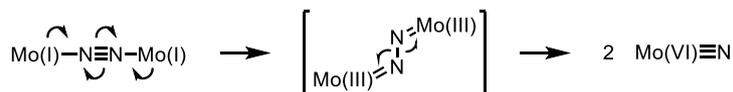


Q1. Peters の Fe 触媒で Fe-B の点線がどういうことか？

セミナー中にも回答しましたが Fe-B 間の相互作用の程度を表しています。右図 C のように (TPB)Fe(N<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, (TPB)Fe(NNH<sub>2</sub>), (TPB)FeN<sup>+</sup>と、プロトン化によって構造が変化するにつれて Fe-B 間の距離が 2.34 Å, 2.59 Å, 2.95 Å に、また結合次数が 0.63, 0.51, <0.1 へと変化する様子が示されています。(J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 15312)

Q2. 西林先生の Mo 触媒で NN 三重結合を切るメカニズムは？

形式的には次のように書けます。



Q3. NN 三重結合を切るメカニズムから格段に触媒活性が向上しているのはなぜか？

正確な理由は分かっていないようです。西林先生らは理由として、PT/ET の素過程の数が減少することや、この Mo 種だと水素の発生が抑制されるのではないかといったことを可能性として挙げています。

Q4. Schrock の触媒では 2 量体の形成を抑制した方がよいのに対し、西林先生の触媒は 2 量体として機能するのはなぜか？

Schrock の触媒では二量体を形成すると比較的安定な状態となって反応が進行しなくなるようですが、西林先生の錯体では末端の窒素があるので、プロトン化されて反応が進行します。

Q5. 反応自体は 1 電子還元など単純なステップからなるが、触媒のデザインは何が難しいのか？

触媒デザインが確立されているわけではないのでわかりません。立体や錯体の安定性など様々な要因を考慮する必要があるのではないのでしょうか。

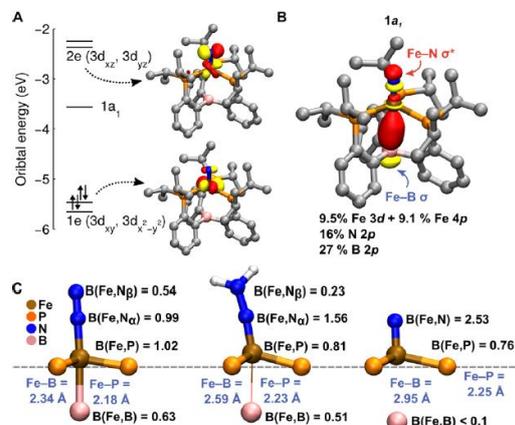


Figure 3. (A) Frontier Kohn–Sham orbitals computed for [(P<sub>3</sub><sup>B</sup>)Fe≡N]<sup>+</sup>. (B) Löwdin population analysis of the empty 1a<sub>1</sub> frontier orbital of [(P<sub>3</sub><sup>B</sup>)Fe≡N]<sup>+</sup>. (C) Geometric analysis of the bonding in [(P<sub>3</sub><sup>B</sup>)Fe(N<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>, [(P<sub>3</sub><sup>B</sup>)Fe(NNH<sub>2</sub>)], and [(P<sub>3</sub><sup>B</sup>)Fe≡N]<sup>+</sup>. The Fe–B distances from DFT models are given, along with the average Fe–P bond length from the EXAFS data. Shown in black are the Mayer bond orders (the average in the case of Fe–P).