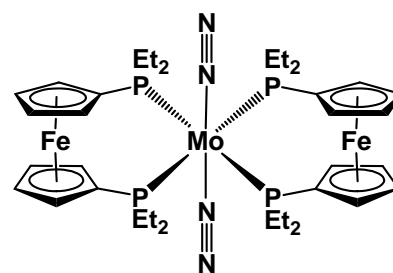


モリブデン錯体を触媒とした窒素分子変換に関する理論的研究

(九大先導研¹・東大工²)○田中宏昌¹・笹田 瑛¹・向野智久¹・結城雅弘²・三宅由寛²・西林仁昭²・吉澤一成¹

【序論】2008年に西林らが報告した,¹ フェロセニルジホスフィン (depf) 配位子をもつモリブデン-窒素錯体 **1** は窒素雰囲気下, 還元剤である Na 存在下で Me₃SiCl と触媒的に反応し, 窒素分子をシリルアミン N(SiMe₃)₃ へ変換する. その反応のターンオーバー数 (TON) は 226 であり, これまでに報告されている単座もしくは二座ホスフィン配位子を有する単核 Mo および W 錯体 (TON = 1.1~25) と比較して非常に高い.

[Mo(N₂)₂(depf)₂] **1**

フェロセン配位子が反応性向上へ大きく寄与したと考えられるが, 実験的情報がほとんど得られておらず反応機構は不明である. 本研究では, 量子化学計算により錯体 **1** を用いた窒素-シリルアミン変換における妥当な触媒サイクルを検討した.²

【計算手法およびモデル】 全ての計算に Gaussian 09 プログラムを用いた. 計算理論に密度汎関数法の B3LYP を, 基底関数として金属原子に LANL2DZ を, その他の原子に 6-31G* を採用した. 触媒サイクル中の各反応ステップにおける中間体および遷移状態の構造最適化をこの計算レベルで行い, エネルギープロファイル作成のための一点計算では 6-31G* の代わりに 6-311+G** を用いた. また溶媒効果 (THF) を PCM にて考慮した. **1** の窒素配位子と反応するケイ素化学種を, いくつかの実験事実および計算結果から SiMe₃ ラジカルと仮定した.

【計算結果および議論】 得られた触媒サイクルを図 1 に, エネルギープロファイルを図 2 に示す. まず初めに Si ラジカルが **1** 上の窒素配位子へ付加し, 中間体 **2** が生成する. Si ラジカル付加によって他方の Mo-N 結合が弱まり, 窒素配位子が脱離して 5 配位中間体 **3** が生成する. なお第 2 の Si ラジカル付加は 6 配位構造のままでは起こらない. 第 2 の Si ラジカルが付加してヒドラジド(2-) 中間体 **4** が生成する. 次いで Mo-P 結合の一つが開裂して 4 配位中間体 **4'** を与える. 5 配位構造のままでは次の Si ラジカルは付加しない. 第 3 の Si ラジカルは遠位ではなく近位の窒素原子を攻撃し, ヒドラジド(1-) 中間体 **5** が生成する. **5** は一電子還元と Mo-N 結合開裂を経て, (Me₃Si)₂NN(SiMe₃) アニオンを放出する. このアニオンは溶液中で Me₃SiCl および SiMe₃ ラジカルと反応して 2 分子のシリルアミンへと変換される. 配位座の空いた **6** に窒素分子および Si ラジカルが付加することでサイクルは一周する. 図 2 に示すように, ほとんど全てのステップが発熱反応であり, その活性化エネルギーは室温で進

行する反応として妥当である。

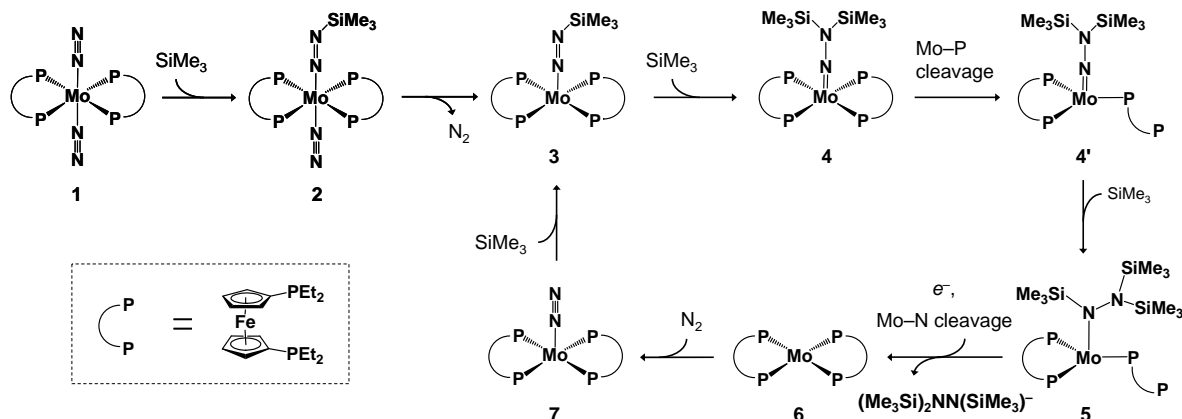


図 1. 本研究で得られた 1 による窒素-シリルアミン変換機構.

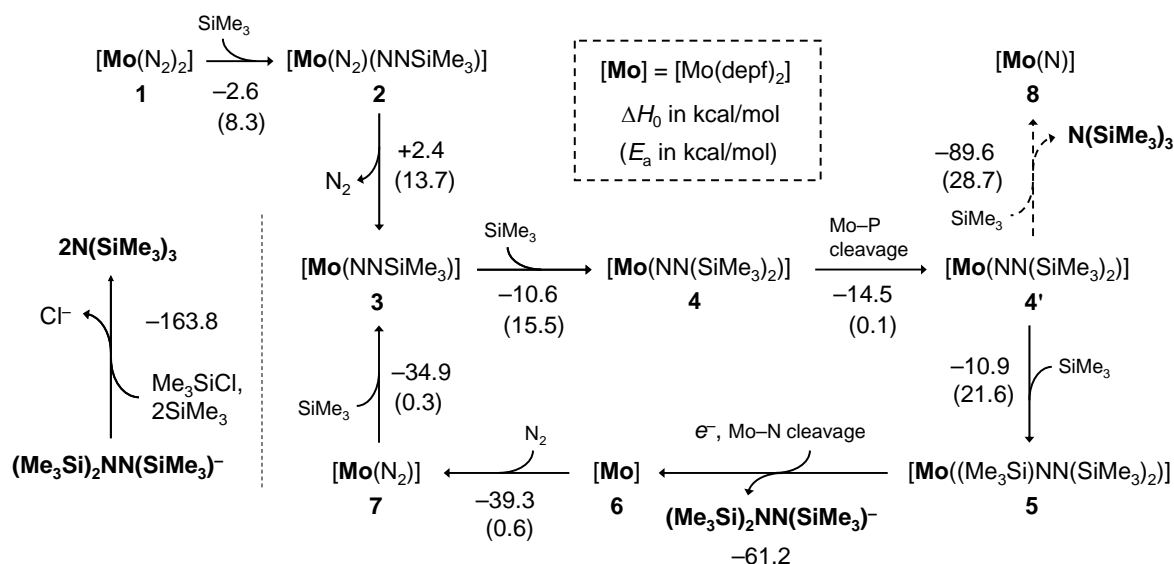


図 2. 1 による窒素-シリルアミン変換機構のエネルギープロフィール. 数字は各ステップの反応熱, カッコ内の数字は活性化エネルギー.

この反応機構に特徴的な点として, (1) Si ラジカル受け入れに必須の 5 配位および 4 配位中間体が容易に生成しうること, (2) 第 3 の Si ラジカルが近位の窒素を攻撃するためにニトリド中間体 ($\text{Mo}=\text{N}$) を経由しないこと, (3) 最終的なシリルアミン生成が錯体上で起こらないこと, が挙げられる. 今回検討した Si ラジカルが関与する機構では, *depf* 配位子から Mo 中心への電子移動は見られず, *depf* 配位子は立体障害と Mo-P 結合開裂の容易さの 2 点で反応性向上に寄与しているという結論が得られた.

- 1) M. Yuki, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, *Organometallics*, **27**, 3947 (2008).
- 2) H. Tanaka, A. Sasada, T. Kouno, M. Yuki, Y. Miyake, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3498 (2011).