

論文の内容の要旨

論文題目 Activation and Transformation of Molecular Nitrogen and Acetylene
on Group 6 Transition Metals

和訳 (6族遷移金属上での窒素分子およびアセチレンの活性化と変換)

氏名 石野 博重

低原子価の遷移金属錯体、とりわけ $\{M(\text{phosphine})_4\}$ の組成をもつ0価のモリブデンおよびタングステン錯体の金属フラグメントが様々な小分子化合物の活性化に有効であることはよく知られている。本研究ではこのフラグメントを用いた窒素分子およびアセチレンの活性化と変換反応について検討を行った。

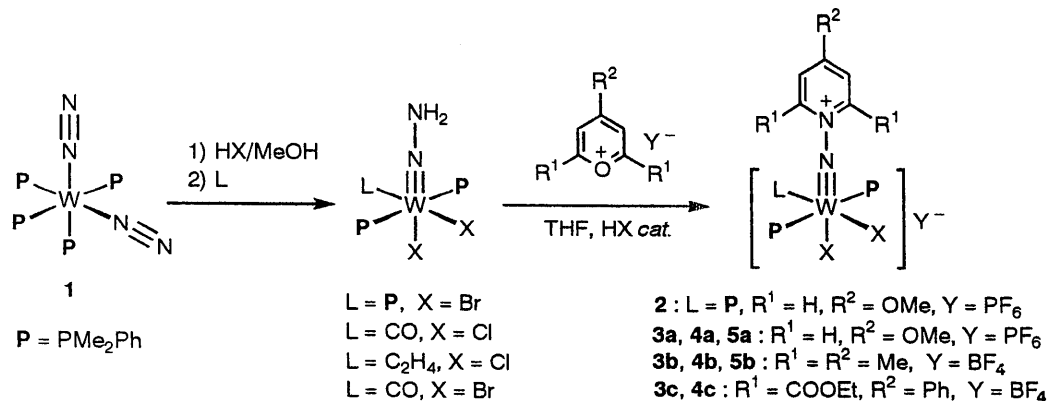
まず、窒素分子から含窒素複素環化合物の直接的合成法の開発を検討し、最も重要な含窒素有機化合物の一つであるピリジンを合成する方法を確立した。

また、窒素固定酵素ニトロゲナーゼにおける窒素分子の活性化が多核金属サイトで進行していることから、多核窒素錯体における窒素分子の高度な活性化が最近注目を集めている。しかしながら異種金属を含む多核窒素錯体の例はまだ少なくその反応性はほとんど知られていない。そこで本研究では様々な架橋窒素錯体を合成し、その構造並びに反応性について検討を加えた。

第3に、配位窒素分子の反応性検討の過程できわめて稀な d^6 5配位モノアセチレン錯体が合成できることを見出し、いくつかの反応性を明らかにした。

【1】ピリジニオイミド錯体の合成と反応性

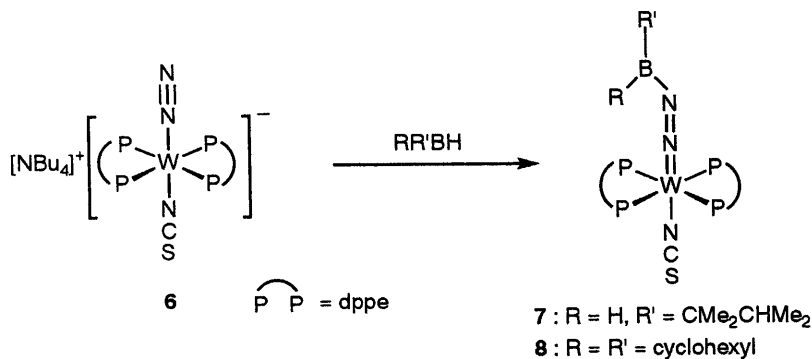
窒素錯体 $\text{cis-}[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ (1) の配位窒素分子をプロトン化および配位子交換して得られるヒドラジド(2-)錯体にピリリウムカチオンを反応させると、錯体上に配位窒素由来のピリジン環を有する(1-ピリジニオ)イミド錯体(2-5)が収率良く得られた。



さらに、得られた錯体は水酸化カリウムやコバルトセンとの反応により容易に N-N 結合の開裂を起こしピリジン誘導体を与えることが判明した。本研究で合成したピリジニオイミド錯体は、金属錯体上における窒素分子からアンモニアへの変換の重要な中間体の一つであるヒドラジジウム錯体の一種であると考えられるが、今回見出された一連の反応は単離されたヒドラジジウム錯体で実際に N-N の結合の開裂が認められた最初の例であり、窒素固定の研究に重要な知見を与えるものである。

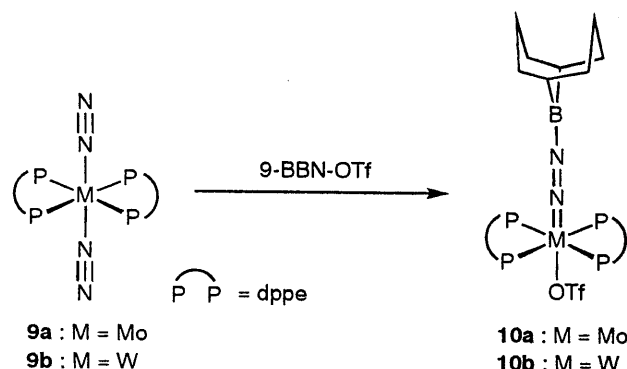
【2】ポリルジアゼニド錯体の合成と構造

配位窒素分子の新たな反応性開発を目指して窒素錯体とボラン類の反応を検討した。1, 2 級ボランとアニオン性窒素錯体 $[\text{NBu}_4][\text{W}(\text{NCS})(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]$ (**6**; $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) との反応により、配位窒素分子への直接ポリル化によるポリルジアゼニド錯体 $[\text{W}(\text{NCS})(\text{N}=\text{NBRR}')(\text{dppe})_2]$ (**7**, $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CMe}_2\text{-CHMe}_2$; **8**, $\text{R} = \text{R}' = \text{cyclohexyl}$) を合成し、その構造を明らかにすることが出来た。



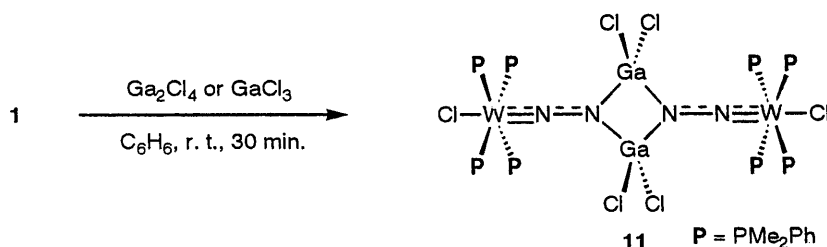
さらに、窒素錯体 $\text{trans-}[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**9a**, $\text{M} = \text{Mo}$; **9b**, $\text{M} = \text{W}$) と 9-borabicyclo[3.3.1]nonyl triflate の反応からは典型金属-遷移金属間の架橋錯体では非常に珍しい直線状の W-N-N-B コアを持つ錯体 $[\text{M}(\text{OTf})-(\text{N}=\text{NBC}_8\text{H}_{14})(\text{dppe})_2]$

(N=NBC₈H₁₄)(dppe)₂] (**10a**, M = Mo; **10b**, M = W) が得られることを見出した。以上の反応は配位窒素分子のボリル化反応としては最初の例であり、窒素分子の新たな反応性を見出すことが出来た。



【3】 タングステン-ガリウム 4 核架橋窒素錯体の合成と構造

ガリウムを含む窒素錯体の例は全く知られていないことから、ガリウム化合物と窒素錯体との反応にも検討を加えた。窒素錯体 **1** を Ga₂Cl₄ または GaCl₃ と反応させると、タングステンとガリウムを含む新規な混合金属架橋窒素錯体 [{WCl(PMe₂Ph)₄(μ₃-N₂)}₂(GaCl₂)₂] (**11**) が得られ、X 線構造解析によりその構造を明らかにした。

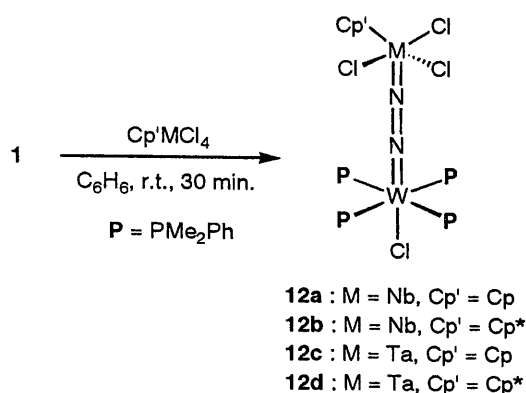


【4】 6 族と 4、5 族遷移金属を含む異種金属架橋窒素錯体の合成、構造、および反応性

架橋型窒素錯体は窒素分子の高度な活性化状態として興味深い化合物である。1 と 4 族メタロセンの反応によりタングステン-4 族金属架橋窒素錯体 that 得られることが以前報告されているが、本研究では多様な構造の 4, 5 族金属錯体と 6 族窒素錯体の反応により異種金属架橋窒素錯体を得る一般的な合成法の確立を行った。

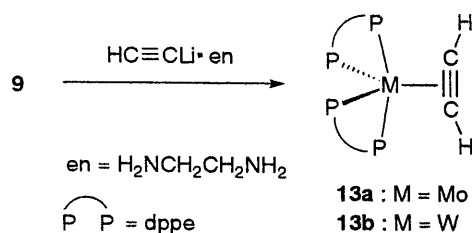
まず、dppe を補助配位子とする窒素錯体 **7**, **9** と [CpTiCl₃] を反応させることによっても架橋窒素錯体 [W(NCS)(dppe)₂(μ-N₂)TiCpCl₂], [WCl(dppe)₂(μ-N₂)TiCpCl₂] が得られることを見出し、その構造の詳細を明らかにした。

続いて、5 族金属化合物と窒素錯体との反応を検討した。窒素錯体 **1** に $[\text{Cp}'\text{MCl}_4]$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) を反応させたところ、タングステンとニオブ、タンタル間に架橋二窒素配位子を持つ異種金属二核窒素錯体 $[\text{WCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu\text{-N}_2)\text{MCp}'\text{Cl}_3]$ (**12**) が得られ、X 線解析により構造の詳細を明らかにした。さらに、ニオブ、タンタルのメチル錯体と窒素錯体の反応からも同様な架橋錯体を得ることに成功した。5 族金属を含む異種金属架橋窒素錯体の例は非常に限られており、架橋二窒素配位子の特徴を明らかにする上で本研究は重要な知見を与えるものである。



【5】5 配位 $\text{M}(0)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) モノアセチレン錯体の合成、構造、反応性

低原子価金属錯体に配位したアルキン類は様々な反応性を示すことが知られており、多くの研究が行われている。中でも 4 電子ドナーとしてのアルキン配位子は構造化学、反応性の両面から興味を持たれている。しかしながら、5 配位 d^6 金属中心を持つ 4 電子供与アルキン錯体の合成例は非常に少なく、反応性も未知であった。本研究では、**9** にリチウムアセチリドエチレンジアミン錯体を反応させることにより、アセチレン 1 分子が金属上に side-on 型で配位した 5 配位モノアセチレン錯体 $[\text{M}(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{dppe})_2]$ (**13a**, $\text{M} = \text{Mo}$; **13b**, $\text{M} = \text{W}$) が得られることを見出し、このアセチレン配位子が 4 電子供与性であることを明らかにした。



さらに **13** とフェロセニウム塩および酸との反応では、溶媒の種類によってカチオン性アセチレン錯体、メタラシクロプロペン錯体、カルビン錯体と各々異なる生成物を与えるという興味深い事実を見出した。アルキン炭素への求核攻撃によるメタラシクロプロペンの生成にはいくつかの例が知られているが、分子内の配位リン原子が求核的にカップリングする例はこれまでに報告がない。またモリブデンのメタラシクロプロペン錯体が安定なのに対して、タングステンのメタラシクロプロペン錯体は容易にかつ可逆的に P-C 結合の開裂・再形成を起こすなど、中心金属の違いに基づく反応性の相違についても興味ある事実を見出した。