アニオン性チタン窒素錯体とハロゲン化アルキルの反応

（東工大院理）○貞金 輝久・中西 勇介・石田 豊・川口 博之

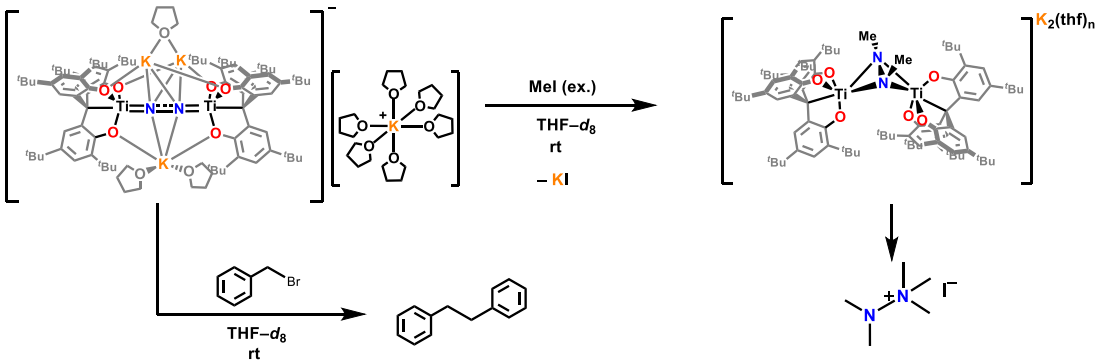
Reactions of an Anionic Titanium Dinitrogen Complex with Alkyl Halides

(*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○ Teruhisa Sadakane, Yusuke Nakanishi, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

Functionalization of coordinated N_2 to form new N–C bonds is one approach to generate nitrogen-containing molecules directly from N_2. We previously reported that the dinuclear titanium anion with an end-on bridging N_2 ligand undergoes insertion of CO_2 into the Ti–N bonds to yield the tricarboxylated hydrazine. Here we present the reaction of the anionic dititanium dinitrogen complex with alkyl halides. Treatment of the anionic dititanium N_2 complex with excess iodomethane at room temperature readily yielded the 1,2-dimethylhydrazido complex. The X-ray structure revealed that the product consists of two titanium metals bridged by a side-on hydrazido ligand. Upon prolonged stirring, further methylation proceeded to afford the hydrazinium salt $[N_2Me_5]I$. The similar reaction with benzyl bromide produced dibenzyl, where no alkylation of the coordinated dinitrogen was observed.

Keywords: Dinitrogen Complex; Hydrazido Complex; Titanium; N_2 Functionalization

金属錯体の N_2 配位子での N–C 結合形成は、窒素分子を含窒素化合物へ直接変換する手法として興味深い。我々は以前に、end-on 型 N_2 配位子が架橋したアニオン性二核チタン錯体と二酸化炭素を反応させると、Ti–N 結合への CO_2 の挿入が進行し、トリカルボキシ化ヒドラジンが生成することを見出した。本報告では、アニオン性チタン窒素錯体とハロンゲン化アルキルとの反応について述べる。チタン窒素錯体と過剰のヨードメタンを室温で反応させると、1,2-ヒドラジド錯体が得られた。X 線構造解析より、ヒドラジド配位子が 2 つのチタン金属間を end-on 型で架橋した二核構造をもつことが明らかになった。反応時間を長くすると、さらにメチル化が進行し、ヒドラジニウム塩 $[N_2Me_5]I$ が生成した。一方、臭化ベンジルを用いた反応では、ジベンジルが生成し、N_2 配位子での N–C 結合の形成は観測されなかった。



© The Chemical Society of Japan