

モリブデン錯体を用いた触媒的窒素固定反応に関する理論的検討

(京大福井セ¹・九大先導研²・大同大教養³・東大院工⁴) ○中村 泰司¹・江木 晃人²・田中 宏昌³・荒芝 和也⁴・許斐 明日香²・西林 仁昭⁴・吉澤 一成¹

Theoretical Study of Nitrogen Fixation Catalyzed by Molybdenum Complex (¹*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*, ²*Institute for Materials Chemistry and Engineering and IRCCS, Kyushu University*, ³*School of Liberal Arts and Sciences, Daido University*, ⁴*Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo*)
○Taiji Nakamura,¹ Akihito Egi,² Hiromasa Tanaka,³ Kazuya Arashiba,⁴ Asuka Konomi,² Yoshiaki Nishibayashi,⁴ Kazunari Yoshizawa¹

Homogeneous catalytic reactions using Mo complexes allow nitrogen fixation to proceed under mild conditions. Nishibayashi and coworkers have reported an effective catalytic cycle using H₂O/SmI₂ as a proton/electron source.¹⁾ In this study, we theoretically designed PCP-type pincer ligands based on N-heterocyclic carbenes in order to improve the catalytic activity of Mo complexes in nitrogen fixation reactions. DFT calculations have demonstrated the possibility of controlling the catalytic activity by introducing substituents into the PCP ligands. In particular, focusing on the rate-limiting step of the catalytic reaction, the conversion of the Mo-nitride complex to the Mo-ammonia complex, the introduction of a strong electron-withdrawing substituent to the PCP-type pincer ligand has a significant effect on the bond dissociation enthalpy of the N-H bond formed in the rate-limiting step.

Keywords : Computational Chemistry; Nitrogen Fixation; Molybdenum Complex

西林らにより開発されたモリブデン(Mo)錯体を用いた均一系触媒反応では、H₂O/SmI₂をプロトン源/電子源とすることで、温和な条件下で窒素固定が達成される(Fig. 1).^{1),2)} 本研究では、窒素固定反応における触媒活性を向上させることを目的とし、N-ヘテロ環カルベンを分子骨格とするPCP型ピンサー配位子の理論的分子設計を行った。密度汎関数法(DFT)計算によるスクリーニングにより、電子供与基や電子求引基をPCP配位子に導入することで、触媒活性を制御できる可能性を理論的に示した。³⁾ 特に、触媒反応の律速段階であるMo-ニトリド錯体からMo-アンモニア錯体への変換に着目したところ、PCP型ピンサー配位子に強い電子求引性の置換基を導入することで、律速段階の反応で生成するN-H結合の結合解離エンタルピーが上昇することが予測された。

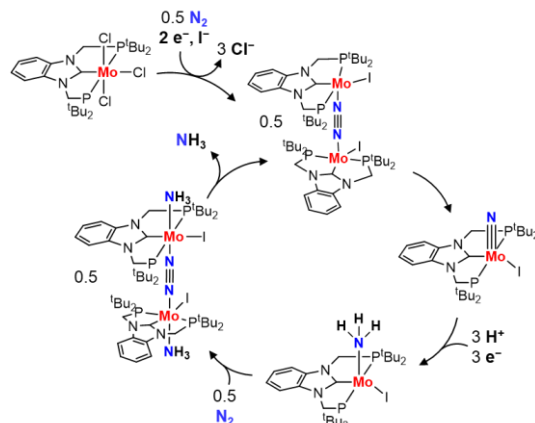


Figure 1. Expected catalytic reaction mechanism.

1) Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature*, **2019**, 568, 536.

2) Y. Ashida, T. Mizushima, K. Arashiba, A. Egi, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Synth.* **2023**, 2, 635.

3) A. Egi, H. Tanaka, T. Nakamura, K. Arashiba, Y. Nishibayashi, K. Yoshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, 97, uoae041.

この成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託業務（JPNP21020）の結果得られたものである。