

架橋窒素配位子をもつアニオン性チタン二核錯体における対イオン効果

(東工大院理)○岩間 弘喜・石田 豊・川口 博之

Counter Ion Effect in Anionic Dinuclear Titanium Complexes with a Bridging Dinitrogen Ligand (*Tokyo Institute of Technology*) ○Hiroki Iwama, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

The strategy to control the binding modes of coordinated dinitrogen is important in dinitrogen functionalization chemistry. Here we report the counter ion effect on the structures of anionic dinuclear titanium complexes with a bridging dinitrogen ligand. The titanium/potassium dinitrogen complex **1** was synthesized by the reaction of $[(O_3C)Ti(THF)_2]$ with potassium naphthalenide under an atmosphere of N_2 . In the complex **1**, the dinitrogen unit bridges two titanium centers in the end-on fashion. Treatment of **1** with $NaBPh_4$ resulted in the precipitation of $KBPh_4$, exchanging the K^+ ions for the Na^+ ions and yielding the Ti/Na complex **2**. The X-ray structure of **2** shows that the complex contains a bridging side-on dinitrogen ligand. The binding modes of coordinated N_2 in the Ti/Na system are found to depend on the solvent used.

Keywords : Titanium; Potassium; Sodium; Dinitrogen

窒素錯体における N_2 の配位様式を制御する手法は新しい窒素分子の変換を開拓する上で重要である。本発表では、架橋窒素配位子を持つアニオン性二核チタン錯体における対イオン効果について報告する。チタンとカリウムを含む窒素錯体 **1** はチタン錯体 $[(O_3C)Ti(THF)_2]$ とカリウムナフタレニドを窒素雰囲気下で反応させることで合成した。錯体 **1** では N_2 が end-on 型で2つのチタン金属を架橋している。この錯体 **1** に $NaBPh_4$ を作用させると、 $KBPh_4$ が沈殿するとともに、 K^+ イオンと Na^+ イオンの交換が進み、チタンとナトリウムを含む錯体 **2** が得られた。X線構造解析より、錯体 **2** では N_2 が架橋 side-on 型配位していることが明らかになった。

