4 族メタロセン錯体を用いた N_2 と CO_2 からヒドラジン類の合成 Syntheses of Substituted Hydrazines from N_2 and CO_2 Promoted by Group 4 Metallocenes

有川 康弘 (長崎大学大学院生産科学研究科)

Yasuhiro Arikawa (Graduate School of Science and Technology, Nagasaki University)

Received July 28, 2008; E-mail: arikawa@nagasaki-u.ac.jp

Abstract. Activation of atmospheric dinitrogen under mild conditions has remained a challenge to chemists for more than a century. In addition to the fixation of dinitrogen to ammonia, direct elaboration of inert atmospheric N_2 into more value-added organic molecules is also attractive for the evolution of ammonia-independent synthetic pathways. Chirik et al. have found the rich chemistry of substituted bis(cyclopentadienyl)zirconium and hafnium complexes (metallocenes) bearing side-on coordinated dinitrogen ligands. As extension of this chemistry, syntheses of substituted hydrazines from N_2 and CO_2 , which are both abundant chemical feedstocks, promoted by hafnocene and zirconocene were discovered. Addition of 2 equiv of carbon dioxide to the hafnocene and the *ansa*-zirconocene dinitrogen complexes resulted in insertion into M-N bonds, forming dicarboxylated diazenido complexes, where their insertion patterns are different. Subsequent treatments with Me_3SiH liberated dicarboxylated silyl-substituted hydrazines. Moreover, for the zirconocene type, new N-C bonds were also assembled by addition of methyl triflate before liberation of hydrazines by treatments with electrophiles.

窒素分子からアンモニアへの変換は、最も重要な反応の一つであり、温和な条件下での触媒的な窒素の固定化は 100 年以上にわたる化学者への課題である。近年、窒素分子の活性化に関して、興味深い研究がいくつか報告されているが¹⁻⁴⁾、アンモニア合成にはまだ課題が残されている。また、アンモニアを生成させずに、直接大気中の窒素分子から、より付加価値の高い有機分子へと変換する合成法も興味もたれている。最近、大気中に豊富に存在する窒素および二酸化炭素分子からヒドラジンが合成されたので、本稿ではこれを紹介したい。

P. J. Chirik らは、4 族メタロセン錯体のシクロペンタジエニル基上の置換基を絶妙に調節することで、side-on 型窒素錯体を単離しており、この錯体を水素分子と反応させることで、アンモニアが生成することをすでに発見している⁴⁾。そこで、hafnocene を用いた窒素錯体を 2 当量の CO_2 と反応させたところ、形式的に Hf-N 結合に 2

Scheme 1 Carboxylation of the hafnocene dinitrogen complex and liberation of the silylated *N,N*-dicarboxylated hydrazine.

つの CO_2 が挿入した錯体 **1** が単離された (Scheme 1)⁵⁾。1 つの N 原子が 2 度カルボキシル化されているため、同じ側に CO_2 が挿入している。この N-C 結合形成反応は、同位体ラベル実験や X 線構造解析などにより同定している。また、この錯体 **1** の生成の中間体を観測するため、当量の CO_2 と反応させたところ、錯体 **1** (30 %)、原料錯体 (40 %) および 2 種類の錯体 (**A**, **B**) を検出しており、図のような構造を推定している (Fig. 1)。しかし、この 2 種類の錯体のどちらも CO_2 と反応させても、錯体 **1** には変化しない。

Fig. 1 Proposed structures for **A** and **B**.

この生成した $[N_2C_2O_4]^{4-}$ 部位を取り出すため、錯体 **1** と過剰の Me_3SiH を反応させたところ、ヨウ素架橋錯体 **2** が単離された。錯体 **2** は、1 つのカルボニル基がシリル化されており、NMR によりそのシリル基がすばやく 2 つのカルボニル基の間を移動していることが分かった。さらに、錯体 **2** を過剰の Me_3SiH と反応させることで、3 日後には $(\eta^5-C_5Me_5H)_2HfI_2$ とともに置換ヒドラジン **3** が生成した (収率 ~85%)。

この生成した $[N_2C_2O_4]^{4-}$ 部位を取り出すため、錯体 **1** と過剰の Me_3SiH を反応させたところ、ヨウ素架橋錯体 **2** が単離された。錯体 **2** は、1 つのカルボニル基がシリル化されており、NMR によりそのシリル基がすばやく 2 つのカルボニル基の間を移動していることが分かった。さらに、錯体 **2** を過剰の Me_3SiH と反応させることで、3 日後には $(\eta^5-C_5Me_5H)_2HfI_2$ とともに置換ヒドラジン **3** が生成した (収率 ~85%)。

前述の hafnocene の類似体である zirconocene を用いた窒素錯体では、 N_2 配位子の side-on から end-on への異性化が容易に起きるため、反応物の配位による N_2 分子の脱離が問題となっている⁶⁾。そこで、その異性化が非常に遅い *ansa* 型の窒素錯体を合成し、この錯体と CO_2 との反応を行っている (Scheme 2)⁷⁾。この反応により CO_2 挿入

連絡先著者名: 有川 康弘

連絡先: 852-8521 長崎市文教町 1-14

長崎大学大学院生産科学研究科

Tel: 095-819-2673 Fax: 095-819-2684

Corresponding Author: Yasuhiro Arikawa

Address: Bunkyo-machi 1-14, Nagasaki 852-8521, Japan

Keywords: N_2 activation, carbon dioxide, nitrogen-carbon bond formation, hydrazine, group 4 metallocenes

錯体 **4** が得られ、錯体 **4** は錯体 **1** とは異なり、それぞれの N 原子がカルボキシル化されている。残念ながら、錯体 **4** は溶液中において非常に不安定なため ($t_{1/2} \sim 30$ min)、X 線構造解析には成功していないが各種スペクトルにより同定している。当量の CO_2 を用いても錯体 **4** が 50% 得られるのみである。

同様に、過剰の Me_3SiI と錯体 **4** を反応させたところ、ヒドラジン **5** が生成した。別のタイプのヒドラジンを

Scheme 2 Carboxylation of the *ansa*-zirconocene dinitrogen complex and liberation of the *N,N'*-dicarboxylated hydrazines.

合成するため、錯体 **4** を CH_3OTf と反応させたところ、bis(triflate) 錯体とともに新たに N-C 結合が形成された錯体 **6** が得られた (X 線構造解析はされていない)。錯体 **6** に過剰の CH_3OTf や CH_3I を反応させても、ヒドラジンは遊離してこないが、加水分解や過剰の Me_3SiI との反応により、それぞれヒドラジン **7** および **8** が生成した。

今後、窒素錯体のさらなる反応性や触媒反応への展開などが期待される。

引用文献

- 1) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **301**, 76 (2003).
- 2) M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 99 (1999).
- 3) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.*, **200–202**, 379 (2000).
- 4) J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature*, **427**, 527 (2004).
- 5) W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2858 (2007).
- 6) W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10696 (2006).
- 7) D. J. Knobloch, H. E. Toomey, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4248 (2008).

Cr(I)-Cr(I) 5重結合を有する錯体とその系列錯体での 金属間結合長の違いの量子化学計算による説明

Explanation for Differences in Metal-metal Bond Lengths between Quintuple Bonded Cr(I)-Cr(I) Complex and Related Complexes by Quantum Chemistry Calculation.

北河 康隆 (大阪大学大学院理学研究科)

Yasutaka Kitagawa (Department of Chemistry, Graduate School of Science Osaka University)

Received July 30, 2008; Email: kitagawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Abstract. In this paper, a topic about recent theoretical calculations for di-chromium(I) complex and its related complexes is introduced. In 2005, a synthesis of a novel complex which has a short Cr(I)-Cr(I) bond was reported by Power's group. In the paper, they also indicated that the complex had a quintuple Cr(I)-Cr(I) bond with DFT calculations. Interestingly, other complexes consisted of Fe and Co ions did not show such a short metal-metal bond even if one used same ligands. In order to explain the structures of those complexes, they optimized the geometries by theoretical calculations. First, they optimized the Cr(I)-Cr(I) bond with simple ligands and the results indicated that the multiple bond is the origin of the short Cr-Cr bond. They, next, suggested an importance of an interaction between metal and π electrons of phenyl ligands. Their calculations indicate that the interaction

seems to elongate metal-metal bonds especially for Fe and Co complexes although it hardly affects to the Cr(I)-Cr(I) bond length.

結合次数を用いた化学結合の分類は、分子化学の中でも最も基礎的な概念である。典型元素における最大結合次数は『3』であり、この3重結合というのが、安定分子の最高結合次数として長らく信じられていた。それゆえ、結合次数『4』を持つ錯体 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ が、1964年にコットンらによってはじめて発表された時のインパクトは、大きかったと思われる。その後も現在に至るまで、より大きな結合次数を持つ化合物の合成に向けた多岐に亘る研究が展開されている。

d 軌道は5つある為、金属原子同士の等核二原子分子の軌道相関図を描くと、結合性軌道が5つ (σ 、 2π 、 2δ) と反結合性軌道が5つ (σ^* 、 $2\pi^*$ 、 $2\delta^*$) 示される。5つの全ての結合性軌道に10個の電子が入った時、原理的には5重結合が生成する。 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ のような4重結合は、 σ 、 2π 、 δ 結合の組合せであり、 δ 結合が一つしか存在しない。もう一方の δ 軌道が塩素との

連絡先著者名: 北河 康隆
連絡先: 560-0043 豊中市待兼山町 1-1
大阪大学大学院理学研究科

Tel: 06-6850-5405 Fax: 06-6850-5550

Corresponding Author: Yasutaka Kitagawa

Address: 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

Keywords: chromium(I) dimer complex, quintuple bond, short metal-metal bond, secondary metal-arene interaction, quantum chemistry, ab initio, DFT, geometry optimization.