

チタンヒドリドを用いた窒素分子とアルケンからのアルキルアミン合成

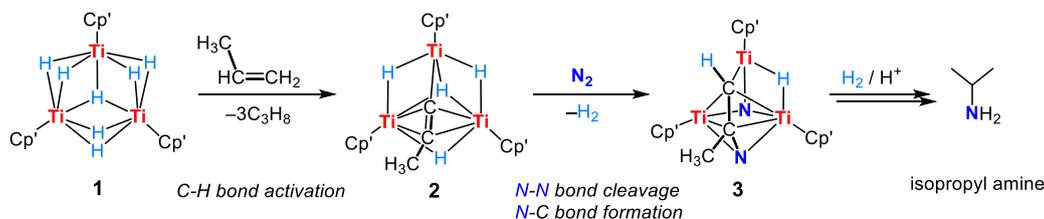
(理研¹・Anhui Univ.²) ○島 隆則¹・Ping Wu²・大和田 凌太¹・Gen Luo²・侯 召民¹
Transformation of dinitrogen and alkenes to alkyl amines at a trititanium polyhydride framework (¹RIKEN, ²Anhui University) ○Takanori Shima,¹ Ping Wu,² Ryota Owada,¹ Gen Luo,² Zhaomin Hou¹

Direct synthesis of nitrogen-containing organic compounds from dinitrogen (N₂) and commodity chemicals is of great interest but remains a challenge. N₂ functionalization by transition metal complexes generally requires electrophilic carbon sources to form N–C bond. To develop simpler and more straightforward methods for synthesis of a variety of nitrogen-containing organic compounds, studies of transformation of N₂ with readily available abundant carbon sources is of highly importance. Here we present a trititanium polyhydride mediated transformation of N₂ with non-activated alkenes to alkyl amines. C(sp²)-H and N≡N bond activation, and reductive N–C bond coupling reactions sequentially take place under mild conditions. Computational studies reveal that the split nitride species is readily bonded to the alkenyl carbon rather than the bridging hydride or the other protons.

Keywords : N₂ Functionalization; Hydride; Alkenes; Alkylamines

含窒素有機化合物は、生命体、医農薬分野などに欠かせない重要化合物である。これらの化合物は、通常、エネルギー多消費プロセスであるハーバー・ボッシュ法で得られるアンモニアを窒素源として合成される。近年、省エネ・省資源、短工程化の観点から、窒素分子を利用した含窒素有機化合物の合成研究に注目が集まっている。遷移金属錯体による窒素分子の官能基化においては、窒素分子を還元するための還元剤とともに、通常、求電子的な炭素源が必要である。一方で、より容易に入手しやすい単純炭化水素類を炭素源として用いることは難しかった。本研究では、チタンヒドリド錯体 **1**)によって窒素分子と汎用的な不飽和炭化水素であるアルケンから、アルキルアミンを直接合成することに成功した。

錯体 **1** とプロピレンとの反応で、C(sp²)-H 結合切断を経て錯体 **2** が得られた。錯体 **2** はさらに窒素分子と反応し、N-N 結合の切断、N-C 結合形成を経て、錯体 **3** を与えた。計算化学の結果、切断された窒素種は、活性化された炭素原子と選択的に結合するプロセスがエネルギー的に最も有利であることが明らかになった。得られた錯体 **3** を水素化・水分解することでイソプロピルアミンを得た。同様にして、他の脂肪族、芳香族アルケンと窒素分子から、対応するアルキルアミンを良好な収率で得た。



1) T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo, Z. Hou, *Science* **2013**, *340*, 1549.