

## ピリジニウム基を導入した PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と触媒的窒素固定反応

(東大院工) ○會津 伊吹・杉野目 駿・西林 仁昭

Preparation of Molybdenum Complexes Bearing PCP-type Pincer Ligands with Pyridinium Groups and their Catalytic Activities toward Nitrogen Fixation (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Ibuki Aizu, Shun Suginome, Yoshiaki Nishibayashi

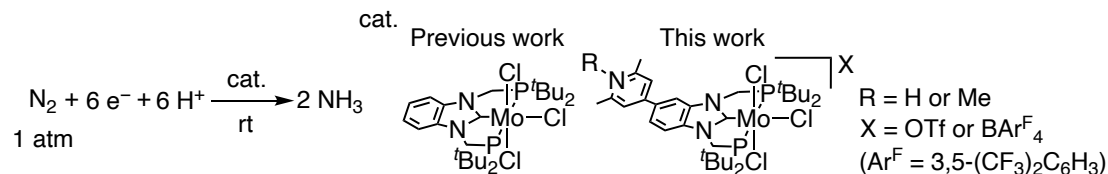
Ammonia is an essential compound as a raw material for fertilizers and pharmaceuticals. Ammonia is currently synthesized by the Haber-Bosch process, where nitrogen gas reacts with hydrogen gas under harsh conditions. The issues with this process are its huge energy consumption and significant CO<sub>2</sub> emissions during the production of hydrogen gas. Against this background, molecular catalysts have attracted attention to enable ammonia synthesis using reductants and proton sources instead of hydrogen gas under extremely mild conditions.

We previously found that molybdenum complexes bearing pincer-type ligands worked as highly active catalysts for nitrogen fixation under ambient reaction conditions.<sup>1)</sup> Based on the significant improvement of the catalytic activity upon the introduction of electron-withdrawing groups to the pincer ligands,<sup>2)</sup> we have newly designed and prepared molybdenum complexes bearing PCP-type pincer ligands with protonated and methylated pyridine (pyridinium) groups. In the presentation, we will report on the catalytic ammonia synthesis by using these complexes as catalysts in detail.

**Keywords :** nitrogen fixation; ammonia; pincer ligand; ionic group

アンモニアは肥料や医薬品の原料として重要な化合物である。しかし、現在アンモニアは不均一系触媒を用いて窒素ガスと水素ガスを高温・高圧下で反応させるハーバー・ボッシュ法により合成されており、その多量のエネルギー消費と、原料である水素ガスの製造に伴う大量の CO<sub>2</sub> 排出が課題となっている。このような背景から、水素ガスの代わりに還元剤とプロトン源を用いた温和な条件でのアンモニア合成を可能にする分子触媒が特に注目を集めている。

当研究室では、PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体が高活性な窒素固定触媒として働くことを見出している<sup>1)</sup>。ピンサー配位子へ電子求引性置換基を導入することで触媒活性が飛躍的に向上する<sup>2)</sup>ことを踏まえて、今回はより強い電子求引性基として働くと考えられるプロトン化およびメチル化されたピリジニウム基を持つ PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体を設計・合成した。講演では、これらの新規錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応に関して詳細に議論する。



1) A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874. 2) Y. Ashida, T. Mizushima, K. Arashiba, A. Egi, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 635.

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。