2</sup>・島崎 優一<sup>1</sup>

The effect of a side-chain indole group for conversion of Cu(II)-phenolate to Cu(II)-phenoxyl radical complexes by O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, <sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University) ○Hoshihiko Kaneshiro,<sup>1</sup> Tatsuo Yajima,<sup>2</sup> Yuichi Shimazaki<sup>1</sup>

Non-covalent interactions play important roles in biological systems. For example, the indole group of tryptophan side chain has been known to stabilize not only the phenoxyl radical through  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction but also the Cu(I) species by interaction with Cu(I) ion. In this study, the effect of the side-chain indole group was investigated in the conversion of Cu(II)-phenolate to Cu(II)-phenoxyl radical by O<sub>2</sub> using the phenolate ligands with a pendent indole moiety. The Cu(II)-dimethylaminophenolate complex having a side-chain indole group formed Cu(I)-phenoxyl radical species in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution. On the other hand, the Cu(II)-phenolate complex without side-chain indole group showed no conversion to Cu(II)-phenoxyl radical by O<sub>2</sub>. These results suggest that the Cu(I)-phenoxyl radical species is important in the conversion of Cu(II)-phenolate complexes to Cu(II)-phenoxyl radical complexes by O<sub>2</sub> and the side-chain indole group contributes to the stabilization of Cu(I)-phenoxyl radical.

**Keywords :** Copper; Side-chain indole group; Phenoxyl radical; Phenolate ligand; Oxidation

非共有結合性相互作用は生体内で重要な役割をしており、トリプトファンの側鎖基であるインドール基は、 $\pi$ - $\pi$  スタッキング相互作用によるフェノキシラジカルの安定化や、Cu(I)種の安定化に寄与している。本研究では、配位子の側鎖にインドール基を導入し、O<sub>2</sub> による Cu(II)-フェノラート錯体から Cu(II)-フェノキシラジカル錯体への変換反応におけるインドール基の効果を検討した。側鎖にインドール基を有する Cu(II)-フェノラート錯体(1)は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中で Cu(I)-フェノキシラジカル種へ変換され、O<sub>2</sub> と反応して Cu(II)-フェノキシラジカル錯体(2)を生成した。一方、側鎖インドール基がない銅(II)-フェノラート錯体では、O<sub>2</sub> による Cu(II)-フェノキシラジカル種への変換は見られなかった。このことは、O<sub>2</sub> による Cu(II)-フェノラート錯体の酸化では、側鎖インドール環により安定化された Cu(I)-フェノキシラジカル種を経由していることを示唆している。



**Figure 1.** 錯体 1 (a)と錯体 2 (b)の結晶構造

## エチニル近傍の窒素の配向効果による CuAAC 反応の制御

(広島大理<sup>1</sup>・広島大院先進理工<sup>2</sup>) ○堀内 栄希<sup>1</sup>・水田 勉<sup>2</sup>・久保 和幸<sup>2</sup>・Shang Rong<sup>2</sup>・久米 晶子<sup>2</sup>

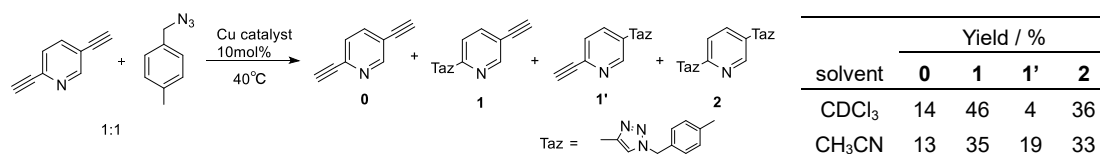
Control of CuAAC reaction by orientational effect of nitrogen near ethynyl (<sup>1</sup>*School of Science, Hiroshima University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Haruki Horiuchi,<sup>1</sup> Tsutomu Mizuta,<sup>2</sup> Kazuyuki Kubo,<sup>2</sup> Shang Rong,<sup>2</sup> Shoko Kume<sup>2</sup>

Azide-Alkyne cycloaddition (CuAAC) is a widely applied click reaction. Its facile reactivity, together with undefined active Cu(I) intermediate makes it difficult to select a specific reaction point when multiple ethynyl groups exist.<sup>1</sup> We have reported that a coordinatively encapsulated Cu(I) with multiple ethynyl groups proceeds the CuAAC reaction in specific order.<sup>2</sup> To elucidate the directional and structural factor by Cu(I) coordination, competitive CuAAC reaction in simplified 2,5-diethynylpyridine with 1 equivalent 4-azidemethyltoluene with [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> and base was monitored. In CDCl<sub>3</sub>, conversion of 2-ethynyl group was favored than 5-position, in contrast to rather random conversion in CH<sub>3</sub>CN. It is considered that pre-coordination of the pyridyl group leads to selective activation of the 2-ethynyl group, which is less effective in the coordinative CH<sub>3</sub>CN.

**Keywords :** CuAAC reaction; selectivity; sequential transformation; directed activation; autocatalysis

アジドアルキン環化付加(CuAAC)反応は生体内、高分子など様々な場で実用的に用いられているクリック反応である。一方その容易な反応性と、活性 Cu(I)の構造が不明確なことは、複数のエチニル基を選択的に反応させることを困難にしている<sup>1</sup>。当研究室では Cu(I)の周囲に配位によって複数のエチニル基の配置を決めると、特異な順序で CuAAC 反応を進行できることを見出した<sup>2</sup>。本発表では配位による CuAAC への配向効果をより明確にするため、構造的に単純化した 2,5-diethynylpyridine における CuAAC 反応の選択的進行について報告する。

2,5-diethynylpyridine および 4-azidemethyltoluene を 1:1 で混合し、[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> および塩基を加えて 40℃で反応させた。CDCl<sub>3</sub> 中では **1** が選択的に生じたのに対し、CH<sub>3</sub>CN 中では **1'**の生成比が増加した。したがって、ピリジル基の配位は、2 位のエチニル基を選択的に活性化するが、配位性の CH<sub>3</sub>CN 中ではその効果が弱まっているといえる。現在、2 段階の CuAAC 反応の進行について時間追跡で検討を行っている。



1) Fokin *et al.*, *Science*, **2013**, 340, 457-459

2) 澁江拓哉, 日本化学会第 103 春期年会, 1vn-07



## 金属ポルフィリン錯体の電解重合を利用した CO<sub>2</sub> 還元能を有する電極担持触媒の開発

(大阪大学<sup>1</sup>・東工大院理<sup>2</sup>・JST さきがけ<sup>3</sup>)○勝平 千里<sup>1</sup>・松崎 拓実<sup>1</sup>・神戸 徹也<sup>1</sup>・嵯峨 裕<sup>1</sup>・近藤 美欧<sup>1,2,3</sup>・正岡 重行<sup>1</sup>

Development of Electrode-Supported Catalysts with CO<sub>2</sub> Reduction Ability Using Electrochemical Polymerization of Metal Porphyrin Complexes (<sup>1</sup>Osaka Univ., <sup>2</sup>Tokyo Tech. <sup>3</sup>JST PRESTO) ○Senri Katsuhira<sup>1</sup>, Takumi Matsuzaki<sup>1</sup>, Tetsuya Kambe<sup>1</sup>, Yutaka Saga<sup>1</sup>, Mio Kondo<sup>1,2,3</sup>, Shigeyuki Masaoka<sup>1</sup>

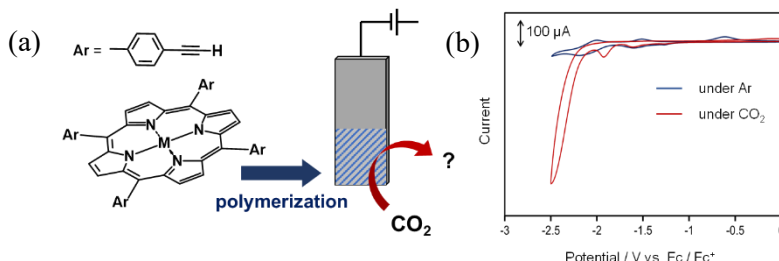
CO<sub>2</sub> reduction reaction is an attractive reaction that can convert CO<sub>2</sub> into high-value-added substances, and the development of highly active catalysts is demanded. In this study, we succeeded in the fabrication of a conductive polymer catalyst by the electrochemical polymerization of a Cu porphyrin complex bearing an alkyne moiety. We also achieved a CO<sub>2</sub> reduction reaction by using the polymer attached to an electrode as an effective heterogeneous catalyst.

**Keywords :** Porphyrin, CO<sub>2</sub> Reduction, Electrochemical Polymerization, Heterogeneous Catalyst

電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応は CO<sub>2</sub> を高付加価値な化学資源へと変換することが可能な魅力的な反応であり、本反応を実現しうる高活性な触媒の開発が望まれている。

当研究室ではこれまでに、電解重合を利用したポリマー型触媒材料を開発し、小分子変換反応の触媒活性を大幅に向上させることに成功している<sup>1)</sup>。本研究では、CO<sub>2</sub> 還元反応活性を有する銅ポルフィリンに、導電性を有するポリアセチレンを構築可能なアルキン部位を導入した新規触媒材料(**Cu-TEPP**)を設計・合成し、電解重合を利用して電極上に担持することで新たな CO<sub>2</sub> 還元触媒の創製を試みた(図 a)。

**Cu-TEPP** を電極上に担持した **poly-Cu-TEPP** 電極を用いて有機溶媒中、Ar 雰囲気下および CO<sub>2</sub> 雰囲気下で CV 測定を行ったところ、CO<sub>2</sub> 雰囲気下において触媒電流が観測された(図 b)。加えて、**poly-Cu-TEPP** 電極を用いて有機溶媒中で -2.29 V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) で定電位電解を行うと、CO が 81.8% のファラデー効率で生成することが確認された。当日は、本 Cu ポリマー電極を用いた触媒活性評価、並びに中心金属に様々な金属を導入したポリマー電極の触媒活性評価についても報告する予定である。



- 1) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 5965.

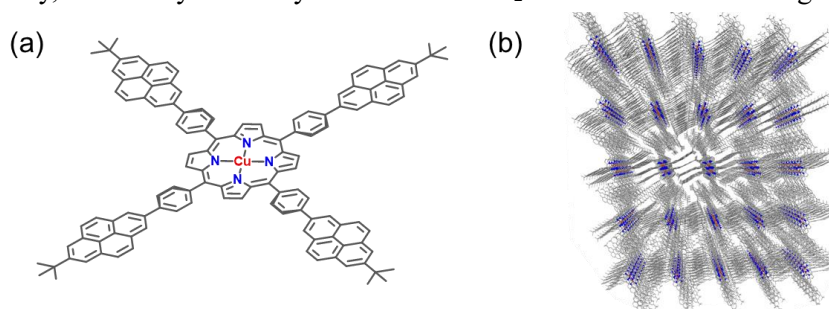
## Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction by a Framework Catalyst Based on Copper Porphyrin Complex Bearing Pyrene Moieties

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology, <sup>3</sup>JST PRESTO) ○Marc Alec Dominic Ong Yau<sup>1</sup>, Kento Kosugi<sup>1</sup>, Maho Imai<sup>1</sup>, Yutaka Saga<sup>1</sup>, Tetsuya Kambe<sup>1</sup>, Mio Kondo<sup>1,2,3</sup>, Shigeyuki Masaoka<sup>1</sup>

**Keywords:** CO<sub>2</sub> Reduction, Framework Catalyst, Electrochemistry, Porphyrin, Metal Complex

The electrochemical reduction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) to value-added carbon products is a promising approach to simultaneously address global environmental and energy demand issues. Therefore, extensive efforts have been made to develop catalysts for CO<sub>2</sub> reduction with high activity, selectivity and stability. In this context, molecule-based heterogeneous catalysts have attracted much attention since they satisfy the advantages of both homogeneous and heterogeneous systems. Our group recently introduced the concept of supramolecular framework catalyst<sup>1</sup>, which is constructed by the self-assembly of discrete catalyst modules bearing catalytic sites and intermolecular interaction sites via noncovalent interactions, to construct a molecule-based heterogeneous catalyst. In this work, we aim to develop a novel supramolecular framework catalyst using a copper(II) porphyrin complex bearing pyrene moieties as the catalyst modules.

The target molecule **CuBPPy** (Figure a), 5,10,15,20-tetrakis(4-(7-(tert-butyl)pyren-2-yl)phenyl)porphyrinato copper (II), was synthesized by inserting copper into the free-base porphyrin, 5,10,15,20-tetrakis(4-(7-tert-butyl)pyren-2-yl)phenylporphyrin (**HBPPy**). By the simple recrystallization in *o*-dichlorobenzene and DMF, the framework catalyst (**FC1**) structure was obtained and its structure was confirmed via X-ray diffraction (Figure b). It was observed that the CH- $\pi$  interactions between the pyrene units stabilizes the porous structure. Then, the light absorption, gas adsorption, and electrochemical properties of **FC1** were all studied. Finally, the catalytic ability of **FC1** for CO<sub>2</sub> reduction was investigated, both in



photochemical and electrochemical systems, and formic acid is observed as the main product. Figure (a) Chemical structure of **CuBPPy**. (b) Framework structure of **FC1**.

**References:** [1] (a) T. Itoh, M. Kondo, M. Kanaïke, S. Masaoka, *CrystEngComm*. **2013**, *15*, 6122. (b) M. Tasaki, M. Kondo, S. Masaoka, et al. *Small*. **2021**, *17*, 2006150. (c) K. Kosugi, M. Kondo, S. Masaoka, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 10451.

## ピリジンアンカーを有する新規 Cu ポルフィリン触媒を修飾した TiO<sub>2</sub> 電極を用いた酸素生成反応

(九大理化<sup>1</sup>) ○中村 拓海<sup>1</sup>、酒井 健<sup>1</sup>、小澤 弘宜<sup>1</sup>

Electrochemical Water Oxidation by a TiO<sub>2</sub> Electrode Modified with a Novel Cu Porphyrin Molecular Catalyst Having a Pyridyl Anchor

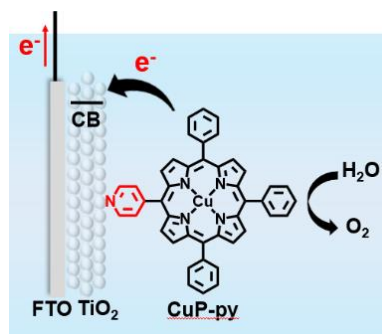
(<sup>1</sup>Dept. Chem., Kyushu Univ.) ○Takumi Nakamura<sup>1</sup>, Ken Sakai<sup>1</sup>, Hironobu Ozawa<sup>1</sup>

Recently, we have reported that solar-driven water splitting efficiently proceeds only by giving a small applying bias by using the molecular-based TiO<sub>2</sub> photoanode modified with both a polypyridyl ruthenium photosensitizer and a Ru(bda)-type water oxidation catalyst (WOC). Nevertheless, photoelectrocatalytic performance of the TiO<sub>2</sub> photoanode is found to gradually decrease with time due to the desorption of the multi-electron-oxidized species of Ru(bda)-type WOC. In this study, a novel copper porphyrin WOC with a pyridyl anchor (CuP-py) has been synthesized to effectively suppress the desorption of multi-electron-oxidized species of WOC due to the extremely lower water solubility. Electrocatalytic water oxidation performance of the CuP-py-modified TiO<sub>2</sub> electrode will be presented.

**Keywords :** Water Oxidation, Copper Porphyrin, TiO<sub>2</sub>, Electrocatalyst

最近我々は、ピリジルアンカーを有するポリピリジルルテニウム光増感剤と Ru(bda)型酸素生成触媒を共吸着させた TiO<sub>2</sub> 電極をフォトアノードとして用いた分子性光電気化学セルにおいて、わずかな外部電圧を印加することによって非常に高い効率で太陽光水分解が進行することを報告した<sup>[1]</sup>。一方、多電子酸化された酸素生成触媒が TiO<sub>2</sub> 電極表面から脱離することによって光触媒機能が徐々に低下してしまうことも明らかとなっている。

本研究では、カチオン性 Cu ポルフィリン CuPTMpy (PTMpy = meso-tetra(4-N-methylpyridyl)porphyrinato)<sup>[2]</sup> が高い酸素生成触媒機能だけでなく高い安定性も併せ持つことに着目し、ピリジルアンカーを導入した新規 Cu ポルフィリン酸素生成触媒(CuP-py、右図)の合成と、これを修飾した TiO<sub>2</sub> 電極の作製を行った。極めて水溶性が低い CuP-py を酸素生成触媒として用いることによって、多電子酸化体が TiO<sub>2</sub> 電極表面から脱離することを抑制できると期待される。講演では、CuP-py を修飾した TiO<sub>2</sub> 電極の酸素生成触媒機能について発表する予定である。



[1] X. Yan, K. Sakai, H. Ozawa, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 13456.

[2] R. Cao, *et al*, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 2613.

# 新規カチオン性 Cu ポルフィリン触媒とポリピリジルルテニウム光増感剤を共吸着した TiO<sub>2</sub> フォトアノードの作製と酸素生成触媒機能

(九大院理<sup>1</sup>) ○Xin Yan,<sup>1</sup> 酒井 健,<sup>1</sup> 小澤 弘宜<sup>1</sup>

Photoelectrocatalytic Water Oxidation Performance of the TiO<sub>2</sub> Photoanode Modified with Novel Cationic Cu Porphyrin and Polypyridyl Ruthenium Photosensitizer

(Kyushu Univ.<sup>1</sup>) ○Xin Yan,<sup>1</sup> Ken Sakai,<sup>1</sup> Hironobu Ozawa<sup>1</sup>

Recently, we have achieved the second highest solar-to-hydrogen conversion efficiency by using the molecular-based TiO<sub>2</sub> photoanode modified with both a polypyridyl ruthenium photosensitizer (**Ru-qpy**) and a Ru(bda)-type water oxidation catalyst (**WOC**). Nevertheless, photoelectrocatalytic performance of the TiO<sub>2</sub> photoanode is found to gradually decrease with time due to the desorption of the multi-electron-oxidized species of Ru(bda)-type **WOC**. In this study, a novel cationic copper porphyrin **WOC** with a pyridyl anchor (**CuP(Hpy)<sub>3</sub>-py**) has been synthesized to further improve the long-term stability of the TiO<sub>2</sub> photoanode. Photoelectrocatalytic performance of the TiO<sub>2</sub> photoanode modified with both **Ru-qpy** and **CuP(Hpy)<sub>3</sub>-py** will be presented.

**Keywords:** solar water splitting; copper porphyrin; water oxidation; photosensitizer; TiO<sub>2</sub> photoanode

最近我々は、ピリジルアンカーを有するポリピリジルルテニウム光増感剤(**Ru-qpy**、図 1)と Ru(bda)型酸素生成触媒(Ru(bda)-py、bda = 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid)を共吸着した TiO<sub>2</sub> 電極をフォトアノードとして用いた分子性光電気化学セルにおいて、非常に高い太陽光-水素変換効率を達成することに成功した。<sup>[1]</sup>

一方、この TiO<sub>2</sub> フォトアノードにおいては、多電子酸化された Ru(bda)-py が TiO<sub>2</sub> 表面から脱離することによって光触媒機能が徐々に低下することも明らかとなっている。本研究では、カチオン性 Cu ポルフィリン CuPTMpy (PTMpy = meso-tetra(4-N-methylpyridyl)porphyrinato)<sup>[2]</sup>が高い酸素生成触媒機能だけでなく高い安定性も併せ持つことに着目し、ピリジルアンカーを有し、かつ高い疎水性を示す新規カチオン性 Cu ポルフィリン酸素生成触媒 (**CuP(Hpy)<sub>3</sub>-py**、図 1)の合成を行った。講演では、**CuP(Hpy)<sub>3</sub>-py** と **Ru-qpy** を共吸着させた TiO<sub>2</sub> フォトアノードの光酸素生成触媒機能について発表する予定である。

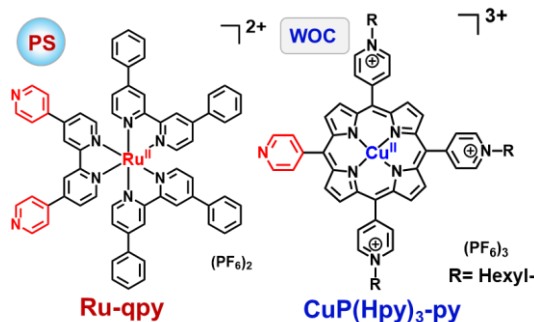


図 1. **Ru-qpy** と **CuP(Hpy)<sub>3</sub>-py** の構造

[1]. X. Yan, K. Sakai, H. Ozawa, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 13456.

[2]. Y. J. Liu, Y. Z. Han, Z. Y. Zhang, W. Zhang, W. Z. Lai, Y. Wang, R. Cao, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 2613.

## 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・山崎 康臣・西林 仁昭

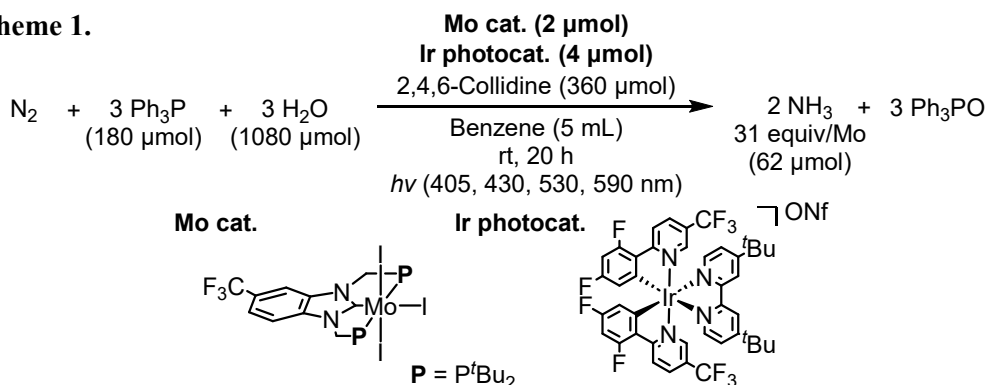
Photocatalytic Ammonia Production with Water as Proton Source (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yoshiki Endo, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

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.<sup>1)</sup> 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<sup>1)</sup>。今回我々は、第三級ホスフィン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。

**Scheme 1.**



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

## 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 ligands<sup>1</sup>.

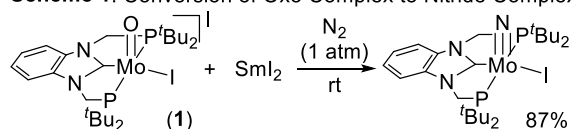
In this study, we report on the unique reactivity of a newly developed oxo complex (**1**, **Scheme 1**) from a molybdenum triiodide complex bearing a pincer ligand. Oxo complex **1** can be converted to a nitride complex as active species for ammonia synthesis in a good yield by reduction under nitrogen 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-808<sup>2</sup> 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

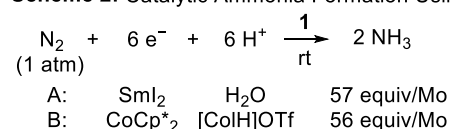
アンモニアは肥料や様々な化成品の原料、エネルギーキャリアとして利用される重要な物質である。当研究室はこれまでにピンサー配位子を有するモリブデントリハロゲン錯体の存在下、常温常圧の窒素ガスと適切な還元剤及びプロトン源を反応させることにより、触媒的なアンモニア合成に成功している<sup>1</sup>。

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-808<sup>2</sup> 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（NEDO）の委託事業（JPNP21020）の結果得られたものです。



## カチオン性ジルコニウム錯体および $B(C_6F_5)_3$ の相乗効果を利用したシランによる二酸化炭素からメタンへの還元反応

(埼玉大院理工) ○前田 翔海・石井 昭彦・中田 憲男

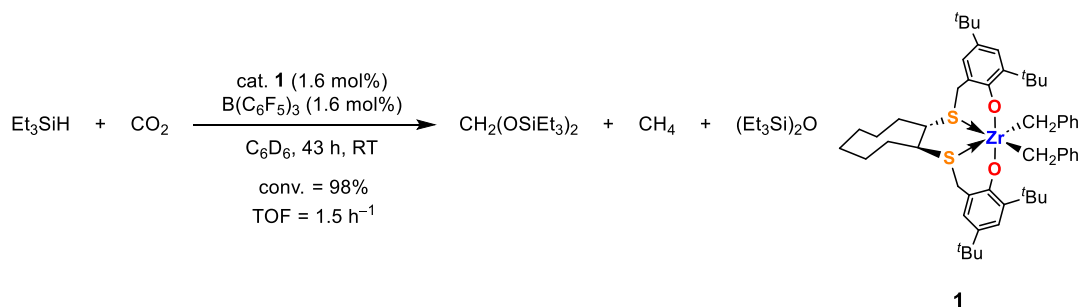
Reduction of carbon dioxide to methane with silanes by using the synergistic effect of cationic zirconium complexes and  $B(C_6F_5)_3$  (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Kakeru Maeda, Akihiko Ishii, Norio Nakata

Carbon dioxide, known as a greenhouse gas, is an abundant and stable C1 carbon source, and has been expected to be used as a raw material for various chemical products. Although catalytic reduction of carbon dioxide by hydroboration and hydrosilylation reactions have been reported so far, there are few examples of the reduction of carbon dioxide up to methane. In this presentation, we describe the reduction of carbon dioxide with silanes catalyzed by cationic zirconium(IV) complexes supported by [OSSO]-type ligands and  $B(C_6F_5)_3$  as a catalyst. The reduction of carbon dioxide (1 atm) with  $Et_3SiH$  in the presence of 1.6 mol% dibenzyl zirconium(IV) complex **1** and  $B(C_6F_5)_3$  proceeded in  $C_6D_6$ , and after 43 h, the formation of bis(siloxy)methane, methane, and siloxane were confirmed by NMR spectroscopies (98% conversion).

**Keywords** : zirconium, carbon dioxide, hydrosilylation, borane, methane

温室効果ガスとして知られる二酸化炭素は、豊富に存在する安定な C1 炭素源であり、様々な化成品の原料としての利用が期待されている。これまでに、触媒的に二酸化炭素を還元するヒドロホウ素化反応やヒドロシリル化反応が報告されているが、メタンまで還元する例は限定的である<sup>1,2)</sup>。当研究室では、硫黄・酸素混合ドナー四座配位子を導入したジルコニウム錯体を合成しており、これらが様々な $\alpha$ -オレフィン類の精密重合における前触媒として作用することを明らかにしている<sup>3)</sup>。本研究では、一連の[OSSO]型四座配位子を有するカチオン性ジルコニウム錯体と  $B(C_6F_5)_3$  を触媒とするシランを用いた二酸化炭素の還元反応を検討したので報告する。

1.6 mol%のジルコニウム錯体 **1** および  $B(C_6F_5)_3$  存在下、1 気圧の二酸化炭素と  $Et_3SiH$  を重ベンゼン中で作用させたところ、43 時間で反応が 98% 進行し、ビス(シロキシ)メタン、メタン及びシロキサンの生成を各種 NMR スペクトルにより確認した。



1) Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362–12363.

2) Wehmschulte, J. R.; Saleh, M.; Powell, R. D. *Organometallics* **2013**, *32*, 6812–6819.

3) Nakata, N.; Toda, T.; Ishii, A. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1597–1610.

## ピリジンを経基盤とした Metal-Organic Layer による触媒反応

(青学大理工<sup>1</sup>・鶴岡高専<sup>2</sup>・島根大材エネ<sup>3</sup>) ○本田 健悟<sup>1</sup>・荒船 博之<sup>2</sup>・澤野 卓大<sup>3</sup>・武内 亮<sup>1</sup>

Catalytic Reactions with Pyridine-Based Metal-Organic Layer (<sup>1</sup>*Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University*, <sup>2</sup>*National Institute of Technology, Tsuruoka College*, <sup>3</sup>*Faculty of Materials for Energy, Shimane University*) ○Kengo Honda,<sup>1</sup> Hiroyuki Arafune,<sup>2</sup> Takahiro Sawano,<sup>3</sup> Ryo Takeuchi<sup>1</sup>

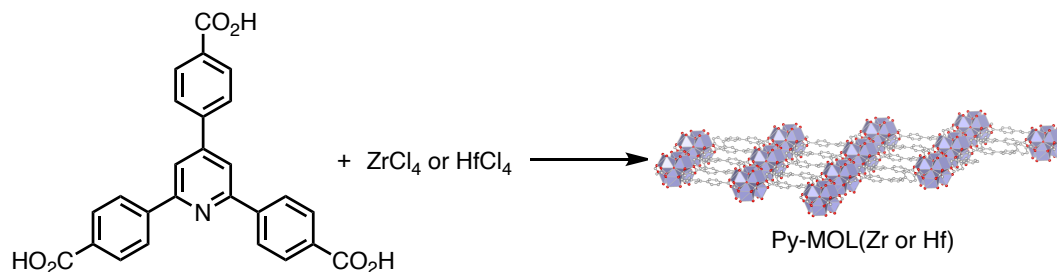
As an emerging class of porous molecular materials, metal-organic frameworks (MOFs) synthesized from metal salts and organic linkers provide a highly tunable platform to realize highly active heterogeneous catalysts. Among MOFs, two dimensional MOFs are categorized as Metal-Organic Layers (MOLs), and MOLs have been regarded as excellent platform with the accessible active sites for catalytic reactions. Our laboratory has recently synthesized novel pyridine-based MOLs.

A mixture of zirconium tetrachloride or hafnium tetrachloride and a tricarboxylic acid containing a pyridine formed new two MOLs. The measurement of powder X-ray diffraction (PXRD) of the MOLs provided similar peaks to a known MOL.<sup>1</sup> The synthesized MOL metalated with a cobalt salt showed high catalytic activity for hydrogenation of alkenes.

**Keywords :** Metal-Organic Layer; Heterogeneous Catalyst; Pyridine; Hydrogenation; Zr-MOF

金属塩と有機リンカーから合成される Metal-Organic Framework (MOF)は新しい種類の多孔性分子材料であり、高い活性をもつ不均一系触媒を実現するための自在に調節可能なプラットフォームを提供する。MOF の中でも2次元構造を持つ MOF は Metal-Organic Layer (MOL)と呼ばれ、活性点に近づきやすいという特徴をもつため触媒反応に適している。我々は最近、ピリジンを経基盤とした新たな MOL の作成に成功した。

塩化ジルコニウムまたは塩化ハフニウムとピリジンを含むトリカルボン酸から新たな MOL を作成した。作成した2つの MOL の粉末X線結晶構造解析は既存の MOL と同様のピークを示した<sup>1</sup>。また、得られた MOL はコバルト錯体を用いてメタル化することが可能であり、アルケンの水素化反応に優れた触媒活性を示した。



- 1) Feng, X.; Song, Y.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8184–8192.



## 可視光エネルギーを用いた触媒的窒素固定反応

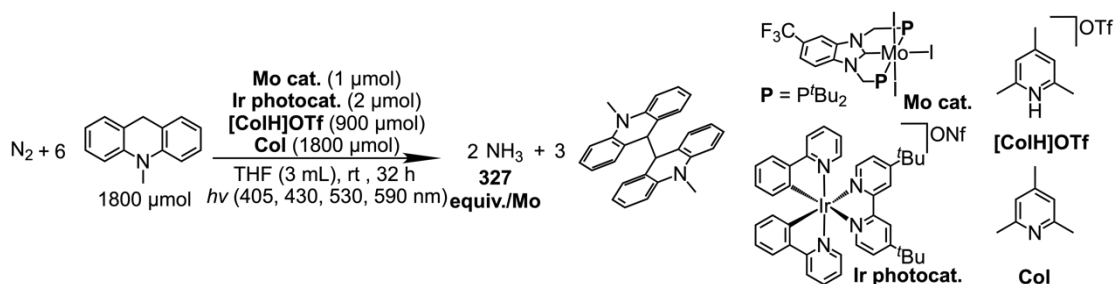
(東大院工) ○久保 貴裕・山崎 康臣・西林 仁昭

Catalytic Nitrogen Fixation Using Visible-Light Photosensitizers (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Takahiro Kubo, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

Recently, we successfully developed visible-light-driven uphill-type ammonia production. Ammonia was photocatalytically produced from the reaction with dihydroacridine as a hydrogen atom donor in the presence of a molybdenum complex and an iridium complex as a catalyst and a photosensitizer, respectively, under ambient conditions and visible-light irradiation. In this reaction system, the amount of produced ammonia was up to only 40 equivalents based on the molybdenum atom of the catalyst. Therefore, further improvement in the catalytic activity is required. In this study, we have investigated effective additives to enhance ammonia production. The amount of produced ammonia and reaction rate were largely improved when adding both a pyridine derivative and its conjugate acid. This is probably because the pyridine derivative functioned as a proton mediator to promote both the proton-coupled electron transfer, which is the key process in the ammonia production from nitrogen, and the deprotonation of dihydroacridine to form a dimer from the dihydroacridine. Furthermore, the amount of produced ammonia reached 327 equivalents when a methyl group was introduced at the nitrogen atom of the dihydroacridine. In the presentation, we will also report on the optimization of reaction conditions and the investigation of the reaction mechanism based on the stoichiometric reactions and absorption spectroscopy during the photolysis.

**Keywords :** Ammonia; Nitrogen Fixation; Photocatalytic Reaction; Molybdenum Complexes

当研究室はこれまでエネルギー蓄積型の光触媒的アンモニア合成反応の開発を行ってきた。その中でモリブデン錯体触媒 (**Mo cat.**)、イリジウム光増感錯体 (**Ir photocat.**)、ジヒドロアクリジン (水素原子供与体) を用いた際に、室温・常圧の温和な反応条件下、可視光照射により窒素からアンモニアが光触媒的に生成することを見出した<sup>1)</sup>。しかし、本反応系におけるアンモニア生成量は最大でモリブデン錯体あたり 40 当量と十分ではなく改善が望まれた。そこで今回我々は、反応を促進できる添加物を模索した。ピリジン誘導体及びその共役酸を同時に加えたところ、アンモニア生成量及び生成速度の両方が向上することが明らかになった。これはピリジン誘導体がプロトンメディエーターとして機能し、窒素からアンモニアへの変換に必要な「プロトン共役電子移動反応」とジヒドロアクリジンから二量化した酸化生成物への変換に必要な「脱プロトン化反応」の両方を促進したためと考えられる。さらにジヒドロアクリジンの窒素原子上にメチル基を導入したところ、反応活性が向上して最大のアンモニア生成量は 327 当量に達した。発表では、反応条件の検討結果に加え、量論反応及び光照射中の吸収スペクトル測定結果に基づく反応機構の検討結果も併せて報告する。



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

## 新規モリブデンニトリド錯体を用いた窒素分子からイソシアネートへの触媒的変換反応

(東大院工) ○杉山 敬太・杉野目 駿・西林 仁昭

Catalytic Conversion of Dinitrogen to Isocyanate with Newly Prepared Molybdenum–Nitride Complexes (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Keita Sugiyama, Shun Suginome, Yoshiaki Nishibayashi

Recently, direct and catalytic synthesis of organonitrogen compounds from dinitrogen under ambient conditions has attracted attention considering enormous energy required to produce ammonia as an intermediate. Our group for the first time reported the catalytic reaction to produce isocyanate ( $\text{NCO}^-$ ) as one of the organonitrogen compounds directly from dinitrogen by using molybdenum-nitride-iodo complexes as catalysts.<sup>1)</sup>

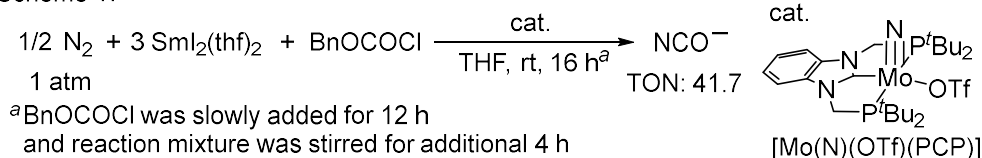
Herein, we have investigated the reaction mechanism of  $\text{NCO}^-$  formation in detail, and newly designed molybdenum complexes to further improve catalytic activity. As a result, we achieved the direct synthesis of over 40 equivalents of  $\text{NCO}^-$  per the catalysts from dinitrogen by using molybdenum-nitride-triflate complexes as catalysts and benzyl chloroformates as carbon-centered electrophiles (Scheme 1).

**Keywords :** molybdenum-nitride complex; isocyanate; organonitrogen compound; pincer-type ligand; nitrogen fixation

近年、生産に多量のエネルギーが必要なアンモニアを経由せず、常温常圧の温和な条件下で窒素分子から直接、含窒素有機化合物へと触媒的に変換する反応の開発が期待されている。当研究室は以前、前述の反応の初めての例として、PCP型ピンサー配位子を有するモリブデンニトリドヨード錯体を触媒とし、還元剤としてヨウ化サマリウム、炭素求電子剤としてクロロギ酸メチルを用いて窒素分子から直接的に含窒素有機化合物の一つであるイソシアネート( $\text{NCO}^-$ )へと変換する触媒反応を報告した<sup>1)</sup>。

今回我々は、 $\text{NCO}^-$ 生成反応の機構解析を行うとともに、より高い活性を持つ新規モリブデン錯体の設計・合成を行った。その結果、新規に開発したモリブデンニトリドトリフレート錯体を触媒とし、炭素求電子剤としてクロロギ酸ベンジルを用いることで、触媒あたり40当量以上の $\text{NCO}^-$ を窒素分子から直接合成できることを見出した(Scheme 1)。講演では、量論反応の結果を踏まえ、反応機構について詳細に報告する予定である。

Scheme 1.



- 1) Itabashi, T.; Arashiba, K.; Egi, A.; Tanaka, H.; Sugiyama, K.; Suginome, S.; Kuriyama, S.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6161.