

(ONO) 型配位子を持つチタン窒素錯体と二酸化炭素及び二硫化炭素との反応

(東工大理) ○石田 豊・長谷川 慧・川口 博之

Reaction of a Titanium Dinitrogen Complex Bearing an (ONO)-Ligand with CO₂ and CS₂
(School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Yutaka Ishida, Sui Hasegawa, Hiroyuki Kawaguchi

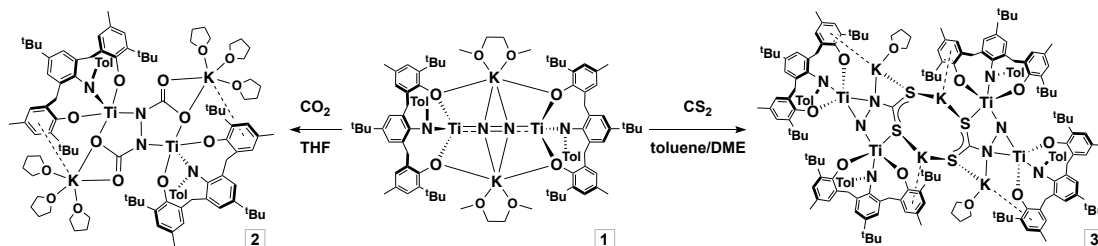
We report N–C bond formation reaction of a titanium dinitrogen complex [$\{K(dme)\}_2\{(ONO)Ti\}_2(\mu-N_2)$] (**1**) with CO₂ or CS₂. Exposure of the dinitrogen complex **1** in THF to a CO₂ atmosphere produced a dinuclear complex bridged by the $\mu-N,N'$ -[N₂(CO₂)₂] ligand (**2**), which each N atom of the N₂ unit is carboxylated. In contrast, addition of excess CS₂ to a toluene/DME solution of **1** yielded [$\{K(dme)\}_2\{(ONO)Ti\}_2\{\mu-N_2(CS_2)\}$] (**3**), incorporating one CS₂ molecule via N–C bond formation

Keywords : Functionalization of Dinitrogen; Titanium Complex; Carbon Dioxide; Carbon Disulfide

N–C 結合形成反応による N₂ の直截的な分子変換に興味を持たれる中、窒素錯体と二酸化炭素の反応による N–C 結合形成の例が報告されている¹⁻⁴。今回、(ONO)型配位子を持つ二核チタン窒素錯体 **1** と二酸化炭素及び二硫化炭素⁵ との反応による N–C 結合生成反応を検討した。

窒素錯体 **1** と二酸化炭素は THF 中で瞬時に反応し、異なる窒素原子上で二酸化炭素が反応した $\mu-N,N'$ -[N₂(CO₂)₂] 二核錯体 **2** が収率 83% で得られた。X 線結晶構造解析により構造を決定し、二つの TiN₂CO 五員環は平面構造を持つことが分かった。

窒素錯体 **1** のトルエン/DME 溶液に小過剰の二硫化炭素を加えると反応はゆっくりと進行した。THF/ヘキサンからの再結晶により、 $\mu-(N_2CS_2)$ フラグメントが二つのチタン間に架橋した錯体 **3** が収率 44% で得られた。X 線結晶構造解析の結果、カリウム原子を介した四核錯体であることが分かった。¹⁵N 同位体ラベルした錯体 **3** の THF 中での ¹⁵N NMR では、 δ 322 ppm と 533 ppm に結合定数 $J_{NN} = 15.0$ Hz を伴ったシグナルが観測され、結晶構造で見られた分子構造を保持していることが示唆された。



- 1) W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2858.
- 2) D. J. Knobloch, H. E. Toomey, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4248.
- 3) Y. Nakanishi, Y. Ishida, H. Kawaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9193
- 4) Q. Zhou, J. Yang, Z. Mo, X. Zhou, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 6972.
- 5) R. J. Burford, L. Castro, L. Maron, J. E. Hein, M. D. Fryzuk, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 7983.