

N-ヘテロサイクリックカルベン骨格 PCP 型ピンサー配位子を有する新規鉄窒素錯体の合成と触媒能

○須藤 皓平、栗山 翔吾、田辺 資明、西林 仁昭

Preparation and catalytic activity of novel iron-dinitrogen complexes bearing *N*-heterocyclic carbene-based PCP-type pincer ligands (*School of Engineering, The University of Tokyo*)

○Kohei Sudo, Shogo Kuriyama, Yoshiaki Tanabe, Yoshiaki Nishibayashi

Catalytic nitrogen fixation using iron complexes has been extensively studied due to the essential role of iron in both industrial and biological nitrogen fixation. Our group found that iron-dinitrogen complexes bearing pyrrole- and benzene-based anionic pincer-type ligands worked as efficient catalysts for nitrogen fixation. As an extensive study, we have newly designed and synthesized iron-dinitrogen complexes bearing *N*-heterocyclic carbene-based neutral PCP-type pincer ligands. As a result, we have found that these novel iron-dinitrogen complexes have a catalytic activity toward nitrogen fixation comparable with our previous iron complexes.

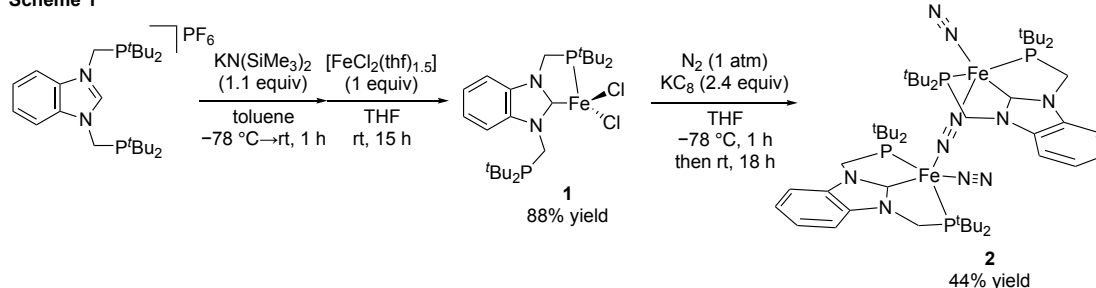
Keywords : *Iron-Dinitrogen Complex, N-Heterocyclic Carbene, Ammonia, Hydrazine, Pincer Ligand*

鉄は工業的アンモニア合成法に必須の固体触媒、および生物窒素固定の酵素ニトロゲナーゼにおいて鍵となる元素であり、近年分子状鉄錯体を用いた温和な条件下での触媒的窒素固定が盛んに研究されてきた。当研究室では、ピロール骨格やベンゼン骨格を含むアニオン性ピンサー型配位子を有する鉄窒素錯体が窒素固定反応の高効率な触媒として働くことを見出してきた^{1,2)}。一連の研究成果を踏まえて、*N*-ヘテロサイクリックカルベン骨格を含む中性 PCP 型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を新規に設計合成した。

PCP 型ピンサー配位子と塩化鉄を室温中反応させることで、二座配位錯体 (**1**) が得られた。さらに **1** を窒素雰囲気下 KC_8 で還元することで対応する窒素架橋二核錯体 (**2**) を収率 44% で単離した (**Scheme 1**)。

合成に成功した錯体 **2** について、温和な反応条件下での窒素からのアンモニアおよびヒドラジン生成反応における触媒活性を検証したところ、錯体 **2** は先行研究と同等の高い触媒活性を有することを明らかにした。講演では触媒反応の詳細について紹介する。

Scheme 1



1) S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12181. 2) S. Kuriyama, T. Kato, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 683.

この成果は、NEDO の委託業務 (JPNP21020) の結果得られたものです。