

ピロール骨格 PNP 型ピンサー配位子を有する 4 族及び 5 族遷移金属錯体の合成と反応性

(東大院工) ○関口 義也・中島 一成・西林 仁昭

Preparation and Reactivity of Groups 4 and 5 Transition Metal Complexes Bearing PNP-Type Pincer Ligands Based on Pyrrole Skeleton (*School of Engineering, The University of Tokyo*)
○Yoshiya Sekiguchi, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi

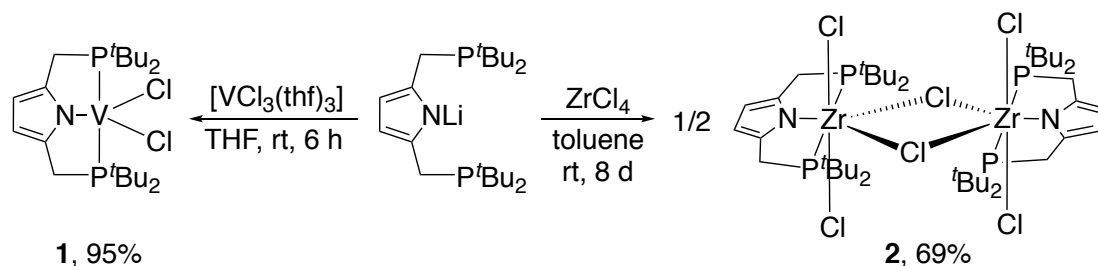
Our group reported that iron- and cobalt-dinitrogen complexes bearing an anionic PNP-pincer ligand worked as effective catalysts towards nitrogen fixation under mild reaction conditions, where a mixture of ammonia and hydrazine was produced.¹⁻³ As an extensive study, we have newly synthesized vanadium and zirconium complexes bearing the PNP pincer ligand.

Reactions of anionic PNP ligand with vanadium trichloride and zirconium tetrachloride afforded $[V(PNP)Cl_2]$ (**1**) and $[Zr(PNP)Cl_3]_2$ (**2**) in high yields, respectively. Molecular structures of these complexes were characterized by X-ray analysis. We have also investigated their reactivity in details.

Keywords : Vanadium; Zirconium; Pincer Ligand; PNP Ligand; Anionic Ligand

当研究室ではこれまでに、ピロール骨格 PNP 型ピンサー型配位子を有する鉄及びコバルト窒素錯体 $[M(PNP)N_2]$ ($M = Fe, Co$; $PNP = C_4H_2N(CH_2P^tBu_2)_2$) の合成と、これらの錯体を用いた温和な反応条件下での触媒的窒素固定反応を報告している¹⁻³。本研究では、同一の PNP 型ピンサー配位子を有するバナジウム及びジルコニウム錯体の合成を検討した。

PNP 配位子のリチウム塩を $[VCl_3(thf)_3]$ 及び $ZrCl_4$ と反応させることで、PNP 配位子を有するバナジウム錯体 $[V(PNP)Cl_2]$ (**1**) 及び二核ジルコニウム錯体 $[Zr(PNP)Cl_3]_2$ (**2**) を収率 95% 及び 69% でそれぞれ得た。錯体の詳細な構造は X 線構造解析により確認した。講演では、新規錯体 **1** 及び **2** の反応性について詳細に検討した結果を報告する。



1) Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Matsuo, Y.; Tanaka, H.; Ishii, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12181. 2) Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 14291. 3) Sekiguchi, Y.; Kuriyama, S.; Eizawa, A.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 12040.