

1,1'-ビス(アリールアミド)メタロセン配位子を有する異種金属二核錯体による触媒的窒素分子変換反応

(阪大院理) ○佐藤 優・鈴木 朝陽・楠瀬 ひなの・畑中 翼・船橋 靖博

Catalytic Dinitrogen Conversion by Heterobimetallic Complexes with 1,1'-Bis(arylamide)metallocene Ligands (*Osaka Univ.*) ○ Yu Sato, Asahi Suzuki, Hinano Kusunose, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

In order to achieve more challenging activation of small molecules, we are studying complexes of first-row transition metals featuring highly electron-donating ligands. In this study, we employed vanadocene and chromocene bisamides as ligands, and we performed synthesis of iron and cobalt complexes, and dinitrogen conversion using the synthesized complexes as a catalyst. As a result, various heterobimetallic complexes were synthesized by reaction of FeCl_2 or CoCl_2 with alkali metal salts of the ligands. We were also able to obtain iron(I) and cobalt(I) complexes by reduction of the complexes with potassium graphite, respectively. Importantly, using each heterobimetallic complex as a catalyst, we accomplished dinitrogen conversion to obtain $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ from N_2 . The influence of the substituents on the nitrogen atoms and the kind of the metal center on the yield of amine will be discussed.

Keywords : Low-valent Complexes; Metallocene; Amide Ligands; Catalytic Dinitrogen Conversion; Heterobimetallic Complexes

我々は電子供与性の高いアミド配位子を導入した第一遷移系列錯体の合成と小分子活性化を行っている。本研究では、バナドセンまたはクロモセンを骨格内に有するビスアミド配位子を用いて鉄およびコバルト錯体を合成し、得られた錯体を触媒として用いた窒素分子変換反応を行った。アミド配位子を有する低原子価の鉄およびコバルト錯体は通常不安定であるが、上記の配位子を用いた場合には、金属中心がメタロセン部位との相互作用により準安定化されることで分解を抑制できると期待される。

窒素原子上の置換基としてメシチル基、フェニル基、または *t*-ブチルフェニル基を有するメタロセンビスアミド配位子に FeCl_2 または CoCl_2 を作用させることで、対応する二核錯体をそれぞれ合成した(Figure 1)。さらに、一部の錯体に関しては、 KC_8 との反応により、Fe(I)や Co(I)錯体へと誘導できることを確認した。合成した一連の錯体を用いて窒素分子変換反応を行ったところ、対応するアミン誘導体を得ることができた。アミンの収量に対して窒素原子上の置換基や金属中心の種類が与える影響について議論する予定である。

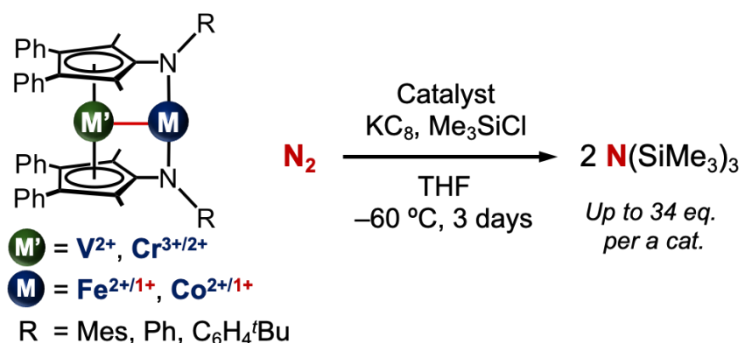


Figure 1. 合成した二核錯体と触媒的窒素分子変換反応