

配位窒素分子のプロトン化により生成する タングステンヒドラジド (2-) 錯体の X 線構造

X-Ray Structure of a Tungsten Hydrazido(2-) Complex Generated by Protonation of Coordinated Dinitrogen

溝 部 裕 司*・干 鯛 眞 信**

Yasushi MIZOBE and Masanobu HIDAI

1. はじめに

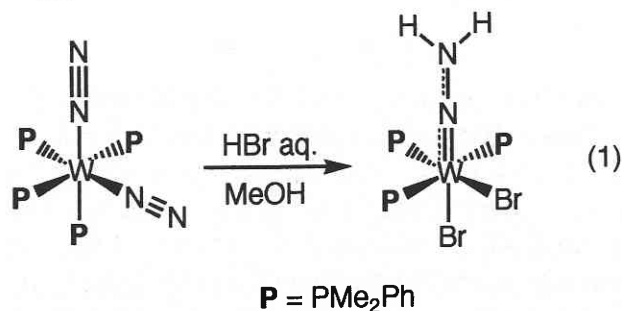
窒素はアミノ酸や核酸の構成元素として生体に必須であるとともに、肥料や医薬品などの各種工業製品の鍵元素として工業的にも重要である。しかし窒素は資源としては大気中に N_2 分子の形で豊富に存在しているものの、極めて反応性に乏しく、これを化学的に利用できる形へと変換することは容易ではない。実際、現在工業的に用いられているハーバー法では、鉄系固体触媒を用いて高温高压の過酷な条件下に、窒素と水素からアンモニアを合成している。地球の規模で進行する窒素化合物の需要の急増と、今後予想されるエネルギー価格の高騰を鑑み、高効率で窒素固定を可能とする新しい触媒の開発は、緊急に化学が解決すべき重要課題のひとつである。

生体内の酵素は、温和な条件下に目的とする反応を高い特異性、選択性のもとに進行させ得ることから、その活性部位に関する知見はしばしば新規触媒設計のための重要な情報となる。窒素固定に関しては、ニトロゲナーゼと呼ばれる酵素をもつ一群の微生物が、電子を供給しながら窒素分子とプロトンからアンモニアを常温、常圧で生成しており、その典型的な酵素において活性部位でモリブデンが鍵となる役割を果たしていることが早くから知られていた。そこで我々はモリブデンについて窒素錯体の合成にいち早く着手し、世界で最初のモリブデン窒素錯体 $trans-[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ ($dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) の単離に成功し¹⁾、以来、本錯体やそれに関連するモリブデン錯体、そしてさらに同族のタングステンを含む窒素錯体の合成および反応性について詳細な研究を行ってきた²⁾。その過程で、これら一連の有機ホスフィンを補助配位子とするモリブデンおよびタングステン錯体においては、その配位窒素が特異

的に高い反応性を示し、温和な条件下に様々な含窒素配位子や含窒素化合物へと変換できることが判明した³⁾。これまでにほとんどの遷移金属について数多くの種類の窒素錯体が合成されそれらの反応性が検討されてきているが、配位窒素がこのような高い反応性を示すものは他に例がなく、現時点では実用触媒としての利用に至る道はまだ遠いものの、これらモリブデン、タングステン窒素錯体の反応性に関する研究は、次世代の窒素固定触媒開発のための重要な基礎研究と位置づけられる。

ここでは、単座ホスフィン PMe_2Ph を含むタングステン窒素錯体 $cis-[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ (1) と臭化水素酸との反応により容易に得られる、ヒドラジド(2-)型配位子 NNH_2 を含む錯体 $mer-[WBr_2(NNH_2)(PMe_2Ph)_3]$ (2)⁴⁾ について (式 1)、単結晶 X 線回折により決定した構造の

式 1



詳細を報告する。2 やその類似 Mo 錯体はさらに酸と反応してアンモニアやヒドラジンを与えることから⁵⁾、1 および $cis-[Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ により達成された窒素分子のアンモニアやヒドラジンへの室温での還元反応における重要な中間体としてその構造に興味を持たれる。また、W および Mo のヒドラジド(2-)錯体は、その末端窒素原子がかなりの求核性を有し、各種有機試薬との反応により窒素

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

** 東京大学大学院工学系研究科

研究速報

表1 錯体2のX線構造解析データ

(a) Crystal data	
formula	C ₂₄ H ₃₅ N ₂ P ₃ Br ₂ W
fw	788.13
crystal system	orthorhombic
space group	Pbca (No. 61)
a, Å	19.279(6)
b, Å	17.396(6)
c, Å	16.848(7)
V, Å ³	5650(5)
Z	8
D _{calc} , g cm ⁻³	1.853
μ(Mo Kα), cm ⁻¹	71.16

(b) Data Collection	
scan type	ω-2θ
scan rate, deg min ⁻¹	16
2θ max, deg	55
reflections measured	7124
transmission factors	0.8258—1.000

(c) Solution and refinements	
data used ($I > 3\sigma(I)$)	3202
variables	289
R, Rw	0.037, 0.023
GOF	1.48
max residual, e Å ⁻³	0.95

を含む様々な有機配位子および有機化合物へと変換できることも判明していることから^{2,3}、窒素分子を有用な含窒素有機物へと直接変換する反応を促進する、ニトロゲナーゼを超える機能をもつ触媒の開発という見地からも興味深い化合物である。

2. 実験

錯体2は、文献に従い合成した⁴。X線構造解析に適した濃褐色の単結晶は、今回粉末状の2を加熱したテトラヒドロフランに溶解し、ろ過、冷却後、ヘキサンを加えて再結晶することにより得られた。測定は一辺約0.3mmの柱状単結晶を用い、MoKα線源(λ=0.7107Å)を備えた理学電機製AFC7R四軸型自動回折装置により室温で行った。その単位格子パラメータは2θ角が38から40°の間の回折点25点を用いて決定し、引き続き強度測定を行った。150点測定毎に標準反射3点の強度を調べ、全データを収集する間これらに減衰がないことを確認した。得られた強度データは、Lorentz-polarization effectsによる補正と、ψ scan法による吸収補正を加えた後、構造解析に用いた。解析には市販の構造解析プログラムteXsan⁶を使用し、重原子法とそれに続くFourier合成により水素以外の原子

の位置を決定し、フルマトリックス最小二乗法により構造を精密化した。N(2)の上のヒドラジドプロトン以外の全ての水素原子は、計算によりその位置を決めた。得られた結晶学的データおよび構造解析パラメータの主要なものを表1に示した。

3. 結果

得られた錯体2のORTEP図を図1に、また2における主な原子間距離と角度を表2に示す。2は、W原子を中心にしたややひずんだ6配位八面体構造であり、3つのPMe₂Ph配位子がmeridionalに、そして2つのBr配位子が互いにcisに配置している。観測されたW-PおよびW-Br結合距離はいずれも通常値の範囲内にあるが、前

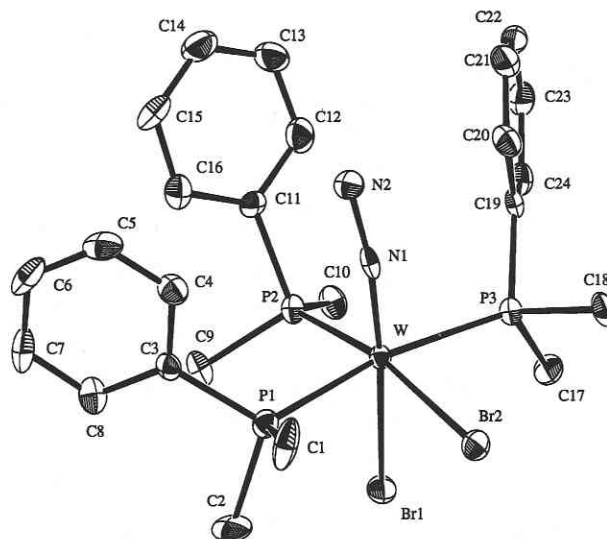


図1 錯体2のORTEP図。水素原子は省略してある。

表2 錯体2中の主な原子間距離と角度

距離 (Å)		角度 (deg)	
W—Br(1)	2.657(1)	Br(1)—W—Br(2)	86.31(4)
W—Br(2)	2.667(1)	Br(1)—W—P(1)	88.51(6)
W—P(1)	2.523(3)	Br(1)—W—P(2)	78.98(6)
W—P(2)	2.453(3)	Br(1)—W—P(3)	87.82(7)
W—P(3)	2.510(2)	Br(1)—W—N(1)	170.2(2)
W—N(1)	1.742(7)	Br(2)—W—P(1)	84.10(7)
N(1)—N(2)	1.398(9)	Br(2)—W—P(2)	165.27(7)
		Br(2)—W—P(3)	85.87(6)
		Br(2)—W—N(1)	103.4(2)
		P(1)—W—P(2)	94.57(8)
		P(1)—W—P(3)	169.51(8)
		P(1)—W—N(1)	93.0(2)
		P(2)—W—P(3)	94.36(8)
		P(2)—W—N(1)	91.3(2)
		W—N(1)—N(2)	168.9(6)

表3 ヒドラジド(2-)配位子中の原子間距離(Å)の比較

錯体	M-N距離	N-N距離	文献
[WBr(NNH ₂)(PMe ₂ Ph) ₃](2)	1.74(1)	1.40(1)	This work
[W(quin)(NNH ₂)(PMe ₂ Ph) ₃]Br ^a	1.75(1)	1.36(2)	8
[WBr(NNH ₂)(depe) ₂]Br ^b	1.74(2), 1.77(1)	1.33(3), 1.34(2)	9
[WCl(NNH ₂)(dppe) ₂][BPh ₄]	1.73(1)	1.37(2)	10
[Mo(quin)(NNH ₂)(PMe ₂ Ph) ₃]Br ^a	1.74(1)	1.34(1)	8
[MoF(NNH ₂)(dppe) ₂][BF ₄]	1.76(1)	1.33(2)	11
[WCl ₃ (NNH ₂)(PMe ₂ Ph) ₂]	1.75(1)	1.30(2)	12

^a quin = quinolin-8-olate. ^b depe = Et₂PCH₂CH₂PEt₂; Two independent molecules are present in the asymmetric unit of the crystal.

者においては Br の trans 位にある W-P (2) 結合が、互いに trans どうしに位置している W-P (1) および W-P (3) 結合よりやや短くなっている。ヒドラジド(2-)配位子は一方の Br の trans 位に位置し、W-N-N 結合は 168.9(6)° とほぼ直線である。また N-N 結合距離 (1.397(9) Å) は、ヒドラジン類 R₂NNH₂ の N-N 単結合距離 1.45 Å とジアゼン類 RNNR の N-N 二重結合距離 1.25 Å の間にある。一方、W-N 結合距離は 1.742(7) Å と短く、明らかにこれら 2 原子間に多重結合性があることを示している。**2** におけるヒドラジド(2-)配位子中の 2 つの水素の位置は X 線解析では決まらなかったが、既に解析された一連のヒドラジド(2-)配位子 NNH₂, NNHR, NNR₂ を含む錯体の W-N-N 部分の構造についてのデータとの比較から、ともに末端窒素原子に結合し、WNNH₂ の 5 原子が同一平面上にくるように位置していると推定される。

関連する W および Mo のヒドラジド(2-)錯体の構造解析された例を表 3 に掲げ、比較のためにそれらの報告されている M-N および N-N 結合距離を示した。なお、M-N-N 結合角はいずれの錯体においても基本的にはほぼ直線と見なせる値であり、ここでは省略した。表 3 からわかるように、ここに示した錯体については M-N 結合の長さは配位子の違いや中心金属の種類(W と Mo)、形式酸化数(W(IV)と W(V))、錯体が中性であるかカチオン型であるかなどに影響されずにほぼ一定であり、**2** の W-N 結合距離も他の錯体の値と良く一致している。これに対して N-N 結合距離については、M-N よりやや偏差が大きくなるために単純な比較はしにくいものの、本錯体 **2** において、解析されている他のヒドラジド(2-)型錯体の場合よりもかなり長めであることがわかる。**2** の 1.397(9) Å という値は、ヒドラジド(2-)錯体の末端窒素原子がさらにプロトン化を受けて生成する、ヒドラジジウム錯体 (MNNH₃) のただ 1 つの解析例である [WCl(NNH₃)(PMe₃)₄]Cl₂ にみられる 1.396(20) Å⁷⁾ に匹敵する。なお、ヒドラジジウム錯体は、

単核錯体上での窒素分子のプロトン化機構において、配位 N₂ からその N-N 結合切断によりアンモニアが生成する直前に位置すると考えられる中間体である。

(1996年11月29日受理)

参 考 文 献

- 1) M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, and A. Misono, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1392 (1969).
- 2) M. Hidai and Y. Mizobe, Chem. Rev., 95, 1115 (1995); M. Hidai and Y. Mizobe, "Reactions of Coordinated Ligands," Plenum, 1989, Vol. 2, p. 53.
- 3) M. Hidai and Y. Mizobe, "Molybdenum Enzymes, Cofactors, and Model Systems," American Chemical Society, 1993, p. 186; M. Hidai and Y. Ishii, Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 819 (1996).
- 4) J. Chatt, A. J. Pearman, and R. L. Richards, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2074 (1974).
- 5) T. Takahashi, Y. Mizobe, M. Sato, Y. Uchida, and M. Hidai, J. Am. Chem. Soc., 102, 7461 (1980); S. N. Anderson, M. E. Fakley, R. L. Richards, and J. Chatt, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973 (1981).
- 6) Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 and 1992).
- 7) A. Galindo, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, M. Hughes, and J. Mason, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 283 (1990).
- 8) I. R. Hanson and D. L. Hughes, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 390 (1981).
- 9) M. Abu Bakar, D. L. Hughes, W. Hussain, G. J. Leigh, C. Macdonald, and H. Mohd. Ali, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2545 (1988).
- 10) G. A. Heath, R. Mason, and K. M. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 96, 259 (1974).
- 11) M. Hidai, T. Kodama, M. Sato, M. Harakawa, and Y. Uchida, Inorg. Chem., 15, 2694 (1976).
- 12) J. Chatt, M. E. Fakley, P. B. Hitchcock, R. L. Richards, and N. Tuyet Luong-Thi, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 345 (1982).