

架橋 side-on end-on 型窒素配位子を持つアニオン性ニオブ二核錯体の反応

(東工大理) ○鈴木 直史・石田 豊・川口 博之

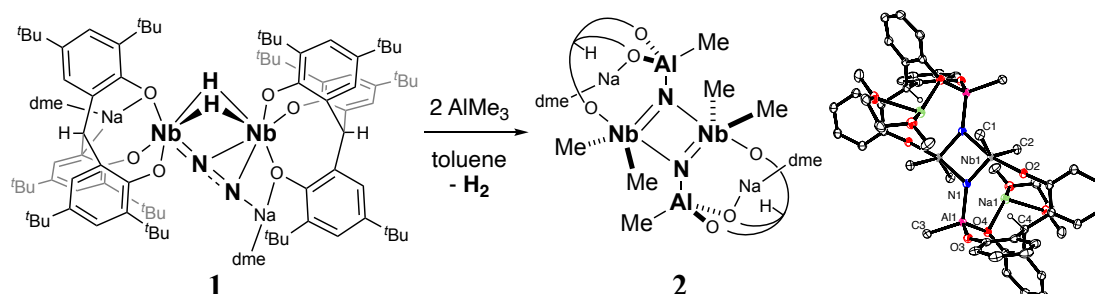
Reactions of an anionic diniobium complex bearing a bridging dinitrogen ligand in a side-on end-on fashion (*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Naofumi Suzuki, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

Dinitrogen exhibits a variety of coordination modes in dinuclear complexes. We previously reported that an anionic hydride-bridging diniobium complex reacted with N_2 to generate dinitrogen and nitride complexes, where the reaction outcome depends on the nature of counter cations. In the presence of sodium cation, the side-on end-on dinitrogen complex (**1**) was isolated. Here we present the reaction of **1** with $AlMe_3$ and phenylallene. The reaction of **1** with $AlMe_3$ in a 1:2 ratio in toluene gave the nitride complex **2** in 68% yield along with elimination of H_2 and N_2 cleavage. The complex **2** incorporates $AlMe_3$, and the methyl groups are partially migrated to the Nb metals. When **1** was treated with phenylallene, insertion into the Nb–H bonds took place to produce the allyl complex **3** containing an end-on bridging N_2 moiety. The structures of **2** and **3** were confirmed by X-ray crystallography.

Keywords : dinitrogen complex; hydride complex; phenoxide complex; niobium

二核錯体では窒素分子が多様な配位様式で結合できる。我々は以前に、アニオン性のヒドリド架橋ニオブ二核錯体が N_2 と反応し、窒素錯体あるいはニトリド錯体が生成することを報告した¹⁾。 N_2 の配位様式は対カチオンに依存し、ナトリウムの場合、 N_2 配位子が side-on end-on 型でニオブ金属間を架橋した錯体 **1** を与えることを明らかにした。今回、錯体 **1** と $AlMe_3$ およびアレンとの反応を報告する。

錯体 **1** と $AlMe_3$ を 1:2 でトルエン中反応させると錯体 **2** が収率 68% で得られた。反応過程でヒドリド配位子が H_2 として脱離するとともに N_2 配位子の切断が進行し、ニトリド錯体が生成した。 $AlMe_3$ はフェノキシド部位およびニトリド配位子に結合することで分子内に取り込まれ、メチル基の一部はニオブ中心に転移している。一方、フェニルアレンとの反応では Nb–H 結合への挿入が起こり、アリル錯体 **3** が得られた。錯体 **3** では N_2 配位子が end-on 型で 2 つのニオブ金属を架橋している。錯体 **2** および **3** の構造は X 線構造解析により明らかにした。



1) S. Suzuki, Y. Ishida, H. Kameo, S. Sakaki, H. Kawaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 13444.