

窒素ガスおよびケテンからの触媒的アミド合成

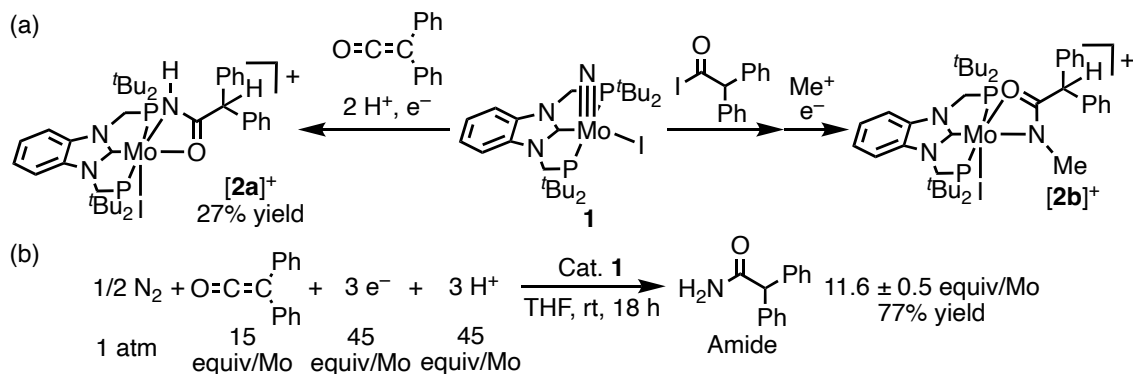
(東大院工) ○宮崎 朋幸・杉野目 駿・西林 仁昭

Catalytic Synthesis of Amide from Dinitrogen and Ketene (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Tomoyuki MIYAZAKI, Shun SUGINOME, Yoshiaki NISHIBAYASHI

It is desired to develop direct and catalytic conversion of dinitrogen into organonitrogen compounds under mild conditions. Our group previously reported the catalytic formation of cyanate anion from dinitrogen in the presence of a catalytic amount of molybdenum–nitride complex **1**.¹ As an extensive study, we have investigated the reactivity of complex **1** in more detail for further development of catalytic reactions to produce organonitrogen compounds from dinitrogen. As a result, we found that the reaction of nitride complex **1** with diphenylketene as a carbon-centered electrophile in the presence of a reductant and proton source afforded the corresponding molybdenum–amidate complex **[2a]⁺** accompanied by the nitrogen–carbon bond formation. On the other hand, *N*-methylamidate complex **[2b]⁺** as an analogue of **[2a]⁺** was formed by using methylating reagent instead of proton source through twofold nitrogen–carbon bond formation on the nitride ligand. Based on the above stoichiometric reactions, we developed the catalytic reaction of dinitrogen (1 atm) with diphenylketene, reductant, and proton source in the presence of complex **1** at room temperature to afford 12 equiv of the corresponding primary amide based on the molybdenum atom.

Keywords : molybdenum; nitride complex; organonitrogen compound; acylimide complex; amide

温和な反応条件下で窒素ガスを直接的かつ触媒的に含窒素有機化合物へと変換する反応の開発が望まれている。当研究室は以前、モリブデンニトリド錯体 **1** を触媒として用い、窒素分子から窒素–炭素結合を有するシアン酸イオンを直接合成する触媒反応を報告した¹。今回我々は、さらなる触媒反応の開発に向け、モリブデンニトリド錯体 **1** の反応性をより詳細に検討した。その結果、錯体 **1** に対し、炭素求電子剤であるケテンを還元剤とプロトン源の存在下反応させることで、窒素–炭素結合の形成を伴ってモリブデンアミデート錯体**[2a]⁺**が生成することを見出した。一方で、プロトン源に替えてメチル化剤の存在下で反応を行うと、ニトリド配位子に対する二度の窒素–炭素結合の形成を経て *N*-メチルアミデート錯体**[2b]⁺**が生成した。以上の化学量論反応の結果を踏まえ、常圧の窒素ガス雰囲気下、錯体 **1** を触媒として、ジフェニルケテン、還元剤、プロトン源を室温で反応させたところ、対応する1級アミドが錯体 **1** に対して12当量、収率77%で得られた。これは窒素ガスから触媒的にアミドが生成したことを示している。



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