

# タングステンの窒素錯体から誘導される アシルヒドラジド (2-) 錯体の X 線構造

X-Ray Structure of Acylhydrazido (2-) Complex Derived from Tungsten Dinitrogen Complex

溝 部 裕 司\*・尾 下 博 幸\*\*・干 鯛 眞 信\*\*\*

Yasushi MIZOBE, Hiroyuki OSHITA and Masanobu HIDAI

## 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>でも述べたが、窒素分子は化学的にきわめて不活性な分子であり、これを生体内や工業プロセスで利用可能な含窒素化合物へと温和な条件下で変換することは非常に難しい。生体において、また各種工業製品においても鍵となる元素として窒素は重要であり、窒素化合物の需要はますます増大しているが、それを無尽蔵とも言える大気中の窒素から効率的に得る方法の開発は、化学が解決すべき大きな課題のひとつとして残されている。

今世紀初頭に見出され、唯一とも言える工業的窒素固定法として利用されてきたハーバー法では、鉄系固体触媒存在下、窒素ガスと水素ガスからアンモニアを生産しているが、150 - 300 気圧、370 - 510°C という過酷な反応条件を必要とする<sup>2)</sup>。次世代の窒素固定法の開発が強く望まれる所以である。一方、ニトロゲナーゼと呼ばれる酵素をもつ一部の微生物は常温常圧下で窒素分子とプロトンから、アンモニアを生成している。その酵素の活性部位は  $\text{MoFe}_7\text{S}_9$  という組成をもつ金属-スルフィドクラスター骨格であることが最近判明し<sup>3)</sup>、均一系での遷移金属錯体を利用した温和な条件下での窒素固定に関する研究はさらに大きな関心を呼ぶに至った<sup>4)</sup>。

遷移金属に窒素分子が配位した錯体が安定に単離できることが判明してから約 30 年が経過し、その間にほぼすべての遷移金属について窒素錯体が合成されている。しかしながら、これらのほとんどにおいて窒素分子は金属への結合が比較的弱いと解離しやすく、したがって配位窒素分子が実際に含窒素配位子・化合物へと変換できる錯体の例はきわめて稀である。こうした見地からは、1969 年に当研究室において見出された  $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$

( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ )<sup>5)</sup> に代表される三級ホスフィン **P** を補助配位子とするモリブデンおよびその同族のタングステンの窒素錯体 (一般式:  $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{P})_4]$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) は、非常に多彩な反応性を示すという点できわめて興味深い。前報では、これらのうち窒素分子のアンモニアへの変換に密接に関連する反応として、 $\text{cis-}[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$  (1) の配位窒素の各種無機酸を用いたプロトン化によるヒドラジド(2-)錯体の生成について紹介し、その代表例である  $\text{cis, mer-}[\text{WBr}_2(\text{NNH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  について行った X 線単結晶構造解析の結果の詳細について報告した<sup>1)</sup>。

こうした窒素錯体からの温和な条件下でのアンモニア生成反応は、生体内窒素固定酵素中で実際に進行する窒素分子の還元機構との関連から興味もたれる。しかしながら、次世代の窒素固定法開発という点からは、窒素分子をハーバー法により大量合成可能なアンモニアではなく、さらに付加価値の高い含窒素有機化合物へと直接変換できる反応系の設計がより注目される。したがって、配位窒素への  $\text{N}-\text{C}$  結合形成反応の開拓は、その基礎研究としてきわめて重要である。

錯体内の配位窒素を含窒素有機配位子や遊離含窒素有機化合物へと変換できる反応はプロトン化よりもさらに例が少なく、反応中間体や生成錯体、反応機構などが十分に解明されている系は、やはりモリブデンおよびタングステン錯体  $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{P})_4]$  を用いた場合にはほぼ限られている。本論文では、窒素錯体に  $\text{N}-\text{C}$  結合が生成した例の一つとして、1 の末端窒素原子がアセチル化されたヒドラジド(2-)型錯体  $\text{cis, mer-}[\text{Wl}_2(\text{NNHCOMe})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  (2) を新規に単離し、その構造の詳細を単結晶 X 線解析により明らかにしたので報告する。

\*東京大学生産技術研究所 第 4 部

\*\*ライオン株式会社

\*\*\*東京大学大学院工学系研究科

## 研 究 速 報

## 2. 実 験

## 2.1 錯体 2 の合成

1 から先に報告した方法<sup>6)</sup>により合成したシリルジアゼニド錯体  $trans-[Wl(NNSiMe_3)(PMe_2Ph)_4]$  (3) をベンゼンに溶解し、過剰の MeCOI を加えた後、遮光下で室温にて一晚攪拌することにより、暗赤色のサスペンションを得た。ろ過して白色沈殿を除いた後、ろ液を乾固し、得られた粗生成物を  $CH_2Cl_2$ -hexane から 2 回再結晶することにより、2 を低収率ながら単結晶として得た。

## 2.2 錯体 2 の X 線構造解析

窒素下でガラスキャピラリー中に封入した 2 の単結晶を用いて、室温にて格子定数の決定および回折データ測定を行

表 1 錯体 2 の X 線構造解析データ

(a) Crystal Data	
formula	$C_{26}H_{37}N_2OP_3I_2W$
fw	924.17
crystal dimension, mm	0.15 × 0.35 × 0.65
crystal system	monoclinic
space group	$C2/c$
$a, \text{\AA}$	31.684(8)
$b, \text{\AA}$	12.280(3)
$c, \text{\AA}$	17.567(5)
$\beta, ^\circ$	108.86(2)
$V, \text{\AA}^3$	6468(3)
Z	8
$d_{\text{calcd}}, \text{g cm}^{-3}$	1.898
$F(000)$	3520
$\mu_{\text{calcd}}, \text{cm}^{-1}$	57.06
(b) Data Collection and Reduction	
diffractometer	MAC MXC-18
monochromator	graphite
radiation ( $\lambda/\text{\AA}$ )	Mo $K\alpha$ (0.7107)
$2\theta$ range, $^\circ$	$3.0 < 2\theta < 50.0$
scan method	$\omega$ scan
scan speed, $^\circ \text{min}^{-1}$	16.0
absorption correction	Gaussian integration method
transmission factor	0.146–0.442
reflections measured	$\pm h, +k, +l$
no. of unique data	5275
no. of data used	3749 [ $ F_o  > 5\sigma( F_o )$ ]
(c) Solution and Refinement	
no. of parameters refined	317
R	0.051
$R_w$	0.058
max residuals, $e \text{\AA}^{-3}$	2.82 (around W)

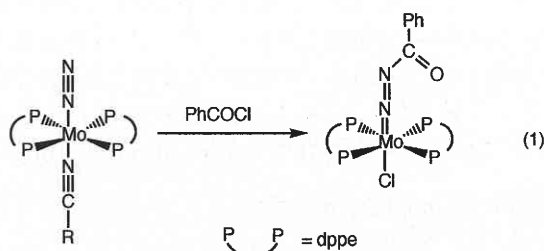
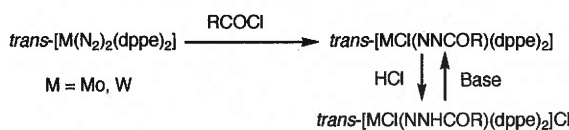
った。格子定数は  $2\theta$  角  $20^\circ$  付近の回折点 20 点を利用して決定した。強度測定で得られたデータは、吸収補正して計算に用いた。なお、データ測定中に、標準反射 3 点のいずれにおいてもその強度に有意な減衰は認められなかった。

計算は東京大学大型計算機センターで UNIX-III 構造解析プログラム<sup>7)</sup>を用いて行った。その際、重原子の位置は直接法により求め、残りの非水素原子はフーリエ図よりその座標を決定した。得られた構造は、非水素原子全部について非等方性温度因子を用いて、ブロック近似最小二乗法により精密化した。その詳細を表 1 にまとめて示した。

## 3. 結果と考察

酸クロライド (RCOCl) を用いた窒素錯体  $trans-[M(N_2)_2(dppe)_2]$  ( $M = Mo, W$ ) のアシル化・アロイル化は、配位窒素に N-C 結合生成反応が起きた最初の例として 1972 年に報告された (Scheme 1)<sup>8)</sup>。本反応では、アシル化またはアロイル化は 1 段階のみ進みジアゼニド型錯体 (MNNCOR) を与えるが、最終的に生成物は、系中に混在する HCl がジアゼニド型錯体にさらに付加して生じるヒドラジド (2-) 型錯体 (MNNHCOR) として得られることが多い。Mo のジアゼニド型錯体に関しては、 $trans-[Mo(N_2)(RCN)(dppe)_2]$  からも誘導できることを当研究室で見出し (式 1)<sup>9)</sup>、 $trans-[MoCl(NNCOPh)(dppe)_2]$  について X 線解析により構造決定も行っている<sup>10)</sup>。また、アシルまたはアロイルヒドラジド (2-) 錯体についてはヒドラジド (2-) 錯体  $trans-[MX(NNH_2)(dppe)_2]^+$  と RCOCl との反応からも得られることが示されていたが<sup>8b)</sup>、我々は本経路を利用したコハク酸クロライドとの反応によりジアシル化された錯体を合成することも可能であることを見出し、得られた  $trans-[WF(NNCOCH_2CH_2CO)(dppe)_2][BF_4]$

Scheme 1



について構造の詳細を明らかにしている<sup>11)</sup>. なお, **dppe** を補助配位子とするモノアシルまたはモノアロイルヒドラジド(2-)錯体については, いまだに構造解析例はない.

一方, モノホスフィンを補助配位子とする錯体については,  $\text{RCOX}$  による 1 およびその  $\text{Mo}$  類似錯体との直接反応またはヒドラジド(2-)錯体  $\text{cis, mer-[MX}_2(\text{NNH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  との反応のいずれにおいても,  $\text{N}-\text{C}$  結合が生成した化合物は得られず, モノホスフィン錯体について末端窒素原子がアシル化・アロイル化された錯体を誘導する方法は, 我々が先に報告したヒドラジド配位子へのケテンの付加反応による経路に限られていた (Scheme 2)<sup>12)</sup>.

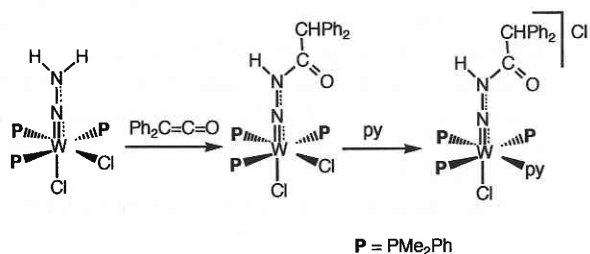
我々はこれまでに, 1 と  $\text{Me}_3\text{SiI}$  との反応により得られるシリルジアゼニド錯体 3 の反応性について詳細に研究を行

ってきているが<sup>13)</sup>, 今回, さらに 3 と  $\text{MeCOI}$  との反応を検討した. その結果, 本反応では  $\text{Me}_3\text{Si}$  基のアセチル基による置換が進行することを見出し, 粗生成物から再結晶を繰り返すことにより低収率ながら得られた単結晶については, X 線構造解析によりアセチルヒドラジド(2-)錯体 2 であることが確認できた (Scheme 3). 反応系から直接得られてくる粗生成物は, 少なくとも 2 種類の錯体の混合物であること, そしてそれらがいずれも  $\text{Me}_3\text{Si}$  基を含まず, かわりに  $\text{MeCO}$  基が導入された錯体であることなどが判明しているが, その組成式や構造などを確定するには至っていない.

錯体 2 について得られた ORTEP 図を図 1 に, 主たる結合距離と角度を表 2 にまとめて示す. 図から明らかなように, 2 はややひずんだオクタヘドラル構造をもち, 2 つのヨウ素配位子と 3 つの  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  はそれぞれ互いに  $\text{cis, meridional}$  の配置をとっている. ヨウ素配位子の  $\text{trans}$  位にあるアセチルヒドラジド(2-)配位子においては,  $\text{W}-\text{N}-\text{N}$  結合は  $172.5(9)^\circ$  とほぼ直線である. 一方,  $\text{N}-\text{N}-\text{C}$  結合角は  $122.3(12)^\circ$  であり, 末端窒素原子が  $\text{sp}^2$  性を持つことを示唆している. このことは  $\text{N}-\text{N}$  結合距離が  $1.31(2)\text{\AA}$  と単結合と二重結合の中間の値をもつことや,  $\text{W}, \text{N}(1), \text{N}(2), \text{C}(1), \text{C}(2), \text{O}$  の 6 原子がほぼ同一面上にあることとよく対応している. すなわち,  $\text{W}-\text{N}$  結合が  $1.77(1)\text{\AA}$  と多重結合性をもつこととあわせて, アセチルヒドラジド(2-)配位子は Scheme 3 中に示したような  $\pi$  電子が非局在化した構造で表せるものと考えられる.

表 3 に示したように, ここに得られた 2 の結合パラメー

Scheme 2



Scheme 3

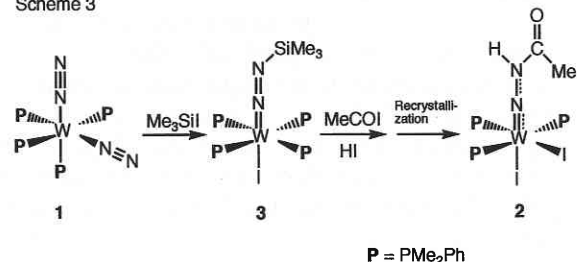


表 2 錯体 2 の主な結合距離および角度

## (a) Bond length (Å)

$\text{W}-\text{I}(1)$	2.860(2)	$\text{W}-\text{I}(2)$	2.856(2)
$\text{W}-\text{P}(1)$	2.541(4)	$\text{W}-\text{P}(2)$	2.489(4)
$\text{W}-\text{P}(3)$	2.523(4)	$\text{W}-\text{N}(1)$	1.77(1)
$\text{N}(1)-\text{N}(2)$	1.31(2)	$\text{N}(2)-\text{C}(1)$	1.38(2)
$\text{C}(1)-\text{O}$	1.22(2)	$\text{C}(1)-\text{C}(2)$	1.46(2)

(b) Bond angle ( $^\circ$ )

$\text{I}(1)-\text{W}-\text{I}(2)$	86.43(5)	$\text{I}(1)-\text{W}-\text{P}(1)$	93.2(1)
$\text{I}(1)-\text{W}-\text{P}(2)$	82.3(1)	$\text{I}(1)-\text{W}-\text{P}(3)$	83.7(1)
$\text{I}(1)-\text{W}-\text{N}(1)$	168.9(3)	$\text{I}(2)-\text{W}-\text{P}(1)$	85.5(1)
$\text{I}(2)-\text{W}-\text{P}(2)$	167.8(1)	$\text{I}(2)-\text{W}-\text{P}(3)$	84.3(1)
$\text{I}(2)-\text{W}-\text{N}(1)$	101.6(4)	$\text{P}(1)-\text{W}-\text{P}(2)$	90.5(1)
$\text{P}(1)-\text{W}-\text{P}(3)$	169.5(1)	$\text{P}(1)-\text{W}-\text{N}(1)$	95.2(4)
$\text{P}(2)-\text{W}-\text{P}(3)$	99.0(1)	$\text{P}(2)-\text{W}-\text{N}(1)$	90.2(4)
$\text{P}(3)-\text{W}-\text{N}(1)$	89.4(4)	$\text{W}-\text{N}(1)-\text{N}(2)$	172.5(9)
$\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(1)$	122(1)	$\text{N}(2)-\text{C}(1)-\text{O}$	119(1)
$\text{O}-\text{C}(1)-\text{C}(2)$	123(2)	$\text{N}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$	118(1)

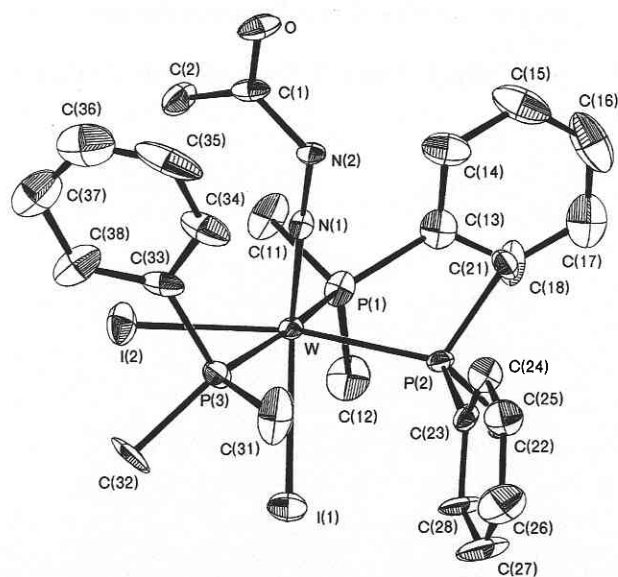


図 1 錯体 2 の X 線構造. 水素原子は省略してある

表 3 錯体 2 と関連錯体との含窒素配位子内の結合パラメータの比較

錯体	結合距離 (Å)			結合角 (°)		文献
	M-N	N-N	N-C	M-N-N	N-N-C	
<i>cis,mer</i> -[Wl <sub>2</sub> (NNHCOMe)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ] (2)	1.77(1)	1.31(2)	1.38(2)	172.5(9)	122(1)	This work
<i>mer</i> -[WCl(NNHCOCHPh <sub>2</sub> )(py)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]Cl <sup>a</sup>	1.753(8)	1.34(1)	1.38(1)	170.5(7)	121.8(8)	12
<i>trans</i> -[WF(NNCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO)(dppe) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	1.75(2)	1.39(3)	1.43(4)	174(2)	120.5	11
			1.37(4)		125.9	
<i>cis,mer</i> -[WBr <sub>2</sub> (NNH <sub>2</sub> )(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]	1.742(7)	1.398(9)	-	168.9(6)	-	1
<i>trans</i> -[MoCl(NNCOPh)(dppe) <sub>2</sub> ]	1.813(7)	1.26(1)	1.37(1)	172.1(6)	116.7(7)	10

<sup>a</sup> py = pyridine

タは先に報告したアシルヒドラジド(2-)錯体 *mer*-[WCl(NNHCOCHPh<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>(py)]Cl の結果と良い一致を見せている。表に参考のために掲げたヒドラジド(2-)錯体 *cis,mer*-[WBr<sub>2</sub>(NNH<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] と比較すると、これらアシルヒドラジド(2-)錯体では W-N 結合の距離がより長く、そして N-N 結合距離がより短くなっていることがわかる。

(1997年12月8日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 溝部裕司, 干鯛眞信, 生産研究, 49, 2 (1997).
- 2) Chemical Engineering, March 1993, p 19.
- 3) (a) J. Kim and D. C. Rees, Science, 257, 1677 (1992). (b) J. Chen, J. Christiansen, N. Campobasso, J. T. Bolin, R. C. Tittsworth, B. J. Hales, J. J. Rehr and S. P. Cramer, Angew. Chem. Int. Ed, Engl., 32, 1592 (1993).
- 4) 例えば (a) M. Hidai and Y. Mizobe, Chem. Rev., 95, 1115 (1995). (b) M. Hidai and Y. Mizobe, "Molybdenum Enzymes, Cofactors, and Model Systems," American Chemical Society, 1993, p. 186.
- 5) (a) M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida and A. Misono, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1392 (1969). (b) M. Hidai, K. Tominari and Y. Uchida, J. Am. Chem. Soc., 94, 110 (1972).
- 6) (a) M. Hidai, K. Komori, D.-M. Jin, T. Takahashi, S. Sugiura, Y. Uchida and Y. Mizobe, J. Organomet. Chem., 272, 155 (1984). (b) H. Oshita, Y. Mizobe and M. Hidai, J. Organomet. Chem., 456, 213 (1993).
- 7) 桜井敏雄, 小林公子, 理化学研究所報告, 55, 69 (1979).
- 8) (a) J. Chatt, G. A. Heath and G. J. Leigh, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 444 (1972). (b) J. Chatt, A. A. Diamantis, G. A. Heath, N. E. Hooper and G. J. Leigh, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 688 (1977).
- 9) T. Tatsumi, M. Hidai and Y. Uchida, Inorg. Chem., 14, 2530 (1975).
- 10) M. Sato, T. Kodama, M. Hidai and Y. Uchida, J. Organomet. Chem., 152, 239 (1978).
- 11) K. Iwanami, Y. Mizobe, T. Takahashi, T. Kodama, Y. Uchida and M. Hidai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1773 (1981).
- 12) T. Aoshima, Y. Mizobe, M. Hidai and J. Tsuchiya, J. Organomet. Chem., 423, 39 (1992).
- 13) (a) K. Komori, H. Oshita, Y. Mizobe and M. Hidai, J. Am. Chem. Soc., 111, 1939 (1989). (b) K. Komori, S. Sugiura, Y. Mizobe, M. Yamada and M. Hidai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2953 (1989).