

博士論文

トリアミドアミン配位子を用いた新規高原子価バナジウムおよび
クロム窒素錯体の合成と反応性に関する研究

指導教授 梶田裕二 教授
愛知工業大学大学院 工学研究科
電気・材料工学専攻 博士後期課程
学籍番号 W20801
小久保佳亮
2023年3月

目次

第1章 序章	・・・1
1.1. 緒言	・・・1
1.2. 窒素錯体	・・・3
1.3. バナジウム窒素錯体	・・・6
1.4. クロム窒素錯体	・・・8
1.5. 本論文について	・・・9
1.6. 参考文献	・・・10
第2章 トリアミドアミン配位子を用いた バナジウム窒素錯体の合成	・・・12
2.1. 緒言	・・・12
2.2. 結果と考察	・・・13
2.2.1. バナジウム窒素錯体の合成	・・・13
2.2.2. 錯体 1-3 の結晶構造	・・・14
2.2.3. IR スペクトルと共鳴ラマンスペクトル	・・・18
2.2.4. 錯体 1-3 の ^1H 、 ^{15}N 、 ^{51}V NMR スペクトル	・・・22
2.2.5. 錯体 1-3 の UV-vis スペクトル	・・・25
2.2.6. 錯体 1-3 における配位窒素分子のプロトン化反応	・・・29
2.2.7. DFT 計算	・・・32
2.3. 結論	・・・33
2.4. 実験	・・・33
2.4.1. 試薬	・・・33
2.4.2. 測定機器	・・・33
2.4.3. 共鳴ラマンスペクトル	・・・34
2.4.4. 単結晶 X 線結晶構造解析	・・・34
2.4.5. Tris(2-(2-ethylbutyl)aminoethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$) の合成	・・・34
2.4.6. Tris(2-(3,5-diisopropylbenzyl)aminoethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{iPr2Bn}}$) の合成	・・・35
2.4.7. $[\text{V}(\text{L}^{\text{iBu}})_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (1) の合成	・・・35
2.4.8. $[\text{V}(\text{L}^{\text{iBu}})_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (1') の合成	・・・35
2.4.9. $[\text{V}(\text{L}^{\text{EtBu}})_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (2) の合成	・・・36
2.4.10. $[\text{V}(\text{L}^{\text{EtBu}})_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (2') の合成	・・・36
2.4.11. $[\text{V}(\text{L}^{\text{iPr2Bn}})_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (3) の合成	・・・36

2.4.12.	$[V(L^{iPr2Bn})_2(\mu^{-15}N_2)]$ (3') の合成	・ ・ ・ 37
2.4.13.	錯体 1 – 3 における配位窒素分子のプロトン化	・ ・ ・ 37
2.4.14.	1H NMR によるアンモニウムイオンの定量	・ ・ ・ 37
2.4.15.	DFT 計算	・ ・ ・ 39
2.5.	参考文献	・ ・ ・ 40
第3章	トリアミドアミン配位子を有する二核バナジウム 窒素錯体の酸化還元挙動とプロトン化反応	・ ・ ・ 44
3.1.	緒言	・ ・ ・ 44
3.2.	結果と考察	・ ・ ・ 45
3.2.1.	バナジウム窒素錯体およびナトリウムイオン付加体の合成	・ ・ ・ 45
3.2.2.	錯体 4 と 5 の結晶構造	・ ・ ・ 46
3.2.3.	錯体 4 および 5 の UV-vis スペクトルおよび NMR スペクトル	・ ・ 51
3.2.4.	錯体 4 および 5 の共鳴ラマンスペクトル	・ ・ ・ 54
3.2.5.	錯体 1 – 5 のサイクリックボルタモグラム	・ ・ ・ 55
3.2.6.	錯体 4 および 5 における配位窒素分子のプロトン化反応	・ ・ ・ 57
3.2.7.	錯体 6 の結晶構造	・ ・ ・ 57
3.2.8.	DFT 計算	・ ・ ・ 61
3.3.	結論	・ ・ ・ 66
3.4.	実験	・ ・ ・ 67
3.4.1.	測定機器	・ ・ ・ 67
3.4.2.	共鳴ラマンスペクトル	・ ・ ・ 67
3.4.3.	単結晶 X 線結晶構造解析	・ ・ ・ 68
3.4.4.	Tris(4-methylbenzylaminoethyl)amine (H_3L^{MeBn}) の合成	・ ・ ・ 68
3.4.5.	$[{\{VL^{Bn}\}}_2(\mu^{-14}N_2)]$ (4) の合成	・ ・ ・ 68
3.4.6.	$[{\{VL^{Bn}\}}_2(\mu^{-15}N_2)]$ (4') の合成	・ ・ ・ 69
3.4.7.	$[{\{VL^{MeBn}\}}_2(\mu^{-14}N_2)]$ (5) の合成	・ ・ ・ 69
3.4.8.	$[{\{VL^{MeBn}\}}_2(\mu^{-15}N_2)]$ (5') の合成	・ ・ ・ 70
3.4.9.	$Na[{\{VL^{iBu}\}}_2(\mu^{-14}N_2)]$ (6) の合成	・ ・ ・ 70
3.4.10.	$Na[{\{VL^{iBu}\}}_2(\mu^{-15}N_2)]$ (6') の合成	・ ・ ・ 70
3.4.11.	錯体 4 および 5 における配位窒素分子のプロトン化	・ ・ ・ 70
3.4.12.	1H NMR によるアンモニウムイオンの定量	・ ・ ・ 71
3.4.11.	DFT 計算	・ ・ ・ 73
3.5.	参考文献	・ ・ ・ 73

第4章 嵩高い置換基を持つトリアミドアミン配位子を用いた二核バナジウム窒素錯体	76
4.1. 緒言	76
4.2. 結果と考察	78
4.2.1. 末端 N 原子に第三級炭素を持つトリアミドアミン配位子とそれを用いたバナジウム錯体の合成	78
4.2.2. 錯体 7 と 8 の結晶構造	79
4.2.3. 錯体 9 の結晶構造	85
4.2.4. 錯体 10 の合成と結晶構造	86
4.2.5. 錯体 7 、 8 、および 10 のラマンおよび IR スペクトル	88
4.2.6. ^1H 、 ^{15}N 、および ^{51}V NMR スペクトル	90
4.2.7. 錯体 7 – 10 における配位窒素分子のプロトン化反応	94
4.3. 結論	95
4.4. 実験	96
4.4.1. 試薬	96
4.4.2. 測定機器	96
4.4.3. 単結晶 X 線結晶構造解析	97
4.4.4. Tris(2-(3-pentylamino)ethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Pen}}$) の合成	97
4.4.5. Tris(2-dicyclohexylmethylaminoethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Cy2CH}}$) の合成	98
4.4.6. $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{iPr}})\}_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (7) の合成	98
4.4.7. $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{iPr}})\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (7') の合成	99
4.4.8. $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{Pen}})\}_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (8) の合成	99
4.4.9. $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{Pen}})\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (8') の合成	99
4.4.10. $[\text{V}(\text{L}^{\text{Cy2CH}})]$ (9) の合成	99
4.4.11. $[\text{VK}(\text{L}^{\text{Cy2CH}})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)(18\text{-crown-6})]$ (10) の合成	99
4.4.12. $[\text{VK}(\text{L}^{\text{Cy2CH}})(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)(18\text{-crown-6})]$ (10') の合成	100
4.4.13. 錯体 7 – 10 における配位窒素分子のプロトン化	100
4.4.14. アンモニアの定量	100
4.4.15. ヒドラジンの定量	100
4.5. 参考文献	104

第5章 トリアミドアミン配位子を用いたクロム窒素錯体の合成と構造 . . . 105

5.1. 緒言	. . . 105
5.2. 結果と考察	. . . 106
5.2.1. 二核クロム(IV)窒素錯体の合成と構造	. . . 106
5.2.2. 二核クロム(IV)窒素錯体の物理化学的諸性質	. . . 110
5.2.3. クロム(IV)窒素錯体 Cr2 – Cr5 の合成と結晶構造	. . . 114
5.2.4. 錯体 Cr2 – Cr5 の Cr K-edge XANES スペクトル	. . . 120
5.2.5. クロム(IV)窒素錯体 Cr2 – Cr5 の分光学的特性	. . . 121
5.2.6. 錯体 Cr1 – Cr5 における配位窒素分子のプロトン化反応	. . . 127
5.2.7. 二核クロム(IV)窒素錯体の結合特性の理論的評価	. . . 130
5.2.8. 単核クロム窒素錯体の結合特性の理論的評価	. . . 138
5.2.9. 単核クロム窒素錯体の N ₂ 活性化に対するアルカリ金属イオンの効果	. . . 139
5.3. 結論	. . . 146
5.4. 実験	. . . 146
5.4.1. 試薬	. . . 146
5.4.2. 測定機器	. . . 146
5.4.3. 単結晶 X 線結晶構造解析	. . . 147
5.4.4. 共鳴ラマンスペクトル	. . . 147
5.4.5. 磁化率測定	. . . 147
5.4.6. XAFS の測定	. . . 148
5.4.7. [$\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Bn}})\}_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)$] (Cr1) の合成	. . . 149
5.4.8. [$\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Bn}})\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)$] (Cr1') の合成	. . . 149
5.4.9. [$\{\text{CrNa}(\text{L}^{\text{Bn}})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)\}_2$] (Cr2) の合成	. . . 150
5.4.10. [$\{\text{CrK}(\text{L}^{\text{Bn}})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)\}_4(\text{Et}_2\text{O})_2$] (Cr3) の合成	. . . 150
5.4.11. [$\text{CrNa}(\text{L}^{\text{Bn}})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)(15\text{-crown-5})$] (Cr4) の合成	. . . 151
5.4.12. [$\text{CrK}(\text{L}^{\text{Bn}})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)(18\text{-crown-6})$] (Cr5) の合成	. . . 151
5.4.13. $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{Cl}(\text{L}^{\text{Pen}})$ の合成	. . . 152
5.4.14. 錯体 Cr1 – Cr5 における配位窒素分子のプロトン化	. . . 152
5.4.15. アンモニアの定量	. . . 152
5.4.16. ヒドラジンの定量	. . . 153
5.4.17. DFT 計算	. . . 157
5.5. 参考文献	. . . 161

第6章 総括	・ ・ ・ 165
論文目録	・ ・ ・ 170
謝辞	・ ・ ・ 171

序論

1.1. 緒言

元素としての窒素は、生物にとっては必須であり、また、様々な製品に含まれている。そのため、大気中で最も豊富に存在している窒素分子を、利用可能な最も還元された形であるアンモニアに変換することが重要であった^[1]。人類は、20世紀初頭以来現在まで、ハーバー・ボッシュ法として知られる窒素分子と水素分子を触媒存在下で反応させることによってアンモニアを得ている^[2]。ハーバー・ボッシュ法によって作られたアンモニアは、肥料や窒素含有化合物の原料として広く使われており、現代の人口増大や製品の製造に大きく関わっている。ハーバー・ボッシュ法は、高温高圧下でアンモニアを合成しているため、多くのエネルギーを消費していると言われているが、実際には、そこまでエネルギー消費が多くない。問題とされているのは、化石燃料から水素を水蒸気改質法で合成した後、窒素と水素を反応させていることである (Figure 1-1)。この過程まで含めるため、ハーバー・ボッシュ法は、大量の CO₂ を発生させ、多くのエネルギーが必要であると言われている。このような理由から、ハーバー・ボッシュ法に代わる新たなアンモニア合成の方法が求められている^[2,3]。

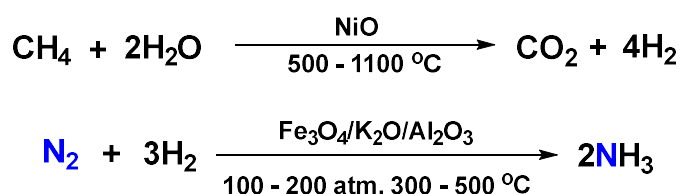


Figure 1-1. Steam reforming method (top) and Haber-Bosch process (bottom).

人は輪作という手法を用いて古くから作物を収穫していた。マメ科の作物を途中に加えることで、土壌を回復していたのである。これはマメ科の作物には根粒菌という窒素固定細菌が共生しており、これが不活性な N₂ をアンモニアに変換することで、利用可能な窒素を供給するからである^[4]。窒素固定細菌はニトロゲナーゼという酵素を持ち、その活性中心である FeMo-cofactor と呼ばれる部位で N₂ を常温常圧でアンモニアに変換している^[5]。また、このニトロゲナーゼ

には、その活性中心の端に存在するモリブデンがバナジウムに置き換わった FeV-cofactor^[6], そして、鉄に置き換わった FeFe-cofactor^[7]が知られている。FeMo-, FeV-cofactor の構造は、すでに決定されているが、FeFe-cofactor はまだ明らかになっていない。FeMo-cofactor がどこでどのように窒素をアンモニアに変換しているかは明らかになっていないが、近年、FeV-cofactor の中間体の構造が明らかになり、鉄-硫黄クラスター間の部分で反応が進行していることが明らかとなっている (Figure 1-2)^[8]。

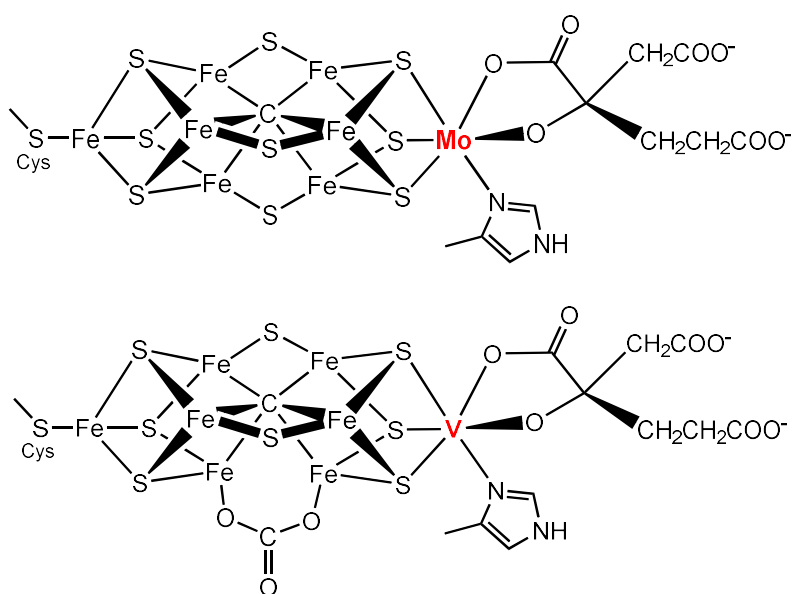


Figure 1-2. The structures of FeMo-cofactor (top) and FeV-cofactor (bottom).

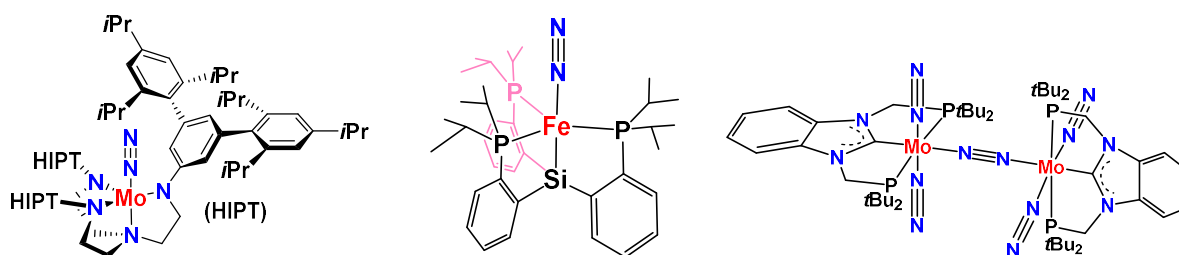
現在、窒素ガスからアンモニアを合成する研究は、ハーバー・ボッシュ法の固体触媒の改良、電気化学的、または、光化学的な窒素固定、ニトロゲナーゼの活性中心を参考にした窒素錯体による窒素固定など多岐にわたる。固体触媒では、Hosono らが、鉄触媒の代わりに Ru/LaH_{3-2x}O_x 触媒で 260 °C でも高効率なアンモニア合成に成功しており、最近では、貴金属を使わない LaN / Ni 触媒を用いて高温常圧でアンモニアの合成にも成功している^[28a,b]。電気化学的な窒素分子からのアンモニア合成は、1960 年代後半から研究されてきた^[25]。理論的な電気化学的なアンモニア合成において、水溶液中の陰極での還元は pH に依存し、酸性条件下で NH₃ および NH₄⁺ を生成する。また、塩基性条件下では NH₃ が得られる。プ

ロトン源は水、または、水素を陽極で酸化することで得られる。アンモニアを生成するため窒素分子の還元は、水素分子を生成するよりも熱力学的に有利だが、水をプロトン源として利用するには外部からの電力供給が必要である^[25]。しかし、窒素分子の酸化と還元の両方が速度論的に阻害され、実質的に不可逆的な反応となる。また、ヒドラジンやジアゼンの生成も水素分子の生成よりも熱力学的に好ましくない。これを改善するため、アンモニアの電気化学合成に適した電極の開発、条件の最適化も行われている^[25]。Mitonらはカーボン電極の表面にニトロゲナーゼ酵素である MoFe タンパク質を固定し、メディエータとしてコバルトセンを使用してアジド (N_3^-) または亜硝酸塩 (NO_2^-) からアンモニアの合成に成功した^[23]。Kimらは、熔融塩電解法 (LiCl-KCl-CsCl) を用いて N_2 と H_2O から 327 °Cでアンモニアを合成した^[24]。タンパク質を電極に固定する方法は、比較的高いファラデー効率でアンモニアを生成するが、工業的には不向きであり、生体内でもそうであるようにタンパク質が分解する、高い電位が必要であるといったことが問題となっている。一方、熔融塩電解法では水を使用したときに水素が発生する、 N_2 還元の選択性、高い温度を必要とするといったことがあげられる^[25]。

光化学的なアンモニアの合成の研究もされている。1977年に、Schrauzer と Guth は、遷移金属をドーピングした二酸化チタン粉末を光増感剤として、UV または白色光下、水と窒素分子の光誘起反応により、アンモニア、ヒドラジン、および酸素の混合物を生成することを報告した^[26]。それ以来、遷移金属化合物または非金属化合物を触媒として使用して、窒素分子をアンモニアまたはヒドラジンに光化学的に還元する研究がいくつか報告されているが依然としてアンモニアとヒドラジンの収率は低い^[27]。

1.2. 窒素錯体

FeMo-cofactor が窒素分子をアンモニアに変換していることから、その構造を参考に、様々な窒素錯体が合成されてきた^[12]。1960年代に初めて窒素錯体が合成されて以降、2003年には Schrock らがモリブデン錯体を用いた触媒的アンモニアの合成に成功し^[9]、2006年に Peters らが鉄錯体を用いて^[10]、2013年には Nishibayashi らによってプロトン源として水を用いた触媒的アンモニアの合成に成功している^[11]。



R. R. Schrock et al., *Science* **2003**, *301*, 76. J. C. Peters et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4243. Y. Nishibayashi et al., *Nature* **2019**, *568*, 536

Figure 1-3. Examples of reducing dinitrogen by complexes.

窒素錯体は現在、ほとんどの遷移金属を使用して合成されている^[12,13]。その過程で様々な窒素分子の配位体型が報告されており、主に窒素分子が end-on モードで配位した単核または二核の窒素錯体が報告されており、side-on モード、end-on/side-on モードの複合型なども報告されている。End-on モードを有する窒素錯体は、線形を保つ傾向があり、金属イオンの d 軌道から N₂ のπ*軌道へのπバックドネーションにより結合している (Figure 1-5)。窒素錯体のバックドネーションの程度は、この相互作用に関与する正しい対称性を持つ d 軌道のエネルギーに応じて変化する。一般に、このようなバックドネーションは、原子価が低く、比較的電氣的に正の金属 (Zr, Hf, Ta など) で最大になり、比較的電氣的に負の金属 (Fe, Ru, Co, Rh, Ni など) で最も小さくなる。一方、side-on モードを有する窒素錯体では、π*軌道が、金属とアルケンの間のバックドネーションによる相互作用と同様に、d 軌道と相互作用している。現在のところ、窒素分子が side-on モードで配位した安定した単核の窒素錯体の例はないが、多く二核の窒素錯体でμ-η²: η²モードが観察されている (Figure 1-4)^[12,13]。

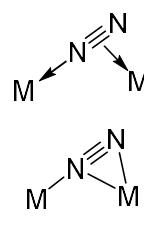
	End-on	Side-on	End-on Side-on
Mononuclear	$M \leftarrow N \equiv N$	$M \leftarrow \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ N \end{array}$	
Dinuclear	$M \leftarrow N \equiv N \rightarrow M$	$M \leftarrow \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ N \end{array} \rightarrow M$	
	$M - N \equiv N - M$	$M \begin{array}{c} \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ N \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ N \\ \diagup \end{array} M$	
	$M = N = N = M$	$M \begin{array}{c} \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ N \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ N \\ \diagup \end{array} M$	
	$M = N - N = M$	$M \begin{array}{c} \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} N \\ \parallel \\ N \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ N \\ \diagup \end{array} M$	

Figure 1-4. General bonding modes of dinitrogen in mononuclear and dinuclear transition metal dinitrogen complexes

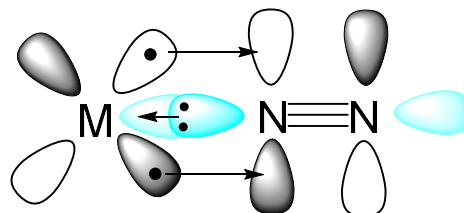
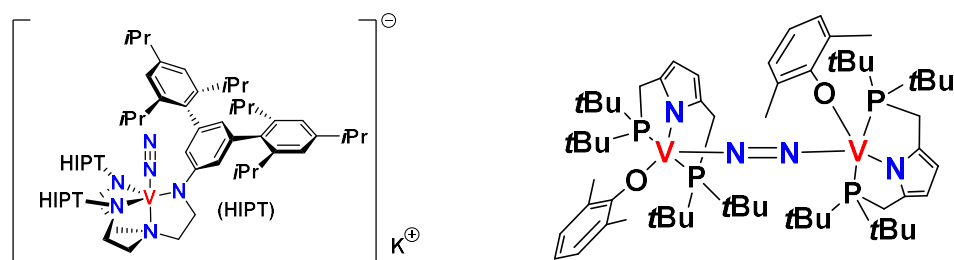


Figure 1-5. Schematics of molecular orbital interactions of mononuclear end-on-bound transition metal-dinitrogen complex.

窒素錯体は低原子価の金属を用いて合成されることが多く、高い触媒回転を持つものも低原子価の金属が使われている^[9,10,11,12]。低原子価の金属を用いると、より高い電位での還元が必要になり、エネルギーを多く消費する。そのため、より高原子価の金属を用いて窒素錯体を合成し、より正電位側で触媒的にアンモニアを合成することが必要である。

1.3. バナジウム窒素錯体

バナジウムを用いた窒素錯体については、窒素固定細菌の活性中心として FeV-cofactor が知られていることから様々な配位子を用いて合成されてきた。その多くが end-on モードで二核の窒素錯体を形成しており、end-on モードで単核の窒素錯体の例は 4 章で記述した私の例を除き、2 つしかない^[12]。そのうち単結晶 X 線結晶構造解析で構造が明らかになっているのは 1992 年に Rehder らが合成した *trans*-[(dppe)₂(N₂)₂V][Na(THF)]⁺ (dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) のみである^[14]。もう一つは Schrock らが合成した単核のバナジウム窒素錯体 [((HIPTN)₃)V(N₂)]⁻ [K]⁺ (HIPT = 3,5-(2,4,6-(iPr₃)C₆H₂)C₆H₃) であり、立体障害の大きい置換基を持つ トリアミドアミン配位子を用いることで二核化を防いでいる。Schrock らは配位窒素の反応性も調査したがアンモニアはわずかししか検出されなかった (Figure 1-6)^[15]。



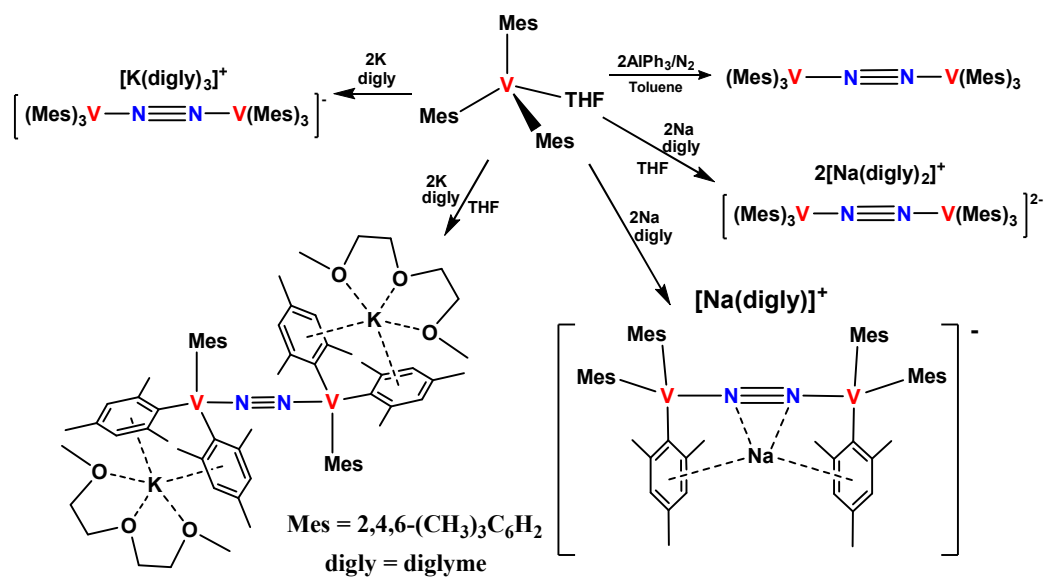
R. R. Schrock et al., *Science* **2006**, *45*, 9197.

Y. Nishibayashi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064.

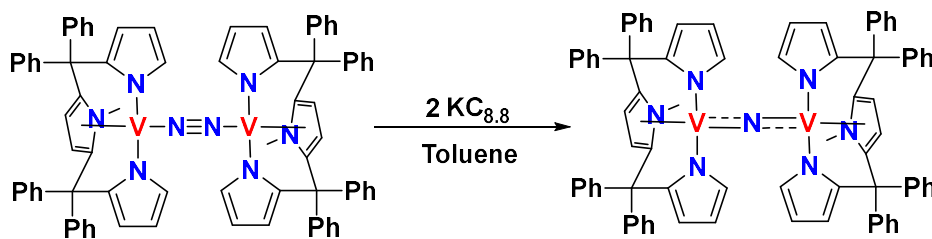
Figure 1-6. Examples of vanadium complexes

一方、二核のバナジウム窒素錯体の例は多く、その試みも様々である^[12,13,18]。例えば 1997 年に Floriani らは、バナジウム錯体にアルカリ金属を反応させることによってアルカリ金属イオンが相互作用している窒素錯体を報告している。バナジウム錯体 (Mes)₃V (Mes = 2,4,6-(CH₃)C₆H₂) に窒素雰囲気下で AlPh₃ を反応させることによって [(Mes)₃V]₂(μ-N₂) が生成することを報告した^[17]。また、金属 Na と diglyme (ジエチレングリコールジメチルエーテル) を反応させることによって、Na イオンが窒素分子と相互作用している [{(Mes)₃V}₂(μ-N₂) } Na]⁻ [[Na(diglyme)]⁺ を、また THF 中で同じように反応させることによって、窒素分子と Na イオンが直接相互作用しない [(Mes)₃V]₂(μ-N₂)]²⁻ [[Na(diglyme)₂]⁺]₂ を合成した。金属カリウムとの反応では diglyme 中では [(Mes)₃V]₂(μ-N₂)]⁻ [K(digly)₃]⁺ を、THF 中では [(Mes)₃V]₂(μ-N₂)[K(digly)₂] を合成できることを報

告している^[17]。Gambarraらは $[(\text{CH}_3\text{TP})\text{V}]_2(\mu\text{-N}_2)$ ($\text{CH}_3\text{TP} = [2,5\text{-}\{2\text{-}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C})\text{pyrrole}\}_2(\text{N-CH}_3\text{-pyrrole})\}^2$)を合成し、これを $\text{KC}_{8.8}$ で還元することによって $\text{N}\equiv\text{N}$ が開裂して生成したニトリド錯体である $[(\text{CH}_3\text{TP})\text{V}]_2(\mu\text{-N})$ を合成した^[19]。Clokeらも配位子である $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)(\text{NNN})]$ を用いて $\{[\text{NNN}]\text{V}(\mu\text{-Cl})\}_2$ を合成し、これを還元することによってニトリド錯体 $\{[\text{NNN}]\text{V}(\mu\text{-N})\}_2$ を合成した。彼らは窒素分子がside-onで配位した二核の窒素錯体が中間体としていることをシミュレーションによって示した (Figure 1-7)^[19]。

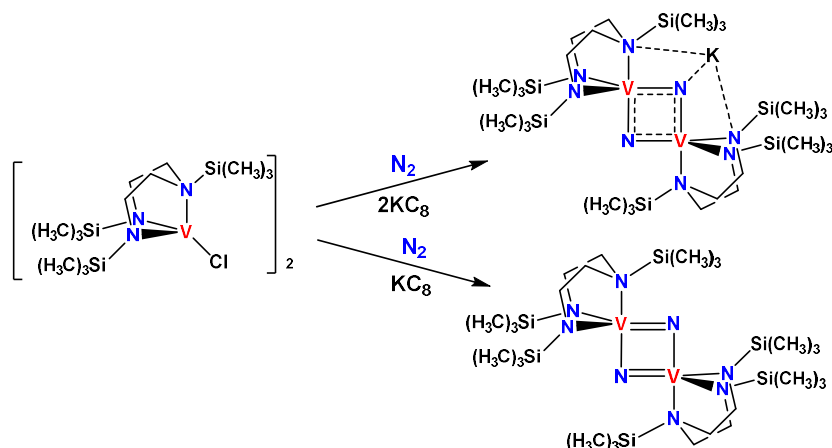


C. Floriani et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1997** 119 10104.



S. Gambarotta et al., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8836–8842..

Figure 1-7. Examples of reaction of vanadium complexes



F.G.N. Cloke, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444–10445..

Figure 1-7. Examples of reaction of vanadium complexes (continued)

バナジウムはニトリド錯体を形成することから窒素分子の還元に適した金属と言えるが、Nishibahyashi らがバナジウム窒素錯体を用いた触媒的なアンモニアの直接合成を報告するまでは、アンモニアの合成は化学量論反応にとどまっていた^[18] (Figure 1-6)。その原因についてはまだ不明な部分が多いが、窒素分子の脱離、構造の変化、バナジウムイオンの多核化などが考えられ、これらはバナジウム化合物がむしろ還元剤として働いてしまっている可能性を示唆している^[12,13,18]。そのため、バナジウム窒素錯体を用いてアンモニアを合成するときは酸化還元反応の制御と配位子の脱離を防ぐため立体的な制御が重要と考えられる。

1.4. クロム窒素錯体

モリブデンやバナジウムを用いた窒素錯体は、FeMo-cofactor や FeV-cofactor といったニトロゲナーゼの活性中心の存在が注目を集め、多く報告されているが、一方で、モリブデンと同族であり、バナジウムの隣の元素であるクロムを用いた窒素錯体の報告例は少ない^[22]。クロム窒素錯体は、そのほとんどが低原子価で合成されており、これまで報告されている同原子を用いて合成された窒素錯体の最高酸化数は、3 価である。また、クロム窒素錯体によるアンモニア合成は、シリル化を経由している系が多く、直接的な触媒的アンモニア合成を試みても、触媒的にアンモニアが生成しないといった例もある^[20]。Mock らは *trans-*

[Cr(N₂)₂(P^{Ph}₄N^{Bn}₄)]を合成し、これを用いて、Cr イオンあたり、17.1 eq のシリル化を經由したアンモニアの合成に成功した^[20]。また、Zhang らは、(Cp^{Et}PiPr)CrCl を合成し、これを用いて、Cr イオンあたり、17.1 eq のシリル化を經由したアンモニアの合成に成功した (Figure 1-8)。クロムは、窒素分子の活性化に有用な金属と考えられているが、特に高原子価クロムによって合成された窒素錯体の例はこれまでになく、クロム窒素錯体の新たな知見が求められている^[21]。

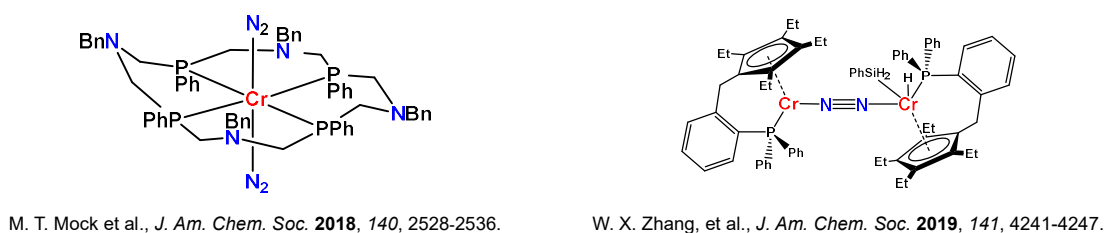


Figure 1-8. Examples of chromium complexes

1.5. 本論文について

本論文では、まず、第 1 章として、窒素分子を利用可能な化合物に変換することの重要性および窒素錯体に関する研究の背景について、その概要を緒言としてまとめた。第 2 章ではトリアミドアミン配位子を用いた二核バナジウム窒素錯体の研究についての結果をまとめた。この第 2 章では三種類の異なる置換基をそれぞれもつトリアミドアミン配位子を用いて、バナジウム窒素錯体を合成、単離を行い、単結晶 X 線結晶構造解析によって、これらが架橋窒素分子をもつ二核バナジウム窒素錯体であるということを明らかにした。また、これらのバナジウム窒素錯体に対し、酸と還元剤を反応させることによって、アンモニアの生成を確認した。第 3 章では二核バナジウム窒素錯体の酸化還元挙動についておよび、バナジウム窒素錯体にアルカリ金属を反応させ、アルカリ金属イオンを付加させたバナジウム窒素錯体の合成と構造についての結果をまとめた。第 4 章ではトリアミドアミン配位子の置換基がもつ立体障害の影響について研究について新たな知見が得られたので、その結果についてまとめた。第 5 章では高原子価クロム窒素錯体の研究についてこれまでにない知見を得ることができた。その結果について詳細をまとめた。第 6 章は、全ての章についてのまとめと、本研究の意義について述べ、本章を総括した。

1.6. 参考文献

- [1] (a)Johnson, B.; Goldblatt, C. *Earth Sci. Rev.* **2015**, *148*, 150–173. (b) Gruber, N. and Galloway, J.N. *Nature* **2008**, *451*, 293–296. (c) Galloway, J.N.; Townsend, A.R.; Erisman, J.W. et al. *Science* **2008**, *320*, 889-892.
- [2] (a)Mittasch, A. *Geschichte der Ammoniaksynthese*. Weinheim: Verlag Chemie.**1951**. (b) Jennings, J.R. (ed.) *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*. New York: Plenum Press, **1991**. (c) Nielsen, A. (ed.) *Ammonia: Catalysis and Manufacture*. Berlin: Springer-Verlag, **1995**.
- [3] George W. Crabtree, Mildred S. Dresselhaus, and Michelle V. Buchanan, *The Hydrogen Economy, Physics Today*, December, **2004**.
- [4] Smith, B.E., Richards, R.L., and Newton, W.E. (eds.) *Catalysts for Nitrogen Fixation: Nitrogenases, Relevant Chemical Models and Commercial Processes, Nitrogen Fixation: Origins, Applications, and Research Progress*, vol. 1. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers **2004**. (b) Ribbe, M.W. (ed.) *Nitrogen Fixation: Methods and Protocols*, Methods in Molecular Biology, vol. 766. New York: Humana Press **2011**.
- [5] Spatzal, T.; Aksoyoglu, M.; Zhang, L.; L A Andrade, S.; Schleicher, E.; Weber, S.; C Rees, D.; Einsle, O. *Science* **2011**, *334*, 940.
- [6] Sippel, D.; Einsle, O. *P. Nat. Chem. Biol.* **2017**, *13*, 956.
- [7] Hinnemann, B.; K. Nørskov, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 843-853.
- [8] Sippel, D.; Rohde, M.; Netzer, J.; Trncik, C.; Gies, J.; Grunau, K.; Djurdjevic, I.; Decamps, L.; L. A. Andrade, S.; O.; Einsle, *Science* **2018**, *359*, 1484-1489.
- [9] V. Yandulov, D.; R. Schrock, R.; *Science*, **2003**, *301*, 76-8.
- [10] Rittle, J.; Peters, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4243–4248.
- [11] Yuya, A.; Kazuya, A.; Kazunari, N.; Yoshiaki, N. *Nature*, **2019**, *568*, 536-540.
- [12] Nishibayashi Y., editor. *Transition Metal-Dinitrogen Complexes*. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Weinheim, Germany: **2019**.
- [13] Nishibayashi Y., editor. *Nitrogen Fixation*. 1st ed. Springer Nature; Gewerbestrasse, Switzerland: **2017**.
- [14] (a)Rehder, D.; Woitha, C.; Priebisch, W.; Gailus, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *28*, 364– 365. (b)Woitha, C.; Rehder, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1438–1440.
- [15] Smythe, N.C.; Schrock, R.R.; Müller, P.; Weare, W.W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9197–9205.
- [16] Sekiguchi, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064–9068.
- [17] (a) Ferguson, R.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 396–397. (b)Ferguson R.; Solari E.; Floriani C.; Osella D.; Ravera M.; Re N.; Chiesi-Villa A.; Rizzoli C *J. Am. Chem. Soc.* **1997** *119* 10104.
- [18] Nishibayashi, Y.; Tanabe, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *381*, 135–150.

- [19] Vidyaratne, I.; Crewdson, P.; Lefebvre, E.; Gambarotta, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8836–8842.
- [19] Clentsmith, G.K.B.; Bates, V.M.E.; Hitchcock, P.B.; Cloke, F.G.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444–10445.
- [20] A. J. Kendall, S. I. Johnson, R. M. Bullock, M. T. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2528-2536.
- [21] J. Yin, J. Li, G. X. Wang, Z. B. Yin, W. X. Zhang, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4241-4247.
- [22] J. Kendall, A.; T. Mock, M. **2020**, *2020*, 1358-1375.
- [23] Milton, R. D.; Abdellaoui, S.; Khadka, N.; Dean, D. R.; Leech, D.; Seefeldt, L. C.; Minter, S. D. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2550–2554.
- [24] Kim, K.; Yoo, C.-Y.; Kim, J.-N.; Yoon, H. C.; Han, J.-I. *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, *33*, 1777–1780.
- [25] (a) Qing, G.; Ghazfar, R.; T. Jackowski, S.; Habibzadeh, F. Maleka Ashtiani, M. Chen, C.-Pin.; R. Smith III, M.; W. Hamann T. *Chemical Reviews* **2020** *120*, 5437-5516. (b) Guo, X.; Du, H.; Qua, F. Lib, J. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 3531-3543. (c) Hyun Moon, Y.; Yun Kim, N.; Min Kim, S.; Jeong Jang, Y. *Catalysts* **2022**, *12*, 1015.
- [26] Schrauzer, G.N.; Guth, T.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189–7193.
- [27] (a) Huang, R.; Li, X.; Gao, W.; Zhang, X. Liang S. Luo, M. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 14844-14861. (b) Choe1, S.; Min Kim, S.; Lee1, Y.; Seok, J.; Jung, J.; Sung Lee, J.; Jeong Jang, Y. *Nano Convergence* **2021**, *8*. (c) Xue, X.; Chen, R.; Yan, C.; Zhao, P.; Yi Hu, Zhang, W.; Yang, S.; Jin, Z. *Nano Research* **2019**, *12*, 1229-1249.
- [28] (a) Ye, T.-N.; Park, S.-W.; Lu, Y.; Li, J. Sasase, M. Kitano, M.; Tada, T.; Hosono, H. *Nature* **2020**, *583*, 391-395. (b) K. Ooya, J. Li, K. Fukui, S. Iimura, T. Nakao, K. Ogasawara, M. Sasase, H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, H. Hosono, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *11*, 2003723.

-第2章-

トリアミドアミン配位子を用いたバナジウム窒素錯体の合成

2.1. 緒言

遷移金属錯体による窒素分子の活性化の研究は、ニトロゲナーゼをモデルとして生化学者や合成化学者によって行われてきた^[1]。Shilov らが、 $Mg(OH)_2$ に担持された $V(OH)_2$ が窒素固定を効果的に促進することを発見して以降^[1,2]、バナジウム窒素錯体に関する研究は飛躍的に増加しており^[3]、Cloke、Gambarotta、および Kawaguchi らのグループは、直接的な N-N 結合切断による二核バナジウム窒化物錯体の合成に成功している^[3,4,5]。また、Floriani らは、アルカリ金属イオンが窒素分子に相互作用したバナジウム窒素錯体 ($\{[(Mes)_3V(\mu-N_2)V(Mes)_3]^- [K(digly)_3]^+\}$ 、 $\{[K(digly)_3(\mu-Mes)_2(Mes)V]_2(\mu-N_2)\}$ 、 $\{[(Mes)_3V(\mu-N_2)V(Mes)_3]^{2-} [Na(digly)_2]^+_2\}$ 、 $\{[(Mes)_3V(\mu-N_2)(\mu-Na)V(Mes)_3]^- [Na(digly)_2]^+\}$ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, digly = ジエチレングリコールジメチルエーテル)) の合成に成功した。さらに、Schrock らは、トリアミドアミン配位子を用いてバナジウム錯体 $\{[(HIPTNCH_2CH_2)_3N]VN_2\}$ および $[(HIPTNCH_2CH_2)_3N]V=NH$ (HIPT = 3,5-(2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃ = ヘキサイソプロピルテルフェニル) を合成し、これらの錯体からアンモニアとヒドラジンが生成することを報告した^[3b,h,o]。最近では Nishibayashi 等のグループが、バナジウム窒素錯体を用いた触媒的アンモニア合成に成功し、その詳細を報告している^[3t,6]。

バナジウムは窒素固定酵素の中心構造 (FeV-cofactor) でも使われているように、窒素固定に有用な金属であると考えられている^[38]。また、多電子移動を伴う窒素固定に対し、多核金属中心は、単核系よりも効果的である可能性があると考えられている。多核系は単核系と比較してより N-N 結合の活性化を促進すると予想されるが^[11,8]、二核バナジウム窒素錯体の窒素分子からプロトン化を介してどのようにアンモニアが生成するかは明らかになっていない^[3b,l,o,7]。このような理由から私は、二核バナジウム窒素錯体のプロトン化反応を調べることにした。

トリアミドアミン配位子 $[(RNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$ は、高いキレート効果をもつため、金属錯体の形成に最も有用な配位子の 1 つである。この配位子の重要な特徴は、さまざまな置換基を末端のアミド窒素原子に付加できることである。実際、この配位子を用いて多くの金属錯体が報告されている^[9]。Schrock らは、トリアミドアミン配位子を用いたモリブデン窒素錯体 $[Mo(N_2)((HIPT)NCH_2CH_2)_3N]$ を使

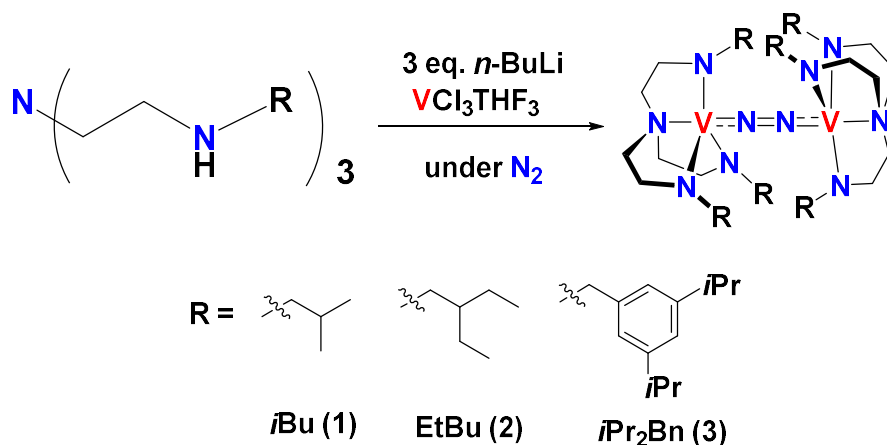
用して、窒素分子を触媒的にアンモニアに変換することに成功した^[10]。また、これに関連して Schrock と Scheer らは、トリアミドアミン配位子を持つタングステン窒素錯体についても報告している^[11]。最近では、Liddle らが、TrenTMS (TrenTMS = N(CH₂CH₂NSiMe₃)₃)を用いたチタン窒素錯体を使用して、窒素からアンモニアへの触媒的還元反応について研究している^[12]。しかし、他の金属およびトリアミドアミン配位子を用いた窒素錯体は、研究例がまだまだ少ない^[3h]。

トリアミドアミン配位子が持つ置換基を、トリメチルシリル基や *tert*-ブチルジメチルシリル基などのかさ高いものにする、バナジウム錯体の三級アミン N 原子が配位した位置と反対の位置に他の配位子が配位するのを妨げることが報告されている^[9b,g]。これに基づき、私は、立体障害がトリメチルシリル基や *tert*-ブチルジメチルシリル基ほど大きくない置換基をアミド N 原子上に導入し、単核金属サイト同士が二窒素配位子を介して二核化構造を形成させることを考えた。トリアミドアミン配位子のアミド N 原子にメチル基のような置換基を有する場合、金属イオン周りの保護効果が減少する可能性が高い。また、大きな置換基を導入すると、多核錯体の形成を妨げることが考えられる。このため、中間サイズの置換基を導入することで、二核錯体の形成と安定な窒素錯体の形成の両方を期待した。これらの戦略に基づいて、メチレン基をアミド N 原子に持つトリアミドアミン配位子を合成した。この章では、メチレン基を有するトリアミドアミン配位子を用いた新規の二核バナジウム窒素錯体の合成と特性評価、およびこれらの窒素錯体を使用した NH₃ の生成について述べる。

2.2. 結果と考察

2.2.1. バナジウム窒素錯体の合成

VCl₃THF₃ とトリアミドアミン配位子 ([L^R]³⁻ (R = *i*Bu, EtBu, *i*Pr₂Bn)) を窒素雰囲気下で反応させることによってバナジウム窒素錯体 ([{V(L^R)}₂(μ-N₂)] (R = *i*Bu (1), EtBu (2), *i*Pr₂Bn (3))) を合成した(Scheme 2-1)^[13,14]。



Scheme 2-1. Syntheses of vanadium complexes **1** – **3**

これらの錯体 **1** – **3** は、窒素雰囲気下で *n*-ヘキサンまたは Et₂O から再結晶でき、濃い紫色の単結晶としてそれぞれ単離した。それぞれの結晶は窒素雰囲気下では安定で存在し、空気中では次第に赤色になり、最終的に分解した。単結晶 X 線結晶構造解析により、それぞれの錯体の構造が、架橋二窒素配位子を持つ二核のバナジウム錯体であることを明らかにした。

2.2.2. 錯体 **1** – **3** の結晶構造

錯体 **1** – **3** の結晶構造は、2つのバナジウムイオンにそれぞれ [L^R]³ が配位しており、end-onで窒素分子が架橋配位していた。錯体 **1** – **3** のバナジウムイオン周りの構造は、それぞれ三方両錐構造 ($\tau = 1$) であり^[15]、トリアミドアミン配位子の3つのアミド部位が平面位に、三級アミンN原子と二窒素配位子が軸位に配位していた (Figure 2-1)。それぞれの結晶学的パラメータと主な結合長と結合角およびを Table 2-1 および 2-2 に示した。

Table 2-1. Experimental data for X-ray diffraction studies on crystalline complexes **1 – 3**

compound	1	2	3
formula	C ₁₈ H ₃₉ N ₅ V	C ₄₈ H ₁₀₂ N ₁₀ V ₂	C ₄₅ H ₆₉ N ₄ V
formula weight	376.48	921.27	730.99
crystal system	Monoclinic	trigonal	triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>R</i> -3	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.9679(14)	18.0534(7)	12.1283(5)
<i>b</i> [Å]	12.1913(15)	18.0534(7)	13.8478(5)
<i>c</i> [Å]	16.271(2)	13.8968(5)	13.8875(5)
α [°]	90	90	70.5010(10)
β [°]	100.939(5)	90	87.219(2)
γ [°]	90	130	74.221(2)
<i>V</i> [Å ³]	2136.2(5)	3922.5(3)	2113.49(14)
<i>Z</i>	4	3	2
temp [K]	100	93	93
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.171	1.170	1.149
μ [mm ⁻¹]	0.474	0.399	0.271
No. of reflections	14103	9902	14473
No. of independent reflections [<i>R</i> (int)]	3771 (0.0760)	1790 (0.0471)	7265 (0.0356)
No. of parameters	223	93	553
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0448	0.0352	0.0622
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0976	0.0802	0.1556
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.028	1.042	1.029
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.786/-0.416	0.265/-0.292	0.871/-0.832

[a] $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ for $F_0 > 2\sigma(F_0)$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$.

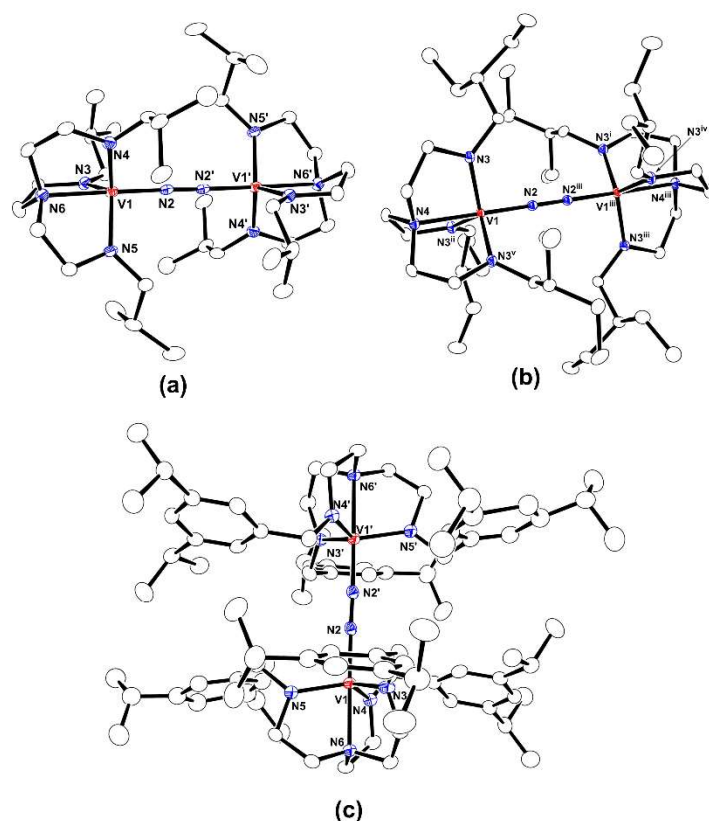


Figure 2-1. X-ray structures of **1** (a), **2** (b), and **3** (c) with the atom numbering scheme (50% probability thermal ellipsoids). For (a) and (c), the atoms with and without a prime are related by a center of symmetry with respect to each other. For (b), the atoms with superscripts, *i*–*v* are related to the atoms without them by symmetry operations ($1/3 + x - y, -1/3 + x, 2/3 - z$), ($1 - y, x - y, z$), ($4/3 - x, 2/3 - y, 2/3 - z$), ($1/3 + y, 2/3 - x + y, 2/3 - z$), and ($1 - x + y, 1 - x, z$), respectively.

錯体**1**–**3**のV—N₂における結合長は**1**が1.774(2)、**2**が1.768(2)、**3**が1.779(2) Åであった。これらの結合長は、過去に報告されている三方両錐構造を持つ二核のバナジウム窒素錯体におけるV—N₂の結合長 (1.756 – 1.777 Å) から多重結合であることを示している^[3c,g,k,n,r]。錯体**1**–**3**のN—Nにおける結合長は、それぞれ**1**が1.203(4)、**2**が1.221(4)、**3**が1.200(5) Åであった。これらの結合長は、フリーの窒素分子の結合長 (1.098 Å) より大幅に伸長していた^[1k]。このことは、窒素分子が活性化されていることを示している。過去に報告されている例 (N—N: 1.212 – 1.280 Å) と比較すると、**2**のN—N結合長は近い値であったが、**1**と**3**ではわずかに短い値であった^[3b-d,f,g,i-r]。錯体**1**–**3**のV…V'における距離は、それぞれ**1**が4.750(1)、**2**が4.756(1)、**3**が4.758(1) Åであった。これは置換基の立体障害によりわずかに長

くなることを示唆している。錯体**1** – **3**におけるそれぞれの平均V—N_{amide}結合長は、**1**が1.909、1.910、1.914 Åであった。これらの値は、過去に報告されているトリアミドアミン配位子を持つバナジウム(III)錯体と比較すると短くなっていた ([HIPTN₃N]V(THF) (1.9536 Å (av))^[3h]、[HIPTN₃N]V(NH₃) (1.9550 Å (av))^[3h]、[(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(THF) (1.9573 Å (av))^[9i]、[(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(CH₃CN) (1.941(3) Å)^[9i])。また、V(IV)、V(V)錯体における平均V—N_{amide}結合長と比較すると近い値であった ([Me₃SiNCH₂CH₂)₃N]VCl (1.883(6) Å)^[9g,i]、[Me₃SiNCH₂CH₂)₃N]V=NH (1.921 Å (av))^[9g]、[(CH₃NCH₂CH₂)₃N]V=O (1.895(3) Å)^[9n])。しかし、軸位のV—N_{amine}における結合長は、それぞれ**1**が2.163(2)、**2**が2.171(2)、**3**が2.155(3) Åであり、過去に報告されている錯体と近い値であった。 ([HIPTN₃N]V(THF) (2.1627(18) Å)^[3h]、[HIPTN₃N]V(NH₃) (2.1486(7) Å)^[3h]、[(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(THF) (2.132(3) Å)^[9i]、[(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(CH₃CN) (2.149(5) Å)^[9i])。これらの値はトリアミドアミン配位子が持つ平面位のアミド部位からバナジウムイオンに強く電子供与していることを示唆している。したがってこの供与が窒素錯体を形成するのに寄与していると考えられる。

Table 2-2. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for **1** – **3**

Complex 1					
V1–N2	1.774(2)	V1–N3	1.913(2)	V1–N4	1.904(2)
V1–N5	1.909(2)	V1–N6	2.163(2)	N2–N2'	1.203(4)
V1⋯V1'	4.750(1)				
N2–V1–N3	99.31(9)	N2–V1–N4	99.33(9)	N2–V1–N5	101.21(9)
N2–V1–N6	179.04(9)	N3–V1–N4	117.20(9)	N3–V1–N5	116.76(9)
N3–V1–N6	80.16(8)	N4–V1–N5	117.27(9)	N4–V1–N6	80.24(8)
N5–V1–N6	79.75(8)	V1–N2–N2'	178.59(26)		
Complex 2					
V1–N2	1.768(2)	V1–N3	1.910(1)	V1–N4	2.171(2)
N2–N2 ⁱⁱⁱ	1.221(4)	V1⋯V1'	4.756(1)		
N2–V1–N3	99.95(4)	N2–V1–N3 ⁱⁱ	99.95(4)	N2–V1–N3 ^v	99.95(4)
N2–V1–N4	180	N3–V1–N3 ⁱⁱ	117.08(2)	N3–V1–N3 ^v	117.08(2)
N3–V1–N4	80.05(4)	N3 ⁱⁱ –V1–N3 ^v	117.08(2)	N3 ⁱⁱ –V1–N4	80.05(4)
N3 ^v –V1–N4	80.05(4)	V1–N2–N2 ⁱⁱⁱ	180		

Complex 3					
V1-N2	1.779(2)	V1-N3	1.914(3)	V1-N4	1.914(2)
V1-N5	1.914(3)	V1-N6	2.155(3)	N2-N2'	1.200(5)
V1...V1'	4.758(1)				
N2-V1-N3	98.82(11)	N2-V1-N4	99.82(11)	N2-V1-N5	100.81(11)
N2-V1-N6	178.89(11)	N3-V1-N4	117.89(11)	N3-V1-N5	117.53(12)
N3-V1-N6	80.16(10)	N4-V1-N5	116.07(12)	N4-V1-N6	80.33(10)
N5-V1-N6	80.08(10)	V1-N2-N2'	177.7(3)		

2.2.3. IRスペクトルと共鳴ラマンスペクトル

IRスペクトルにおける錯体**1** - **3**の $\nu(\text{V}-\text{N}_{\text{N}_2})$ は、それぞれ ^{15}N でラベリングされた N_2 を用いて合成した**1'** - **3'**のIRスペクトルとの比較することによって、それぞれ**1**が785、**2**が792、**3**が796 cm^{-1} (**1'** - **3'**の $\nu(\text{V}-\text{N}_{\text{N}_2})$ は、それぞれ**1'**が768、**2'**が772、**3'**が777 cm^{-1})と決定した。過去に報告されているバナジウム(III)錯体と比べると、 $[\text{V}(\text{OR})_3]_2(\mu-\text{N}_2)$ ($\text{R} = t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{CO}^-$, ditox) (775 cm^{-1}) と近く、 $\text{Np}_3\text{V}(\mu-\text{N}_2)\text{VNp}_3$ (858 cm^{-1}) よりも低い値であった^[3q,3d]。**1**の共鳴ラマンスペクトルでは、1446、1440、1399および1342 cm^{-1} にピークを観測し、**1'**においては1367および1330 cm^{-1} にピークが観測され、同位体シフトは $\Delta\nu = 51 \text{ cm}^{-1}$ であることからFermiダブルットによるものと推定した (Figure 2-2)。過去に報告されているものと含めて、強度の強いバンドである1339 cm^{-1} を $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ とした^[3c,p]。錯体**2**と**3**における $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ はそれぞれ1401および1402 cm^{-1} となり、 $\nu(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ は、**1**と同様にFermiダブルットとして観測され、それぞれ1369, 1331 cm^{-1} および1369, 1338 cm^{-1} となった (Figure 2-2)。これらの $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ はBadgerの法則で予想される1600 cm^{-1} よりも下回っていた^[16]。

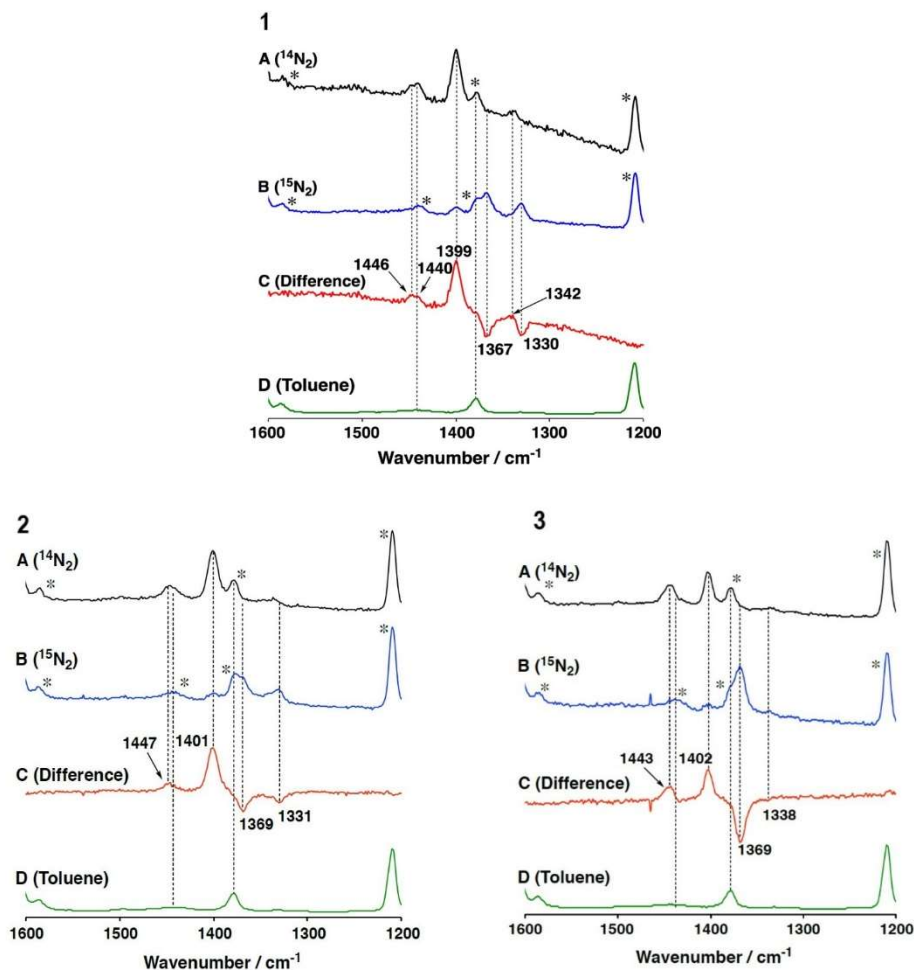


Figure 2-2. Resonance Raman spectra of **1** – **3** prepared under $^{14}\text{N}_2$ (black line) and $^{15}\text{N}_2$ (blue line), difference (red line) in toluene as solvent (toluene, green line) ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) at $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. Peaks with an asterisk indicate those of toluene as a solvent.

1 の DFT 計算によると、配位子がもつメチレン基のはさみ振動 (scissoring modes) と混合され、N–N の伸縮振動 $\nu(^{14}\text{N}—^{14}\text{N})$ が 1484 cm^{-1} および $\nu(^{15}\text{N}—^{15}\text{N})$ が 1426 cm^{-1} となった。 $\nu(^{14}\text{N}—^{14}\text{N})$ が 1484 cm^{-1} であることから、実際に測定した **1** の $\nu(^{14}\text{N}—^{14}\text{N}) = 1399 \text{ cm}^{-1}$ よりも 85 cm^{-1} 高い値となった。この不一致は、DFT 計算における金属中心から配位 N_2 への π 逆供与の不十分な電子相関に起因している。 $\nu(^{15}\text{N}—^{15}\text{N})$ 値は、測定された $\nu(^{14}\text{N}—^{14}\text{N}) = 1399 \text{ cm}^{-1}$ と計算された同位体シフト $\Delta\nu = 62 \text{ cm}^{-1}$ の合計から 1337 cm^{-1} と推定され、これはわずかに低い値となり、Fermi ダブルレットの midpoint の周波数 1348 cm^{-1} よりも大きい値となった (Table 2-

3)。計算された 1300 cm^{-1} 付近に高い共鳴ラマン活性をもつ5つの振動は、イソプロピル基の α 炭素と β 炭素の間におけるねじれ振動 (twisting mode) と、一部のN—N伸縮振動、キレート環上のメチレン基の反転振動 (flipping mode) であった。実際に測定された 1342 cm^{-1} は、計算の結果、いくつかの振動に割り当てることができた。振動は互いに近い場合、よく混合される傾向があるため、 $\nu(^{15}\text{N}—^{15}\text{N})$ は $\nu(^{14}\text{N}—^{14}\text{N})$ よりもこれらの振動と混合したことにより、同位体シフトが予測されたものよりも小さくなったと考えられる。 1348 cm^{-1} で予測された混合した振動でのFermi共鳴の倍音は、ほぼ縮退した振動の2つのペアとして計算された。一方のペアはIR活性な 660.3 と 660.6 cm^{-1} であり、これは実際の測定値である 672 cm^{-1} に割り当てることができる。もう1つのペアはラマン活性な 666.2 と 666.5 cm^{-1} であった。 $\nu(^{15}\text{N}—^{15}\text{N})$ も配位 N_2 およびキレート環の運動と混合されるため、N—NおよびV—N結合のスライドまたは傾き、およびキレート環の歪みからなるこれらの振動は、Fermi共鳴を適用できると考えられる。また、ペア間の計算された周波数ギャップがラマン活性モードの倍音よりも 12 cm^{-1} 高いという予測をサポートするため、 1344 cm^{-1} の倍音は、ラマン活性モードよりもFermi共鳴の方が適していると考えられる。錯体1の共鳴ラマンスペクトルにおける 1440 と 1446 cm^{-1} の間のいくつかの強いバンドは、溶媒ではなく、メチレン基のはさみ振動 (scissoring mode) と混合したN—N伸縮振動に帰属された。計算されたラマン活性は、N—N伸縮モードの重みと強い相関があり、そのほとんどは、同位体シフトを示した。

^{14}N および ^{15}N における計算された低い振動($1443, 1426\text{ cm}^{-1}$)は、 α -メチレン基のはさみ振動 (scissoring mode) であり、高い振動 ($1483, 1484\text{ cm}^{-1}$) はキレート環上におけるメチレン基のはさみ振動であった。 1440 cm^{-1} 付近で計算された振動は、 1399 cm^{-1} で観測された $^{14}\text{N}—^{14}\text{N}$ 伸縮振動に十分近く、これらは混合される。この混合は ^{14}N スペクトルでのみ観察され、 ^{15}N では $^{15}\text{N}—^{15}\text{N}$ 伸縮振動が 1440 cm^{-1} から離れた位置にあるため、共鳴ラマン分光法では検出できないと考えられる。

Table 2-3. Raman active modes in the range from 1300 to 1500 cm^{-1} . [a]

^{14}N				^{15}N			
frequency (cm^{-1})	Raman scattering activity		Δz [b]	frequency (cm^{-1})	Raman scattering activity [b]		Δz [b]
	normal	392 nm			normal	392 nm	
1334	24.8	34075.2	0.01	1334	53363.6	53363.6	0.01
1338	14.9	33103.5	0.01	1338	59279.6	59279.6	0.01
1340	19.6	24409.9	0.01	1340	54642.7	54642.7	0.01
1340	7.7	18909.5	0.01	1340	18687.2	18687.2	0.01
1341	16.6	47166.8	0.01	1341	39126.3	39126.3	0.01
1443	116.0	344887.9	0.05	1426	1034.8	3076002.9	0.31
1448	32.4	9664.9	0.01	1447	29.4	2093.4	0.00
1456	5.5	14651.6	0.01	1447	42.9	37794.6	0.02
1461	34.2	3608.5	0.01	1450	228.3	567770.5	0.09
1470	59.2	163928.3	0.04	1456	16.7	38094.1	0.02
1481	79.9	159.3	0.00	1460	12.7	2740.0	0.01
1481	73.1	398.8	0.00	1461	44.8	3185.3	0.01
1482	46.8	134384.1	0.04	1471	6.2	16197.8	0.00
1483	311.3	772251.4	0.09	1472	4.2	489.2	0.00
1484	499.7	1276172.7	0.13	1481	79.8	142.0	0.00
1484	141.0	352237.4	0.06	1481	73.1	118.8	0.00
1485	298.4	940523.4	0.11	1485	7.0	347.1	0.00
1489	28.0	10061.6	0.01	1489	27.1	291.5	0.00
1490	29.7	13749.0	0.01	1490	30.4	371.8	0.00
1491	22.0	68845.4	0.03	1491	27.1	595.5	0.00

[a]Normal modes having normal Raman scattering activities higher than 4 and 20 cm^{-1} in the 1300s and 1400s cm^{-1} , respectively. [b]The N—N stretching mode along the bond axis.

2.2.4. 錯体1-3の¹H、¹⁵N、⁵¹V NMRスペクトル

錯体1-3のEPRはサイレントであり、¹H NMRでは反磁性領域 (0-12 ppm) にシャープなピークを観測した (Figure 2-3)。このことは、架橋 μ -N₂を介した2つのバナジウムイオン間の反強磁性相互作用を示している^[16,17]。錯体1-3の⁵¹V NMRでは、1については-173.3($\Delta v_{1/2}$ = 211 Hz)、2については-143.8 ($\Delta v_{1/2}$ = 242 Hz)、3については-240.2 ($\Delta v_{1/2}$ = 401 Hz) ppm にピークを観測した (Figure 2-4)。これらの値は、過去に報告された μ -N₂をもつバナジウム錯体 (167.4、137.4、-26 ppm) と比較して、高磁場領域にあり、Verkadeによって報告されたV(V)オキソ錯体 (-240.9 ppm) の値と近い^[3c,p,m,9n]。⁵¹V NMRのピークは、-143.8 ppm (2) < -173.3 ppm (1) < -240.2 ppm (3)の順にシフトしており、V—N_{N2}結合長が長くなる傾向と一致している (1.768(2) Å (2) < 1.774(2) Å (1) < 1.779(2) Å (3))。また、V—N_{amine}結合長 (2.171(2) Å (2) > 2.163(2) Å (1) > 2.155(3) Å (3))、およびN—N結合長 (1.221(4) Å (2) > 1.203(4) Å (1) ≥ 1.200(5) Å (3))が短くなる傾向と一致していることから、トランス効果が働いていると考えられる。バナジウムイオンとトリアミドアミン配位子におけるアミンN原子とのより強い結合は、バナジウムイオンをより電子豊富にし、V—N_{N2}結合長を長くし、N—N結合長の長さに影響を与えると⁵¹V NMRの結果から考えられる。1と3の¹⁵N NMR スペクトルでは、⁵¹Vと¹⁴N核の間のカップリングによって、ブロードなピークとして、二窒素配位子のピークがそれぞれ33.4と27.6 ppm (ニトロメタン基準) に観測された (Figure 2-5, 2-6)^[3p]。これらの値は[{(PNP)V(=CHtBu)}₂(μ -N₂)] (δ 104 ppm)と比較して高磁場領域に観測された^[3c]。錯体2において二窒素配位子のピークを観測できなかった理由は、 μ -¹⁵N₂の窒素原子核の緩和時間が1と3に比べて大幅に長いためであると考えられる。

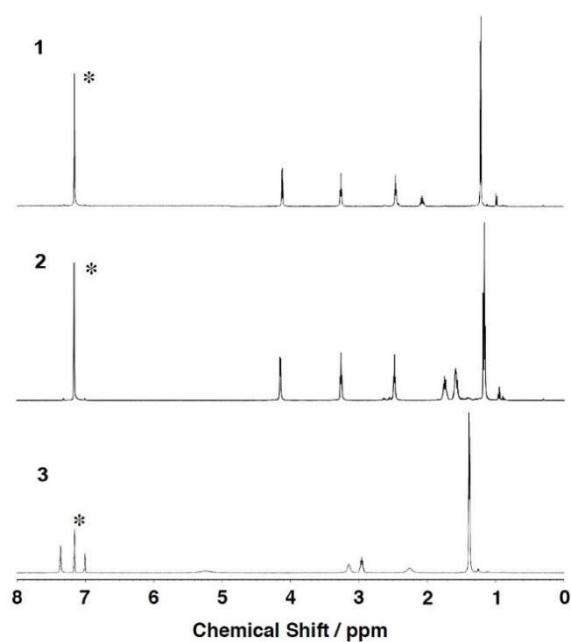


Figure 2-3. ^1H NMR spectra (500 MHz) of **1** – **3** in C_6D_6 . The peaks with an asterisk show those of solvent.

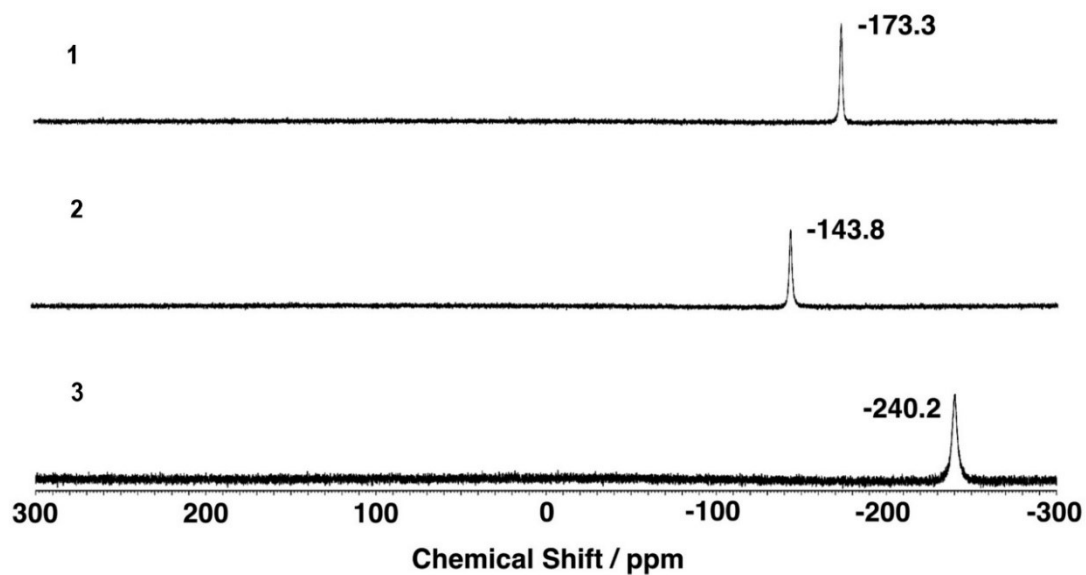


Figure 2-4. ^{51}V NMR spectra of **1** – **3** in C_6D_6 (131.56 MHz, δ/ppm vs VOCl_3 (0.00 ppm)).

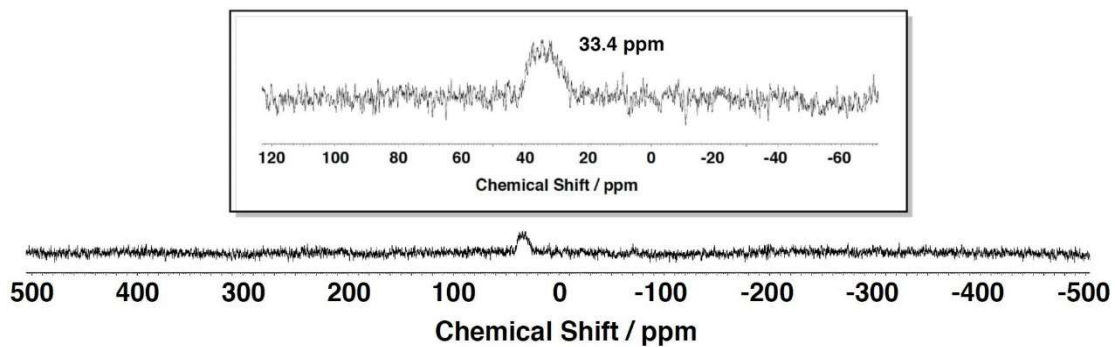


Figure 2-5. ^{15}N NMR spectrum of **1'** in C_6D_6 at 298 K (60.815 MHz, δ/ppm vs CH_3NO_2 (0.00 ppm)).

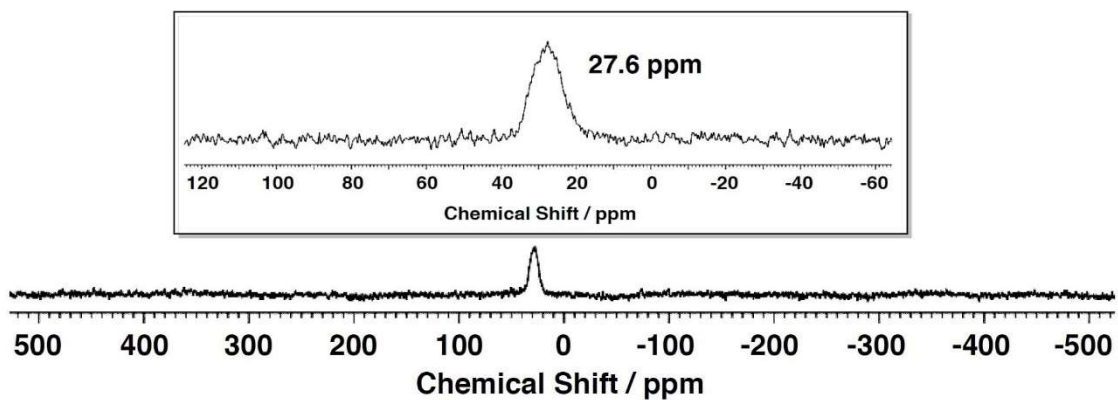


Figure 2-6. ^{15}N NMR spectrum of **3'** in C_6D_6 at 298 K (60.815 MHz, δ/ppm vs CH_3NO_2 (0.00 ppm)).

Table 2-4. Comparison of physicochemical properties (X-ray, Raman, IR, NMR) of **1** – **3**

	bond length/Å				stretching vibration band/cm ⁻¹		NMR/ppm	
	V–N _{eq}	V–N _{N2}	V–N _{axial}	N–N	$\nu(\text{V–N}_{\text{N2}})$	$\nu(\text{N–N})$	¹⁵ N	⁵¹ V
1	1.913(2) 1.904(2) 1.909(2) 1.909(av)	1.774(2)	2.163(2)	1.203(4)	785	1399	33.4	–173.3
2	1.910(1) 1.910 (av)	1.768(2)	2.171(2)	1.221(4)	792	1401	n.d	–143.8
3	1.914(3) 1.914(2) 1.914(3) 1.914(av)	1.779(2)	2.155(3)	1.200(5)	796	1402	27.6	–240.2

2.2.5. 錯体**1** – **3**のUV-visスペクトル

THF中の**1** – **3**の吸収スペクトルは互いに類似したスペクトルを示し、**1**では343 (ϵ 15300), 421 (ϵ 12200)、585 nm (ϵ 1500 M⁻¹cm⁻¹)、**2**では345 (ϵ 25700), 425 (ϵ 19700)、588 nm (ϵ 2700 M⁻¹cm⁻¹)、**3**では344 (ϵ 23300)、415 (ϵ 21000)、574 nm (ϵ 2740 M⁻¹cm⁻¹) にそれぞれピークを示した。700 nmにショルダーと考えられるピーク観測された (Figure 2-7)。トルエン中での吸収バンドは、THF中で観測されたバンドと非常に近い位置に観測された。これらの結果は、これらの錯体が溶媒の影響を受けていないことを示している。

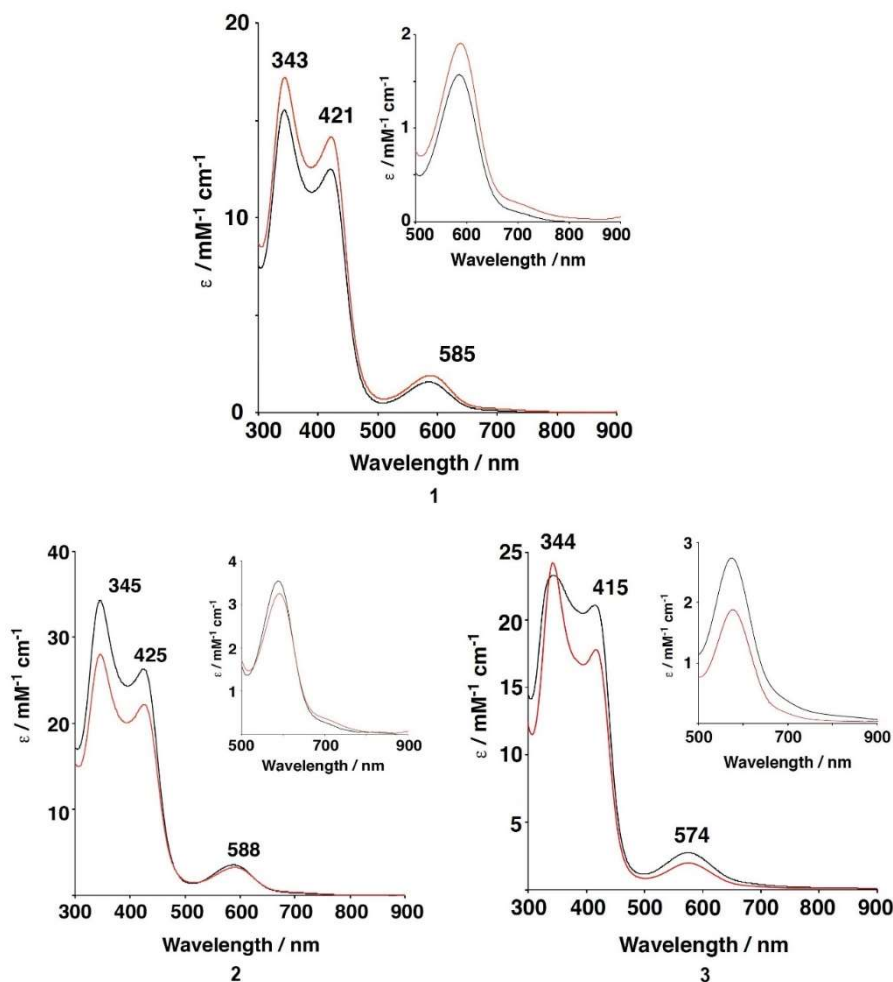


Figure 2-7. UV-vis absorption spectra of **1** – **3** in THF (black) and toluene (red). Inset: Expanded views of a range of 500 - 900 nm.

UV-vis スペクトルで観測された3つのバンドは、DFT 計算を使用して帰属された。計算されたバンドは、371、456、および 736 nm に3つのピークを示し、それらのピーク高さは観測されたスペクトルと同じ順序で低くなっていた (Figure 2-8)。シミュレートされたスペクトルバンドは、低エネルギー領域 (0.2 – 0.4 eV) に大幅にシフトされたにもかかわらず、実験によって得られた吸収バンドとほぼ一致していた。これは純汎関数を使用したTDDFT計算は、励起エネルギーを過小評価することがよくあるためである^[18]。

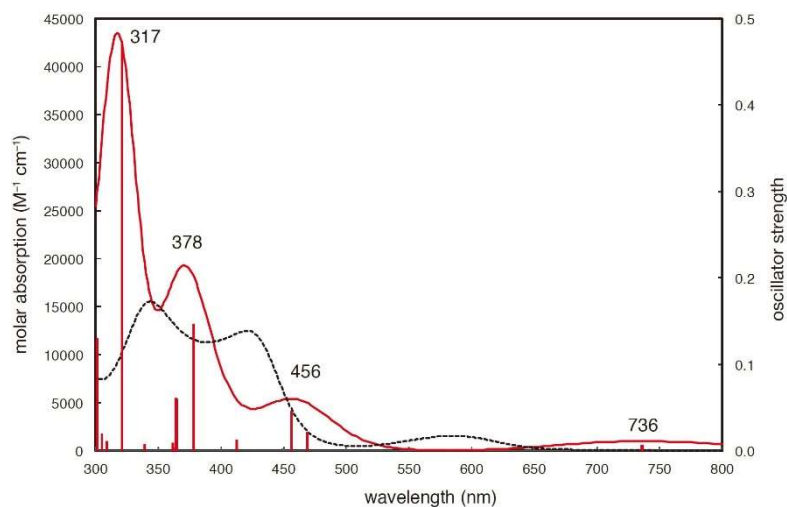


Figure 2-8. Calculated absorption spectra and electron transition of divanadium complex using BP86 functional. The calculated and experimental spectra in THF solution are shown with solid and dashed curves, respectively. The vertical lines and their heights show transitions and the oscillator strengths.

実験的に観測された424および585 nmのバンドは、456、および736 nmに対応し、これらのバンドはアミドN原子上の π 孤立電子対の軌道からバナジウムイオン中心へのLMCT遷移に起因している。これらのバンドには、**1**の対称的な二核構造による縮退軌道間の2つの主要な遷移も含まれている。実験的に観測された343 nmのバンドは、371 nmに対応し、2つの電子遷移で構成されている。

378 nmでの一次遷移は、縮退したHOMO-3 または HOMO-2 からの電子遷移の混合を表すと推定した。ここで、V($d\pi$)軌道と $N_2(\pi^*)$ 軌道は互いに混合されている。縮退反対称結合 V($d\delta$) 軌道には、それぞれ LUMO+5 および LUMO+4 に帰属される。これは、 π^* 軌道からの LMCTバンドである (Table 2-5)。

Table 2-5. One-Electron Excited States Having Oscillator Strengths Larger Than 0.01.

No.	Energy (eV)	λ (nm)	$f^{[a]}$	transition	(%) ^[b]	transition	(%) ^[b]	transition type
10	1.7	736	0.007	HOMO-1 →LUMO	99			amide(<i>a</i>) →d π
11	1.7	736	0.007	HOMO-1 →LUMO+1	99			amide(<i>a</i>) →d π
24	2.6	469	0.022	HOMO-7 →LUMO	40	HOMO-6 →LUMO+1	39	amide(<i>e</i>) →d π
26	2.7	456	0.047	HOMO-5 →LUMO	47	HOMO-4 →LUMO+1	47	amide(<i>e</i>) →d π
37	3.0	412	0.012	HOMO →LUMO+2	72	HOMO-1 →LUMO+4	18	amide(<i>a</i>) →d δ
38	3.0	412	0.012	HOMO →LUMO+3	72	HOMO- 1→LUMO+5	18	amide(<i>a</i>) →d δ
50	3.3	378	0.145	HOMO-2 →LUMO+4	30	HOMO-3 →LUMO+5	30	N ₂ (π^*) → d δ
61	3.4	364	0.061	HOMO-1 →LUMO+5	51	HOMO-1 →LUMO+4	18	amide(<i>a</i>) →d δ
92	3.9	320	0.474	HOMO-4 →LUMO+2	21	HOMO-5 →LUMO+3	21	amide(<i>e</i>) →d δ

[a] Oscillator strength. [b] The weight of the spin-adapted configuration state functions in the excited state wavefunction.

2.2.6. 錯体1 - 3における配位窒素分子のプロトン化反応

架橋窒素分子をもつ二核のバナジウム窒素錯体のプロトン化によるアンモニアまたはヒドラジンの生成に関する報告は少ない^[3b,1,0,r]。今回、プロトン源としてHOTf、HCl、[(Et₂O)₂H](BAr'₄) (BAr'₄=B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄) および[LutH]OTf (Lut = 2,6-(CH₃)₂C₅H₃N) を使用した。また、THF中で合成したM[C₁₀H₈] (M = Na, K) を還元剤として使用した。プロトン化によって生成したアンモニアは、アンモニウムイオンとして¹H NMRで検出され、**1'**を使用して生成した¹⁵NH₄⁺に対応する¹⁵Nシグナルによっても同定された (Figure 2-9, 2-10, 2-11)^[1s,19]。Florianiらや西林らの錯体とは異なり、錯体**1 - 3**では、ヒドラジンは検出されなかった(*p*-dimethylbenzaldehyd法)^[30,r]。4当量のNa[C₁₀H₈]存在下で**1 - 3**をプロトン化したところ、**1**と**2**の反応では、どちらの場合もNH₄⁺が検出されたが、収率はそれぞれ7%と3%(V原子あたり)と低く、**3**ではNH₄⁺は検出できなかった。そこでNa[C₁₀H₈]とHOTfをそれぞれ80当量ずつ**1 - 3**に反応させたところ、これらの錯体全てにおいてNH₄⁺の収量が増加し、特に、**1**の収率は151%にも増加した。¹⁵N₂下で**1'**の反応を行った場合、¹⁵NH₄⁺の反応収率は、Vあたり155%であり、これは、¹⁴N₂下での**1**の反応で得られた収率(151%)とほぼ同じであった (Table 2-6)。これは、この反応で生成したNH₄⁺の窒素が分子状N₂に由来することを示唆しているが、Ar下の**1**から生成したNH₄⁺は、架橋窒素に由来している。酸を[(Et₂O)₂H](BAr')に変更して反応を行ったところ、NH₃ほどの錯体においても検出されなかった。これらの結果から、HOTfをプロトン源として使用し、Na[C₁₀H₈]を還元剤として使用した場合、**1**がNH₄⁺の最高収率(151%)であることがわかった。ただし、HOTfとK[C₁₀H₈]の存在下で反応を行った場合に生成されるNH₄⁺の収率は、**3** < **1** < **2**の傾向に従う。[LutH]OTfをプロトン源として使用した場合、NH₄⁺の収率は、還元剤に関係なく、**1**が最も高かった。プロトン源としてHClを使用した場合は還元剤にかかわらず、NH₄⁺の収率は低かった。これらの錯体によるアンモニア生成において、NH₃が生成する反応条件は、プロトン源として80当量のHOTfと、80当量のNa[C₁₀H₈]の存在下で反応を行う場合に最適であると考えられる。しかし、これらの錯体がNH₃を生成する能力と**1 - 3**の物理化学的特性との間に有意な関係は見られなかった。

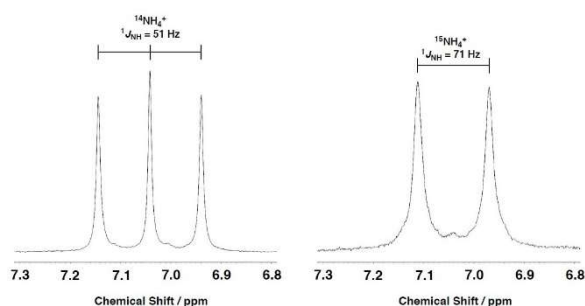


Figure 2-9. ^1H NMR spectra of NH_4^+ that were obtained from the protonation of ^{14}N -labeled **1**(left) and ^{15}N -labeled **1** (**1'**) (right) ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz).

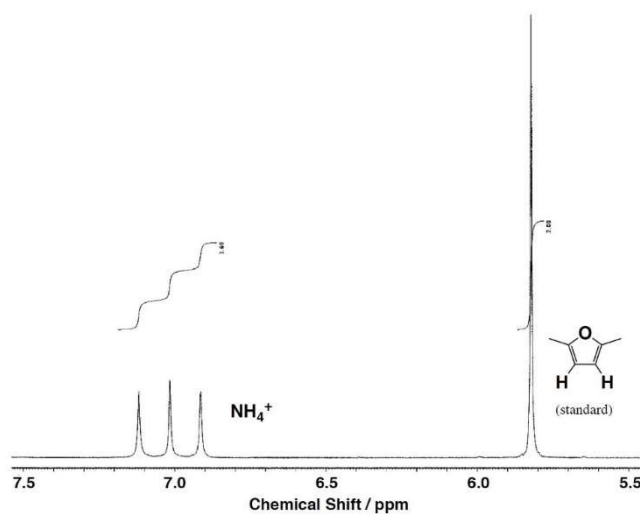


Figure 2-10. ^1H NMR spectrum of $^{14}\text{NH}_4^+$ that was obtained from the reaction of **1** with 80 equiv. $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ and 80 equiv. HOTf under $^{14}\text{N}_2$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz). Chemical shift was shown versus $\text{DMSO-}d_6$ (2.50 ppm).

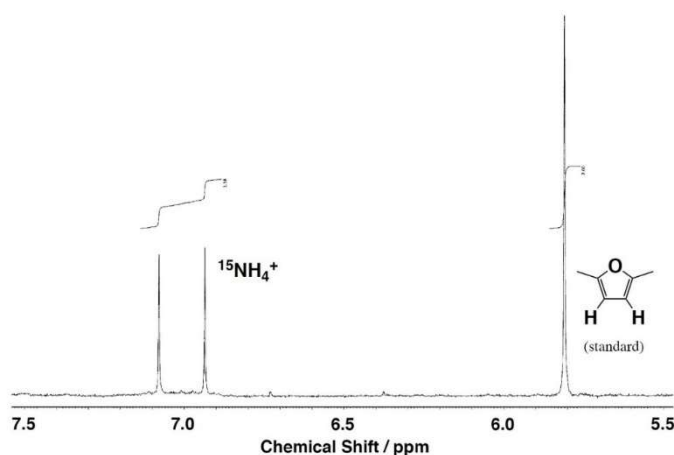


Figure 2-11. ^1H NMR spectrum of $^{15}\text{NH}_4^+$ that was obtained from the reaction of **1'** with 80 equiv. $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ and 80 equiv. HOTf under $^{15}\text{N}_2$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz). Chemical shift was shown versus $\text{DMSO-}d_6$ (2.50 ppm).

Table 2-6. Quantification of NH_4^+ Produced from the Reaction of **1** – **3** with Reductants and Proton Sources^[a]

entry	compound	reductant	proton source	Yield ^[b] /%		
				R = <i>i</i> Bu	R = EtBu	R = <i>i</i> Pr ₂ Bn
1		Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	n.d.	n.d.	n.d.
2	H ₃ L ^R	-	HOTf	n.d.	n.d.	n.d.
3	H ₃ L ^R	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HOTf	n.d.	n.d.	n.d.
4	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	-	80 equiv HOTf	n.d.	n.d.	n.d.
5	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	4 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	4 equiv HOTf	7	3	n.d.
6	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HOTf	151	18	10
7 ^[c]	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HOTf, under Ar	29	10	n.d.
8	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HCl	27	4	9
9	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv [(Et ₂ O) ₂ H](BAr' ₄)	n.d.	n.d.	n.d.
10	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	80 Equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv [LutH]OTf	87	35	7
11	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	80 Equiv K[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HOTf	32	59	21
12	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	80 Equiv K[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HCl	9	n.d.	6
13	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	80 Equiv K[C ₁₀ H ₈]	80 equiv [(Et ₂ O) ₂ H](BAr' ₄)	n.d.	n.d.	n.d.
14	[{V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)}	80 equiv K[C ₁₀ H ₈]	80 equiv [LutH]OTf	80	1	44

[a] All reactions were carried out in THF at room temperature under N₂ except for entry 7. Concentration of [complex]: 1.33×10^{-2} mM. BAr'₄ = tetrakis(2,6-bistrifluoromethyl)borate, Lut = 2,6-dimethylpyridine. [b] Yields are based on a vanadium ion. [c] The reaction for entry 7 was carried out in THF at room temperature under Ar.

2.2.7. DFT計算

錯体1の分子軌道図をFigure 2-11に示した。基底状態の波動関数における α と β スピンはカップルしており、閉殻一重項状態を表している。HOMO-3およびHOMO-2軌道は、バナジウム中心の $d\pi$ 軌道と二窒素配位子の π^* 軌道間の縮退した π 結合軌道である。これらの軌道における結合相互作用は、 $d\pi$ 軌道を増強するのに十分強く、負に帯電したアミドN原子上の π 孤立電子対軌道から構成されるHOMO (a_{2u}) およびHOMO-1 (a_{1g}) 軌道よりもエネルギーが低くなっていた。同時に、HOMO-2およびHOMO-3軌道図に示されているように、二窒素部分の π^* 軌道への $d\pi$ 電子密度の移動により、3価のバナジウム中心のそれぞれが部分的に酸化されていると考えられる。これらの結果から、バナジウム中心から二窒素配位子の π^* 軌道へ電子供与が起こるため、V—N結合が短くなり、逆にN—N結合が長くなると考えられる。また、N—N結合が長くなったため、N—N伸縮振動も大幅に低下すると考えられる。

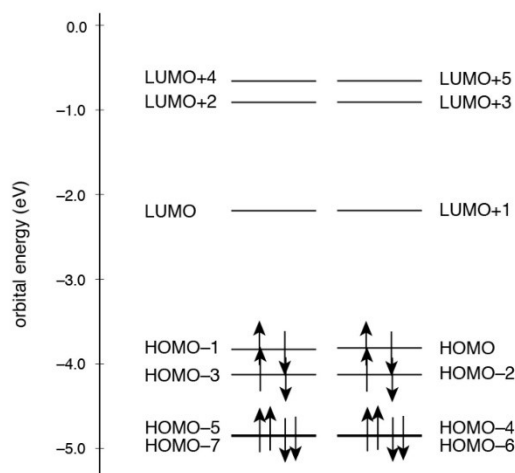


Figure 2-11. The orbital energy diagram of the dinitrogen divanadium complex for the orbitals related to the absorption spectra.

2.3. 結論

ここでは、トリアミドアミン配位子と $VCl_3 \cdot THF_3$ を用いて、バナジウム窒素錯体を 3 種合成した。X 線結晶構造解析により、これらの窒素錯体には架橋窒素を持つ二量体構造を持っていることが明らかとなった。特に **1** は DFT 計算によって構造と電子特性を評価され、tren 配位子の末端 N 原子とかさ高い置換基との間へのメチレン基の導入が、架橋窒素をもつ二量体構造の形成に寄与していることを示している。これらの $\nu(N-N)$ は 1400 cm^{-1} 付近に観測されることから、Badger 則によると、N—N 結合長は 1.24 \AA と推定される。これは X 線結晶構造解析で得られた結合長よりも伸長しているため、固体状態よりも溶液中で存在するほうが活性化していると考えられる。この伸長はメチレン炭素によって tren 配位子の末端 N 原子に結合しているかさ高い置換基同士の立体反発による影響であると推察される。

錯体 **1** - **3** は、過剰量の $M[C_{10}H_8]$ ($M = K, Na$) およびプロトン源 (HOTf, HCl, [LutH]OTf (Lut = 2,6-dimethylpyridine)) と反応し、アンモニアを生成した。錯体 **1** を $Na[C_{10}H_8]$ および HOTf と反応させた場合、151% (V 原子あたり) の収率でアンモニアが生成した。ヒドラジンが検出されなかったことから、これらの錯体では、アンモニアが選択的に合成されていることを示している。

2.4. 実験

2.4.1. 試薬

使用した試薬および溶媒はすべて市販のものを使用した。脱水溶媒は N_2 または Ar ガスでバブリングしたものを使用した。配位子である tris(2-(2-methylpropyl)aminoethyl)amine (H_3L^{tBu})^[14] および 3,5-diisopropylbenzaldehyde^[20], $VCl_3 \cdot THF_3$ ^[13], $[(Et_2O)_2H](BAr'_4)$ ^[21], [LutH]OTf^[22] は過去の文献を参考にして合成した。

2.4.2. 測定機器

1H (500 MHz), ^{13}C (125.77 MHz), ^{15}N (60.815 MHz), ^{51}V (131.56 MHz) NMR スペクトルは JEOL JNM-ECA500 または JEOL JNM-ECA600 FT NMR を使用し、室温で測定された。サンプルは C_6D_6 または $DMSO-d_6$ に溶かして調整され、 1H , ^{13}C における化学シフトはそれぞれの溶媒の残留プロトンピークを基準とし、測定された (C_6D_6 , 7.16 ppm (1H), 128.06 ppm (^{13}C); $DMSO-d_6$, 2.50 ppm (1H)). ^{15}N および

^{15}N の化学シフトはそれぞれ HCONH_2 (-266.712 ppm (^{15}N)) および VOCl_3 (0 ppm (^{15}N)) を内部基準とし、測定された。FT IR スペクトルは JASCO FT/IR-410 分光光度計を使用し、UV-vis スペクトルは JASCO V-570 分光光度計を使用して測定された。

2.4.3. 共鳴ラマンスペクトル

共鳴ラマンスペクトルは液体窒素で冷却された CCD 検出器 (CCD-1024×256-OPEN-11S, HORIBA Jobin Yvon) を 1200 grooves / mm のホログラフィック回折格子を持つ 1 m のシングルポリクロメータ (MC-100DG, Ritsu Oyo Kogaku) に取り付けたもので測定された。Nd:YAG レーザー (Photonic Solutions, SNV-20F) によって 10 mW の 335 nm の励起波長を、15 mW の 532 nm の励起波長を半導体レーザー (Verdi, Coherent) によって得た。すべてのサンプルについて、測定温度を -30°C とし、回転セルを用いて測定された。ラマンシフトはインデンによって校正された (誤差 : ± 1 cm^{-1})。

2.4.4. 単結晶 X 線結晶構造解析

X 線回折データは Incotec X 線発生器マイクロフォーカスシールチューブ ($I\mu\text{S}$) と Bruker PHOTON 100 回折計を備えた Bruker AXS VENTURE 回折計で測定された。入射 X 線ビームに対して、単波長 $\text{Mo K}\alpha$ (0.71073 Å) を照射し、吸収補正は SADABS に基づくマルチスキャン法によって行われた^[23]。分子構造は ShelXT によって解かれ^[24]、Bruker APEX2 を用いて精密化された^[25,26]。

2.4.5. Tris(2-(2-ethylbutyl)aminoethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$) の合成

配位子 $\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$ はイソブチルアルデヒドを 2-エチルブチルアルデヒドに置き換えて過去の文献を参考にして合成した (yield 90 %)。FT-IR [Nujol, $\nu(\text{cm}^{-1})$]: 3310(N-H), 2959, 2928, 2874, 2812 (aliphatic C-H). $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, C_6D_6 , 298 K): d(ppm) 0.94 (t, 18 H, CH_3 -), 1.35-1.52 (m, 15H, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ -), 2.49 (t, 6H, $-\text{CH}_2$ - tren), 2.54 (d, 6H, $-\text{CH}_2$ - EtBu), 2.62 (t, 6H, $-\text{CH}_2$ - tren). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 11.4, 24.6, 41.9, 48.8, 53.5, 55.8. ESI-TOF/MS data: m/z 399.7 [$\text{M} + \text{H}$]⁺.

2.4.6. Tris(2-(3,5-diisopropylbenzyl)aminoethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{i\text{Pr}2\text{Bn}}$) の合成

配位子 $\text{H}_3\text{L}^{i\text{Pr}2\text{Bn}}$ はイソブチルアルデヒドを 3,5-ジイソプロピルベンズアルデヒドに置き換えて過去の文献を参考にして合成した (yield 82 %). FT-IR [Nujol, ν , (cm⁻¹): 3298(N-H), 3016 (aromatic C-H), 2958, 2931, 2893, 2874, 2808 (aliphatic C-H), 1601, 1465. ¹H-NMR (500MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 1.25 (d, 36H, CH₃-), 2.46 (t, 6H, -CH₂- tren), 2.64 (t, 6H, -CH₂- tren), 2.84 (m, 6H, -CH-), 3.79 (br, 6H, -CH₂-iPr₂Bn), 7.03 (s, 3H, Ph-H), 7.22 (s, 6H, Ph-H). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 24.4, 34.7, 47.7, 54.7, 54.8, 123.4, 124.1, 141.7, 149.9. ESI-TOF/MS data: m/z 669.6 [M + H]⁺.

2.4.7. [V(L^{iBu})₂(μ -N₂)] (1) の合成

20 mL のシュレンク管に $\text{H}_3\text{L}^{i\text{Bu}}$ (100 mg, 0.318 mmol) と THF (10 mL) を入れ、窒素雰囲気下で -78 °C まで冷却した。これに *n*-butyllithium (0.39 mL, 1.02 mmol, 2.6 M in hexane) をシリンジで加え、-78 °C で 15 分かき混ぜた。この混合物を室温まで昇温し、そのまま室温で 1 時間かき混ぜた。再びこの混合物を -78 °C に冷却し、VCl₃THF₃ (119 mg, 0.318 mmol) を加えた。この反応物を室温まで昇温し、一晩室温でかき混ぜた。溶媒を減圧濃縮し、残留物にヘキサン (10 mL) を加えて溶かした。この溶液はセライトを通じてろ過され、ろ液を -35 °C の冷蔵庫内に静置することによって再結晶し、濃い紫色の結晶を得た (110 mg, 46 %). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 1.21 (d, 18H, CH₃- iBu), 2.07 (m, 3H, CH- iBu), 2.46 (t, 6H, -CH₂- tren), 3.26 (t, 6H, -CH₂- tren), 4.12 (d, 6H, -CH₂- iBu). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 20.9, 28.5, 52.4, 56.1, 73.2. ⁵¹V NMR (131.56 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) -173.3. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2948, 2931, 2893, 2876, 2861, 2851, 2800, 2770, 1455, 1445, 1434, 1380, 1363, 1352, 1344, 1340, 1300, 1281, 1242, 1143, 1110, 1052, 951, 921, 871, 847, 805, 785, 752, 674. EPR (THF/toluene, 77 K): silent. Anal. Calcd for C₃₆H₇₈N₁₀V₂·H₂O·0.25C₆H₁₄: C, 56.83; H, 10.62; N, 17.67. Found: C, 56.89; H, 10.76; N, 17.84.

2.4.8. [V(L^{iBu})₂(μ -¹⁵N₂)] (1') の合成

20 mL のシュレンク管に $\text{H}_3\text{L}^{i\text{Bu}}$ (100 mg, 0.318 mmol) と THF (10 mL) を入れ、窒素雰囲気下で -78 °C まで冷却した。これに *n*-butyllithium (0.39 mL, 1.02 mmol, 2.6 M in hexane) をシリンジで加え、-78 °C で 15 分かき混ぜた。この混合物を室

温まで昇温し、そのまま室温で1時間かき混ぜた。この混合溶液を濃縮し、これにアルゴンをバブリングしたヘキサン (10 mL) を加えた。この混合物を $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却し、 $\text{VCl}_3\cdot\text{THF}_3$ (119 mg, 0.318 mmol) が Ar 雰囲気下で加えられ、Ar は $^{15}\text{N}_2$ に置換された。この反応物を室温にまで昇温し、一晩室温でかき混ぜた。この溶液はセライトを通じてろ過され、ろ液を $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫内に静置することによって、濃紫色の結晶を得た (81 mg, 31 %)。FT-IR (KBr, cm^{-1}): 768 ($\nu(\text{V}-^{15}\text{N})$).

2.4.9. $[\text{V}(\text{L}^{\text{EtBu}})_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (**2**)の合成

錯体 **2** は $\text{H}_3\text{L}^{\text{iBu}}$ の代わりに $\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$ を使用して **1** と同じ方法で合成された (52 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.16 (t, 18H, CH_3 - Et), 1.45–1.74 (m, 15H, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$), 2.48 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), (3.26 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 4.15 (d, 6H, $-\text{CH}_2-$ EtBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 13.0, 25.2, 41.8, 52.4, 55.9, 69.7. ^{51}V NMR (131.56 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) -143.8 . FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2964, 2949, 2922, 2875, 2853, 2847, 2810, 2788, 1467, 1458, 1448, 1444, 1436, 1374, 1372, 1358, 1347, 1334, 1306, 1264, 1246, 1234, 1159, 1146, 1138, 1111, 1053, 1036, 1017, 1005, 953, 950, 933, 887, 846, 814, 792, 771, 749, 674. EPR (THF-toluene, 77 K): silent. Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{102}\text{N}_{10}\text{V}_2 \cdot 0.25\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: C, 62.66; H, 11.16; N, 14.91. Found: C, 62.54; H, 11.18; N, 14.87.

2.4.10. $[\text{V}(\text{L}^{\text{EtBu}})_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (**2'**)の合成

錯体 **2'** は $\text{H}_3\text{L}^{\text{iBu}}$ の代わりに $\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$ を使用して **1'** と同じ方法で合成された (33 %). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 772 ($\nu(\text{V}-^{15}\text{N})$).

2.4.11. $[\text{V}(\text{L}^{\text{iPr2Bn}})_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (**3**)の合成

錯体 **3** は $\text{H}_3\text{L}^{\text{iBu}}$ の代わりに $\text{H}_3\text{L}^{\text{iPr2Bn}}$ を使用して **1** と同じ方法で合成された (73 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.39 (d, 36H, CH_3 -), 2.25 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 2.96 (m, 6H, $-\text{CH}-$), 3.15 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 5.23 (br, 6H, $-\text{CH}_2-$ iPr_2Bn), 7.01 (s, 3H, Ph), 7.36 (s, 6H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 24.8, 35.0, 52.2, 56.6, 69.4, 123.1, 123.5, 145.1, 148.2. ^{51}V NMR (131.56 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) -240.2 . FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3010, 2952, 2917, 2855, 2801, 1630, 1597, 1463, 1443, 1380, 1361, 1349, 1320, 1314, 1288, 1260, 1233, 1186, 1166, 1135, 1111, 1087, 1074, 1062, 1042, 998, 982, 933, 920, 895, 891, 874, 841, 820, 796, 747, 718, 696.

EPR (THF-toluene, 77 K): silent. Anal. Calcd for $C_{90}H_{138}N_{10}V_2 \cdot H_2O$: C, 73.04; H, 9.53; N, 9.46. Found: C, 73.26; H, 9.52; N, 9.37.

2.4.12. $[V(L^{iPr2Bn})_2(\mu-^{15}N_2)]$ (**3'**)の合成

錯体 **3'**は H_3L^{iBu} の代わりに H_3L^{iPr2Bn} を使用して **1'**と同じ方法で合成された (30%). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 777 ($\nu(V-^{15}N)$).

2.4.13. 錯体 **1** – **3** における配位窒素分子のプロトン化

20 mL のシュレンク管に THF (5 mL) に溶かした還元剤 ($M[C_{10}H_8]$ ($M = Na, K$) (1.06 mmol)) を加え、さらに THF に溶かした錯体 **1** (10.0 mg, 1.33×10^{-2} mmol) を加えた。この混合溶液を $-78^\circ C$ にまで冷却し、1 時間かき混ぜた。これにプロトン化剤 (1.06 mmol) を加え、激しくかき混ぜた。これを室温にまで昇温し、1 時間かき混ぜた後、濃縮して溶媒を取り除いた。この混合物をジエチルエーテルで洗浄し、水に溶かした後、セライトを通してろ過した。得られたろ液を濃縮することでアンモニウム塩を含む白色の固体を得た。同様の方法によって錯体 **2**、**3** および **1'**からアンモニウム塩を含む白色の固体を得た。

2.4.14. 1H NMR によるアンモニウムイオンの定量

アンモニウムイオンの定量は過去に報告されている方法で行った^[19b]。プロトン化によって得られた白色固体を $DMSO-d_6$ に溶かし、2,5-dimethylfuran のビニル基 (δ : 5.83 ppm, s, 2H)を基準 (1.00×10^{-2} mM)としてアンモニウムイオンを定量した (Figure 2-12)。

Table 2-12. Yields of NH_4^+ produced by the protonation of bridged dinitrogen ligands for **1 – 3** as quantified by ^1H NMR titration method.

entry	reactants	yield ^[a] /% (integration ^[b])											
		R											
		<i>i</i> Bu				EtBu				<i>i</i> Pr ₂ Bn			
		run			av.	run			av.	run			av.
		1	2	3		1	2	3		1	2	3	
1	Na[C ₁₀ H ₈] + HOTf	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
2	H ₃ L ^R + HOTf	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
3	H ₃ L ^R + 80 equiv Na[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv HOTf	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
4	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv HOTf	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
5	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 4 equiv Na[C ₁₀ H ₈] + 4 equiv HOTf	8 (0.08)	5 (0.05)	7 (0.07)	7	4 (0.035)	3 (0.10)	3 (0.08)	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv Na[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv HOTf	147 (1.50)	157 (1.60)	149 (1.52)	151	20 (0.17)	19 (0.16)	16 (0.13)	18	11 (0.057)	10 (0.051)	10 (0.054)	10
7 ^[c]	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv Na[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv HOTf under Ar	27 (0.28)	30 (0.31)	31 (0.32)	29	9 (0.08)	12 (0.10)	9 (0.08)	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
8	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv Na[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv HCl	28 (0.29)	26 (0.26)	26 (0.27)	27	3 (0.03)	5 (0.05)	4 (0.04)	4	10 (0.052)	10 (0.054)	8 (0.042)	9
9	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv Na[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv [(Et ₂ O) ₂ H](BAr' ₄)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv Na[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv [LutH]OTf	84 (0.86)	94 (0.96)	82 (0.84)	87	33.5 (0.28)	33.5 (0.28)	38 (0.32)	35	7 (0.035)	6 (0.03)	9 (0.048)	7
11	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv K[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv HOTf	30 (0.31)	32 (0.33)	33 (0.34)	32	60 (0.50)	50 (0.40)	66 (0.55)	59	23 (0.12)	23 (0.12)	17 (0.09)	21
12	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv K[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv HCl	9 (0.09)	10 (0.10)	7 (0.07)	9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6 (0.032)	6 (0.031)	7 (0.048)	6
13	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv K[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv [(Et ₂ O) ₂ H](BAr' ₄)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
14	{V(L ^R) ₂ (N ₂) + 80 equiv K[C ₁₀ H ₈] + 80 equiv [LutH]OTf	81 (0.83)	73 (0.75)	87 (0.89)	80	1 (0.012)	1 (0.012)	1 > (0.008)	1	42 (0.22)	40 (0.21)	51 (0.27)	44

Conditions: All reactions were carried out in THF under N₂ at room temperature except for entry 7. Concentration: [complex] = 1.33 × 10⁻² M, [2,5-dimethylfuran (std)] = 1.04 × 10⁻¹ M. [a]Yields are based on a vanadium ion. [b]The integration values of NH₄⁺ are shown toward the vinyl protons of 2,5-dimethylfuran (2H). [c]Entry 7 was carried out in THF at room temperature under Ar.

2.4.15. DFT 計算

錯体 **1** を B3LYP^[27a]、OPBE^[27b-e]、および BP86^[27f,g]を用いて、構造最適化と振動数計算を行ったところ、BP86 で計算された NN 結合の結合長と伸縮モードが実験値とよく一致することが示された。GB3LYP によって最適化された N—N 結合は、実測データの結合よりもかなり短くなった。B3LYP では、電子相関(多電子系における電子間の位置の相関)による過剰な Hartree-Fock 交換が、バナジウム中心から架橋窒素分子への不十分な π 逆供与を引き起こした。結果として、スピン偏極(スピンの空間的にある特定の方向に偏る)し、対称性の破れた基底状態の波動関数となって、短い N—N 結合を導き出した。このようなことからすべての電子構造計算は BP86 を使用した。また、V^[28a,b]および N^[28d,e]の場合は 6-311+G(d)^[28f,g]、C および H 原子の場合は 6-31G(d)として使用した。NMR および ESR 分光法により、バナジウム中心が架橋窒素分子を介して反強磁性的に相互作用することが示唆されたため、 $S = 0$ 状態をスピン状態として考慮した。計算された閉殻波動関数に、内部不安定性はなく、対称性の破れた状態は見つからなかった。振動数計算により、最適化された構造は極小値に位置することが示された。共鳴ラマン散乱活性は、392 nm の入射光波長で計算された。これは、計算された 378 nm の第 3 バンドと、343 nm の観測された第 3 バンドからの実験入射レーザーのエネルギー差、355 nm と同じエネルギー差があった電子遷移の吸収バンドを割り当てるために、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) 計算を行った^[29]。支配的な励起を持たない遷移の軌道ペアへの割り当てについて、自然遷移軌道 (NTO)^[30]を計算した。Hirao らによって開発された長距離補正をする BP86 の機能を調べ^[31]、また、B3LYP と CAMB3LYP32^[32]の機能を電子相関と電荷移動励起状態の参照関数を改善するために調べた。行った計算は、これらの汎関数が錯体 **1** の基底状態に対して対称性のない波動関数を生成し、BP86 の結果と一致しないことを示した^[29,33]。対称性のない基準波動関数を備えた TDDFT/LC-BP86 を使用して計算されたスペクトル曲線は、観測された 2 番目と 3 番目のバンドとよく一致する 422, 341 nm のバンドを与えたが、シミュレーションのスペクトル曲線に 585 nm に現れる吸収バンドがなかった。これは、LC-BP86 で計算された 585 nm に対応するバンドが 411 nm にシフトし、426 nm のバンドに重なったためである。B3LYP によって計算されたスペクトルは実験結果とよく一致しているように見え、585 nm に対応するバンドは BP86 で計算されたバンドに対応していた。しかし、2 番目と 3 番目のバンドの主な遷移には、支配的な励起も錯

体 1 に近い占有数を持つ NTO もなく、単一の軌道ペアに帰属することができなかった。CAMB3LYP スペクトルは、2 番目のバンドに重なったバンドを示し、幅広い 3 番目のバンドは、ほぼ同じ強度遷移で構成された。これらの結果から、バンドの高さの正しい順序と関係を持つスペクトルシミュレーションは、スペクトルの割り当てのバンド位置とよく一致するものよりも合理的であると考えられるため、BP86 関数を使用した TDDFT 計算が最も適切であると判断した。また、THF 溶液で測定しているため、誘電率 7.4257 の分極連続体モデル (PCM)^[34]を使用し、溶媒効果をシミュレーションした。742, 457, 377 nm で計算されたピークは、THF などの無極性溶媒のため、真空下でのピークとほぼ同じだった。この結果は、溶媒の影響を受けない観測スペクトルと一致した。その結果から、UV-vis スペクトルの割り当てに真空下で BP86 機能を使用した。すべての電子構造計算は、Gaussian 09, revision E.01^[35a]および Gaussian 16, revision B.01^[35b]を使用し、分子軌道の等値面は、名古屋大学情報技術センターの Fujitsu CX400 システムを用い、MOPLLOT および MOVIEW プログラムを使用して描画した^[36]。通常のラマンおよび UV-vis スペクトルの曲線は、Windows XP オペレーティングシステムを用い、SWizard ソフトウェアを使用して計算された^[37]。

2.5. 参考文献

- [1] (a) Fryzuk, M. D. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 127–133. (b) Tanaka, H.; Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 987–995. (c) Fryzuk, M. D.; MacKay, B. A.; Johnson, S. A.; Patrick, B. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3709–3712. (d) Bernskoetter, W. H.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2858–2861. (e) Akagi, F.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8778–8781. (f) Ballmann, J.; Yeo, A.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 507–510. (g) Bazhenova, T. A.; Shilov, A. E. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69–145. (h) Fryzuk, M. D. *Chem. Rev.* **2003**, *3*, 2–11. (i) Chatt, J.; Dilworth, J. R.; Richards, R. L. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589–625. (j) Hidai, M.; Mizobe, Y. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115–1133. (k) MacKay, B. A.; Fryzuk, M. D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385–402. (l) Figueroa, J. S.; Cummins, C. C. *Dalton Trans* **2006**, 2161–2168. (m) Chirik, P. J. *Dalton Trans* **2007**, 16–25. (n) Khoenkhoen, N.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H.; Dzik, W. I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 567–598. (o) Nishibayashi, Y. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9234–9247. (p) Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Nature* **2004**, *427*, 527–530. (q) Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, J. C. **2013**, *501*, 84–88. (r) Čorić, I.; Mercado, B. Q.; Bill, E.; Vinyard, D. J.; Holland, P. L. *Nature* **2015**, *526*, 96–99. (s) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120–125. (t) Laplaza, C. E.; Cummins, C. C. *Science* **1995**, *268*, 861–863. (u) Fryzuk, M. D.; Love, J. B.; Rettig, S. J.; Young, V. G. *Science* **1997**, *275*, 1445–1447.
- [2] (a) Denisov, N. T.; Efimov, O. N.; Shuvalova, N. I.; Shilova, A. K.; Shilov, A. E. *Zh. Fiz. Khim.* **1970**,

- 44, 2694. (b) Shilov, A. E.; Denisov, N. T.; Efimov, O. N.; Shuvalov, N. F.; Shuvalova, N. I.; Shilova, *Nature* **1971**, *231*, 460–461.
- [3] (a) Woitha, C.; Rehder, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1438–1440. (b) Ferguson, R.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 396–397. (c) Kilgore, U. J.; Sengelaub, C. A.; Pink, M.; Fout, A. R.; Mindiola, D. *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3769–3772. (d) Groysman, S.; Villagrán, D.; Freedman, D. E.; Nocera, D. G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10242–10244. (e) Rehder, D.; Woitha, C.; Pribsch, W.; Gailus, H. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 364–365. (f) Liu, G.; Liang, X.; Meetsma, A.; Hessen, *Dalton Trans* **2010**, *39*, 7891–7893. (g) Vidyaratne, I.; Gambarotta, S.; Korobkov, I. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1187–1189. (h) Smythe, N. C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Weare, W. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9197–9205. (i) Vidyaratne, I.; Crewdson, P.; Lefebvre, E.; Gambarotta, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8836–8842. (j) Desmangles, D.; Jenkins, H.; Rupp, K. B.; Gambarotta, S. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 1–4. (k) Hao, S.; Berno, P.; Minhas, R. K.; Gambarotta, S. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 37–49. (l) Edema, J. J.; Meetsma, A.; Gambarotta, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6878–6880. (m) Song, J.-I.; Berno, P.; Gambarotta, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6927–6928. (n) Berno, P.; Hao, S.; Minhas, R.; Gambarotta, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7417–7418. (o) Ferguson, R.; Solari, E.; Floriani, C.; Osella, D.; Ravera, M.; Re, N.; Chiese-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10104–10115. (p) Tran, B. L.; Pinter, B.; Nichols, A. J.; Konopka, F. T.; Thompson, R.; Chen, C.-H.; Krzystek, J.; Ozarowski, A.; Telsler, J.; Baik, M.-H.; Meyer, K.; Mindiola, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13035–13045. (q) Buijink, J.-K.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. **1993**, *12*, 2004–2005. (r) Sekiguchi, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064–9068.
- [4] Clentsmith, G. K. B.; Bates, V. M. E.; Hitchcock, P. B.; Cloke, F. G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444–10445.
- [5] Ishida, Y.; Kawaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16990–16993.
- [6] Imayoshi, R.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 466–468.
- [7] (a) Leigh, G. *J. Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177–181. (b) Leigh, G. J.; Prieto-Alcón, R.; Sanders, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 921–922.
- [8] (a) Studt, F.; Tuzcek, F. *Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1278–1291. (b) Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 379–409.
- [9] For examples, see: (a) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9–16. (b) Cummins, C. C.; Lee, J.; Schrock, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501–1503. (c) Cummins, C. C.; Lee, J.; Schrock, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756–759. (d) Christou, V.; Arnold, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1450–1452. (e) Naiini, A. A.; Menge, W. M. P. B.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5009–5012. (f) Cummins, C. C.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 395–396. (g) Cummins, C. C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448–1457. (h) Duan, Z.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4311–4316. (i) Nomura, K.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3695–3701. (j) Freundlich, J. S.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7459–7461. (k) Rosenberger, C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 123–125. (l) Smythe, N. C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Weare, W. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7111–7118. (m) Pinkas, J.; Gaul, B.; Verkade, J. G. features. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*,

- 3925–3931. (n) Plass, W.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275–2276. (o) Cummins, C. C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 1452–1454.
- [10] (a) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science* **2003**, *301*, 76–78. (b) Schrock, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512–5522. (c) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955–962.
- [11] (a) Scheer, M.; Müller, J.; Schiffer, M.; Baum, G.; Winter, R. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1252–1257. (b) Greco, G. E.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861–3878. (c) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 341–357.
- [12] Doyle, L. R.; Wooles, A. J.; Jenkins, L. C.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Liddle, S. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6314–6318.
- [13] Gansäuer, A.; Rinker, B. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7017–7026.
- [14] Kisanga, P. B.; Verkade, J. G. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 467–475.
- [15] Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [16] Holland, P. L. *Dalton. Trans.* **2010**, *39*, 5415–5425.
- [17] Laplaza, C. E.; Johnson, M. J. A.; Peters, J. C.; Odom, A. L.; Kim, E.; Cummins, C. C.; George, G. N.; Pickering, I. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623–8638.
- [18] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL; CD-ROM Version 2010.
- [19] (a) Field, L. D.; Hazari, N.; Li, H. L. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4768–4776. (b) Hill, P. J.; Doyle, L. R.; Crawford, A. D.; Myers, W. K.; Ashley, J. *Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13521–13524.
- [20] Casarini, D.; Lunazzi, L.; Mazzanti, J. *Org. Chem.* **2008**, *73*, 2811–2818.
- [21] Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F., Jr. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [22] Thomas, A. M.; Lin, B.-L.; Wasinger, E. C.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18912–18919.
- [23] Absorption correction: Sheldrick, G. M. SADABS, Program for Empirical Absorption Correction; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
- [24] Structure solution ShelXT: Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [25] Refinement: ShleXL Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, C71, 3–8.
- [26] Software package from data collection to structure solution: APEX2; Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2014**.
- [27] (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (b) Handy, N. C.; Cohen, A. J. Left-right correlation energy. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403–412. (c) Hoe, W.-M.; Cohen, A.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 319–328. (d) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. (e) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Errata, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396. (f) Becke, A. D. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100. (g) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [28] (a) Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036. (b) Raghavachari, K.; Trucks, G. W. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065. (c) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648. (d) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269. (e) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654. (f) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. (g) Hariharan, P. C.; Pople,

- J. A. Theor. Chem. Acc. **1973**, *28*, 213–222.
- [29] Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009–4307.
- [30] Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775–4777.
- [31] Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540–3544.
- [32] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [33] Caricato, M.; Trucks, G. W.; Frisch, M. J.; Wiberg, K. B. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 370–383.
- [34] (a) Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027–2094. (b) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [35] (a) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2013. (b) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
- [36] (a) Wasada, H.; Tsutsui, Y. *Bull. Coll. Gen. Educ.* **1996**, *33*, 145–158. (b) Takahashi, I.; Wasada, H.; Tsutsui, Y.; MOVIEW: Program of Nagoya University Information Technology Center Representing Molecular Orbitals and Electron Density Maps by Isosurfaces.
- [37] Gorelsky, S. I. SWizard program, revision 4.6; <http://www.sgchem.net/>.
- [38] Sippel, D.; Einsle, O. P. *Nat. Chem. Biol.* **2017**, *13*, 956.

-第3章-

トリアミドアミン配位子を有する二核バナジウム窒素錯体の酸化還元挙動とプロトン化反応

3.1. 緒言

前章では、3種のトリアミドアミン配位子を用いたバナジウム窒素錯体 $[\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)]$ ($R = iBu$ (**1**), $EtBu$ (**2**), iPr_2Bn (**3**)) の合成と構造、その反応性の詳細について述べた^[11]。これらの錯体は、全て架橋 N_2 配位子を有する二核バナジウム錯体であり、中心金属であるバナジウムイオン周りの構造は、歪みの非常に小さい三方両錐構造であった。また、中心金属であるバナジウムイオンと架橋二窒素配位子との結合距離は $1.768-1.779 \text{ \AA}$ であり、この結果は $V-N_{N_2}$ 結合が多重性をもつことを示した。したがって、 V イオンから N_2 配位子へ強く逆供与が行われることにより、 N_2 配位子は大きく活性化され、 $N-N$ 結合長はフリーの N_2 分子の $N-N$ 結合長である 1.10 \AA から $1.200-1.221 \text{ \AA}$ へ大きく伸長し、 $\nu(N-N)$ 伸縮振動の値は、フリーの窒素分子がもつ $N\equiv N$ 結合の伸縮振動値である 2331 cm^{-1} から 1400 cm^{-1} 付近へ大きく低エネルギーシフトすることが明らかになった。これらの結果は、錯体 **1-3** が二核化構造を妨げないほどの適度な立体障害を配位子骨格に導入することによって導かれたものである。また、 ^{51}V NMR および ^{15}N NMR では、錯体 **3** のピークは、錯体 **1** や **2** に比べて高磁場側に観測され、錯体 **3** が **1** や **2** に比べてバナジウムイオンと架橋窒素分子の電子密度が高いことを示唆する結果を得た。そして、錯体 **1-3** がもつ架橋二窒素配位子のプロトン化反応においては、全ての錯体からアンモニアを得ることができた。このプロトン化反応における電子的な要因としては、錯体 **3** が二窒素配位子を大きく活性化できるポテンシャルを秘めていると考えられるが、実際には立体障害の影響により、**3** から得られるアンモニアの収率は、錯体 **1** や **2** よりも低いという結果となった。

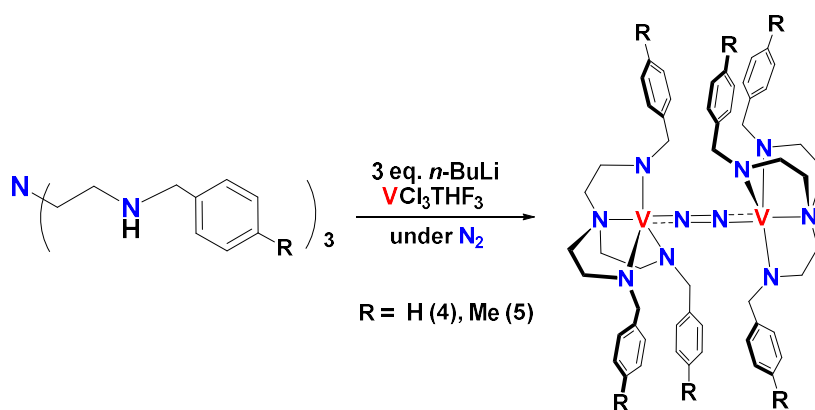
本章では、錯体 **3** が持つ芳香環に注目し、**3** がもつ 3,5-diisopropylbenzyl 基よりも立体障害の影響を小さくしたベンジル基、4-メチルベンジル基を置換基として持つトリアミドアミン配位子を用いたバナジウム窒素錯体 ($[\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)]$ ($R = Bn$ (**4**), $MeBn$ (**5**))) の合成と構造、酸化還元特性について、錯体 **1-3** と詳細に比較した。そして、今回新たに合成した錯体 **4** および **5** を、還元剤存在下で酸と反応させることによって、アンモニアのみが生成することを確認すると

もに、その収率がこれまでの中で最も高収率であることを確認した。また、その理由についても検討の末、明らかにした。さらに、錯体 **1**、**2** および **3** のそれぞれを、還元剤存在下で酸と反応させた際、アンモニアの収率が、アルカリ金属イオンの種類によって大きく変化することを見出したため、錯体 **1** を金属ナトリウムで還元することによって、二核バナジウム窒素錯体 **1-5** を還元剤および酸と反応させた際の間体と考えられる、ナトリウムイオン付加体 $[\text{Na}\{\text{V}(\text{L}^{\text{Bu}})_2(\mu\text{-N}_2)\}]$ (**6**) の合成を試みた。そして、この錯体 **6** についても単離とその結晶構造決定に成功した。この錯体 **6** については、その構造と分光的諸性質だけでなく、DFT 計算を用いてその電子構造の詳細についても検討した。

3.2. 結果と考察

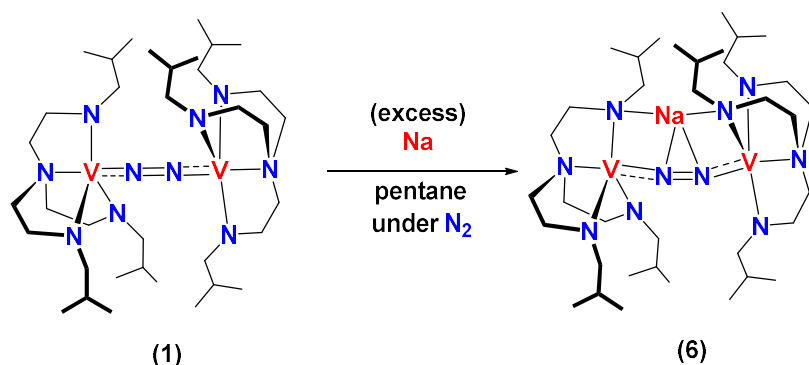
3.2.1. バナジウム窒素錯体およびナトリウムイオン付加体の合成

VCl_3THF_3 とトリアミドアミン配位子 ($[\text{L}^{\text{R}}]^3$ ($\text{R} = \text{Bn}, \text{MeBn}$)) を窒素雰囲気下で反応させることによってバナジウム窒素錯体 ($[\{\text{V}(\text{L}^{\text{R}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ ($\text{R} = \text{Bn}$ (**4**), MeBn (**5**))) を合成した (Scheme 3-1)^[3,4]。これらの錯体は窒素雰囲気下で目的物の Et_2O 溶液から再結晶でき、濃緑色の結晶として得た。それぞれの結晶は、窒素雰囲気下では安定に存在し、空気中では次第に赤色になった後、分解した。単結晶 X 線結晶構造解析により、それぞれの錯体の構造は、架橋窒素を持つ二核のバナジウム錯体であることが明らかとなった。



Scheme 3-1. Syntheses of dinitrogen-divanadium complexes **4** and **5**

錯体 **1** ($[\{V(L^{iBu})\}_2(\mu-N_2)]$) に金属ナトリウムをペンタン中で反応させ、バナジウム窒素錯体にナトリウムイオンが付加した $[Na\{V(L^{iBu})_2(\mu-N_2)\}]$ (**6**) を得た (Scheme 3-2)。錯体 **6** の単結晶は、反応混合物をろ過し、得られたろ液を窒素雰囲気下、 $-35\text{ }^\circ\text{C}$ で静置させることで得た。この結晶は緑色であるが、空気中では即座に赤色になり、分解した。



Scheme 3-2. Syntheses of the sodium ion-adducted dinitrogen-divanadium complex

3.2.2. 錯体 **4** と **5** の結晶構造

錯体 **4** と **5** の結晶構造と結晶学パラメータをそれぞれ Figure 3-1、3-2 および Table 3-1 に示した。また、主な結合長と結合角を Table 3-2 に示した。錯体 **4** の結晶構造は、単位格子中に 2 つの独立した錯体 **4a** と **4b** を含んでいた。錯体 **4a**、**4b**、および **5** は、**1**、**2**、および **3** と非常に類似した構造をとっており、それぞれ 2 つのバナジウムイオン間で架橋された $\mu-N_2$ 配位子を持ち、各バナジウム中心の配位構造は、エカトリアル位置に 3 つのアミド N 原子、アキシアル位置にアミン N 原子と N_2 配位子を持つ歪みをほとんど持たない三方両錐構造だった ($\tau = 0.99$ (**4a**), 1.00 (**4b**), 1.00 (**5**))^[5]。

錯体 **4a**、**4b**、および **5** における $V-N_{N_2}$ 結合は $1.763(2)$, $1.758(4)$ および $1.7637(16)\text{ \AA}$ であり、多重結合性を示している^[1a-c]。錯体 **3** の $V-N_{N_2}$ 結合 ($1.779(2)\text{ \AA}$) と比較すると、これらの結合長は短くなっていた。これは **4a**、**4b**、および **5** がもつ置換基の立体障害による影響が **3** よりも少ないためである。**4a**、**4b**、および **5** における $N-N$ 結合は、それぞれ $1.220(4)$ 、 $1.220(8)$ 、および $1.226(3)\text{ \AA}$ であった。これらの値は、錯体 **1** ($1.203(4)\text{ \AA}$)、**2** ($1.221(4)\text{ \AA}$)、**3** ($1.200(5)\text{ \AA}$) における $N-N$ 結合距離と近い値であり、錯体 **1**、**2**、および **3** と同様にフリーの窒素

分子と比較して大きく活性化されていた。錯体 **4a**、**4b**、および **5** における V⋯V' 間距離は、それぞれ 4.750、4.750、および 4.754 Å であり、錯体 **5** よりも **4a** および **4b** のほうがわずかに短くなっていた。これは、錯体 **5** が持つパラ位のメチル基の立体障害の影響と考えられる。また、錯体 **3** の V⋯V' 間距離 (4.758 Å) よりも **4a**、**4b**、および **5** の V⋯V' 間距離の方が短かった。錯体 **3** の V—N_{amine} 結合長 (2.155(3) Å) は **1** – **5** の中で最も短く、逆に **3** の V—N_{N2} 結合長 (1.779(2) Å) は最も長かった。さらに、**4** (**4a**: 1.9053 Å、**4b**: 1.906 Å) および **5** (1.906 Å) の平均 V—N_{amido} 結合距離は、トリアミドアミンを用いた他のバナジウム(III)錯体よりも僅かに長かった ([HIPTN₃N]V(THF)^[1h]: 1.9536 Å (av)、[HIPTN₃N]V(NH₃)^[1h]: 1.9550 Å (av)、[(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(THF)^[2i]: 1.9573 Å (av)、[(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(CH₃CN)^[2i]: 1.941 Å)。しかし、V—N_{amine} 結合距離 (**4a**: 2.174(3) Å、**4b**: 2.172(4) Å、**5**: 2.1592(17) Å) は、他のバナジウム(III)錯体より僅かに長くなる傾向があった ([HIPTN₃N]V(THF)^[1h]: 2.1627(18) Å、[HIPTN₃N]V(NH₃)^[1h]: 2.1486(7) Å、[(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(THF)^[2i]: 2.132(3) Å、[(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(CH₃CN)^[2i]: 2.149(5) Å)。これらの結果は、アミド N 原子上のベンジル基の立体障害が、他の置換基の立体障害よりも小さいことを示している。

Table 3-1. Experimental data for X-ray diffraction studies on crystalline complexes

4 – 6

Compound	4	5	6
Formula	C ₅₄ H ₆₆ N ₁₀ V ₂	C ₃₀ H ₃₉ N ₅ V	C ₃₆ H ₇₈ N ₁₀ NaV ₂
formula weight	959.05	520.60	777.95
crystal system	trigonal	triclinic	monoclinic
space group	<i>R</i> -3	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	26.577(2)	9.6993(5)	10.6036(3)
<i>b</i> [Å]	26.577(2)	11.7088(6)	20.2636(4)
<i>c</i> [Å]	23.990(2)	13.6900(7)	20.4320(4)
α [°]	90	72.386	90
β [°]	90	81.234	91.132(2)
γ [°]	120	90	90
<i>V</i> [Å ³]	14675(3)	1366.00(12)	4389.2(2)
<i>Z</i>	12	2	4
temp [K]	103	103	173
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.299	1.266	1.174
μ [mm ⁻¹]	0.430	0.391	0.4714
No. of reflections	40020	12593	42432
No. of independent reflections [<i>R</i> (int)]	5782 (0.1067)	4811 (0.0366)	1009 (0.0500)
No. of parameters	397	328	422
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0464	0.0413	0.0435
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1346	0.1135	0.1054
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.092	1.109	1.013
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.53/-0.44	0.34/-0.46	0.90/-0.34

[a] $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$ for $F_0 > 2\sigma(F_0)$. [b] $wR_2 = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_0^2)^2]^{1/2}$.

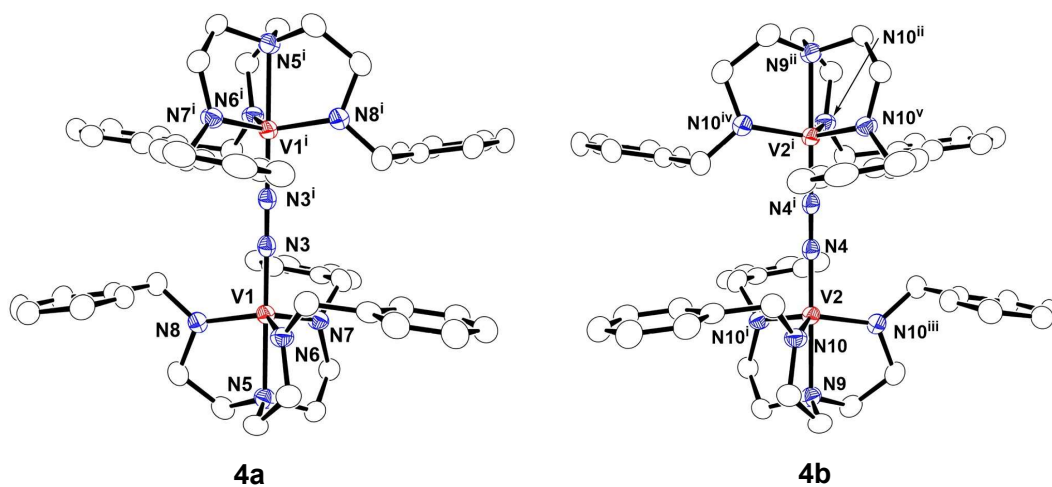


Figure 3-1. ORTEP drawing (50 % probability) of **4** (**4a** (left) and **4b** (right)). Hydrogen atoms are omitted for clarity. The atoms with superscripts, i-v are related to the atoms without them by symmetry operations $(1+y-x, 1-x, +z)$, $(1-y, +x-y, +z)$, $(2/3-x, 1/3-y, 4/3-z)$, and $(4/3-x, 2/3-y, 2/3-z)$, respectively.

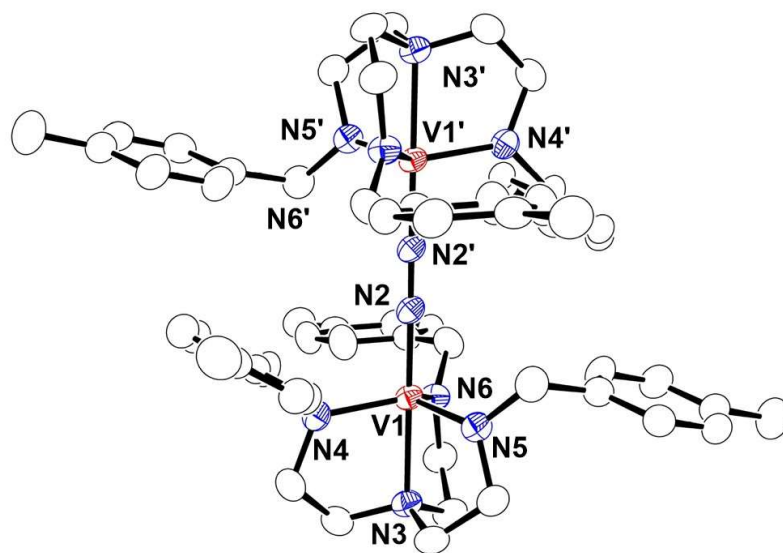


Figure 3-2. ORTEP drawing (50 % probability) of **5**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 3-2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for **4a**, **4b**, and **5**^[a]

4a					
V1–N3	1.763(2)	V1–N6	1.912(3)	V1–N7	1.905(3)
V1–N8	1.899(3)	V1–N5	2.174(3)	N3–N3 ⁱ	1.220(5)
V1⋯V1 ⁱ	4.750(1)				
N3–V1–N6	98.06(12)	N3–V1–N7	100.27(11)	N3–V1–N8	100.08(12)
N7–V1–N6	117.03(12)	N8–V1–N6	118.71(12)	N8–V1–N7	116.32(12)
N6–V1–N5	80.17(11)	N7–V1–N5	80.85(10)	N8–V1–N5	80.60(11)
N3–V1–N5	178.21(12)	V1–N3–N3 ⁱ	177.1(3)		
4b					
V2–N4	1.758(4)	V2–N9	2.172(4)	V2–N10	1.906(3)
V2–N10 ⁱ	1.906(3)	V2–N10 ⁱⁱⁱ	1.906(3)	N4–N4 ⁱ	1.220(8)
V2⋯V2'	4.756(1)				
N4–V2–N9	180	N4–V2–N10	99.62(8)	N4–V2–N10 ⁱ	99.62(8)
N4–V2–N10 ⁱⁱⁱ	99.62(8)	V10–V2–N9	80.38(8)	N10 ⁱ –V2–N9	80.38(8)
N10 ⁱⁱⁱ –V2–N9	80.38(8)	N10–V2–N10 ⁱ	117.26(5)	N10–V2–N10 ⁱ	117.26(4)
N10 ⁱ –V2–N10 ⁱⁱⁱ	117.26(5)	N4 ⁱ –N4–V2	180		
5					
V1–N2	1.7637(16)	V1–N4	1.910(2)	V1–N5	1.913(3)
V1–N6	1.896(2)	V1–N3	2.1592(17)	N2–N2	1.226(3)
V1⋯V1'	4.758(1)				
N2–V1–N4	99.81(8)	N2–V1–N5	99.64(10)	N2–V1–N6	99.11(8)
N4–V1–N5	118.12(9)	N4–V1–N6	117.89(10)	N5–V1–N6	115.94(9)
N3–V1–N4	80.14(7)	N3–V1–N5	80.39(9)	N3–V1–N6	80.91(7)
N2–V1–N3	179.95(9)	V1–N2–N2'	179.3(2)		

[a] The symmetry operations for **4a** and **4b** are 1+y-x, 1-x, +z; 1-y, x-y, +z; 2/3-x, 1/3-y, 4/3-z; 4/3-x, 2/3-y, 2/3-z.

3.2.3. 錯体 4 および 5 の UV-vis スペクトルおよび NMR スペクトル

トルエン中の錯体 4 および 5 の UV-vis スペクトルを Figure 3-3 に示した。錯体 4 および 5 の UV-vis スペクトルはそれぞれ大変類似したスペクトルを示し、350 nm、410 nm、580 nm 付近に吸収バンドが観測された。410 nm と 580 nm 付近の2つのバンドは、アミド N 原子からバナジウム中心への LMCT と帰属され、350 nm 付近のバンドは、N₂ 配位子の π^* 、およびアミド N 原子からバナジウム中心への LMCT と帰属した^[3]。

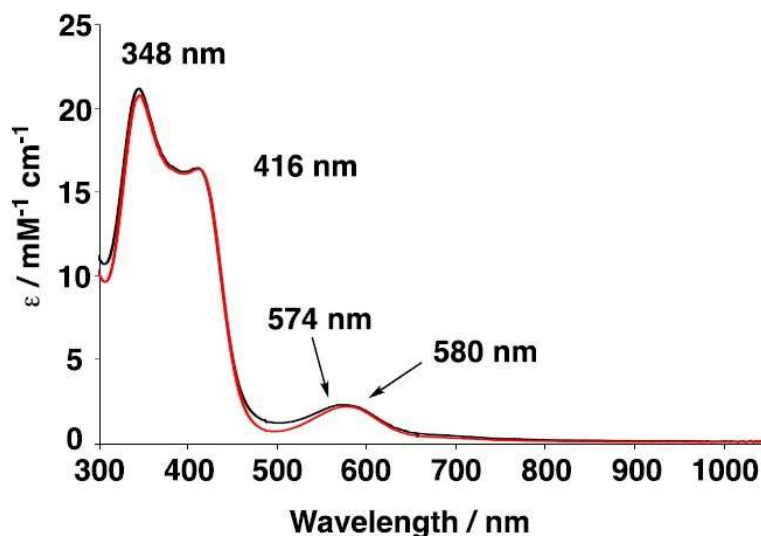


Figure 3-3. UV-vis spectra of 4 (black) and 5 (red) in toluene at room temperature.

錯体 4 および 5 は、トルエン溶液中、77 K で EPR サイレントであった。また、これらの ¹H NMR スペクトルは、それぞれ反磁性領域にシャープなピークを観測した (Figure 3-4、3-5)。¹⁴N₂ の代わりに ¹⁵N₂ を使用して合成した錯体 4-¹⁵N₂ (4') および 5-¹⁵N₂ (5') の ¹⁵N NMR スペクトルでは、それぞれ 29.4 および 27.0 ppm に架橋 N₂ 配位子のピークが観測された。これらのピークは ⁵¹V と ¹⁴N 核のカップリングによりブロードなピークであった。錯体 5' の ¹⁵N NMR は、芳香環が持つメチル基の電子供与性により、3'、4'、および 5' の中で最も高磁場領域にピークが観測された (Figure 3-6、3-7)。錯体 4 および 5 の ⁵¹V NMR スペクトルでは、それぞれ -231.8 および -228.7 ppm にピークが観測され (Figure 3-8)、3 のピーク (-240.2 ppm) よりも高磁場領域に観測された。これは、芳香環上に導入されたアルキル置換基の電子効果によるものであり、錯体 3 の芳香環がもつ 2 つのイソプロピル基は、バナジウムイオンの電子密度の増加に寄与していると考えられる^[3]。

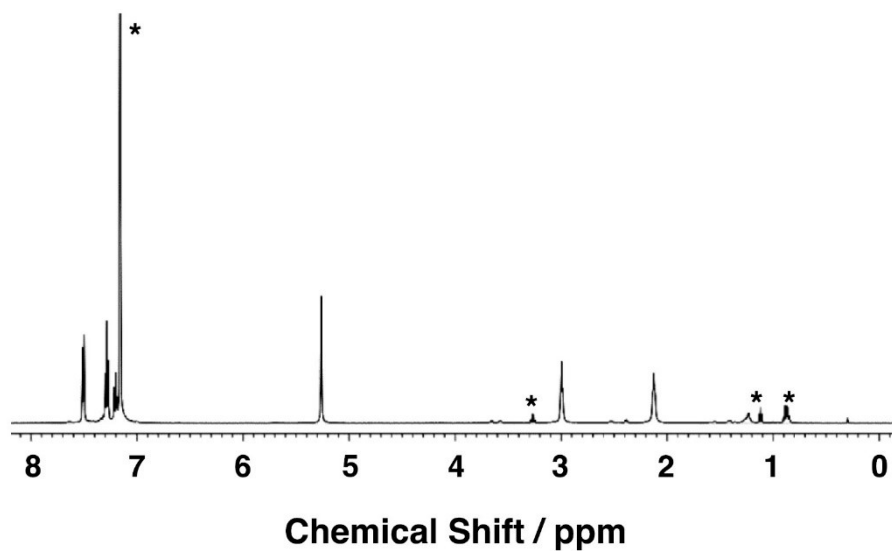


Figure 3-4. ^1H NMR spectrum of **4** in C_6D_6 at 298 K (500 MHz, δ /ppm vs C_6D_6 (7.16 ppm)). Peaks with an asterisk indicate impurities.

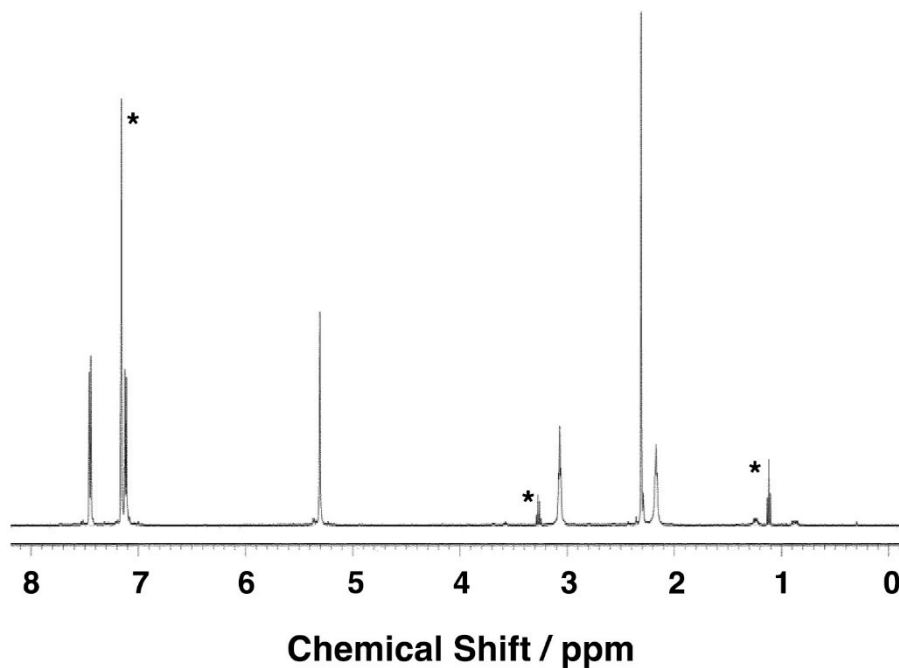


Figure 3-5. ^1H NMR spectrum of **5** in C_6D_6 at 298 K (500 MHz, δ /ppm vs C_6D_6 (7.16 ppm)). Peaks with an asterisk indicate impurities

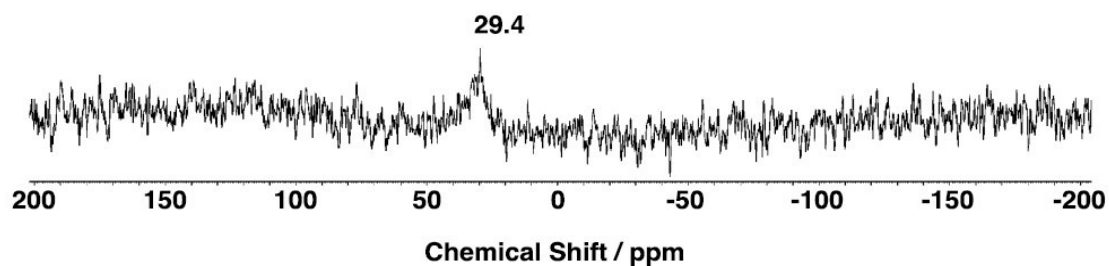


Figure 3-6. ^{15}N NMR spectrum of **4** in C_6D_6 at 298 K (60.815 MHz, δ /ppm vs CH_3NO_2 (0.00ppm)).

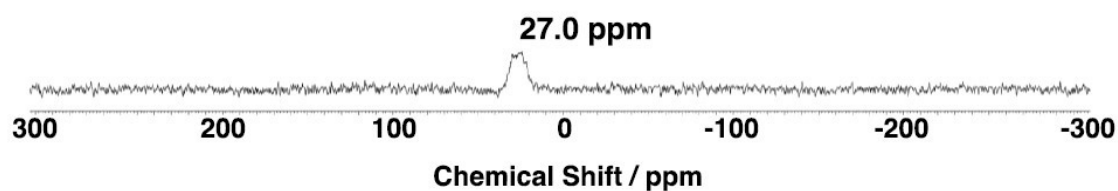


Figure 3-7. ^{15}N NMR spectrum of **5** in C_6D_6 at 298 K (60.815 MHz, δ /ppm vs CH_3NO_2 (0.00ppm)).

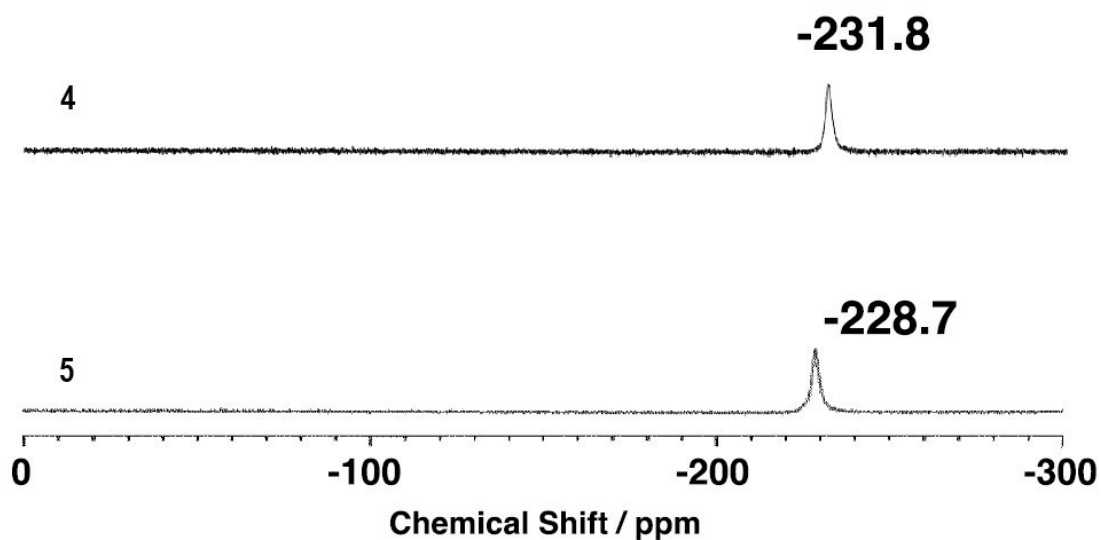


Figure 3-8. ^{51}V NMR spectra of **4** and **5** in C_6D_6 at 298 K (131.56 MHz, δ /ppm vs VOCl_3 (0.00 ppm)).

3.2.4. 錯体 4 および 5 の共鳴ラマンスペクトル

トルエン中で測定した錯体 4 および 5 の共鳴ラマンスペクトルは、4 では 1439 と 1396 cm^{-1} 、5 では 1440 と 1394 cm^{-1} にそれぞれ 2 つのバンドを観測した (Figure 3-9)。これらの値は錯体 3 の $\nu(\text{N—N})$ の値 (1443、1402 cm^{-1}) に近く、錯体 4 および 5 における 1396 と 1394 cm^{-1} のピークは、錯体 3 と同様に $\nu(^{14}\text{N—}^{14}\text{N})$ であると帰属した。錯体 4' および 5' の $\nu(^{15}\text{N—}^{15}\text{N})$ バンドも、Fermi ダブルレットによって分離し、それぞれ 1366、1335 cm^{-1} および 1365、1325 cm^{-1} にピークとして観測された。N—N 伸縮振動は、N—N 結合の伸長に伴い、低波数領域にシフトしていた。

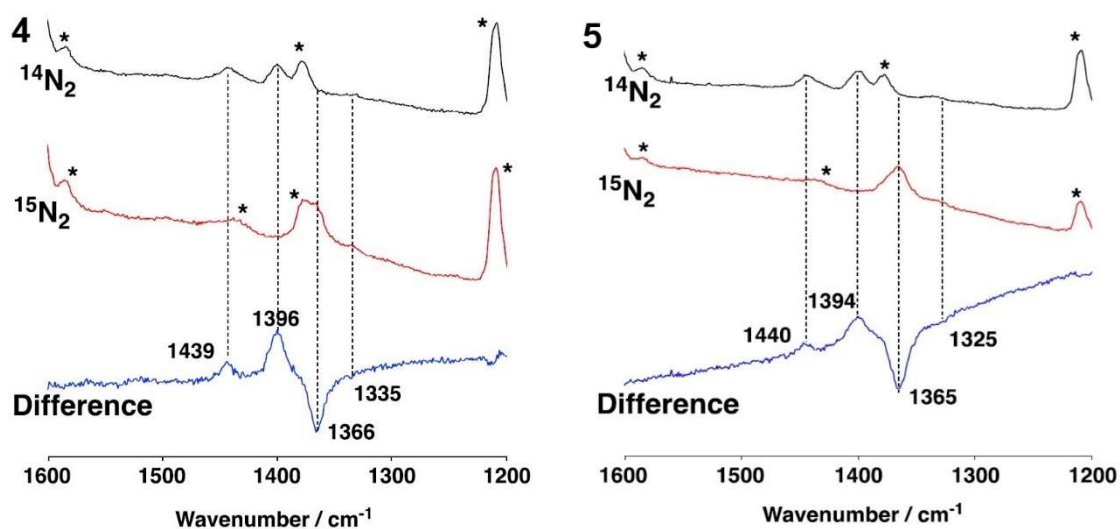


Figure 3-9. Resonance Raman spectra of 4 and 5 (black line), 4' and 5' (red line), and their difference (blue line) in toluene at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 355\text{ nm}$). Peaks with an asterisk indicate those of toluene as a solvent.

3.2.5. 錯体 1–5 のサイクリックボルタモグラム

すべての二核バナジウム窒素錯体 **1–5** のサイクリックボルタンメトリーは、THF 中で測定された。それらのボルタモグラムについて、錯体 **1–5** については Figure 3-10 に示した。これらの錯体の E_{pc} と E_{pa} を Table 3-3 に示した。錯体 **1** のボルタモグラムでは -2.01 および -1.85 V、**2** では -1.61 および -1.41 V、**3** では -1.85 V、**4** では -1.79 V にそれぞれピークを観測した。ボルタモグラムを 0 V から正の領域まで掃引したとき、錯体 **3** と **4** では小さなピークが検出され、錯体 **5** においてはピークが観察されなかった。錯体 **1–3** で観察されたピークは、 $[\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)]^+$ の酸化により N_2 分子が解離することによって生成した分解物に由来すると考えられる。一方、**3–5** の分解は、それらのもつベンジル基によって妨げられると考えられ、それらの酸化還元が起こる際に、構造の大きな変化を伴わず、置換基としてアルキル基をもつ錯体 **1**、**2** よりも酸化還元に近い構造を持っていると考えられる。

Table 3-3. Electrochemical data for **1**, **2**, **3**, **4**, and **5**^[a]

compound	E_{pc}	E_{pa}
1	-2.58, -2.01, -0.53	-2.34, -1.85, 0.02
2	-2.00, -1.61, -0.41	-1.82, -1.41, 0.01
3	-2.50, -1.85, -0.38	-2.26, 0.37
4	-2.47, -1.79, -0.39	-2.27, 0.14
5	-2.51, -0.40	-2.34, 0.06

[a]All potentials are reported vs. $[Fe(C_5H_5)_2]/[Fe(C_5H_5)_2]^+$ in THF at room temperature. The concentration of the supporting electrolyte TBAP was 0.1 M. The concentration of the complex was 0.5 mM.

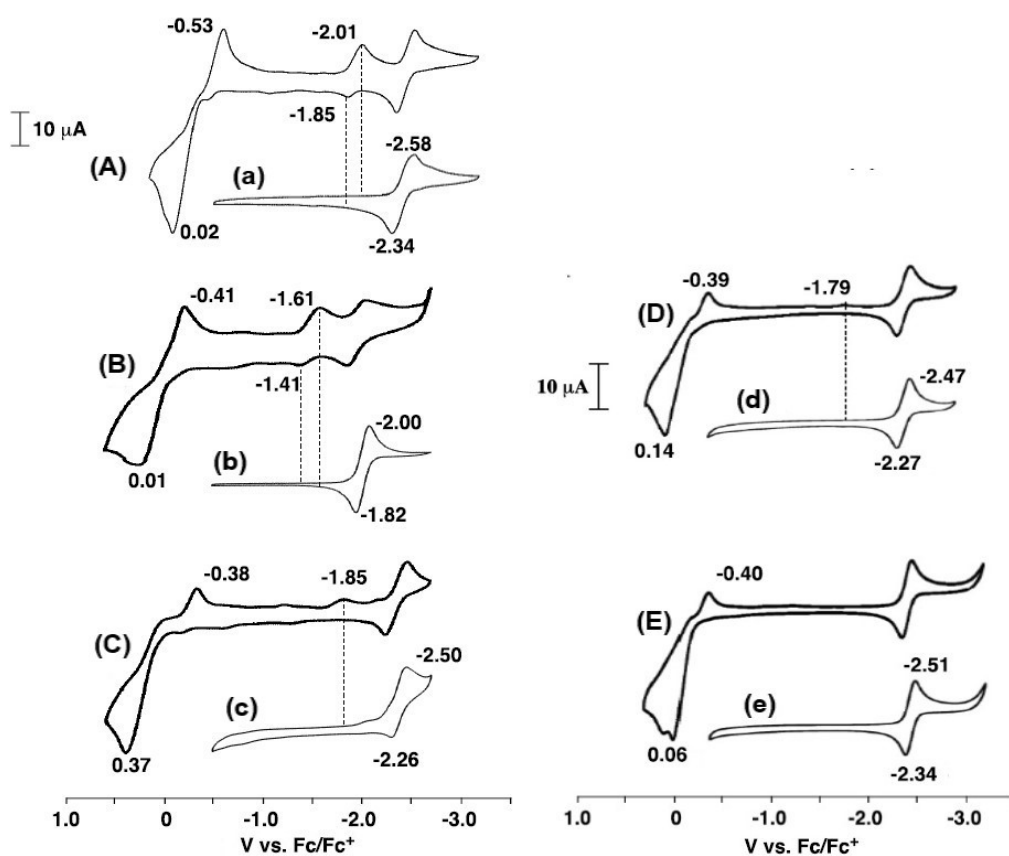


Figure 3-10. Cyclic voltammograms of **1** (voltammogram (A) (from 0.2 to -3.2 V), voltammogram (a) (from -0.5 to -3.2 V)), **2** (voltammogram (B) (from 0.6 to -2.7 V), voltammogram (b) (from -0.5 to -2.7 V)), **3** (voltammogram (C) (from 0.6 to -2.7 V), voltammogram (c) (from -0.5 to -2.7 V)), **4** (voltammogram (D) (from 0.3 to -2.90 V), voltammogram (d) (from -0.3 to -2.90 V)), and **5** (voltammogram (E) (from 0.3 to -3.7 V), voltammogram (e) (from -0.3 to -3.2 V)) in THF at r. t. under Ar.

3.2.6. 錯体 4 および 5 における配位窒素分子のプロトン化反応

錯体 4 および 5 がもつ架橋窒素のプロトン化は、プロトン源として HOTf または [LutH](OTf)、還元剤として $M^+[C_{10}H_8]^-$ ($M^+ = Na^+, K^+$) を用いて THF 中で行った。すべての場合においてヒドラジンは検出されなかった。NH₄⁺の収率は、Na⁺[C₁₀H₈]⁻ と HOTf を使用した場合、錯体 4 では 13 %、5 では 45 % (V 原子あたり) であった。K⁺[C₁₀H₈]⁻ を使用した場合、錯体 4 では 64 %、5 では 49 % であった。さらに、K⁺[C₁₀H₈]⁻ および [LutH]⁺(OTf)⁻ を使用した場合、収率はそれぞれ 191 %、341 % で、3 – 7 倍増加した (Table 3-4)。NH₄⁺の収率は、錯体 4 を K⁺[C₁₀H₈]⁻ および HOTf と反応させた場合を除いて、5 のほうが高かった。これは錯体 5 の N₂ 配位子が 4 よりも活性化されているためと考えられる。

Table 3-4. Quantification of NH₄⁺ Produced by Reactions of 1 – 5 in Presence of Reductants and Proton Sources^[a]

entry	reductant	proton source	Yield ^[b] /%				
			1	2	3	4	5
1	Na ⁺ [C ₁₀ H ₈] ⁻	HOTf	151	18	10	13	45
2	Na ⁺ [C ₁₀ H ₈] ⁻	[LutH] ⁺ (OTf) ⁻	87	35	7	67	127
3	K ⁺ [C ₁₀ H ₈] ⁻	HOTf	32	59	21	64	49
4	K ⁺ [C ₁₀ H ₈] ⁻	[LutH] ⁺ (OTf) ⁻	80	1	44	191	341

[a] Tall reactions were carried out in THF at room temperature under N₂. Concentration of [complex]: 1.33 x 10⁻² mM. Lut = 2,6-dimethylpyridine. [b] Yields are based on a vanadium ion.

3.2.7. 錯体 6 の結晶構造

還元剤である $M^+[C_{10}H_8]^-$ ($M = Na^+, K^+$) と、錯体 1 – 5 との反応からは、アルカリ金属イオン付加体を中間体として直接単離することはできなかった。しかし、錯体 1 は、金属ナトリウムと反応し、錯体 1 へのナトリウムイオン付加体として、[Na{V(L^tBu)₂(μ-N₂)}] (6) である暗赤色の生成物を得ることができた。錯体 6 は空气中で速やかに分解するが、単結晶 X 線結晶構造解析を測定することはできた。その結晶学データと結晶構造をそれぞれ Table 3-1 と Figure 3-11 に示した。また、主な結合長と結合角を Table 3-5 に示した。

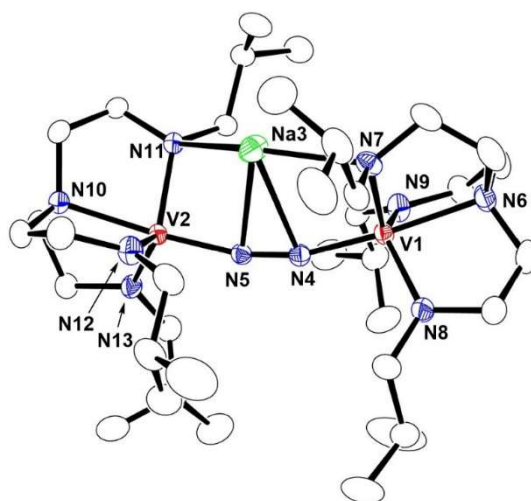


Figure 3-11. ORTEP drawing (50 % probability) of **6**. Hydrogen atoms are omitted for clarify.

Table 3-5. Selected Bond Lengths (\AA) and Angles (deg) for **6**

6					
V1–N4	1.8147(17)	V2–N5	1.8002(17)	N4–N5	1.225(3)
V1–N7	2.0566(19)	V1–N8	1.8963(18)	V1–N9	1.9391(18)
V2–N11	1.9980(17)	V2–N12	1.9374(19)	V2–N13	1.9152(18)
V1–N6	2.1920(17)	V2–N10	2.1696(18)		
Na3–N4	2.601(2)	Na3–N5	2.511(2)		
Na3–N7	2.4157(19)	Na3–N11	2.5226(19)		
N4–V1–N7	95.66(8)	N4–V1–N8	103.30(8)	N4–V1–N9	97.84(8)
N5–V2–N11	94.97(7)	N5–V2–N12	97.29(8)	N5–V2–N13	103.41(8)
N7–V1–N8	108.51(8)	N7–V1–N9	121.47(8)	N8–V1–N9	122.86(9)
N11–V2–N12	114.68(8)	N11–V2–N13	116.86(7)	N12–V2–N13	121.75(8)
N6–V1–N7	81.96(7)	N6–V1–N8	81.30(7)	N6–V1–N9	80.11(7)
N10–V2–N11	81.30(7)	N10–V2–N12	81.21(8)	N10–V2–N13	81.46(7)
N4–V1–N6	175.33(8)	N5–V2–N10	174.88(8)		
V1–N4–N5	164.56(16)	V2–N5–N4	166.27(16)		
V1–N4–Na3	94.44(8)	V1–N7–Na3	94.19(7)		
V2–N5–Na3	86.08(7)	V2–N11–Na3	81.87(6)		

錯体 **6** は、錯体 **1** の一電子還元によって生じる生成物であり、化合物内にナトリウムイオンと2つのバナジウムイオンをもっていた。したがって、**6** は混合原子価のジバナジウム錯体であると考えられる。このような混合原子価をもつ二核バナジウム二窒素錯体の報告は、少ない^[15g]。Floriani らは、 $[\{V(Mes)_3\}_2(N_2)]^{[15g]}$ を合成し、還元体の中間体として $[Na(diglyme)_2]^+[\{V(Mes)_3\}_2(N_2)Na]^-$ および $[\{V(Mes)_3\}_2(N_2)][K(diglyme)_3]^+$ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂、diglyme = (MeOCH₂CH₂)₂O) が生成することを単結晶 X 線構造解析によって示した^[10]。この場合、ナトリウムイオンは、 η^2 -モード (Na \cdots N = 2.513(12), 2.607(12) Å) で μ -N₂ 配位子に配位し、2つのフェニル環がもつ炭素原子と相互作用している (Na \cdots C = 2.388 - 2.601 Å)。錯体 **6** において、ナトリウムイオンは μ -N₂ 配位子 (Na3 \cdots N4 = 2.601(2), Na3 \cdots N5 = 2.511(2) Å) および2つのアミド N 原子 (Na3 \cdots N7 = 2.4157(19), Na3 \cdots N11 = 2.5226(19) Å) と相互作用しており、この結合スタイルは前述の研究^[3]と非常に類似していた。V1 原子と V2 原子の周りの2つの配位構造は非対称であり、V1 周りの V—N 結合 (平均: 1.9797 Å) は、V2 周りの結合 (平均: 1.9641 Å) より全体的に長かった。このことは、V1 が一電子還元されたことを示唆している。錯体 **6** の N—N 結合長は 1.225(3) Å であり、Na⁺ を含まない錯体 **1** の結合長 (1.203(4) Å) と比較して 0.022 Å 伸長していた。錯体 **6** の2つの角度 V—N—N (V1—N4—N5 および V2—N5—N4) は、それぞれ 164.56(16)° および 166.27(16)° であり、これは、錯体 **1** の V—N—N 角 (178.59(26)°) よりも大きく曲がっていた。

錯体 **6** の ¹H NMR スペクトルは常磁性シフトを示し、-8.97、-13.18、および -20.23 ppm にそれぞれ3つのブロードなピークを観測した (Figure 3-12)。錯体 **6** の有効磁気モーメントは、Evans 法によって 298 K では 1.94 μ_B と決定した^[6]。この値は、錯体 **6** のスピン状態が S = 1/2 であることを示している。錯体 **6** の共鳴ラマンスペクトルを Figure 3-13 に示した。¹⁴N—¹⁴N 伸縮振動は 1482 cm⁻¹ に観測され、¹⁵N₂ ガスを使用して合成した **6** (**6'**) では 1436 および 1414 cm⁻¹ に2つのピークを示した。錯体 **6** の 1392 cm⁻¹ と **6'** の 1365, 1327 cm⁻¹ の小さなピークは、錯体 **1** と ¹⁵N ガスを使用して合成された **1** (**1'**) における ¹⁴N—¹⁴N および ¹⁵N—¹⁵N の伸縮振動である 1399 cm⁻¹ および 1367、1330 cm⁻¹ に対応している。*n*-ヘキサン中の錯体 **6** の UV-vis スペクトルでは、286 (15500)、348 (24000)、432 (sh., 10100)、592 (2350)、および 968 nm (240 M⁻¹cm⁻¹) にそれぞれ吸収バンドをもっていた。

還元剤である $\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ の存在下で、HOTfを使用し、錯体 **6** のプロトン化反応を行ったところ、 NH_4^+ は41%の収率で得られ、**1**の収率(151%)よりも低かった。Florianiらは以前、 NH_3 (7%)だけでなく N_2H_4 (20%)も $[\{\text{V}(\text{Mes})_3\}_2(\text{N}_2)]^- [\text{K}(\text{diglyme})_3]^+$ のプロトン化から生成することを報告した^[30]。しかし、錯体 **1** – **5** 場合には、ヒドラジンは検出されなかった。 NH_3 の生成過程で錯体 **6** のようなアルカリ金属イオン付加体が生成したと考えられるがヒドラジンが検出されないことについてはさらなる研究が必要である。

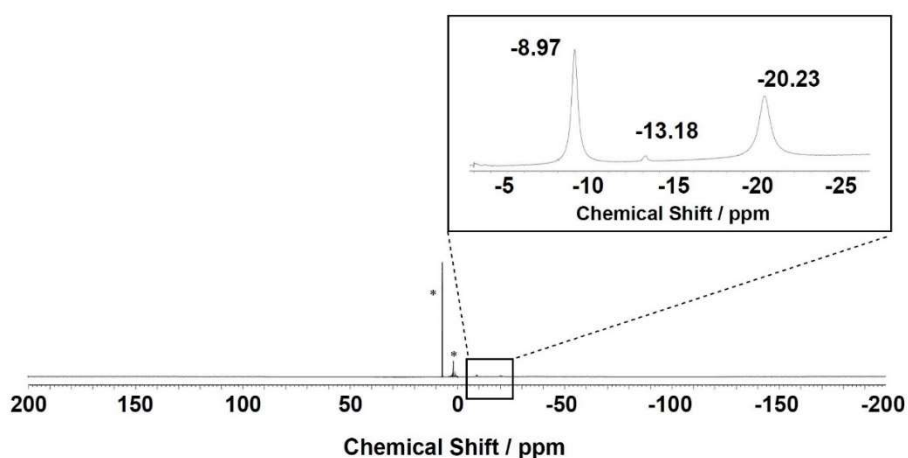


Figure 3-12. ^1H NMR spectra of **6** in C_6D_6 , (500 MHz, δ /ppm vs C_6D_6 (7.16 ppm)). Peaks with an asterisk indicate impurities.

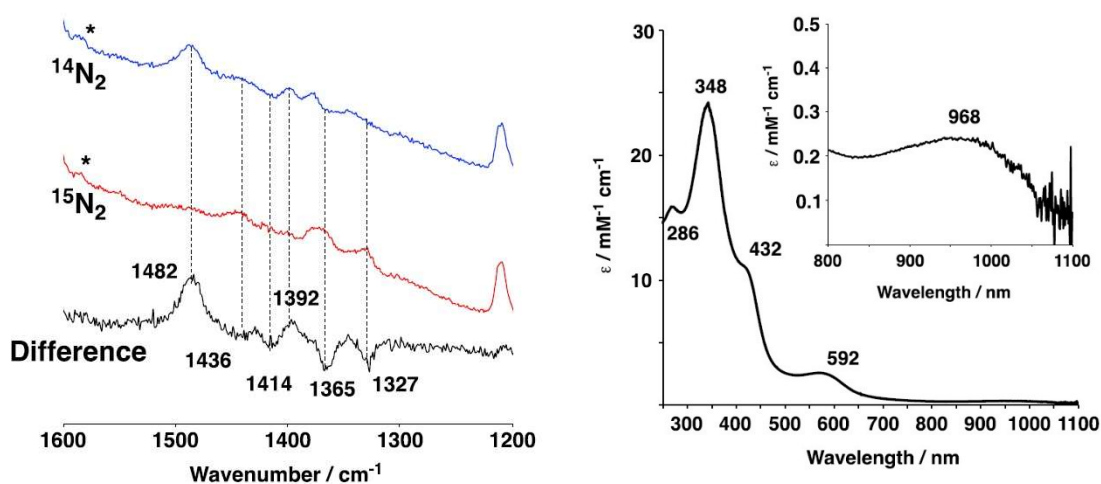


Figure 3-13. Resonance Raman spectra of **6** (blue), **6'** (red), and their difference (black) in toluene at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 355\text{ nm}$) (left). Peaks with an asterisk indicate those of toluene as a solvent. UV-vis spectrum of **6** in *n*-hexane at room temperature (right).

3.2.8. DFT 計算

DFT 計算を用いて **6** の電子構造を調べた。錯体 **6** の最適化された構造パラメータは、実測した構造のものとよく一致していたが、V 中心と N—N 結合について計算されたすべての配位結合はわずかに長くなり、逆に、Na—N₂ 距離はわずかに短くなった。錯体 **1** の還元による N—N 結合長の伸長、および、屈曲した N₂ 配位子の配位は、最適化された **6** でも再現された。

計算された $\nu(^{14}\text{N}—^{14}\text{N})$ は 1501 cm^{-1} であり、実測値の 1482 cm^{-1} に近い値を得た。また、 $^{15}\text{N}_2$ で標識された **6'** については、3 つのピーク (1436 、 1452 、および 1453 cm^{-1}) が $\nu(^{15}\text{N}—^{15}\text{N})$ 由来であると推定した。高波数側の 1452 と 1453 cm^{-1} の散乱は互いに近接しているため、単一のバンドを形成したと考えられる。計算されたこのバンドの同位体シフトは 49 cm^{-1} であり、もう一方の同位体シフトは 65 cm^{-1} であった。この値は、実測から得られたラマンシフトである 44 および 68 cm^{-1} とよく一致していた。N—N 伸縮振動とカップルした 1436 cm^{-1} および 1452 cm^{-1} の振動モードは、それぞれイソブチル基の α -メチレンのはさみ振動、およびトレン骨格内でキレート環を形成しているメチレン基のはさみ振動とに由来する。 1390 cm^{-1} 付近では、窒素分子に由来する振動もラマン活性もないため、これらのモードは錯体 **6** に由来するのではなく、錯体 **1** に由来すると結論付けた。

錯体 **6** について計算された電子スペクトルにおける吸収バンドは、実測値と十分な一致を示したが、**6** のスペクトルで観察された 432 nm のショルダーピークと 286 nm のピークは推定できなかった (Figure 3-14)。錯体 **1** と比較すると、錯体 **6** の吸収バンドは、より大きくブロード化し、実質的な振動強度をもつ遷移が密になり 450 nm よりも高エネルギー側で観測されている。これは、錯体 **6** の歪んだ構造と電子密度の柔軟性のためであると考えられる。さらに、前章の錯体 **1** において見られた $0.2 - 0.4\text{ eV}$ の計算された遷移の red shift を考慮すると、錯体 **6** においてもある程度同じエネルギーシフトが予想される。従って、観測した 5 つのバンドについては、同様の振動とエネルギーをもつ遷移のまとまりとして帰属した。この帰属の結果は Table 3-6 に示した。

Table 3-6. One-Electron Excited States Having Large Oscillator Strengths.

No.	Energy (eV)	λ (nm)	f	transition	(%)	transition type
	1.28	968	240	the first absorption band		
4	1.19	1041	0.004	α SOMO \rightarrow LUMO+2	75	$d(\pi)\rightarrow d(\delta)$
5	1.4	883	0.003	α SOMO \rightarrow LUMO+3	87	$d(\pi)\rightarrow d(\delta)$
	2.09	592	2350	the second absorption band		
10	1.82	679	0.003	α HOMO-1 \rightarrow LUMO	57	$d(\pi)$ -N2(π^*) \rightarrow $d(\pi)$,N2(π)
11	1.95	637	0.002	β HOMO \rightarrow SOMO	53	$d(\pi)$ -N2(π^*) \rightarrow $d(\pi)$,N2(π)
14	2.09	593	0.005	α HOMO-2 \rightarrow LUMO	56	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\pi)$,N2(π)
22	2.41	514	0.011	β HOMO-2 \rightarrow LUMO	51	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\pi)$,N2(π)
	2.87	432	10100	shoulder		
24	2.47	502	0.036	α HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	13	$d(\pi)$ -N2(π^*) \rightarrow $d(\delta)$
27	2.59	479	0.01	α HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	30	$d(\pi)$ -N2(π^*) \rightarrow $d(\delta)$
32	2.72	455	0.007	β HOMO \rightarrow LUMO+1	31	$d(\pi)$ -N2(π^*) \rightarrow $d(\delta)$
	3.56	348	24000	the third absorption band		
61	3.16	392	0.01	α SOMO \rightarrow LUMO+18	33	$d(\pi)\rightarrow$ N2(π^*)
74	3.36	369	0.012	β HOMO-2 \rightarrow LUMO+2	39	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
80	3.41	363	0.01	β HOMO-3 \rightarrow LUMO+2	54	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
84	3.45	360	0.011	α HOMO-4 \rightarrow LUMO+1	22	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
92	3.52	352	0.015	α HOMO-2 \rightarrow LUMO+5	22	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
101	3.61	344	0.016	α HOMO-3 \rightarrow LUMO+4	23	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
107	3.65	339	0.035	α HOMO-5 \rightarrow LUMO+2	13	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
113	3.72	334	0.021	β HOMO-2 \rightarrow LUMO+6	22	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
116	3.75	330	0.021	α HOMO-7 \rightarrow LUMO+1	69	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
117	3.76	330	0.052	β HOMO-2 \rightarrow LUMO+6	30	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
129	3.86	321	0.087	β HOMO \rightarrow LUMO+11	12	$d(\pi)\rightarrow d(\sigma)c$
130	3.87	320	0.05	β HOMO-2 \rightarrow LUMO+7	27	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
131	3.88	320	0.038	β HOMO-2 \rightarrow LUMO+7	19	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
	4.34	286	15500	the fourth absorption band		
158	4.09	303	0.066	β HOMO-1 \rightarrow LUMO+15	30	MLCT: $d(\pi)\rightarrow$ N2(π^*)
173	4.2	295	0.041	α HOMO-4 \rightarrow LUMO+6	30	amido(LP) \rightarrow Rydberg
191	4.29	289	0.021	β HOMO-4 \rightarrow LUMO+6	62	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\delta)$ $d(\pi)$,N2(π)
200	4.37	284	0.027	α HOMO-1 \rightarrow LUMO+13	17	MLCT: $d(\pi)\rightarrow$ N2(π^*)
205	4.4	282	0.023	β HOMO-6 \rightarrow LUMO+11	29	LMCT:amido(LP) \rightarrow $d(\sigma)$

[a] Oscillator strength. The threshold of oscillator strengths for transitions below 550 nm is 0.01, and those over 550 nm is 0.002. The experimental values are molar absorption coefficients in $M^{-1}cm^{-1}$. [b] The weight of the spin-adapted configuration state functions in the excited state wavefunction. [c] The dominant configurations except for transitions to Rydberg states.

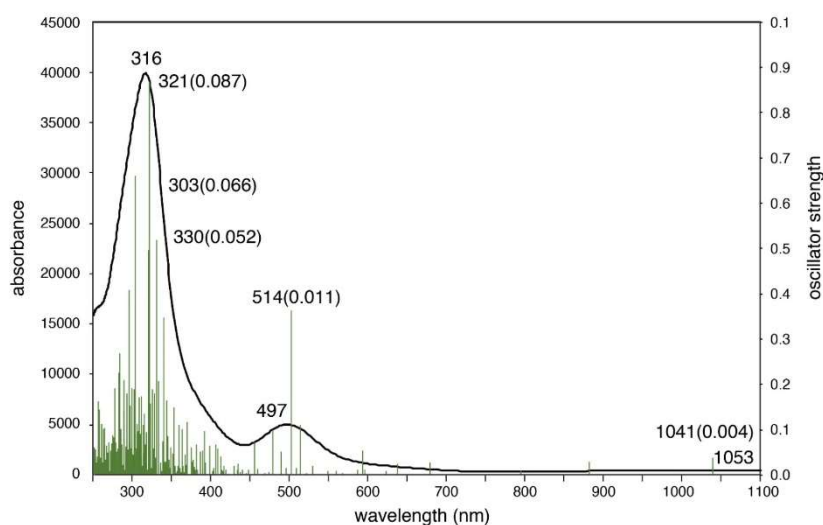


Figure 3-14. Calculated absorption spectrum and electron transitions of the divanadium complex. The values without oscillator strength are the maximum value of the calculated absorption spectrum

968 nm のわずかな吸収バンドは、1041 nm で計算された、SOMO から d_{δ} 軌道のカップルへの $d-d$ 遷移として帰属された。Inset の左端に示された吸収の増大は、883 nm で計算された吸収のテーリングと推測された。

実測の 592 nm の吸収バンドは、514 nm に見られる LMCT として帰属された。これは、負に帯電したアミド N 原子上の π 孤立電子対である $\text{amide}(n_{\pi})$ から SOMO にほぼ縮退している空の d_{π} 軌道の ungerade 対である $d_{\pi u}$ への遷移だと考えられる。長波長側の吸収端には、 d_{π} 軌道の gerade 対である $d_{\pi g}$ から、 N_2 配位子の $\pi^* - \pi$ 遷移をわずかに含んだ、ungerade 対である $d_{\pi u}$ への遷移に起因する小さな吸収が含まれていた。432 nm のショルダーピークは、 $d_{\pi g}$ 軌道から d_{δ} 軌道のカップルへの遷移の混合に由来していた。一部の LMCT は、 N_2 配位子の π^* 軌道 ($N_2(\pi^*)$) が正孔軌道に混入することにより、吸収を増大させていると考えられる。

348 nm の吸収バンドについては、369 nm 以下で計算された 5 つの遷移が 0.01 以上の振動子強度を持つものの、 ± 0.4 eV 以内、且つ 3.56 eV より低い顕著な遷移は見られなかった。大きな振動子強度をもつ遷移は、321 nm の遷移を除いた、 $\text{amide}(n_{\pi})$ から d_{δ} 軌道への LMCT として、339、330、321、および 320 nm が計算された。321 nm の遷移は、アニオン種の電子密度が柔軟であるため、ほぼ同じ重みを持つさまざまな電子配置で構成されるが、バナジウム中心上の 4s と 4p

軌道および Na⁺イオン上の 3s と 3p 軌道の混合をほぼ同量含む、Rydberg 軌道への遷移により示唆される 4s 軌道への再混成を伴った d_{πg} 軌道から d_σ軌道への遷移が主な特徴であると思われる。結局のところ、Rydberg 特性が遷移の振動子強度を過大評価している可能性が高く、計算されたピークは人為的要素が高いと思われる。

286 nm の吸収帯は、348 nm のバンドを構成する遷移と同様に、298、289、284、および 282 nm で計算された LMCT に加え、303 nm で計算された d_{πg} から N₂(π*) 軌道への MLCT として帰属された。

遷移に関連する軌道を Figure 3-15 に示した。外部からの一電子還元による余剰の電子は、N₂(π) 軌道と反結合的に相互作用する d_{πu} 軌道に占有される。この追加された d_π電子と N₂ 配位子上のπ電子密度との間で生じる反発は、V—N₂ 結合が錯体 **1** よりも伸長し、弱くなる理由の 1 つであり、後で説明するように、π 逆供与の減少を引き起こすと考えられる。

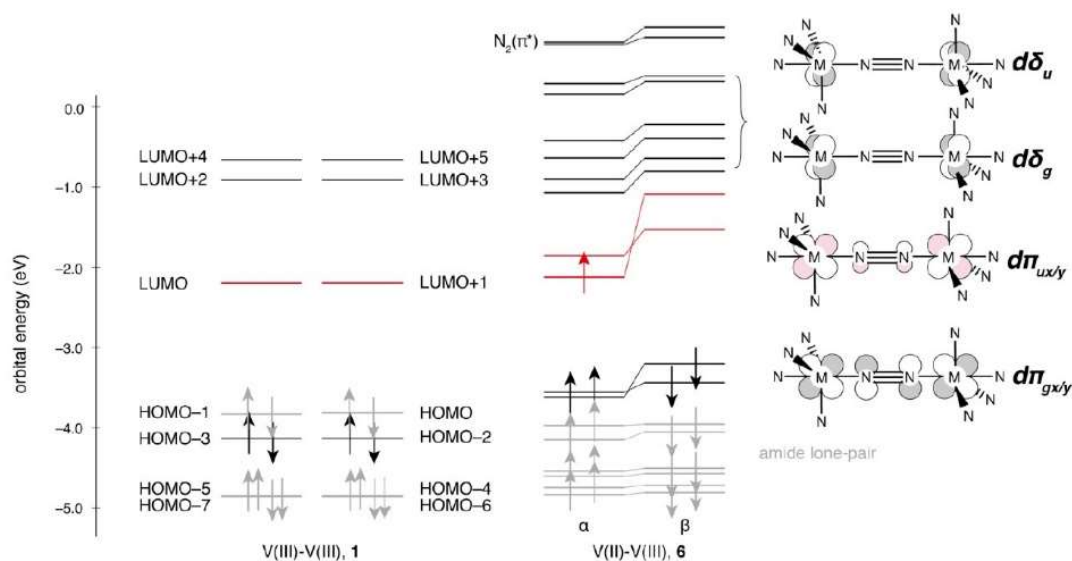


Figure 3-15. The orbital diagrams of the neutral and one-electron reduced μ -dinitrogen divanadium complexes, **1** and **6**, for the orbitals related to the absorption spectra. The gray lines represent orbital energies for the amide p lone-pair. The red lines represent the d_{πu} orbitals interacted with the N₂(π) orbitals in antibonding manner.

錯体 **1** と **6** の軌道は、エネルギー的にも形状的にもほぼ等しいが、amide($n\pi$) 軌道で構成される錯体 **1** の縮退した HOMO と HOMO-1 は、一電子還元によって安定化されるが、 $d_{\pi g}$ と $N_2(\pi^*)$ の両者の軌道が結合様式で相互作用した、縮退した HOMO-2 と HOMO-3 は、逆に不安定となる。この amide($n\pi$) 軌道の安定化は、 Na^+ との静電相互作用によるものと考えられる。

錯体 **1** に対する還元の影響をさらに検討するため、錯体 **1** および **6** に対して Natural Population Analysis を用いた (Table 3-7)。錯体 **6** では、V— N_2 結合の重み付き NAO (Natural Atomic Orbitals) 結合次数は、一電子還元によって 1.17 から 1.00 および 1.09 へ減少していた。これは、 d_{π} - $N_2(\pi^*)$ 軌道の不安定化を導く結合相互作用の減少を示唆している。バナジウム中心のスピン密度は、0.64 および 0.48 であり、均等に分布した α -スピン密度である 11.49 および 11.47 からわずかに変化している。

Table 3-7. Natural atomic charges, spin densities, and the overlap-weighted NAO bond orders for the V- N_2 -V core of complex **6**.

No.		charge	alpha	beta	spin
reduced form					
1	V	0.67	11.49	10.85	0.64
2	V	0.54	11.47	10.99	0.48
4	N	-0.33	3.64	3.69	-0.05
5	N	-0.28	3.62	3.66	-0.05
3	Na	0.92	5.04	5.04	0
overlap-weighted NAO bond order					
V(1)	N(4)	1			
V(2)	N(5)	1.09			
N(4)	N(5)	1.32			
original					
	V	0.58	11.21	11.21	
	N	-0.16	3.58	3.58	
V	N	1.17			
N	N	1.3			

これらの結果は、錯体 **6** のバナジウム中心が、還元による過剰な電子を共有していることを示唆している。しかしながら、一電子還元によって、 N_2 配位子上の負電荷は、錯体 **1** の -0.16 から錯体 **6** の -0.33 および -0.28 へそれぞれ増大し、バナジウム中心上の正電荷も、錯体 **1** の $+0.58$ から錯体 **6** の $+0.67$ へ増大する。 N_2 配位子とアミド基に結合した Na^+ イオンの正電荷が、これらの N 原子からバナジウム中心への電子供与を減少させ、バナジウム中心の正電荷と N 原子の負電荷をそれぞれ増加させると考えられる。錯体 **6** の $\text{V}-\text{N}_2$ 結合を構築する π 結合相互作用と σ 電子供与の両方の減少は、負電荷をもつ N 原子間の反発によって促進され、 $\text{V}-\text{N}_2$ 結合をより長くし、結果、 $\nu(\text{N}-\text{N})$ 値が増大したと考えられる。

3.3. 結論

置換基としてベンジル基を持つトリアミドアミン配位子を有する二核バナジウム窒素錯体 **4** および **5** を新たに合成し、その構造的、分光学的特徴を、同じ配位子骨格を有し、且つアルキル置換基を導入した二核バナジウム窒素錯体 **1**、**2**、および **3** と比較した。錯体 **4** および **5** の単結晶 X 線構造解析により、**4** と **5** は、 μ - N_2 配位子を持ち、**5** の $\text{N}-\text{N}$ 結合長は **4** よりもわずかに長かった。錯体 **4** と **5** の構造と電子特性は、**1**、**2**、および **3** と非常に類似していた。また、サイクリックボルタンメトリーを測定することによってベンジル基をもつ **3**、**4**、および **5** は、アルキル基をもつ **1** および **2** よりも電気化学的に安定であることを明らかにした。この結果は、錯体 **4** および **5** の還元剤存在下における酸との反応において生成する NH_3 の収率 (**4**: 191%、**5**: 341%) が、錯体 **1-3** におけるアンモニア収率よりも高くなることと密接な関係があった。さらに、錯体 **1** と金属ナトリウムとの反応からは、プロトン化における反応中間体と推定される錯体 **1** のナトリウム付加体 (**6**) を単離でき、結晶構造も決定した。その結果から、錯体 **6** は、2 つのアミド N 原子で架橋されたナトリウムイオンを持ち、 h^2 -モードで μ - N_2 配位子と強く結合していることを明らかにした。この錯体 **6** の 2 つのバナジウムイオンは、混合原子価状態であることも明らかにした。DFT 計算では、一電子還元から生じる過剰電子は、立体構造および電子構造には大きな変化をおよぼさず、反結合様式で $\text{N}_2(\pi)$ 軌道と相互作用する $d_{\pi u}$ 軌道上を占有していることを示した。また、結果として生じる相互作用同士の反発により、 $\text{V}-\text{N}_2$ 結合が伸長することで、バナジウム中心から N_2 配位子への π 逆供与が弱くなることも

示した。さらに、二核バナジウム二窒素錯体 **1** の一電子還元により、 Na^+ が N—N 結合に相互作用することで N_2 配位子上に負電荷が保持され、その結果、N—N 結合が長くなることが明らかとなった。

3.4. 実験

使用した試薬および溶媒はすべて市販のものを使用した。脱水溶媒は N_2 または Ar ガスでバブリングしたものを使用した。配位子である $\text{H}_3\text{L}^{\text{Bn}}$ は過去の文献を参考にして合成した^[7]。

3.4.1. 測定機器

^1H (500 MHz), ^{13}C (125.77 MHz), ^{15}N (60.815 MHz), ^{51}V (131.56 MHz) NMR スペクトル測定では JEOL JNM-ECA500 または JEOL JNM-ECA600 FT NMR を使用し、室温で行なった。サンプルは C_6D_6 または $\text{DMSO-}d_6$ に溶かして調整され、 ^1H , ^{13}C における化学シフトはそれぞれの溶媒の残留プロトンピークを基準として表した (C_6D_6 , 7.16 ppm (^1H), 128.06 ppm (^{13}C); $\text{DMSO-}d_6$, 2.50 ppm (^1H)). ^{15}N および ^{51}V の化学シフトは、それぞれ HCONH_2 (−266.712 ppm (^{15}N)) および VOCl_3 (0 ppm (^{51}V)) を内部基準として表した。磁気モーメントは、Evans 法によりトルエンのメチル基のピークから算出した^[6]。FT IR スペクトル測定では JASCO FT/IR-410 分光光度計を使用し、UV-vis スペクトル測定では JASCO V-570 分光光度計を使用した。EPR スペクトル測定では、JEOL RE-1X 分光計を使用した。測定温度は 77 K とした。サイクリックボルタンメトリーは Bioanalytical Systems (BAS) ALS/CH Instruments Electrochemical Analyzer Model 600A を使用し、glassy-carbon 作用電極、Pt-wire 対電極、および Ag/Ag^+ 参照電極として測定した。すべてのサンプルの測定について、電解質には $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (TBAP) を使用し、脱水 THF 中、Ar 雰囲気下、 50 mVs^{-1} の掃引速度、室温で行った。酸化還元電位は、 Fc/Fc^+ ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]/[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$) のカップル ($E_{1/2} = 64 \text{ mV}$, $\Delta E = 81 \text{ mV}$) を基準として算出した。

3.4.2 共鳴ラマンスペクトル

共鳴ラマンスペクトル測定は、液体窒素で冷却した CCD 検出器 (CCD-1024×256-OPEN-11S, HORIBA Jobin Yvon) 1200 grooves / mm のホログラフィック回折格子を持つ 1 m のシングルポリクロメータ (MC-100DG, Ritsu Oyo Kogaku)

を用いて行った。Nd:YAG レーザー (Photonic Solutions, SNV-20F) によって 10 mW の 335 nm の励起波長を、半導体レーザー (Verdi, Coherent) によって、15 mW の 532 nm の励起波長を得た。すべてのサンプルは $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ の回転セルを用いて測定した。ラマンシフトはインデンによって校正 (誤差: $\pm 1\text{ cm}^{-1}$) した。

3.4.3. 単結晶 X 線結晶構造解析

錯体 **4** の X 線回折データは、X 線発生器 Incoatec マイクロフォーカスシールチューブ (1 μS) および検出器 Bruker PHOTON 100 を備えた Bruker AXS VENTURE を用いて収集した。吸収補正は、SADABS に基づく multi scan 法によって行った^[8]。ShelXT^[9] を用いて初期構造を解き、Bruker APEX3 ソフトウェア パッケージを使用して精密化した。構造は、直接法 (SIR 2008)^[12] によって精密化され、フーリエ手法を使用して拡張した。非水素原子は異方性をもたせ、水素原子は、riding model を使用した。中性原子散乱係数は Cromer と Waber から得た^[21]。異常分散効果は F_{calc} ^[14] に含まれ、 D_F と D_F' の値は Creagh と McAuley の値である^[23]。また、質量減衰係数の値は Creagh と Hubbell の値である^[16]。すべての計算は、SHELXL-97 を使用して実行された精密化を除いて、CrystalStructure^[17] 結晶ソフトウェアパッケージを使用して精密化した。

3.4.4. Tris(4-methylbenzylaminoethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{MeBn}}$) の合成

イソブチルアルデヒドを 4-メチルベンジルアルデヒドに置き換え、過去の文献を参考にして配位子 $\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$ を合成した (yield 93%)^[7]。また、抽出溶媒はヘキサンの代わりにジエチルエーテルを用いた。FT-IR (ATR, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 3283 (N-H), 3019 (aromatic C-H), 2918, 2808 (aliphatic C-H), 1449 (aromatic ring). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 2.16 (s, 9H, Ar- CH_3), 2.41 (t, 6H, NH- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.56 (t, 6H, NH- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.68 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 7.02 (d, 6H, 3,5- H), 7.26 (d, 6H, 2,6- H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 21.7, 48.2, 54.7, 55.2, 128.9, 129.0, 129.8, 136.7, 139.1.

3.4.5. $[\{\text{VL}^{\text{Bn}}\}_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (**4**) の合成

20 mL シュレンク管に $\text{H}_3\text{L}^{\text{Bn}}$ (100 mg, 0.240 mmol) と Et_2O (10 mL) を加え、窒素雰囲気下で $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。これに *n*-butyllithium (0.27 mL, 0.72 mmol, 2.6 M in hexane) をシリンジで加え、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 15 分かき混ぜた。反応混合物を室温

まで昇温し、そのまま室温で1時間かき混ぜた。再びこの混合物を $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却し、 VCl_3THF_3 (89.7 mg, 0.24 mmol) を加えた。反応混合物を室温まで昇温し、一晩かき混ぜた。溶媒を減圧留去し、残留物に Et_2O (10 mL) を加え懸濁液とした。この懸濁液をセライトを用いてろ過し、得られたろ液を $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫内に静置することによって濃緑色の結晶を得た (53 mg, 46%)。 ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 2.13 (t, 6H, $\text{NHCH}_2\text{-CH}_2$), 3.00 (t, 6H, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$), 5.26 (s, 6H, $\text{NH-CH}_2\text{-Ph}$), 7.20 (t, 3H, 4-*H*), 7.29 (t, 6H, 3,5-*H*), 7.51 (d, 6H, 2,6 -*H*)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 53.7, 56.6, 69.5, 126.9, 144.7。 ^{51}V NMR (131.56 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) -232 。 FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3076, 3056, 3019, 2894, 2849, 2808, 1599, 1490, 1448, 1431, 1351, 1341, 1330, 1308, 1263, 1243, 1189, 1136, 1116, 1084, 1052, 1023, 974, 924, 907, 887, 847, 797, 745, 700, 659, 642, 590, 553。 EPR (THF/toluene, 77 K): silent.

3.4.6. $[\{\text{VL}^{\text{Bn}}\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (4') の合成

20 mL シュレンク管に $\text{H}_3\text{L}^{\text{Bn}}$ (100 mg, 0.240 mmol) と Et_2O (10 mL) を加え、窒素雰囲気下で $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。これに *n*-butyllithium (0.27 mL, 0.72 mmol, 2.6 M in hexane) をシリンジで加え、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で15分かき混ぜた。反応混合物を室温まで昇温し、そのまま1時間かき混ぜた。反応混合物を減圧濃縮し、これにアルゴンをバブリングした Et_2O (10 mL) を加えた。この混合物を $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却し、 VCl_3THF_3 (89.7 mg, 0.24 mmol) を Ar 雰囲気下で加えた。加えた後、シュレンク管内の Ar を $^{15}\text{N}_2$ に置換した。反応混合物を室温まで昇温し、一晩かき混ぜた。この反応混合物を、セライトを用いてろ過し、得られたろ液を $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫内に静置することによって濃緑色の結晶を得た (28 mg, 24%)。 FT-IR (KBr, cm^{-1}): 779 ($\nu(\text{V-}^{15}\text{N})$)。

3.4.7. $[\{\text{VL}^{\text{MeBn}}\}_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (5) の合成

$\text{H}_3\text{L}^{\text{Bn}}$ の代わりに $\text{H}_3\text{L}^{\text{MeBn}}$ を使用し、4 と同じ方法で錯体 5 を合成した (52%)。 ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 2.11 (t, 6H, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.25 (s, 9H, Ar-CH_3), 3.01 (t, 6H, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$), 5.25 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 7.06 (d, 6H, 3,5 -*H*), 7.39 (d, 6H, 2,6 -*H*)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 21.9, 53.6, 56.6, 69.2, 129.1, 129.6, 135.7, 141.9。 ^{51}V NMR (131.56 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) -229 。 FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3091, 3041, 3013, 2996, 2959, 2896, 2851, 2816, 2791, 2661, 1509, 1442, 1375,

1347, 1323, 1306, 1285, 1235, 1189, 1172, 1140, 1131, 1110, 1062, 1054, 1038, 1019, 982, 961, 937, 918, 879, 846, 833, 816, 803, 790, 743, 704, 672, 663, 646, 628, 585. EPR (THF-toluene, 77 K): silent.

3.4.8. $[\{\text{VL}^{\text{MeBn}}\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (**5'**) の合成

$\text{H}_3\text{L}^{\text{Bn}}$ の代わりに $\text{H}_3\text{L}^{\text{MeBn}}$ を使用し、**4'** と同じ方法で錯体 **5'** を合成した (39%)。 ^{15}N NMR (60.815 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 27.1. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 780 ($\nu(\text{V}\text{-}^{15}\text{N})$).

3.4.9. $\text{Na}[\{\text{VL}^{\text{iBu}}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (**6**) の合成

錯体 **1** (10 mg, 0.013 mmol) にペンタン (6 mL) を加え、さらにスライスした金属ナトリウム (1.5 mg, 0.066 mmol, 5 equiv.) を加えた。この混合物を一晩室温で激しくかき混ぜた。このとき溶液の色が緑色から赤色になった。この反応混合物を、セライトを用いてろ過し、得られたろ液を 2 日間、 -35°C の冷蔵庫で静置した (yield 5.2 mg, 50%)。 FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2948, 2864, 2793, 1457, 1446, 1377, 1362, 1339, 1289, 1282, 1252, 1112, 1108, 1051, 950, 918, 846, 806, 773, 749, 669, 652, 590, 521.

3.4.10. $\text{Na}[\{\text{VL}^{\text{iBu}}\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (**6'**) の合成

Ar 雰囲気下で **1** の代わりに **1'** を使用し、錯体 **6** と同じ方法で錯体 **6'** を合成した (yield 43%)。 FT-IR (KBr, cm^{-1}): 812 ($\nu(\text{V}\text{-}^{15}\text{N})$).

3.4.11. 錯体 **4** および **5** における配位窒素分子のプロトン化

20 mL のシュレンク管に THF (5 mL) に溶かした還元剤 ($\text{M}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) (1.06 mmol)) を加え、さらに THF に溶かした錯体 **4** (10.0 mg, 1.04×10^{-2} mmol) を加えた。この混合溶液を -78°C にまで冷却し、1 時間かき混ぜた。これにプロトン化剤 (1.06 mmol) を加え、激しくかき混ぜた。これを室温にまで昇温し、1 時間かき混ぜた後、濃縮して溶媒を取り除いた。この混合物をジエチルエーテルで洗浄し、水に溶かした後、セライトを通してろ過した。得られたろ液を濃縮することでアンモニウム塩を含む白色の固体を得た。同様の方法によって錯体 **5** からアンモニウム塩を含む白色の固体を得た (Figure 3-12)。

3.4.12. ^1H NMR によるアンモニウムイオンの定量

アンモニウムイオンの定量は過去に報告されている方法で行った^[27]。プロトン化によって得られた白色固体を $\text{DMSO-}d_6$ に溶かし、2,5-dimethylfuran のビニル基 (δ : 5.83 ppm, s, 2H)を基準 (1.00×10^{-2} mM)としてアンモニウムイオンを定量した (Table 3-8)。

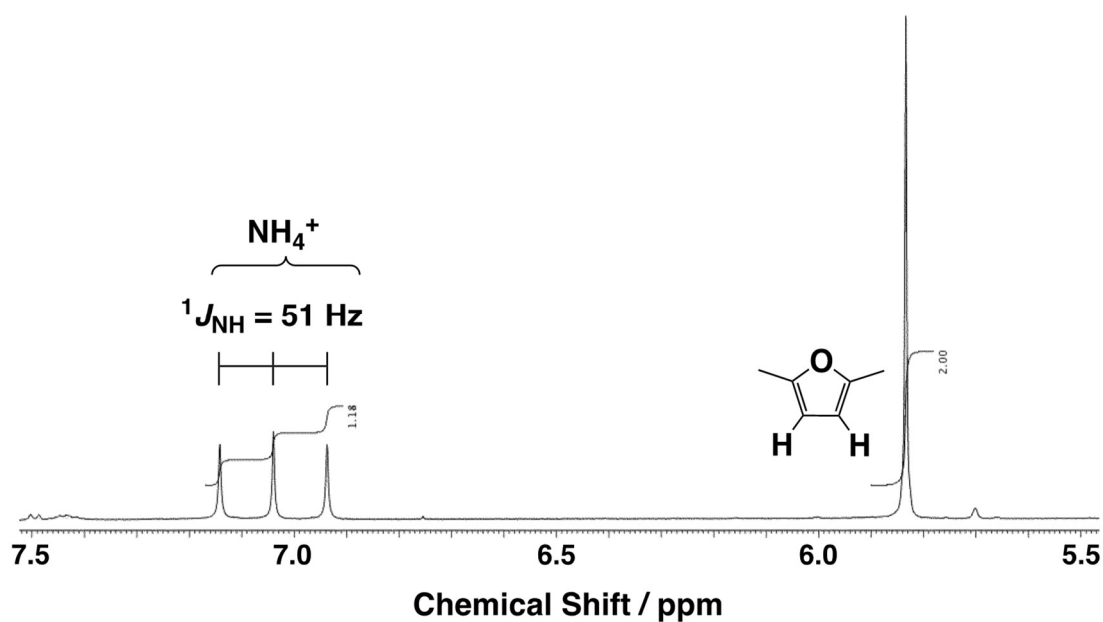


Figure 4-12. ^1H NMR spectrum of $^{14}\text{NH}_4^+$ that was obtained from the reaction of **4** with 80 equiv. $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ and 80 equiv. $[\text{LutH}](\text{OTf})$ under $^{14}\text{N}_2$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz). Chemical shifts are shown versus $\text{DMSO-}d_6$ (2.50 ppm).

Table 3-8. Quantification of $[\text{NH}_4]^+$ as obtained by the protonation of bridged dinitrogen ligand in **4** and **5** by ^1H NMR titration method.

complex	reductant	proton source	Yield ^[a] / % (integration) ^[b]	yield (av.) / %
4	$\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$	HOTf	14 (0.24)	13
			14 (0.22)	
			11 (0.17)	
		[LutH](OTf)	73 (1.18)	
			62 (1.00)	
			67 (1.08)	
	$\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$	HOTf	77 (1.23)	64
			66 (1.05)	
		[LutH](OTf)	50 (0.8)	
			193 (3.09)	
5	$\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$	HOTf	190 (3.04)	191
			190 (3.04)	
			190 (3.04)	
		[LutH](OTf)	45 (0.67)	
			44 (0.65)	
			156 (2.30)	
	$\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$	HOTf	108 (1.60)	127
			116 (1.72)	
		[LutH](OTf)	47 (0.70)	
			46 (0.68)	
$\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$	HOTf	54 (0.80)	49	
		331 (4.89)		
	[LutH](OTf)	350 (5.17)		
		341		

Conditions: All reactions were carried out in THF under N_2 at room temperature. Concentration: [complex] = 1.33×10^{-2} M, [2,5-dimethylfuran (std)] = 1.04×10^{-1} M. ^aYields are based on a vanadium ion. ^bThe integration values of NH_4^+ are shown toward the vinyl protons of 2,5-dimethylfuran (2H).

3.4.13. DFT 計算

すべての電子構造計算の方法は、前章の **1** の計算と同じである^[3]。密度汎関数理論 (DFT)法は、BP86^[19f,g] を使用した。各原子に使用された基底関数は、V^[20a,b] と N^[20c,d] では 6-311+G(d)、Na^[20e] では 6 311G(d)、C および H^[28f,g] 原子の場合、6-31G(d)であった。Evans 法で求めた磁気モーメントから錯体 **6** の構造は S=1/2 の状態で最適化された。振動の計算は、最適化された構造を使用した。共鳴ラマン散乱活性は、323 nm の入射光波長で計算された。時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算^[21] を使用して、電子遷移の吸収帯を割り当てた。優性励起を持たない遷移の軌道対に割り当てるために、Natural Transition Orbitals (NTO)^[22] を計算した。原子電荷とスピン密度、および Natural Atomic Orbitals (NAO) のオーバーラップ加重結合順序は、Natural Population Analysis を実行することによって計算された^[23]。すべての電子構造計算は、Gaussian 16、リビジョン B.01^[24] を使用して実行され、分子軌道の等値面は、名古屋大学情報技術センターの富士通 CX400 システムで MOPLLOT および MOVIEVIEW プログラム^[25] を使用して描画された。通常のラマンスペクトルと UV-vis スペクトルは、Windows XP オペレーティングシステムで SWizard ソフトウェア^[26] を使用して計算した。

3.5. 参考文献

- [1] a) U. J. Kilgore, C. A. Sengelaub, M. Pink, A. R. Fout, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3769-3772; b) I. Vidyaratne, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1187-1189; c) S. Hao, P. Berno, R. K. Minhas, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 37-49. ; d) P. Berno, S. Hao, R. Minhas, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7417- 7418 ; e) Y. Sekiguchi, K. Arashiba, H. Tanaka, A. Eizawa, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064-9068; f) G. Liu, X. Liang, A. Meetsma, B. Hessen, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7891-7893; g) R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 396-397; h) N. C. Smythe, R. R. Schrock, P. Muller, W. W. Weare, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9197-9205; i) C. Woitha, D. Rehder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1438-1440; j) D. Desmangles, H. Jenkins, K. B. Rupp, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 1-4; k) S. Groysman, D. Villagran, D. E. Freedman, D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10242-10244; l) J. J. Edema, A. Meetsma, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6878-6880; m) J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6927-6928; n) I. Vidyaratne, P. Crewdson, E. Lefebvre, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8836-8842; o) R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani, D. Osella, M. Ravera, N. Re, A. Chiese-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10104- 10115; p) B. L. Tran, B. Pinter, A. J. Nichols, F. T. Konopka, R. Thompson, C.-H. Chen, J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telser, M.-H. Baik, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13035-13045; q) J.-K. Buijink, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 2004-2005; r) D. Rehder, C. Woitha, W. Priebsch,

- H. Gailus, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.* **1992**, 364-365.
- [2] For examples, see: a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Rev.* **1997**, *30*, 9-16; b) C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1501-1503; c) C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 756-759; d) V. Christou, J. Arnold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1450-1452; e) A. A. Naiini, W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5009-5012; f) C. C. Cummins R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 395-396; g) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448-1457; h) Z. Duan, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4311-4316; i) K. Nomura, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3695-3701; j) J. S. Freundlich, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7459-7461; k) C. Rosenberger, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 123-125; l) N. C. Smythe, R. R. Schrock, P. Muller, W. W. Weare, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7111- 7118; m) J. Pinkas, B. Gaul, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3925-3931; n) W. Plass, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275-2276; o) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, *11*, 1452-2276.
- [3] Y. Kokubo, C. Yamamoto, K. Tsuzuki, T. Nagai, A. Katayama, T. Ohta, T. Ogura, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Kajita, S. Kugimiya, H. Masuda. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11884-11894.
- [4] V. R. Chintareddy, K. Wadiwa, J. G. Verkade. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8118-8132.
- [5] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [6] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005; b) S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169-173.
- [7] V. R. Chintareddy, K. Wadiwa, J. G. Verkade. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8118-8132.
- [8] Absorption correction: G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction*; University of Gottingen, Gottingen, Germany, 1996.
- [9] Sturcture solution ShelXT: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3-8.
- [10] Refinement: SheleXL, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2015**, *C71*, 3-8.
- [11] *Software package from data collection to structure solution: APEX2*; Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2014.
- [12] SIR2008: M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna, **2007**.
- [13] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974, vol. 4.
- [14] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [15] D. C. Creagh, W. J. McAuley, *International Tables for Crystallography*, Kluwer, Boston, **1992**, vol. C, Table 4.2.6.8, pp. 219-222.
- [16] D. C. Creagh, J. H. Hubbell, *International Tables for Crystallography*, Kluwer, Boston, **1992**, vol. C, Table 4.2.4.3, pp. 200-206.
- [17] *CrystalStructure 4.0 - Crystal Structure Analysis Package*, Rigaku Corporation (2000-2010), . Tokyo 196-8666, Japan.
- [18] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [19] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098 – 3100. b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822 – 8824.
- [20] a) A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033 – 1036. b) K. Raghavachari, G. W. Trucks, J.

- Chem. Phys.* **1989**, 91, 1062 – 1065. c) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265 – 3269. d) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650 – 654. e) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639 – 5648. f) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257 – 2261. g) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, 28, 213 – 222.
- [21] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4009 – 4307.
- [22] R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4775 – 4777.
- [23] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735-746.
- [24] *Gaussian 16*, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [25] a) H. Wasada, Y. Tsutsui, *Bull. Coll. Gen. Educ.* **1996**, 33, 145 – 158. b) I. Takahashi, H. Wasada, Y. Tsutsui, *MOVIEW*: Program of Nagoya University Information Technology Center Representing Molecular Orbitals and Electron Density Maps by Isosurfaces.
- [26] S. I. Gorelsky, *SWizard program*, revision 4.6; <http://www.sgchem.net/>.
- [27] Hill, P. J.; Doyle, L. R.; Crawford, A. D.; Myers, W. K.; Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13521–13524.

-第4章-

嵩高い置換基をもつトリアミドアミン配位子を用いた二核バナジウム窒素錯体

4.1. 緒言

遷移金属を用いて分子状窒素を活性化するには、基質となる窒素分子へどの様に電子を供与するかが鍵となるため、中心金属の電子密度、酸化数、金属の数などの要因だけでなく、窒素分子の遷移金属上への配位様式も重要と考えられる^[1,2,3,4]。窒素分子の金属上への配位様式としては、Chart 4-1 に示す様に、単核および多核遷移金属上への side-on (η^2) や end-on (η^1) モードによる配位だけでなく^[1,2]、金属を複数用いることで、side-on end-on ($\eta^2: \eta^1$) という両方のモードを有するものや、三核中心を用いた $\mu_3-\eta^1: \eta^2: \eta^1$ および $\mu_3-\eta^2: \eta^2: \eta^2$ 、四核中心を用いた $\mu_4-\eta^1: \eta^2: \eta^2: \eta^1$ などが報告されている^[1,2]。この窒素分子の遷移金属への配位様式の違いは、反応性にも影響する^[1,2]。しかし、窒素分子は非常に不活性なため、系統的に配位様式を変化させ、構造や反応性などの化学的諸性質を調べることは非常に困難である。

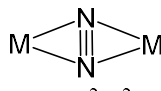
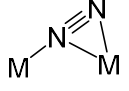
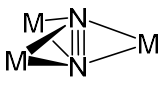
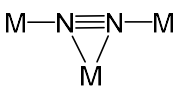
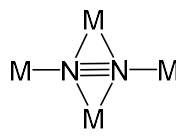
	End-on	Side-on	End-on Side-on
Mononuclear	$M-N\equiv N$		
Dinuclear	$M-N\equiv N-M$ $\mu-\eta^1: \eta^1$	 $\mu-\eta^2: \eta^2$	 $\mu-\eta^1: \eta^2$
Trinuclear		 $\mu_3-\eta^2: \eta^2: \eta^2$	 $\mu_3-\eta^1: \eta^2: \eta^1$
Tetranuclear			 $\mu_4-\eta^1: \eta^2: \eta^2: \eta^1$

Chart 4-1. Binding mode of N₂

これまで end-on モードで架橋配位した二窒素配位子をもつ二核バナジウム錯体のみを合成してきたが、置換基の立体障害をさらに大きくすることで end-on モードの二窒素配位子をもつ単核窒素錯体の合成も可能になるのではと考えた。そして、窒素の配位様式の差による反応性の違いについて明らかにすることを本章の目的とした。

前章では、ベンジル誘導体を置換基として持つトリアミドアミン配位子を有する 2 種類の二核バナジウム窒素錯体の合成、それらの化学的諸性質、および還元剤存在下における酸との反応、さらには、酸との反応において中間体と考えられる化合物の合成、単離、構造、および DFT 計算による電子構造の詳細について述べた。その結果、ベンジル誘導体を配位子の置換基として持つ窒素錯体は、酸化還元反応においてアルキル基をもつ錯体よりも構造安定性が高く、この構造安定性がプロトン化に有利に働くことがわかった。また、ベンジル誘導体を導入しても、芳香環上の置換基が大きすぎると、酸との反応において、プロトン化を妨げてしまい、プロトン化によって生じるアンモニアの収率が低下することも明らかにした。これらの結果は、適切な置換基の選択が、本系においては大変重要であることを示している。しかし、本系における置換基効果を論じるためには、まだまだ例が少なく、さらに多くの種類の置換基を導入し、その構造的、電子的結果について明らかにする必要がある。

2 章および 3 章ではトレン骨格の末端 N 原子に直接立体障害の大きな置換基を導入するのではなく、メチレン基を挟むことで立体障害を抑え、二核錯体の構築を誘導することを行った。これに対し、本章では、トレン骨格の末端 N 原子上にこれまでの二級炭素ではなく、三級炭素を導入することで、金属中心により近い位置に立体障害を構築し、これまでとは異なった配位構造をもつ錯体を準備し、その立体効果が構造や反応性に及ぼす影響について検討することを目的とした。

この目的に対し、私は、トレン骨格の末端 N 原子上に三級炭素をもつイソプロピル基 (*iPr*)、3-ペンチル基 (*Pen*)、ジシクロヘキシルメチル基 (Cy_2CH) をそれぞれ導入することを考えた。*iPr* 基では三級炭素上にメチル基が、*Pen* 基では三級炭素上にエチル基が、また、 Cy_2CH 基では三級炭素上にシクロヘキサン環がそれぞれ 2 つずつ導入された状態となる。これら 3 種類の配位子は、置換基のサイズが系統的に変更されているだけでなく、3 種類全てがアルキル基のため、電子的効果も類似している。そこで、これらの置換基を持つトリアミドアミン配

位子 ($\text{H}_3\text{L}^{\text{R}}$, $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Pen}, \text{Cy}_2\text{CH}$) (Chart 4-2) をそれぞれ準備し、これらの配位子を用いてバナジウム錯体の合成を行った。また、これまでの章と同様に、合成したバナジウム錯体を、還元剤存在下、酸と反応させたところ、これまでとは異なる生成物を得た。本章では、これらのバナジウム錯体の合成、構造、および化学的諸性質を明らかにするとともに、酸との反応において、これまでとは異なった結果を示すことになった理由についても、構造的見地から明らかにした。

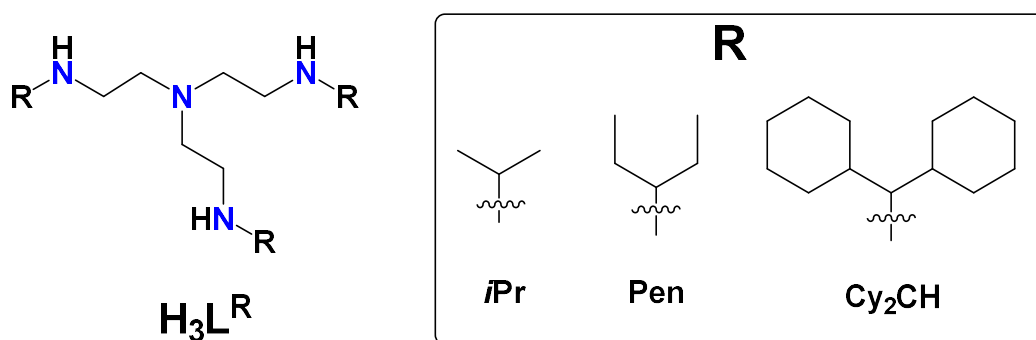


Chart 4-2. Structures of Ligands

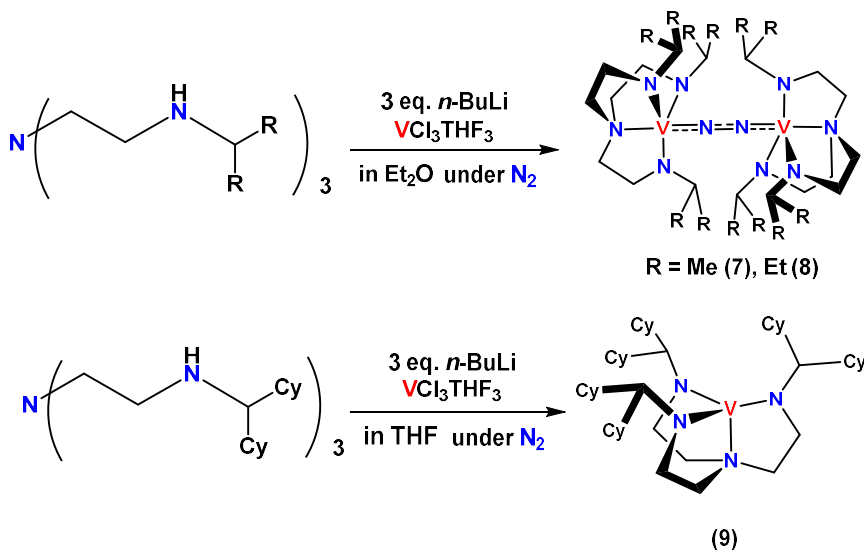
4.2. 結果と考察

4.2.1. 末端 N 原子に第三級炭素を持つトリアミドアミン配位子とそれを用いたバナジウム錯体の合成

末端 N 原子上に第三級炭素を持つ 3 種類のトレン誘導体 $\text{H}_3\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R} = i\text{Pr}$, tris(2-isopropylaminoethyl)amine), $\text{R} = \text{Pen}$, (tris(2-(3-pentylamino)ethyl)amine), $\text{R} = \text{Cy}_2\text{CH}$, tris(2-dicyclohexylmethylaminoethyl)amine) をトリアミドアミン配位子として用いるため、前章を参考に合成した^[5,6]。配位子 $\text{H}_3\text{L}^{i\text{Pr}}$ と $\text{H}_3\text{L}^{\text{Pen}}$ は薄い黄色の液体として得られ、 $\text{H}_3\text{L}^{\text{Cy}_2\text{CH}}$ は無色の結晶として得られた。得られたすべての配位子は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、および IR スペクトルにより同定された。すべての配位子 $\text{H}_3\text{L}^{\text{R}}$ は $n\text{-BuLi}$ によって脱プロトン化され、バナジウム錯体の合成のためのトリアミドアミン配位子として使用された。

N_2 雰囲気下、リチオ化されたトリアミドアミン配位子 $\text{Li}_3\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Pen}$, および Cy_2CH) と $\text{VC1}_3(\text{THF})_3$ との反応により、 $i\text{Pr}, \text{Pen}$ を置換基として持つものからは、それぞれ二核バナジウム中心をもつ窒素錯体 [$\{\text{V}(\text{L}^{\text{R}})\}_2(\mu\text{-N}_2)$] ($\text{R} = i\text{Pr}$ (7), Pen (8)) が、 Cy_2CH を置換基として持つものからは、単核バナジウム錯体 [$\text{V}(\text{L}^{\text{Cy}_2\text{CH}})$] (9) が得られた (Scheme 4-1)。錯体 7 と 9 は暗緑色の結晶として、錯

体 **8** は暗紫色の結晶として得られた。これらの錯体は、N₂ 雰囲気下においては安定であるが、空気中では分解した。



Scheme 4-1. Syntheses of **7**, **8**, and **9**

4.2.2. 錯体 **7** と **8** の結晶構造

錯体 **7** と **8** の、結晶学的パラメータを Table 4-1 に、結晶構造を Figure 4-1 に示した。また、主な結合長と結合角を Table 4-2 に示した。錯体 **7** と **8** は、立体障害の大きい置換基のために単核のバナジウム錯体であると予想したが、end-on モードで窒素分子が架橋配位した二核のバナジウム錯体であることがわかった。錯体 **7** と **8** のバナジウム中心周りの配位構造は、ほぼ歪みのない三方両錐構造 ($\tau = 1.0$ (**7**), 1.0 (**8**)) (Figure 4-1) であった^[9]。錯体 **7** と **8** の N—N 結合長は、それぞれ 1.219(4) と 1.226(3) Å であり、**8** の N—N 結合長は、**7** および **1-5** における N—N 結合長よりもわずかに長かった^[5,6]。錯体 **7** のバナジウム中心周りの結合長はそれぞれ V—N_{N₂} = 1.7647(18)、V—N_{amido} = 1.896(2)、1.9123(14)、1.9123(14)、および V—N_{amine} = 2.173(2) Å であり、錯体 **8** のバナジウム中心周りの結合長はそれぞれ V—N_{N₂} = 1.7935(14) Å、V—N_{amido} = 1.9276(16)、1.9284(16)、1.9234(16) Å、および V—N_{amine} = 2.1854(16) Å であったことから、錯体 **8** のバナジウム中心周りの結合も錯体 **7** より長くなっていることが明らかとなった。錯体 **7** の Space-filling モデルと **8** の Space-filling モデルとを比較すると、ペンチル基 (Pen 基) がイソプロピル基 (*i*Pr 基) よりもバナジウム中心を大きく囲んでいた。これらのことから、錯体 **7** よりも **8** の方がバナジウム中心周りの結合が長くなっ

たのは、トリアミドアミン配位子のアミド N 原子に結合しているアルキル置換基間の立体反発が大きいためであると考えられる (Figure 4-2)。したがって、単核のバナジウム錯体よりも、二量化した構造の方が熱的に安定のため、すべての結合長が長くなっていると考えられる。実際、V…V 間距離と、3つのアミド原子による平面とバナジウムイオンとの距離は、錯体 **7** の場合には 4.7482(8) および 0.3055(12) Å、**8** の場合には 4.8128(7) および 0.3495(10) Å であり、**8** のほうが長くなっていた。この結果は、錯体 **8** のバナジウムイオンが N₂ 配位子側へより強く引き付けられていることを示唆している。

錯体 **7** および **8** の N₂ 配位子は、トリアミドアミン配位子の末端 N 原子上に隣接するメチン基が持つ水素原子との間の水素結合によって安定化されていると考えられ (**7**: CH…N_{N2} = 2.488(av.)、**8**: 2.611(av.) Å)、この相互作用は、二量体構造の形成にも寄与している可能性がある。

Table 4-1. Experimental Data for X-ray Diffraction Studies on Crystalline Complexes **7**, **8**, **9**, and **10**

compound	7	8	9	10
Formula	C ₃₀ H ₆₆ N ₁₀ V ₂	C ₄₂ H ₉₀ N ₁₀ V ₂	C ₄₅ H ₈₁ N ₄ V	C ₆₈ H ₁₂₈ KN ₆ O ₈ V
formula weight	668.8	845.86	729.07	1219.87
crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
space group	<i>Cmca</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	15.9064(4)	16.8740(6)	10.8057(2)	13.9446(3)
<i>b</i> [Å]	12.2273(4)	19.0029(7)	20.5056(4)	22.9058(4)
<i>c</i> [Å]	19.1253(5)	14.4824(5)	19.1296(4)	22.4762(4)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	90	91.324(6)	97.359(7)	99.918(7)
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3719.72(18)	4642.6(3)	4203.77(16)	7071.9(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4
temp [K]	173	173	173	173
<i>λ</i> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	1.54178
<i>ρ</i> _{calc} [g cm ⁻³]	1.194	1.21	1.152	1.172
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.536	0.444	0.271	2.215
No. of reflections	17179	22176	39808	12841
No. of independent reflections [R(int)]	2191 (0.051)	5308 (0.071)	9593 (0.042)	12841 (0.047)
No. of parameters	121	250	451	846
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0408	0.0442	0.0435	0.0616
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0878	0.0972	0.043	0.1651
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.083	1.03	1.035	1.031
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.38/-0.22	0.54/-0.22	0.32/-0.38	0.565/-0.561

[a] $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ for $F_0 > 2s(F_0)$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$.

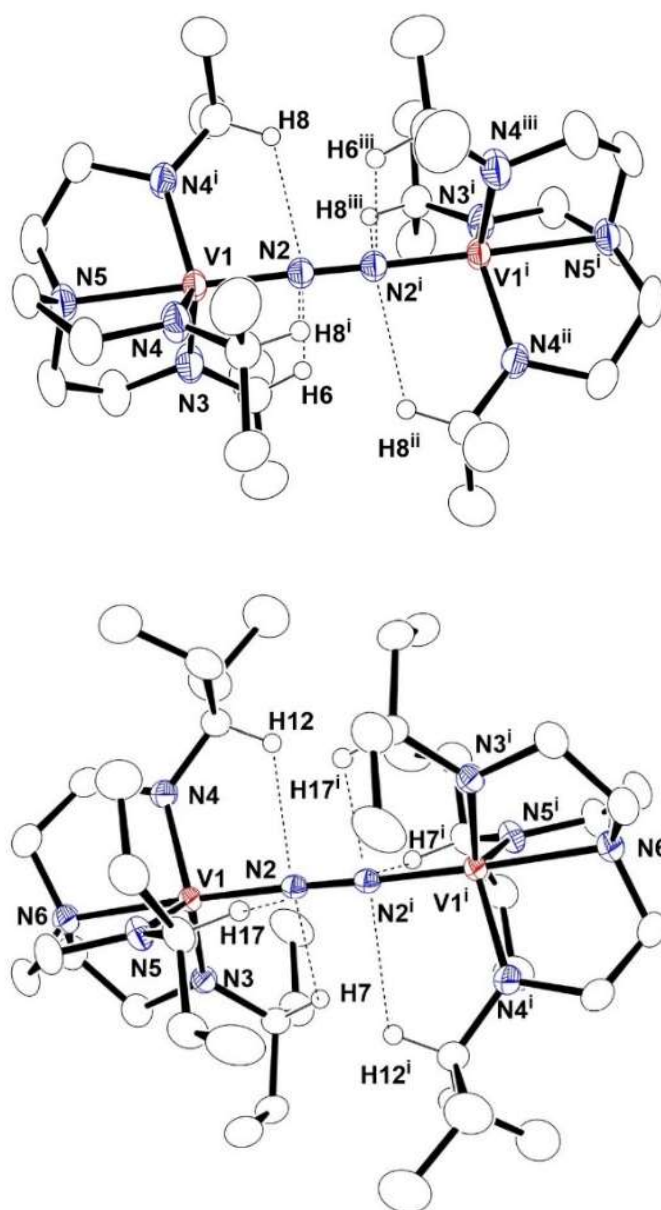


Figure 4-1. X-ray structures of **7** (left) and **8** (right) with the atom numbering scheme (50% probability thermal ellipsoids). Hydrogen atoms except for the hydrogen on the methine carbons and disordered atoms are omitted for clarity. The atoms with superscripts i, ii, and iii in the structure of **7** are related to the atoms without them by symmetry operations $(x, 1 - y, 1 - z)$, $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$, and $(x, 1 - y, -z)$, respectively. The atoms with and without superscript i in the structure of **8** are related to each other by symmetry operation $(1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z)$.

Table 4-2. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for **7** and **8**.

7 ^[a]					
V1–N2	1.7647(18)	V1–N3	1.896(2)	V1–N4	1.9123(14)
V1–N4 ⁱ	1.9123(14)	V1–N5	2.173(2)	N2–N2 ⁱ	1.219(4)
V...9V ⁱ	4.7482(8)				
N2–V1–N5	178.98(9)	N2 _i –N2–V1	178.1(3)	N2–V1–N3	98.08(9)
N2–V1–N4	99.78(5)	N2–V1–N4 ⁱ	99.78(5)	N3–V1–N4	116.68(5)
N3–V1–N4 ⁱ	116.68(5)	N4–V1–N4 ⁱ	119.08(10)		
8 ^[b]					
V1–N2	1.7935(14)	V1–N3	1.9276(16)	V1–N4	1.9284(16)
V1–N5	1.9234(16)	V1–N6	2.1854(16)	N2–N2 ⁱ	1.226(3)
V...V ⁱ	4.8128(7)				
N2–V1–N3	101.91(7)	N2–V1–N4	100.01(7)	N2–V1–N5	99.43(6)
N2–V1–N6	177.75(7)	N3–V1–N4	116.88(7)	N3–V1–N5	116.43(7)
N3–V1–N6	80.34(6)	N4–V1–N5	117.04(7)	N4–V1–N6	78.74(6)
N5–V1–N6	79.57(6)	N2 _i –N2–V1	177.80(19)	N5–V1–N6	-

[a] The atoms with and without superscript *i* in the structure of **7** are related to each other by symmetry operation ($x, 1 - y, 1 - z$). [b] The atoms with and without superscript *i* in the structure of **8** are related to each other by symmetry operation ($1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z$).

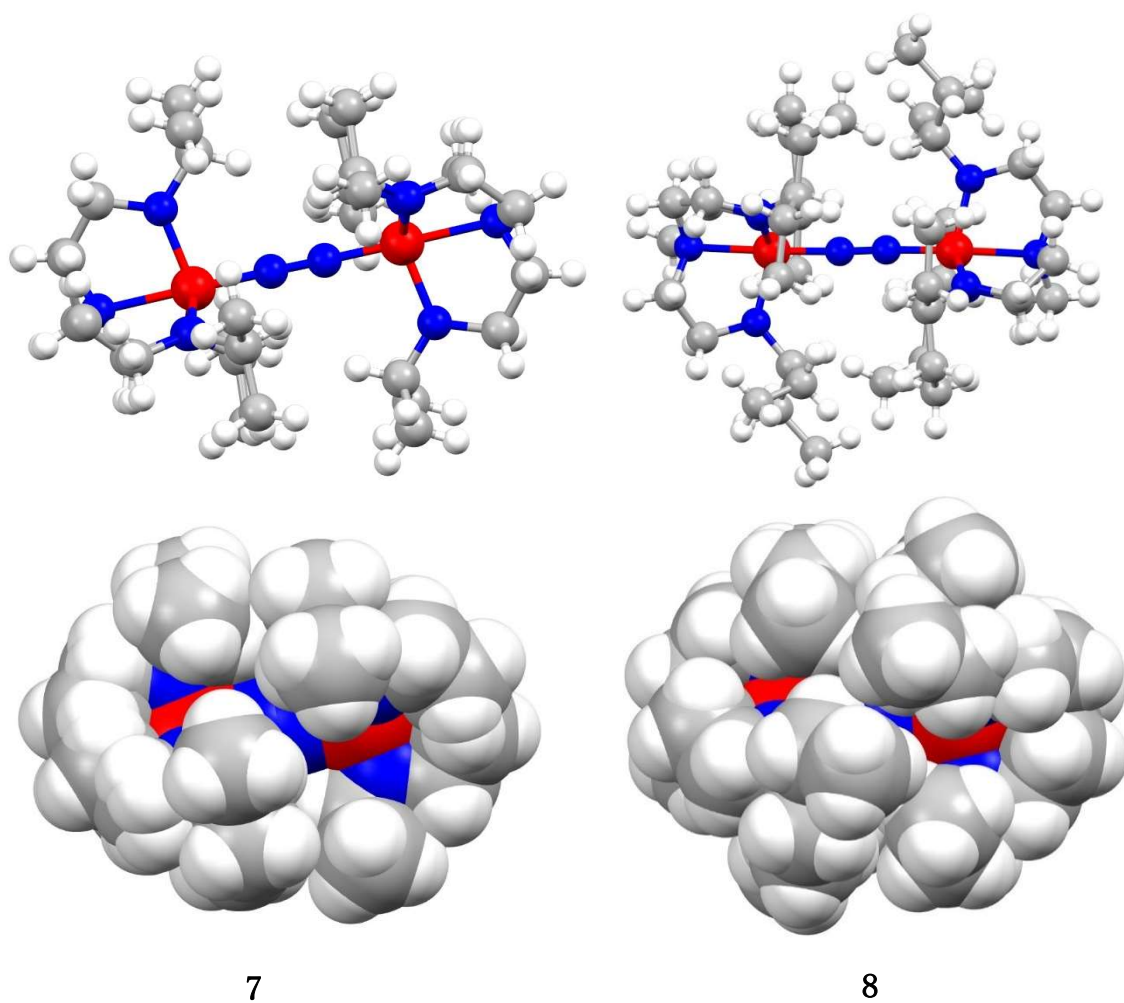


Figure 4-2. Ball and stick (top) and space-filling models (bottom) of **7** (left side) and **8** (right side).

4.2.3. 錯体 9 の結晶構造

錯体 9 の結晶構造を Figure 4-3 に示し、結晶学パラメータを Table 4-1 に示した。また、主な結合長と結合角を Table 4-3 に示した。錯体 9 は、7 および 8 とは異なり、二窒素配位子を持たない単核のバナジウム錯体であった。バナジウムイオン中心の配位構造は三角錐構造で、 $[\text{L}^{\text{Cy}2\text{CH}}]^{3-}$ の N_{amine} (N5) の反対側に空サイトをもっていた。V1—N3 (1.9433(12) Å) および V1—N4 (1.9593(12) Å) 結合は、V1—N2 結合 (1.9281(13) Å) よりも長くなっていた。これは、ジシクロヘキシルメチル基のシクロヘキサン環間の立体反発により、V1—N3 および V1—N4 間の結合が弱められたためである。錯体 9 の V— N_{amido} 結合長の平均 (1.9436 Å) は、関連するトリアミドアミン配位子を持つバナジウム錯体 $[\text{V}(\text{tBuMe}_2\text{SiN})_3\text{N}]$ (V— N_{amido} = 1.930(av) Å) よりも長かった^[7]。この結果は、錯体 9 のジシクロヘキシルメチル基が、 tBuMe_2Si 基よりも大きな立体反発をもたらすことを示している。

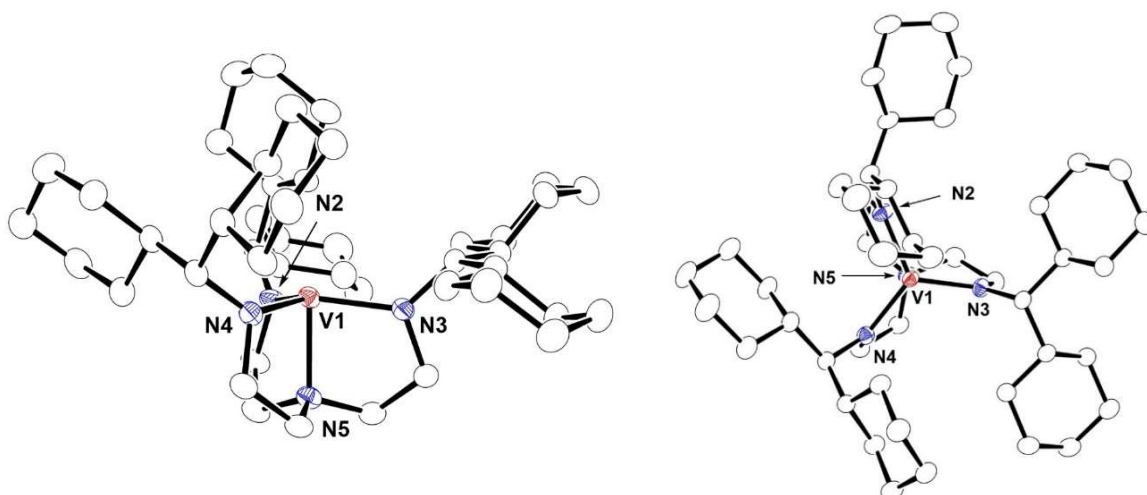


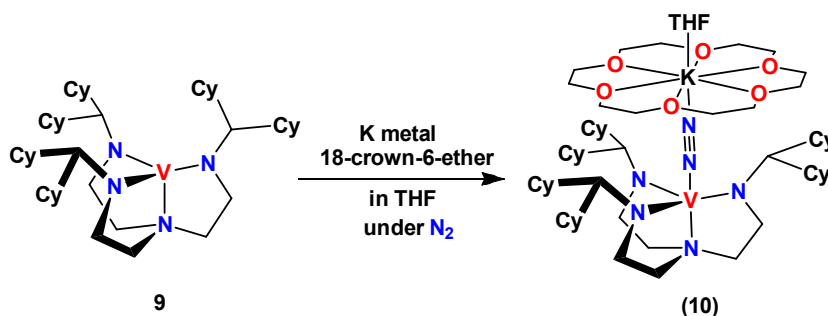
Figure 4-3. Side (left) and top (right) views of X-ray structure of 9 with the numbering scheme (50% probability thermal ellipsoids). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

Table 4-3. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for 9

9					
V1—N2	1.9281 (13)	V1—N3	1.9433 (12)	V1—N4	1.9593 (12)
V1—N5	2.0687 (13)				
N2—V1—N3	119.11 (6)	N2—V1—N4	118.23 (5)	N2—V1—N5	84.13 (5)
N3—V1—N4	119.29 (5)	N3—V1—N5	83.35 (5)	N4—V1—N5	84.17 (5)

4.2.4. 錯体 10 の合成と結晶構造

錯体 **9** の結晶構造は、バナジウムイオンに空サイトがあることを明示した。そこで、 N_2 雰囲気下で錯体 **9** を金属カリウムおよび 18-crown-6-ether と THF 中で反応させることにより、 N_2 付加体の合成を試みた (Scheme 4-2)。冷凍庫 (-35°C) で THF / ヘキサン溶液から再結晶することによって、 N_2 付加体 $[\text{VK}(\text{L}^{\text{Cy}2\text{CH}})(\mu\text{-N}_2)(18\text{-crown-6})]$ (**10**) の単結晶を緑色結晶として得た。錯体 **10** は、不活性ガス (N_2 または Ar) の下でも室温では徐々に赤色に変わり、分解した。



Scheme 4-2. Synthesis of **10**

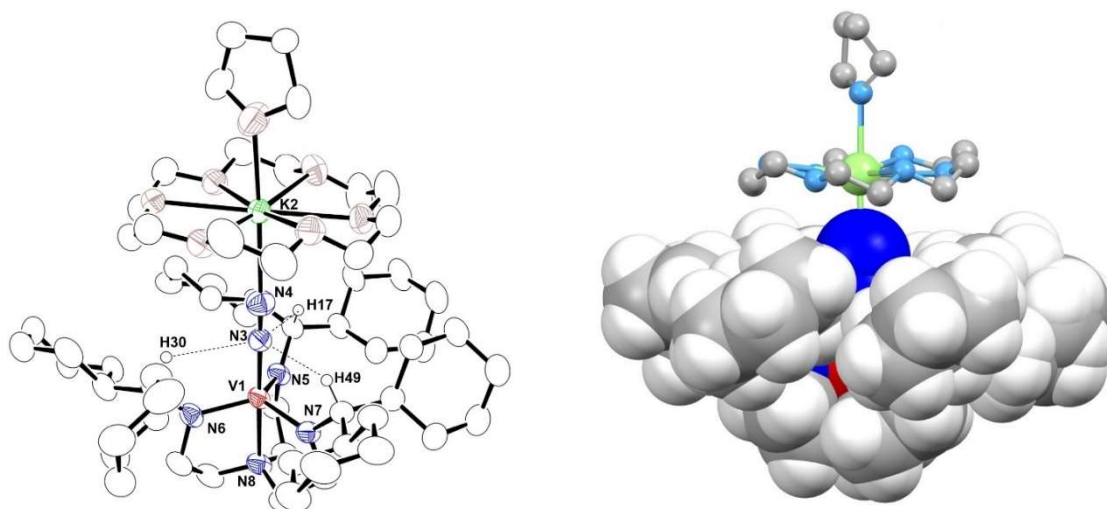


Figure 4-4. (Left) X-ray structure of **10** with the atom numbering scheme (50% probability thermal ellipsoids). The hydrogen atoms, except for the hydrogen on the methine carbons neighboring on the terminal N atoms of the triamidoamine ligand, disordered atoms, and crystal solvates are omitted for clarity. (Right) Side view of space-filling model of **10**. The hydrogen atoms of THF and 18-crown-6-ether are omitted, and the potassium ion, 18-crown-6-ether, and THF are shown in ball and stick model for clarity (C, H, N, O, K, and V are shown in gray, white, blue, pink, green, and red colors, respectively).

Table 4-4. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for **10**.

10					
V1–N3	1.853 (3)	V1–N5	1.965 (2)	V1–N6	1.960 (2)
V1–N7	1.955 (2)	V1–N8	2.172 (2)	N3–N4	1.152 (3)
N4–K2	2.648 (3)	-	-	-	-
N8–V1–N3	179.07 (10)	V1–N3–N4	179.08 (3)	N3–N4–K2	173.3 (2)
N5–V1–N6	118.34 (10)	N6–V1–N7	118.80 (10)	N7–V1–N5	116.46 (10)
N5–V1–N8	81.59 (9)	N6–V1–N8	81.40 (10)	N7–V1–N8	81.59 (9)

錯体 **10** の結晶構造を Figure 4-4 に示し、結晶パラメータを Table 4-1 に示した。また、主な結合長と結合角を Table 4-4 に示した。錯体 **9** は end-on タイプで V(II) イオンと K⁺ イオンの間に架橋二窒素配位子を有しており、バナジウム中心の周りの配位構造は三方両錐構造であった。溶媒由来の THF 配位子は、窒素分子の反対側からカリウムイオンに配位していた。錯体 **10** における N–N および V–N_{N2} 結合長は、それぞれ 1.152(3) および 1.853(3) Å、3 つの V–N_{amido} 結合長の平均は 1.960 Å であり、**3** における V–N_{amido} 結合 (1.9436 (av) Å) よりも伸びていた。これは、V(III) が V(II) に還元されてイオン半径が大きくなったことと、軸位の N₂ 配位子とジシクロヘキシルメチル基との間の立体反発が大きくなったためである。錯体 **4** の N₂ 配位子も、**7** や **8** と同様に末端 N 原子上にあるメチンプロトン (CH⋯N_{N2} = 2.596(av) Å) と水素結合的相互作用によって安定化されていると考えられる。3 つのアミド N 原子による平面とバナジウムイオン(V1) との距離は 0.2888(14) Å で、**7** や **8** よりも短くなっていた。錯体 **10** の Space-filling モデルを Figure 4-4 (right) に示した。この図から、ジシクロヘキシルメチル基が α-窒素だけでなく β-窒素までも取り囲んでいることは明らかであり、[L^{Cy2CH}]³⁻ 配位子の立体障害が大きいため、二量体構造を形成できないと考えられる。

4.2.5. 錯体 7、8、および 10 のラマンおよび IR スペクトル

錯体 7 および 8 の $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ 伸縮振動は、ラマン分光測定を使用して、それぞれ 1436 および 1412 cm^{-1} に観測した (Figure 4-5)。 $^{15}\text{N}_2$ で置換された 7 (7') および 8 (8') では、どちらも Fermi ダブルレットによって分裂しており、それぞれ 1399、1337 cm^{-1} および 1380、1335 cm^{-1} にピークを示した。錯体 7 と 8 の $\nu(\text{V}-^{14}\text{N})$ 伸縮振動は、IR スペクトルからそれぞれ 796 と 728 cm^{-1} に観測した (Figure 4-6)。錯体 7 の $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ と $\nu(\text{V}-^{14}\text{N})$ の値は、8 の値よりも大きく、7 と 8 の N—N および V—N₂ 結合長の傾向とよく一致していた。ただし、これらの $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ の値は、1–5 のバナジウム窒素錯体 (1.200(5)–1.226(3) Å) よりも 7 と 8 の N—N 結合が長いにもかかわらず、1–5 のバナジウム窒素錯体 (1394–1402 cm^{-1}) よりも高エネルギー側に観測した^[5,6]。このような結合長と振動スペクトルの反転は、遷移金属を用いた窒素活性化の分野ではしばしば報告されることがある^[10]。

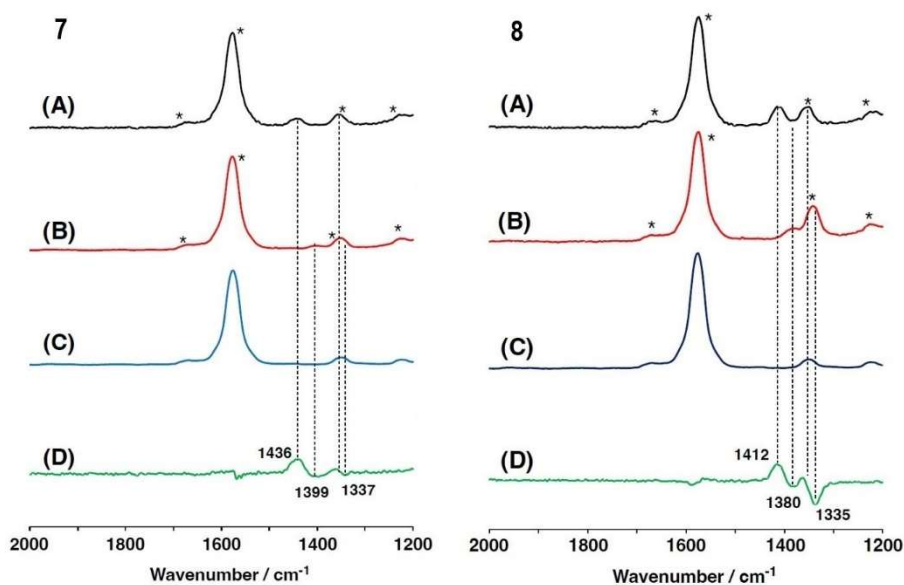


Figure 4-5. Raman spectra of 7 (left) and 8 (right) prepared under $^{14}\text{N}_2$ (spectrum A) and $^{15}\text{N}_2$ (spectrum B) in toluene as solvent (spectrum C) ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$) at room temperature and their difference spectrum (spectrum D). Peaks with asterisks indicate those of toluene as a solvent.

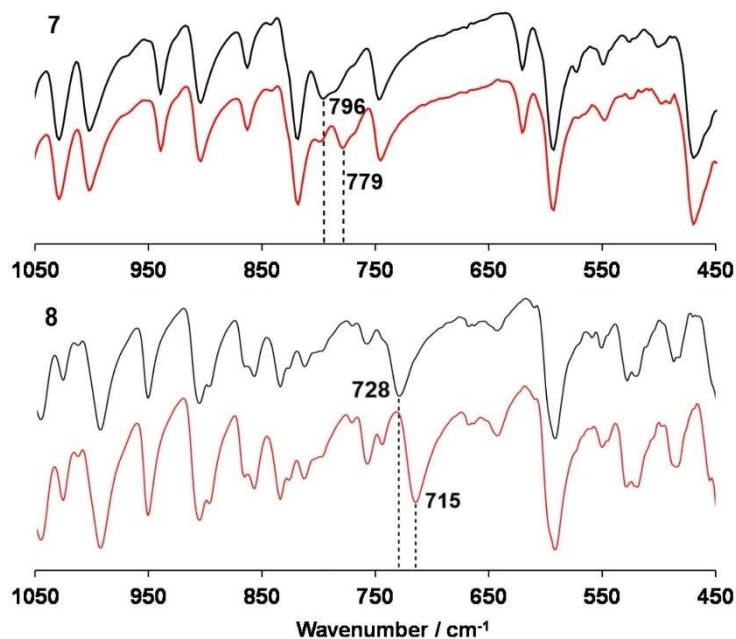


Figure 4-6. IR spectra (ATR) of **7** (top) and **8** (bottom) were prepared under $^{14}\text{N}_2$ (black line) and $^{15}\text{N}_2$ (red line).

IR スペクトル測定では、錯体 **10** の $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ ピークを 1830 および 1818 cm^{-1} に観測し、 $^{15}\text{N}_2$ で置換した **10** (**10'**) では、1768 および 1759 cm^{-1} に観測した (Figure 4-7)。1830 および 1768 cm^{-1} のバンドは、それぞれ 910 および 885 cm^{-1} の倍音として帰属された。錯体 **10'** を室温で THF に溶かし、 $^{14}\text{N}_2$ 下で再結晶すると $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ 伸縮振動が観測された。この結果は、 $\text{V}-\text{N}_2$ 結合が弱いため、**10** の N_2 配位子が THF 中で容易に交換されることを示唆している。

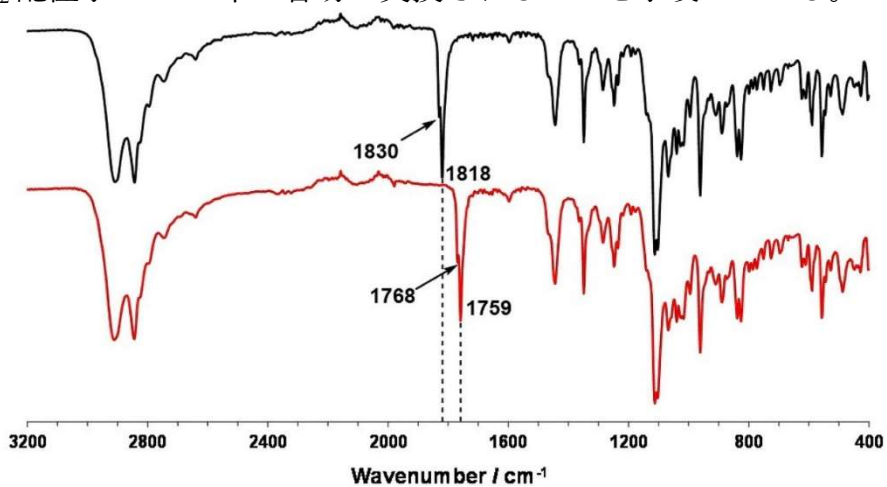


Figure 4-7. IR spectra (ATR) of **10** were prepared under $^{14}\text{N}_2$ (black line) and $^{15}\text{N}_2$ (red line).

4.2.6. ^1H -, ^{15}N -, および ^{51}V -NMR スペクトル

錯体 **7** および **8** の ^1H NMR スペクトルは、それぞれ Figure 4-8 に示すように、反磁性領域に鋭いピークを示した。錯体 **8** が持つメチンプロトンのピーク (4.77 ppm) は、**7** のそれ (5.27 ppm) よりも高磁場側に観測された。

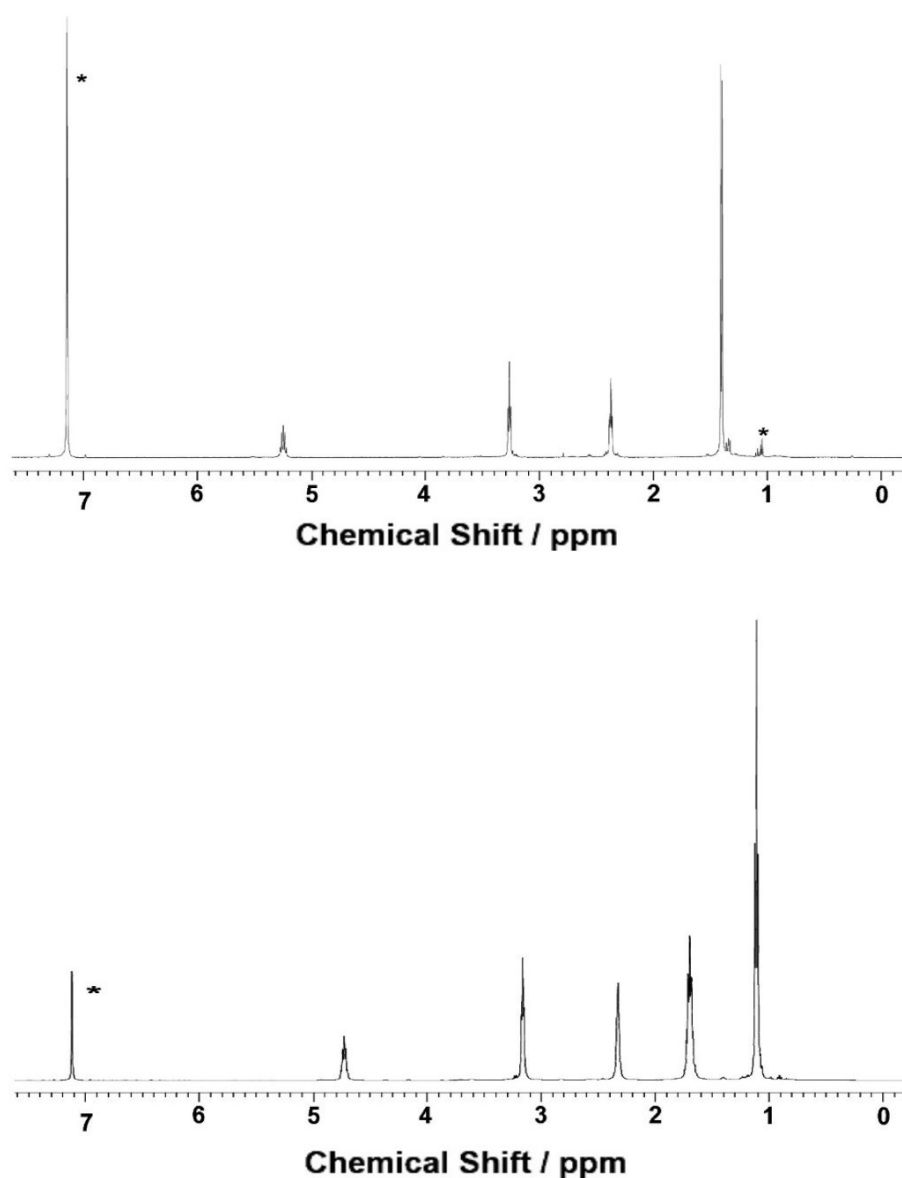


Figure 4-8. ^1H NMR spectra of **7** (top) and **8** (bottom) in C_6D_6 at 298 K (500 MHz, δ/ppm vs C_6D_6 (7.16 ppm)). The peaks with an asterisk show those of solvent and small amounts of impurities.

錯体 **7'** および **8'** の ^{15}N NMR スペクトルでは、25.2 および 41.6 ppm にそれぞれの架橋二窒素配位子に由来するピークが検出され (Figure 4-9)、**7** および **8** の ^{51}V NMR スペクトルでは、それぞれ -211 および -47.6 ppm にピークを観測した (Figure 4-10)。 ^{15}N NMR および ^{51}V NMR における **8'** のピークは、**7'** および **1'** - **5'** の二核バナジウム窒素錯体 (^{15}N NMR: 25.2 – 33.4 ppm、 ^{51}V NMR: -240.2 – -143.8 ppm) よりも低磁場領域で観測された^[5,6]。これは、**8** の窒素分子の N 原子と V 原子の電子密度が、錯体 **7** および **1** - **5** のバナジウム窒素錯体がもつ窒素分子の N 原子と V 原子の電子密度よりも低いことを示している。これらのことは、ペンチル基間の立体反発が大きいため、これまでに合成したトリアミドアミン配位子を有するバナジウム窒素錯体の中で V—N_{amido} 結合長が最も長いという結果とよく一致する^[5,6]。

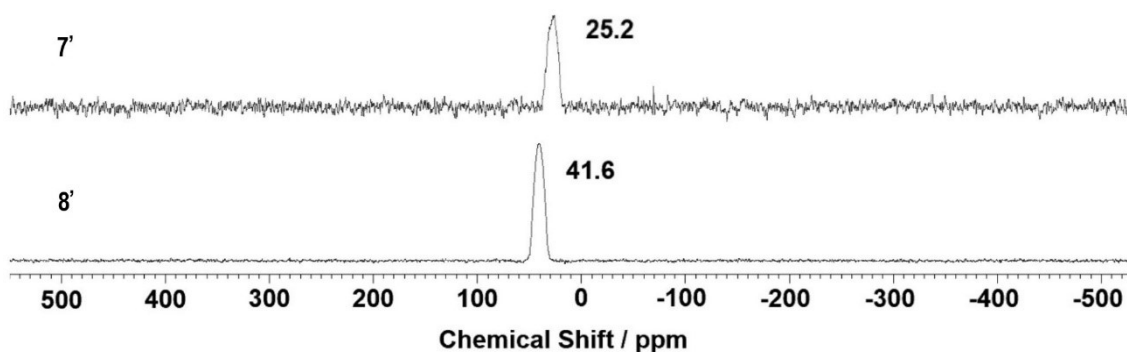


Figure 4-9. ^{15}N NMR spectra of **7'** and **8'** in C_6D_6 at 298 K (60.815 MHz, δ/ppm vs CH_3NO_2 (0.00 ppm)).

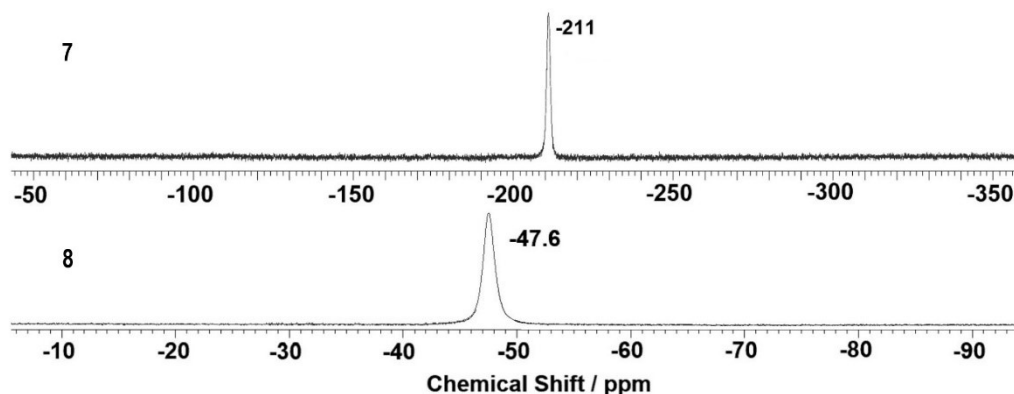


Figure 4-10. ^{51}V NMR spectra of **7** and **8** in C_6D_6 at 298 K (131.56 MHz, d/ppm vs VOCl_3 (0.00ppm)).

一方、錯体 **9** の ^1H NMR スペクトルは、低磁場領域の 915 ppm にブロードな常磁性ピークを示し (Figure 4-11)、**10** のそれは 10.2、3.28、0.32、0.08、-0.28、-0.75、-0.95、-1.63、-15.2、および -30.5 ppm に反磁性から高磁場領域にかけてブロードなピークを示した (Figure 4-12)。錯体 **10** のスペクトルには、**10** だけでなく、結晶に含まれる溶媒 (*n*-ヘキサン、THF) および遊離した配位子 $\text{H}_3\text{L}^{\text{Cy}2}$ も含まれていた (Figure 4-13)。遊離した配位子は、この錯体の室温での熱的安定性が低いために、おそらく分解によって生成したと考えられる。残念ながら、錯体 **10** の分解で生成したバナジウム(II)イオンを含む生成物を検出することはできなかった。錯体 **9** の有効磁気モーメント μ_{eff} は、Evans 法^[11,12] によって決定され、その値は 298 K で $2.734 \mu_{\text{B}}$ であった。これは、錯体 **9** のスピン状態が $S = 1$ であることを示している。同様に、錯体 **10** の μ_{eff} は 298 K で $1.76 \mu_{\text{B}}$ となり、**10** のスピン状態が $S = 1/2$ であることを示す結果を得た。これらのスピン状態は、**9** が空サイト $[\text{V}(\text{L}^{\text{Cy}2}\text{CH})]$ を持つ単核バナジウム(III)錯体であり、**10** が $\mu\text{-N}_2$ 配位子を持つヘテロ二核バナジウム(II)錯体であるということとよく一致する。

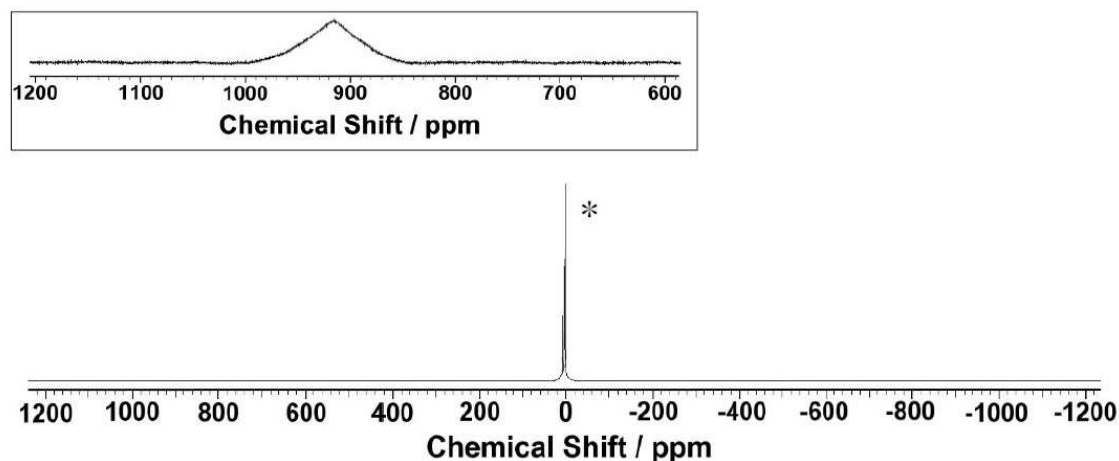


Figure 4-11. ^1H NMR spectrum of **9** in C_6D_6 at 298 K (500 MHz, δ / ppm vs C_6D_6 (7.16 ppm)). The peak with an asterisk shows solvent. Inset: Expanded views of a range of 1200 – 600 ppm (top).

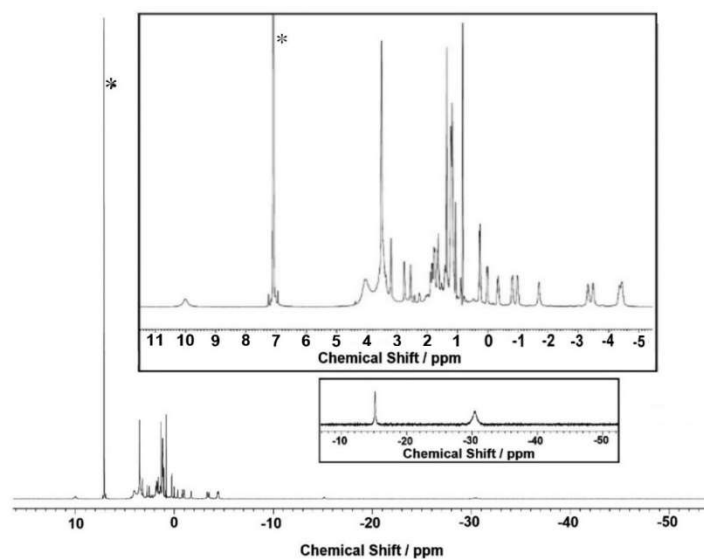


Figure 4-12. ^1H NMR spectrum of **10** in C_6D_6 at 298 K (500 MHz, δ/ppm vs C_6D_6 (7.16 ppm)). The peak with an asterisk shows solvent. Inset: Expanded views of a range of -5 -11 ppm (top) and -50 -10 ppm (bottom).

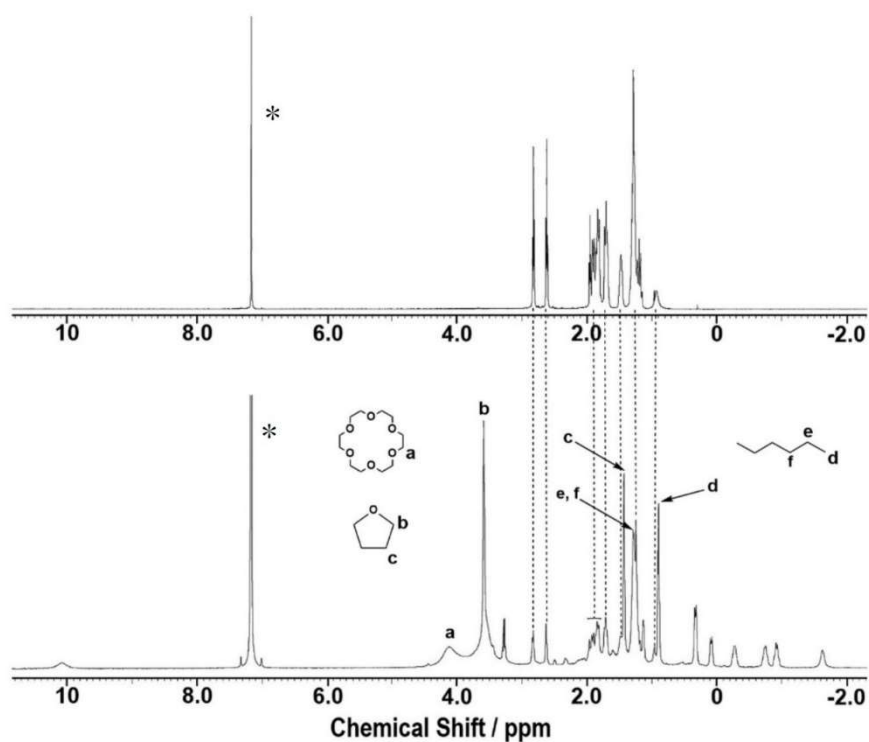


Figure 4-13. ^1H NMR spectra of $\text{H}_3\text{L}^{\text{Cy}2}$ (top) and **10** (bottom) in the range of -2 -10 ppm in C_6D_6 at 298 K (500 MHz, δ/ppm vs C_6D_6 (7.16 ppm)). The peaks with an asterisk show solvent.

4.2.7. 錯体 7–10 における配位窒素分子のプロトン化反応

錯体 7–10 のプロトン化は、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ の THF 中、還元剤 ($\text{M}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ ($\text{M}=\text{Na}^+$ または K^+) およびプロトン源 (HOTf) を使用した。錯体 1–5 のバナジウム窒素錯体におけるプロトン化はアンモニアのみを生成した^[5,6]。一方、錯体 7、8、9、および 10 ではアンモニアとヒドラジンの両方を生成した。 NH_3 と N_2H_4 の収率は、それぞれ ^1H NMR スペクトルによる積分値と、UV-vis スペクトルによる *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド法を用いて定量した。還元剤に $\text{K}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ を使用した場合、 NH_3 および N_2H_4 の収率は、7 では V 原子あたり 47 % と 11%、8 では 38 % と 16%、9 では 78 % と 7%、10 では 80 % と 5 % であった (Table 4-5)。また、 $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ を還元剤として使用した場合、 NH_3 および N_2H_4 の収率は、7 ではそれぞれ V 原子あたり 8 % と 0.4 % であり、8 では 5 % と 11 %、9 では 7 % と 0% であった。この結果は、生成物の収率がアルカリ金属イオンの種類に依存することを示唆している。錯体 8 の NH_3 の収量は 7 よりも少なく、 N_2H_4 の収量は 7 よりも高かった。

Table 4-5. Quantification of ammonia and hydrazine produced from the reactions of 7–10 with reductants and proton sources^[a].

Entry	Complex	Reductant	Proton Source	Yield ^[b] /%	
				NH_3 ^[c]	N_2H_4 ^[c]
1	7	$\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$	HOTf	8	0.4
2		$\text{K}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$		47	11
3	8	$\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$	HOTf	5	11
4		$\text{K}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$		38	16
5	9	$\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$	HOTf	7	n.d.
6		$\text{K}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$		77	7
7	10	$\text{K}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$	HOTf	80	5

[a] All reactions were carried out in THF at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ under N_2 . [b] Yields are given for a vanadium ion, and these values are an average of three trials. [c] Yields of NH_3 and N_2H_4 were determined by ^1H NMR measurement and *p*-dimethylaminobenzaldehyde method. Concentration: 6.7×10^{-3} M for this work.

これは V—N_{N2} 結合長が錯体 **7** よりも **8** の方が長いという結果に基づくと、置換基の立体反発が **7** よりも **8** の方が大きいいため、V—N_{N2} の結合が切断され易く、プロトン化反応は、錯体 **10** のようなヘテロ二核の Na/K⁺-V(μ-N₂) 錯体を経由しているためと考えられる。還元剤として K[C₁₀H₈] を使用した場合の収率は Na[C₁₀H₈] を使用した場合よりも高く、N₂ 配位子に結合したカリウムイオンは、ナトリウムイオンよりも容易にプロトンに交換されることが示唆される。5章で述べる、トリアミドアミン配位子をもつクロム窒素錯体でも同様の挙動が見られる^[13]。

一方、錯体**9**と**10**のNH₃の収率は、**7**や**8**よりも高く、N₂H₄の収率はNH₃の1/10以下であった。このことは、錯体**9**または**10**のジシクロヘキシルメチル基がN₂配位子のα-N原子を取り囲むことで、プロトンの攻撃から保護し、N₂H₄が形成するのを妨げているためと考えられる (Figure 4-4)。これらの結果は、トリアミドアミン配位子の末端N原子に隣接する第2級炭素原子上のアルキル置換基が二量体構造を安定化させる一方で、第3級炭素原子上の置換基が二量体構造を不安定化、もしくは単量体構造を安定化させることを示唆している。

また、錯体**7**–**9**からはNH₃とN₂H₄の両方を生成するが、**1** – **5**の錯体からはNH₃のみを生成することから、錯体**7**、**8**および**9**のプロトン化反応の中間体は、アルカリ金属イオンと相互作用した架橋N₂配位子とバナジウム(II) をもつヘテロ二核二窒素錯体であると考えられる。

4.3. 結論

この章では、トリアミドアミン配位子の末端N原子に第三級炭素を持つ ([L^R]³⁺ R = *i*Pr, Pen、およびCy₂CH) バナジウム(III)錯体 (それぞれ **7**、**8**、および**9**) を N₂雰囲気下で合成し、同定した。錯体**7**、**8**、および**9**の単結晶X線構造解析の結果から、錯体**7**および**8**は、end-onモードで窒素分子が架橋配位した二核バナジウム窒素錯体 ([{V(L^R)₂}(μ-N₂)] R = *i*PrおよびPen) であり、錯体**9**ではN₂が配位していない単核のバナジウム錯体 [V(L^{Cy₂CH})] であった。これらの結果は、イソプロピル基とペンチル基をそれぞれ持つ錯体**7**と**8**は二量体を形成できることを示しているが、錯体**9**では配位子のジシクロヘキシルメチル基の立体反発のために、二量体が形成できなかった。錯体**8**はバナジウムイオンの周りにあるすべての V—N_{amido} 結合長が、**1** – **5**および**7**の中で最長であることから、置換基間の立体反発の影響を大きく受けていた。また、さらに大きなジシクロヘキシルメチル基

を有する錯体**9**では、ジシクロヘキシルメチル基の立体反発により二量体を形成することができずに、単核錯体を形成したと考えられる。

18-クラウン-6-エーテル存在下、金属カリウムを用いた錯体**9**の還元によって、錯体**10**が生成した。錯体**10**は、Vイオンと18-クラウン-6-エーテルが包接したK⁺との間に架橋N₂を持つヘテロ二核錯体であることが明らかとなった。

トリアミドアミン配位子の末端N原子に第二級炭素を持つバナジウム錯体(**1-5**)の場合、アンモニアのみ生成するが、錯体**7**、**8**、**9**、および**10**とM[C₁₀H₈] (M=Na⁺またはK⁺) およびHOTfとの反応により、NH₃およびN₂H₄が生成した。この結果は、トリアミドアミン配位子の末端N原子に第二級炭素を持つバナジウム窒素錯体の場合、アルカリ金属イオンの付加により、架橋窒素とアルカリ金属イオンがh²で相互作用したバナジウム窒素錯体が反応中間体として形成することを示唆している。一方、第三級炭素を持つ錯体**7**、**8**、**9**、および**10**の場合、アルカリ金属イオンの付加によって、中間体として、ヘテロ二核窒素錯体が形成されることが考えられる。錯体**10**の構造からa-N原子を大きな置換基で囲むと、NH₃の収量が増加し、逆にN₂H₄の収量が減少することが明らかとなった。この結果は、二窒素配位子の周りを大きな立体障害をもつ置換基で囲むと、α-N原子へのプロトン化反応が妨げられることを示している。

これらの結果から、トリアミドアミン配位子の末端N原子に隣接する炭素原子を第二級炭素から第三級炭素に変更すると、構造と反応性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

4.4. 実験

4.4.1. 試薬

使用した試薬および溶媒はすべて市販のものを使用した。また、脱水溶媒はN₂またはArガスでバブリングしたものを使用した。配位子である tris(2-(isopropyl)aminoethyl)amine (**H₃L^{Pr}**) は過去の文献を参考にして合成した^[8]。

4.4.2. 測定機器

¹H (500 MHz), ¹³C (125.77 MHz), ¹⁵N (60.815 MHz), ⁵¹V (131.56 MHz) NMR スペクトル測定では JEOL JNM-ECA500 または JEOL JNM-ECA600 FT NMR を使用した。サンプルは C₆D₆ または DMSO-*d*₆ に溶かして調整され、¹H, ¹³C における化学シフトはそれぞれの溶媒の残留プロトンピークを基準 (C₆D₆, 7.16 ppm (¹H)),

128.06 ppm (^{13}C); DMSO- d_6 , 2.50 ppm (^1H))として算出した。 ^{15}N および ^{51}V NMR における化学シフトは、それぞれ HCONH_2 (-266.712 ppm (^{15}N)) および VOCl_3 (0 ppm (^{51}V)) を内部基準とした。FT IR スペクトル測定では JASCO FT/IR-410 分光光度計を使用し、UV-vis スペクトル測定では JASCO V-570 分光光度計を使用した。ラマンスペクトル測定では、励起波長として 532 nm の Nd:YAG レーザーを用い、JASCO NRS-3300 分光計を使用した。

4.4.3. 単結晶X線結晶構造解析

錯体7、8、および9のX線回折データは、単波長 $\text{MoK}\alpha$ (0.71073 Å) を使用して、Rigaku R-AXIS RAPIDを用いて集めた。錯体10のデータは、単波長 $\text{CuK}\alpha$ (1.54178 Å) を使用して、Rigaku R-AXIS RAPID IIを用いて集めた。すべての構造は、Olex2 ソフトウェアパッケージ^[10] を使用して解析され、ShelXT^[11] の固有位相法を使用して解いた。他の原子はその後のフーリエマップから導き出され、構造は、ShelXL^[12] による最小二乗法を使用して精密化した。特に明記しない限り、水素原子はriding modelにより配置された。

4.4.4. Tris(2-(3-pentylamino)ethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Pen}}$) の合成

Dean-Stark トラップと還流冷却管を備えたナスフラスコに tris(2-aminoethyl)amine (14.6 g, 0.10 mol) と過剰量の3-pentanone (100 mL)を加えて一晩加熱還流をした。余剰の3-pentaneをエバポレーターで除去し、その混合物に MeOH (50 mL) を加え、0 °Cまで冷却した。これに NaBH_4 (11.7 g, 0.31 mol) を少しずつ加え、室温まで昇温した後、そのまま一晩かき混ぜた。この混合物に水 (100 mL) に溶かした NaOH (12.3 g, 0.31 mol) を加え、ジエチルエーテル (100 mL) で3回抽出した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥した後、溶媒を留去し、減圧蒸留によって精製した(yield 33.1 g, 93 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 0.950 (t, 18H, $-\text{CH}_3$), 1.45 (quin, 12H, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.37 (quin, 3H, $\text{CH}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.50 (t, 6H, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2.62 (t, 6H, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 10.18, 26.53, 45.34, 55.13, 60.64.

4.4.5. Tris(2-dicyclohexylmethylaminoethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{Cy}2\text{CH}}$) の合成

Dean-Stark トラップと還流冷却管を備えたナスフラスコに tris(2-aminoethyl)amine (14.6 g, 0.10 mol) と dicyclohexyl ketone (77.6 g, 0.40 mol) およびトルエン (100 mL) を加えて二晩加熱還流をした。余剰の dicyclohexyl ketone を減圧留去 (湯浴温度: 120 °C) し、その混合物に MeOH (50 mL) を加え、0 °C まで冷却した。この溶液に NaBH_4 (11.7 g, 0.31 mol) を少しずつ加え、その後、室温まで昇温し、一晩室温でかき混ぜた。この混合物に、水 (100 mL) に溶かした NaOH (12.3 g, 0.31 mol) を加え、ジエチルエーテル (100 mL) で3回抽出した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥した後、溶媒を除去し、この混合物を MeOH (100 mL) とヘキサン (10 mL) の混合溶媒に溶かして -30 °C で放置すると結晶が得られた。得られた結晶を混合溶媒 (2-propanol:hexane = 10:1) で洗浄し、再度、 CHCl_3 に溶かして室温で放置し、生成した結晶をろ取した (yield 43.5 g, 64 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.12 – 2.02 (m, 69H, $\text{C}_2\text{-CH-}$), 2.62 (t, 6H, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.82 (t, 6H, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 27.23, 27.32, 27.38, 29.11, 31.81, 41.42, 50.68, 56.46, 68.90.

4.4.6. [$\text{V}(\text{L}^{\text{iPr}})_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)$] (7) の合成

20 mL のシュレンク管に $\text{H}_3\text{L}^{\text{iPr}}$ (1.0 g, 3.7 mmol) と Et_2O (4 mL) を加え、窒素雰囲気下で -78 °C まで冷却した。これに *n*-butyllithium (4.2 mL, 11.0 mmol, 2.6 M in hexane) をシリンジで加え、-78 °C で15分かき混ぜた。この混合物を室温まで昇温し、そのまま室温で1時間かき混ぜた。再び反応混合物を -78 °C に冷却し、 VCl_3THF_3 (1.4 g, 3.7 mmol) を加えた。この混合物を室温まで昇温し、一晩かき混ぜた。溶媒を減圧留去し、残留物に Et_2O (6 mL) を加えて溶かした。この溶液を、セライトを用いてろ過し、得られたろ液を -35 °C の冷凍庫内に静置することで濃緑色の結晶を得た (yield 0.57 g, 46 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.44 (d, 36H, $-\text{CH}_3$), 2.40 (t, 12H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.29 (t, 12H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 5.27 (sep, 6H, $\text{CH-(CH}_3)_2$), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 23.46, 48.22, 53.11, 60.84, ^{51}V NMR (131.56 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) -211.1. FT IR (ATR, cm^{-1}): 2957, 2916, 2892, 2851, 2788, 2652, 1457, 1438, 1380, 1364, 1347, 1332, 1328, 1282, 1259, 1239, 1202, 1155, 1129, 1099, 1077, 1056, 1028, 1002, 967, 939, 905, 862, 840, 818, 796, 789, 747, 618, 592, 572, 549, 495, 469.

4.4.7. $[\{V(L^{iPr})\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (**7'**) の合成

$^{14}\text{N}_2$ の代わりに $^{15}\text{N}_2$ を使用して**7**と同様の方法で錯体**7'**を合成し、濃緑色結晶として得た(yield 0.29 g, 24 %). ^{15}N NMR (60.815 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 25.22. FT IR (KBr, cm^{-1}): 779 ($\nu(\text{V}\text{-}^{15}\text{N})$).

4.4.8. $[\{V(L^{Pen})\}_2(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)]$ (**8**) の合成

H_3L^{iPr} の代わりに H_3L^{Pen} を使用し、**7**と同様の方法で錯体**8**を合成した。目的物を濃紫色結晶として得た (yield 1.1 g, 89 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.15 (t, 36H, $-\text{CH}_3$), 1.74 (quin, 24H, $\text{CH}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.37 (t, 12H, $\text{N}\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.20 (t, 6H, $\text{N}\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.77 (quin, 6H, $\text{CH}\text{-(CH}_2\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 12.51, 27.71, 48.57, 53.05, 71.52. ^{51}V NMR (131.56 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) -47.55 . FT IR (ATR, cm^{-1}): 2955, 2920, 2892, 2870, 2845, 2788, 1444, 1371, 1341, 1330, 1280, 1259, 1237, 1205, 1144, 1127, 1107, 1047, 1026, 993, 952, 905, 898, 866, 857, 834, 827, 812, 758, 728, 663, 642, 590, 559, 549, 572, 549, 527, 519, 486.

4.4.9. $[\{V(L^{Pen})\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (**8'**) の合成

$^{14}\text{N}_2$ の代わりに $^{15}\text{N}_2$ を使用して**7'**と同様の方法で錯体**8'**を合成し、濃緑色結晶として得た(yield 0.49 g, 41 %). ^{15}N NMR (60.815 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 41.59. FT IR (ATR, cm^{-1}): 715 ($\nu(\text{V}\text{-}^{15}\text{N})$).

4.4.10. $[V(L^{Cy2CH})]$ (**9**) の合成

H_3L^{iPr} の代わりに $\text{H}_3\text{L}^{Cy2CH}$ を、 Et_2O の代わりにTHFを使用して**7**と同様の方法で錯体**9**を合成した。目的物は、濃緑色結晶として得た (yield 0.79 g, 74%). FT IR (ATR, cm^{-1}): 2955, 2920, 2892, 2870, 2845, 2788, 1444, 1371, 1341, 1330, 1280, 1259, 1237, 1205, 1144, 1127, 1107, 1047, 1026, 993, 952, 905, 898, 866, 857, 834, 827, 812, 758, 728, 663, 642, 590, 559, 549, 572, 549, 527, 519, 486.

4.4.11. $[VK(L^{Cy2CH})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)(18\text{-crown-6})]$ (**10**) の合成

15 mLのバイアルに錯体**9** (0.20 g, 0.27 mmol) とTHF (6 mL) を窒素雰囲気下で加え、さらにスライスした金属カリウム (0.11 g, 2.7 mmol, 10 eq.) を加えて、一晚室温でかき混ぜた。この懸濁液を、セライトを用いてろ過し、ろ液にTHF (1 mL) に溶かした18-crown-6-etherを加えて、室温で1分かき混ぜた。さらにヘキサ

ン (6 mL) をゆっくり加え、 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することで緑色の結晶を得た (0.13 mg, 39 %). FT IR(ATR, cm^{-1}): 1830, 1818 ($\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$).

4.4.12. $[\text{VK}(\text{L}^{\text{Cy}2\text{CH}})(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)(18\text{-crown-6})]$ ($10'$) の合成

$^{14}\text{N}_2$ の代わりに $^{15}\text{N}_2$ を使用して、 10 と同様の方法で錯体 $10'$ を合成した。目的物は濃緑色結晶として得た (60.2 mg, 18 %). FT IR (ATR, cm^{-1}): 1768, 1759 ($\nu(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$).

4.4.13. 錯体7-10における配位窒素分子のプロトン化

THF (6 mL) にアルカリ金属 (1.1 mmol, 80 eq.) とナフタレン (0.15 mg, 1.1 mmol, 80 eq.) を加えることで還元剤 ($\text{M}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$)) を調製し、これに THF (5 mL) に溶かした錯体7 (10.0 mg, 1.5×10^{-2} mmol) を加え、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、1時間かき混ぜた。次に、HOTf (0.17 g, 1.1 mmol) をゆっくり加えた後、室温まで昇温して1時間かき混ぜた。溶媒を留去し、残留物を Et_2O で洗浄した後、減圧乾燥をすることで白色の固体を得た。これを H_2O (10 mL) で抽出した。これを5 mLずつに分け、片方は濃縮し、水を除去して、残留物に含まれる NH_4^+ を ^1H NMRで測定し、もう一方の溶液は

p-ジメチルアミノベンズアルデヒド法により N_2H_4 の収量を求めるのに用いた。

4.4.14. アンモニアの定量

NH_4^+ の定量はAshleyらの方法を参考にして行った^[17]。 NH_4^+ の定量は、 ^1H NMR測定から求めた。また、 $^{14}\text{NH}_4^+$ の収率は2,5-dimethylfuranのビニル基 (δ : 5.83, 2H) を基準とした NH_4^+ のピーク強度 (積分値) から求めた (Figure 4-14, Table 4-6)。

4.4.15. ヒドラジンの定量

N_2H_5^+ の定量は、Ashleyらの方法を参考にして行った^[17]。 N_2H_5^+ の定量は、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド法から求めた。 N_2H_4 と

p-ジメチルアミノベンズアルデヒドの酸性溶液中での反応により458 nmに特徴的な電子吸収帯をもつ黄色のアジンが生成する。これをUV-visスペクトルを用いて検量線を作成し、その結果から N_2H_4 を定量した (Figure 4-15, Table 4-6)。

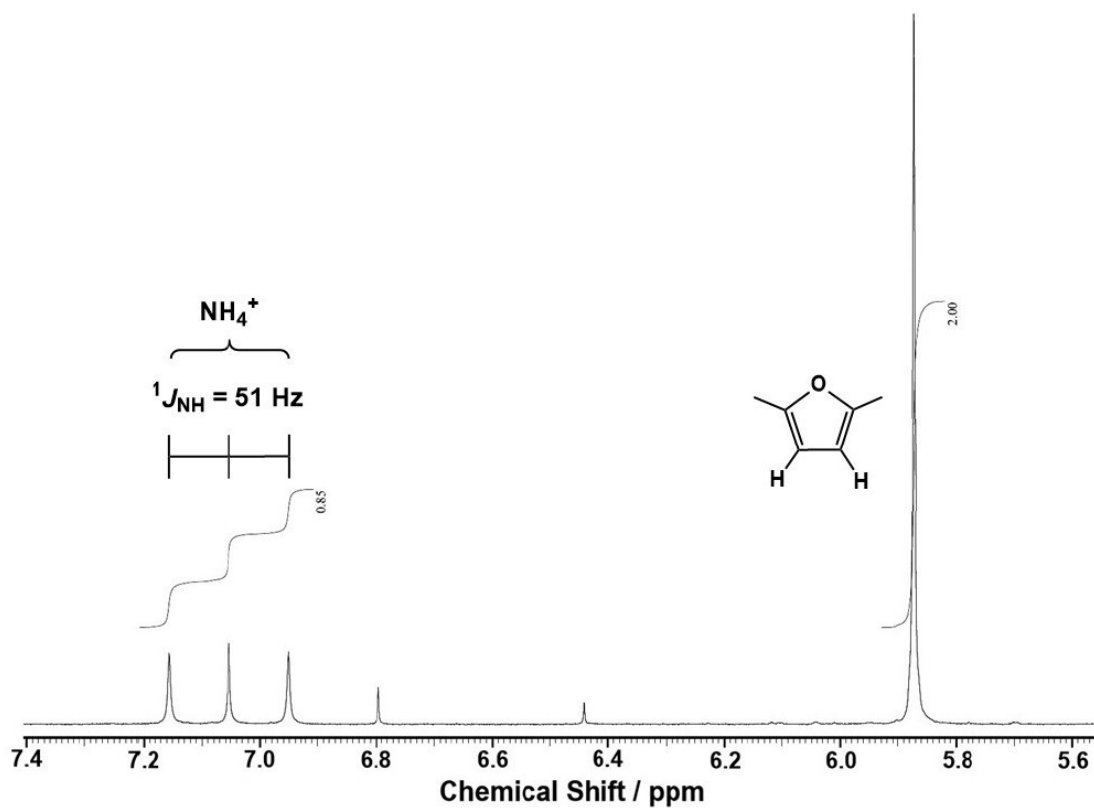


Figure 4-14. ^1H NMR spectrum of $^{14}\text{NH}_4^+$ that was obtained from the reaction of **7** with 80 equiv. $\text{K}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ and 80 equiv. HOTf under $^{14}\text{N}_2$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz). Chemical shifts are shown versus $\text{DMSO-}d_6$ (2.50 ppm).

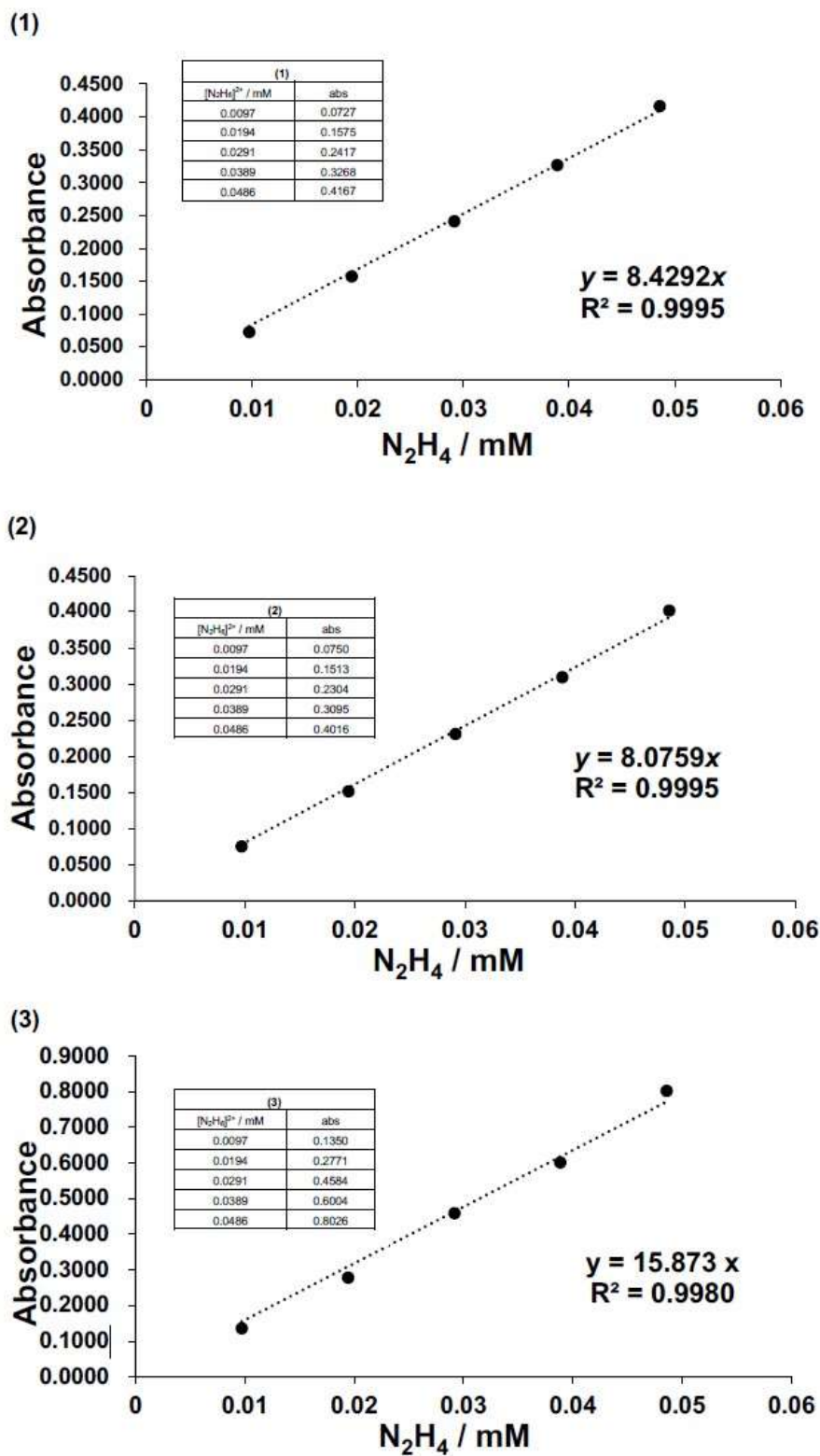


Figure 4-15. Calibration curves for hydrazine quantification.

Table 4-6. Yields of NH₃ and N₂H₄ Produced by the Protonation of Dinitrogen Ligands for **7** – **10**.

complex ^[b]	reductant	proton source	product					
			NH ₄ ⁺ ^[c]			N ₂ H ₄ ^[f]		
			Integration ^[d]	yield / % ^[e]	average	Absorbance ^[g]	yield / % ^[h] (calibration curve)	average
7	Na ⁺ [C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.085	7.4		0.084	0.35 (1)	
			0.082	7.1	7.7	0.084	0.35 (1)	0.36
			0.10	8.7		0.096	0.40 (1)	
	K ⁺ [C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.53	46.1		3.2	10.5 (2)	
			0.50	43.5	47.3	3.3	11.1 (2)	10.9
			0.82	52.2		3.4	11.2 (2)	
8	Na ⁺ [C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.069	7.6		0.23	9.8 (1)	
			0.040	4.4	5.4	0.25	10.7 (1)	10.6
			0.038	4.2		0.26	11.2 (1)	
	K ⁺ [C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.36	39.6		3.7	15.4 (2)	
			0.51	44.0	37.8	3.7	15.6 (2)	15.9
			0.27	29.7		3.9	16.7 (2)	
9	Na ⁺ [C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.026	4.9		-0.0034	-0.0003 (1)	
			0.026	5.0	6.5	-0.00099	-0.0001 (1)	n.d.
			0.051	9.6		-0.00054	0.0000 (1)	
	K ⁺ [C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.79	74.9		0.85	6.22 (2)	
			0.81	76.8	77.4	0.94	6.83 (2)	6.7
			0.85	80.6		0.95	6.92 (2)	
10	K ⁺ [C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.95	75.4		0.65	5.0 (3)	
			1.1	84.7	80.1	0.68	5.2 (3)	5.0
			1.0	80.1		0.61	4.7 (3)	

[a] All reactions were carried out in THF under N₂ at -78 °C. [b] [complex] = 6.7 × 10⁻³ M. [c] Quantification of NH₄⁺ was calculated by ¹H NMR method. [d] [2,5-dimethyltetrahydrofuran (std)] = 5.2 × 10⁻² M. The integration values of NH₄⁺ were shown toward the vinyl protons of 2,5-dimethylfuran (2H). [e] Yields were based on a chromium ion. [f] Quantification of N₂H₄ was calculated by *p*-dimethylaminobenzaldehyde method. [g] This value was obtained from absorbance of the peak at 458 nm of a yellow azine dye. [h] Yields were based on a vanadium ion.

4.5. 参考文献

- [1] Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 379–409.
- [2] Hidai, M.; Mizobe, Y. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1115–1133.
- [3] Nishibayashi Y., editor. *Transition Metal-Dinitrogen Complexes*. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Weinheim, Germany: **2019**.
- [4] Nishibayashi Y., editor. *Nitrogen Fixation*. 1st ed. Springer Nature; Gewerbestrasse, Switzerland: **2017**.
- [5] Kokubo, Y.; Yamamoto, C.; Tsuzuki, K.; Nagai, T.; Katayama, A.; Ohta, T.; Ogura, T.; Wasada-Tsutsui, Y.; Kugimiya, S.; Masuda, H. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 11884–11894.
- [6] Kokubo, Y.; Wasada-Tsutsui, Y.; Yomura, S.; Yanagisawa, S.; Kubo, M.; Kugimiya, S.; Kajita, Y.; Ozawa, T.; Masuda, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 1456–1464.
- [7] Cummins, C. C.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 395–396.
- [8] Duan, Z.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4311–4316.
- [9] Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijn, J. van; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [10] Singh, D.; Buratto, W. R.; Torres, J. F.; Murray, L. J. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 5517–5581.
- [11] Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [12] Sur, S. K. *J. Magn. Reson.* **1989**, 82, 169–173.
- [13] Kokubo, Y.; Tsuzuki, K.; Sugiura, H.; Yomura, S.; Wasada-Tsutsui, Y.; Ozawa, T.; Yanagisawa, S.; Kubi, M.; Kugimiya, S.; Masuda, H.; Kajita, Y. *Inorg. Chem.* **2022**, submitted for publication.
- [14] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- [15] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [16] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112–122.
- [17] Hill, P. J.; Doyle, L. R.; Crawford, A. D.; Myers, W. K.; Ashley, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13521–13524.

-第5章-

トリアミドアミン配位子を用いたクロム窒素錯体の合成と構造

5.1. 緒言

遷移金属錯体による窒素固定は FeMo-cofactor を参考にして研究されており、多くのモリブデン窒素錯体が合成された^[5]。特に Schrock らや Nishibayashi らがモリブデン窒素錯体を用いて触媒的に窒素分子をアンモニアに直接変換することに成功している^[1,2]。モリブデン窒素錯体に続き、同族のタングステン窒素錯体も多く報告されている^[7b,c,g,i]。

バナジウム窒素錯体も前章で述べたように FeV-cofactor を参考に多く合成されている。しかし、モリブデンと同族であり、バナジウムの隣の元素であるクロムの窒素錯体の報告例は少なく、特に、クロム窒素錯体は、主に低原子価のクロムが使われ、Cr(II)、Cr(III)の窒素錯体はほとんど報告されていない^[7m,10]。そのため、クロム錯体を用いた窒素分子活性化の研究は、第六族を用いた窒素活性化に対し、新たな知見を与えると考えた。

2-4章では、トリアミドアミン配位子を用いた end-on モードで架橋配位した二窒素配位子をもつ二核バナジウム錯体をそれぞれ合成し、構造や分光学的特性、酸化還元挙動、反応性などを明らかにした^[13]。結果として、ベンジル誘導体を配位子の置換基として持つ窒素錯体は、酸化還元反応においてアルキル基をもつ錯体よりも構造安定性が高く、プロトン化に有利に働くことが明らかとなった。トリアミドアミン配位子は、前章でも述べたように高いキレート効果を持ち、3つのアミド部位とアミン部位が高原子価遷移金属を安定させる^[8,9a,11,12]。また、高原子価のクロム窒素錯体を安定化させるためには、単核よりも二核錯体のほうが望ましいと考え、置換基には、メチレン基をもつことで二核錯体の構築を誘導し、酸化還元反応において構造安定性が高く、フェニル環上に立体障害のないベンジル基を選択した (H_3L^{Bn})。

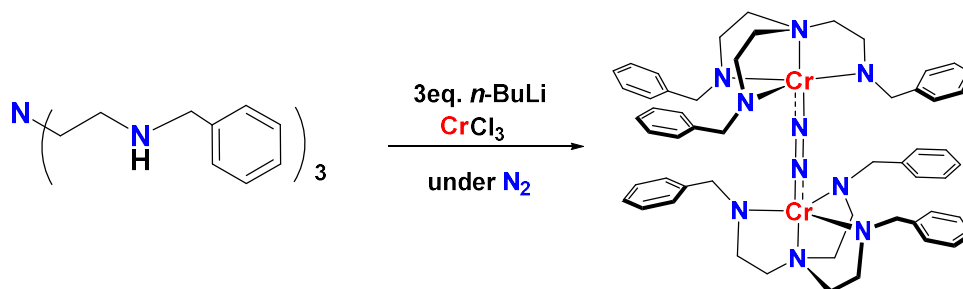
私は、ベンジル基を置換基としてもつトリアミドアミン配位子を用いた二核クロム窒素錯体 ($[\{Cr(L^{Bn})\}_2](\mu-N_2)$) (**Cr1**)の合成と単離を行い、結晶構造を決定した。また、これまでと同様に **Cr1** に還元剤存在下、酸を反応させたところ、アンモニアとヒドラジンを得た。特に、HCl を酸として反応させた場合、ヒドラジンのみ選択的に得られることが明らかとなった。また、前章同様にアルカリ金属イオンの種類によって収率に違いが見られたため、**Cr1** にアルカリ金属 (Na

または K) を反応させ、アルカリ金属イオンが付加したヘテロ多核クロム窒素錯体である $[\{\text{CrNa}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{N}_2)(\text{Et}_2\text{O})\}_2]$ (**Cr2**) と $[\{\text{CrK}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{N}_2)\}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**Cr3**) を合成した。さらに、**Cr2** と **Cr3** にそれぞれ 15-crown-5-ether と 18-crown-6-ether を加えることで、ヘテロ二核クロム窒素錯体 $[\text{CrNa}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{N}_2)(15\text{-crown-5})]$ (**Cr4**) および $[\text{CrK}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{N}_2)(18\text{-crown-6})]$ (**Cr5**) を合成した。これらの錯体についても単離と結晶構造が決定した。本章では、これらの錯体構造、分光学的諸性質、DFT 計算による電子構造についての詳細を述べる。

5.2. 結果と考察

5.2.1. 二核クロム窒素錯体の合成と構造

リチオ化されたトリアミドアミン配位子 ($[\text{Li}_3\text{L}^{\text{Bn}}]$) は、 $\text{H}_3\text{L}^{\text{Bn}}$ と $n\text{-BuLi}$ との反応から合成され、これを Et_2O 中、 N_2 雰囲気下で CrCl_3 を室温で反応させることによって、二核のクロム窒素錯体 $[\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Bn}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (**Cr1**) を合成した (Scheme 5-1)。



Scheme 5-1. Synthesis of Dinitrogen-Dichromium complex.

錯体 **Cr1** は、 Et_2O 溶液からの再結晶により、暗緑色の結晶として良好な収率 (82 %) で得られた。固体状態の **Cr1** は、空气中でゆっくりと分解される。**Cr1** は単結晶 X 線結晶構造解析により、ユニットセル内に **Cr1a** と **Cr1b** の 2 つの独立した錯体が含まれていることが明らかになった (Figure 5-1)。また、結晶学的パラメータと主な結合長と金属の周りの角度は、それぞれ Table 5-1、および Table 5-2 に示した。この 2 つの結晶構造は、 N_2 分子がエンドオンモードで架橋した二核クロム錯体であり、**Cr1a** と **Cr1b** おけるそれぞれの Cr イオン周りの配位構造は、平面位に 3 つのアミド N 原子をもち、軸位にアミン N 原子と N_2 分子を持

つ三方面推構造であった (**Cr1a** の場合、 $\tau=0.99$ 、**Cr1b** の場合、 $\tau=1.0$)^[19]。N—N および Cr—N_{N2} の結合長は、それぞれ **Cr1a** では 1.188(4) および 1.805(2) Å、**Cr1b** では、1.185(7) および 1.804(4) Å であった。**Cr1** は、N—N の結合長が、フリーの N₂ 分子(1.10 Å)よりも長くなっていることから、N₂ を活性化していると考えられる。過去に報告された Cr^I₂—、Cr^{II}₂—、または Cr^{III}₂—(μ-N₂)錯体 (1.164–1.241 Å) と比較すると、**Cr1** の N—N 結合長は、近いが短く^[10b,d,g,h,i,n] また、Cr⁰₂(μ-N₂)錯体 (1.093–1.110 Å) と比較すると、長かった^[10e,p]。一方、**Cr1** における Cr—N の結合は過去に報告された Cr^I₂—、Cr^{II}₂—および、Cr^{III}₂—(μ-N₂)錯体 (1.773–1.898 Å)^[10b,d,g,h,l,n] と近く、Cr⁰₂(μ-N₂)錯体 (1.901–1.917 Å)よりも短った^[10e,p]。この Cr—N 結合の伸び、N—N 結合が縮む傾向は、軌道分布が Cr—N π結合と N—N π*反結合性軌道であることを示唆している。つまり、2つのクロム錯体に窒素分子が架橋した場合、2つのクロムイオンから窒素分子へのπバックドネーションがより効果的に活性化すると考えられる。

Table 5-1. Experimental Details for X-ray Diffraction Studies on Crystalline Complexes **Cr1, Cr2, Cr3, Cr4, Cr5,** and $[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{Cl}(\text{L}^{\text{Pen}})]$

compound	Cr1	Cr2	Cr3	Cr4	Cr5	$[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{Cl}(\text{L}^{\text{Pen}})]$
formula	$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Cr}_2\text{N}_{10}$	$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{CrN}_6\text{NaO}$	$\text{C}_{120}\text{H}_{162}\text{Cr}_4\text{K}_4\text{N}_{24}\text{O}_3$	$\text{C}_{41}\text{H}_{63}\text{CrN}_6\text{NaO}_6$	$\text{C}_{43}\text{H}_{67}\text{CrKN}_6\text{O}_7$	$\text{C}_{43}\text{H}_{67}\text{CrKN}_6\text{O}_7$
formula weight	959.16	590.70	2353.13	810.96	871.12	871.12
crystal system	trigonal	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
space group	<i>R</i> -3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	26.6477(15)	11.1612(7)	15.9699(6)	11.8723(7)	12.2477(3)	12.2477(3)
<i>b</i> [Å]	26.6477(15)	21.1276(11)	18.9080(6)	12.6768(7)	12.5226(3)	12.5226(3)
<i>c</i> [Å]	24.0514(6)	14.0130(8)	23.0103(8)	15.6131(10)	16.5533(4)	16.5533(4)
α [°]	90	90	100.704(7)	87.345(6)	86.130(6)	86.130(6)
β [°]	90	107.355(8)	97.816(7)	72.778(5)	71.579(5)	71.579(5)
γ [°]	120	90	111.260(8)	79.951(6)	77.788(6)	77.788(6)
<i>V</i> [Å ³]	14790.8(17)	3154.0(3)	6203.8(5)	2210.0(2)	2354.24(13)	2354.24(13)
<i>Z</i>	12	4	2	2	2	2
temp [K]	173.15	173.15	173.15	173.15	173.15	173.15
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.292	1.244	1.260	1.219	1.229	1.229
μ [mm ⁻¹]	0.488	0.410	0.534	0.318	0.383	0.383
No. of reflections	48303	30117	60112	21598	23382	23382
No. of independent reflections [R(int)]	7513 (0.1061)	7201 (0.0538)	28054 (0.1007)	10088 (0.0760)	10734 (0.0345)	10734 (0.0345)
No. of parameters	397	375	1476	514	578	578
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) ^[a]	0.0637	0.0394	0.0809	0.0735	0.0438	0.0438
wR_2 (all data) ^[b]	0.1141	0.0924	0.1767	0.1788	0.1040	0.1040
goodness-of-fit on F^2	1.033	1.030	1.007	1.014	1.016	1.016
largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	0.29 / -0.28	0.31 / -0.56	0.51 / -0.33	0.68 / -0.37	0.47 / -0.34	0.47 / -0.34

[a] $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ for $F_0 > 2\sigma(F_0)$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$.

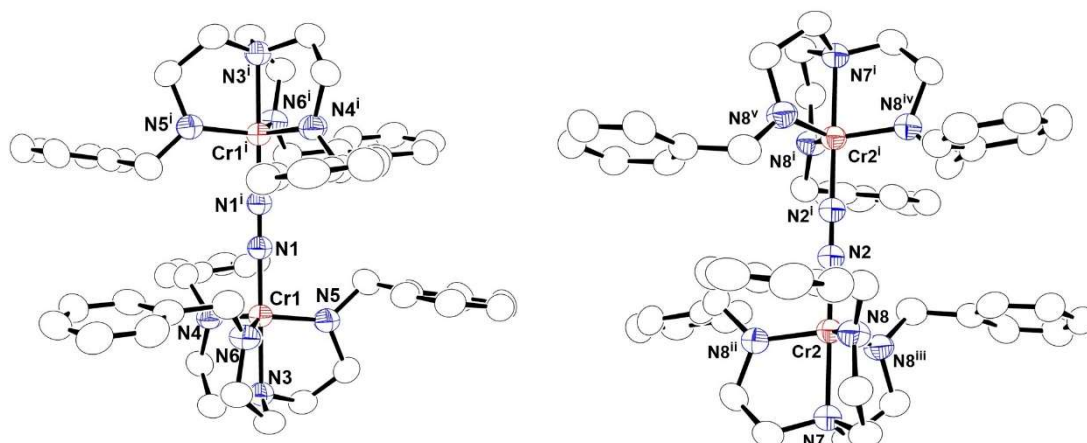


Figure 5-1. ORTEP drawings (50 % probability) of **Cr1** (**Cr1a** (left) and **Cr1b** (right)). Hydrogen atoms are omitted for clarity. The atoms with superscripts *i–v* are related to the atoms without them by symmetry operations $(+y -x, -x, +z)$, $(-y, +x -y, +z)$, $(2/3 -x, 1/3 -y, 4/3 -z)$, and $(-x, -y, 2 -z)$, respectively.

Table 5-2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for **Cr1a** and **Cr1b**^[a]

Cr1a					
Cr1–N1	1.805(2)	Cr1–N3	2.096(2)	Cr1–N4	1.863(2)
Cr1–N5	1.867(3)	Cr1–N6	1.861(2)	N1–N1 ⁱ	1.188(4)
N1–Cr1–N3	178.75(11)	N1–Cr1–N4	97.66(11)	N1–Cr1–N5	96.40(11)
N1–Cr1–N6	97.97(10)	N3–Cr1–N4	82.69(11)	N3–Cr1–N5	82.39(11)
N3–Cr1–N6	82.91(10)	N4–Cr1–N5	119.33(11)	N4–Cr1–N6	117.46(12)
N5–Cr1–N6	118.40(11)	Cr1–N1–N1 ⁱ	177.8(3)		
Cr1b					
Cr2–N2	1.804(4)	Cr2–N7	2.098(4)	Cr2–N8	1.862(2)
Cr2–N8 ⁱⁱ	1.862(2)	Cr2–N8 ⁱⁱⁱ	1.862(2)	N2–N2 ⁱ	1.185(7)
N2–Cr2–N7	180.0	N2–Cr2–N8	97.22(7)	N2–Cr2–N8 ⁱⁱ	97.22(7)
N2–Cr2–N8 ⁱⁱⁱ	97.22(7)	N7–Cr2–N8	82.78(7)	N7–Cr2–N8 ⁱⁱ	82.78(7)
N7–Cr2–N8 ⁱⁱⁱ	82.78(7)	N8–Cr2–N8 ⁱⁱ	118.45(3)	N8–Cr2–N8 ⁱⁱⁱ	118.45(3)
N8 ⁱⁱ –Cr2–N8 ⁱⁱⁱ	118.44(3)	Cr2–N2–N2 ⁱ	180.0		

^a The atoms with superscripts *i–v* are related to the atoms without them by symmetry operations $(+y -x, -x, +z)$, $(-y, +x -y, +z)$, $(2/3 -x, 1/3 -y, 4/3 -z)$, and $(-x, -y, 2 -z)$, respectively.

5.2.2. 二核クロム窒素錯体の物理化学的諸性質

トルエン溶液中で測定した **Cr1** の共鳴ラマンスペクトルを Figure 5-2 に示す。**Cr1** の N—N 伸縮振動 $\nu(\text{N—N})$ は 1772 cm^{-1} に観測され、 ^{15}N ラベリングした **Cr1** (**Cr1'**) は、 1715 cm^{-1} に観測された。**Cr1** がもつ N-N 伸縮振動は、フリーの N_2 分子の $\nu(\text{N—N})$ (2331 cm^{-1}) より低波数側にシフトしており^[7]、これは、フリーの N_2 を活性化していることを示唆している。 1674 cm^{-1} のピークは、計算で再現できなかった。計算されたピークは、 1589 、 1590 、および 1607 cm^{-1} であり、これらは、**Cr1'** の同位体効果ではなく、フェニル基の H—C—C の面内変角に帰属される。したがって、 1674 cm^{-1} のピークは $\nu(^{15}\text{N—}^{15}\text{N})$ 間の共鳴による、フェルミダブルットと考えられる。これは、 1714 と 1674 cm^{-1} の 2 つのピークの平均から得られた 1695 cm^{-1} と 846 cm^{-1} における倍音が起因と考えられる (Figure 5-2, right)。 846 cm^{-1} のピークは、計算されたピークである 837 cm^{-1} に帰属される。これは、アミド N 原子の小さな振動とキレート環の環パッキング振動 (ring-puckering vibration) の組み合わせ、 e_u に起因すると考えられる。

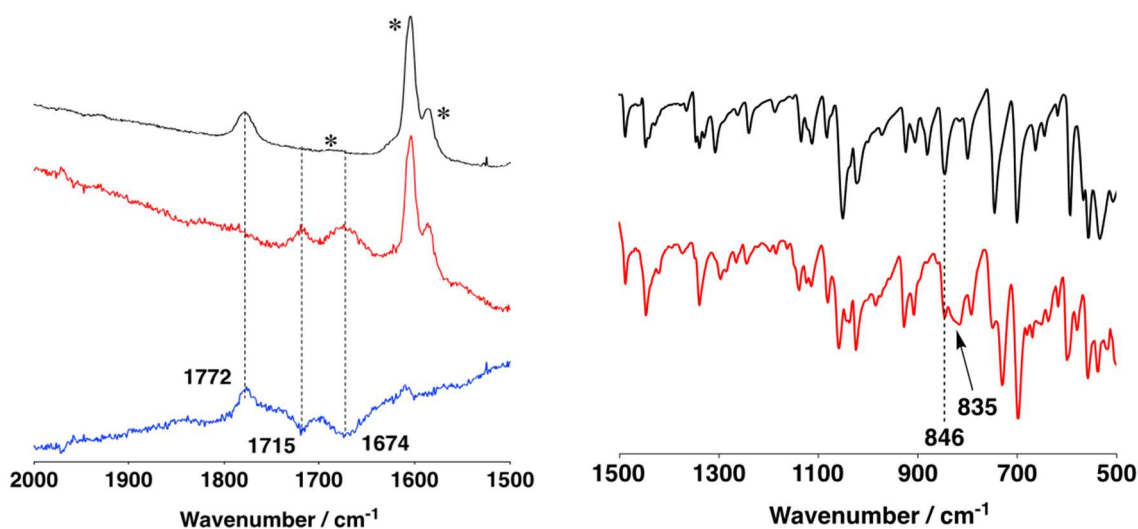


Figure 5-2. Resonance Raman spectra of **Cr1** (left) prepared under $^{14}\text{N}_2$ (black line), $^{15}\text{N}_2$ (red line), and difference (blue line) in toluene at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 355\text{ nm}$). Peaks with an asterisk note those of toluene as a solvent. And IR spectra (KBr) of **Cr1** (right) prepared under $^{14}\text{N}_2$ (black line) and $^{15}\text{N}_2$ (red line).

Cr1 の ^1H NMR スペクトルは常磁性を示しており、-13.3、-59.6、-89.1、および -122.4 ppm にブロードなピークを観測したが (Figure 5-3)、77 K におけるトルエン溶液中での EPR は、サイレントだった (Figure 5-4)。**Cr1** の磁気モーメントは、固体状態と溶液状態 (in toluene- d_8) で測定され、それぞれ SQUID 法 (Figure 5-5) と Evans 法で測定された。それぞれの値は $\mu_{\text{eff}}=2.96$ および $2.60 \mu_B$ だった。これらの結果から、**Cr1** は、2つのハイスピン Cr(IV)イオンが N_2^{2-} に結合していると考えられ、反強磁性結合を伴った高い対称性を持つ三核錯体モデルが適用できることを示している。[Cr^{IV}Cl(L^{Pen})]の線吸収近端 (XANES) スペクトルは、三方両錐構造を持つ Cr(IV)化合物の参照として測定された (Figure 5-6)。**Cr1** の XANES スペクトルは、[Cr^{IV}Cl(L^{Pen})]のデータと比較して **Cr1** が持つ、Cr イオンの価数が(IV)であることを示しており、この結果は SQUID のデータを裏付けている。

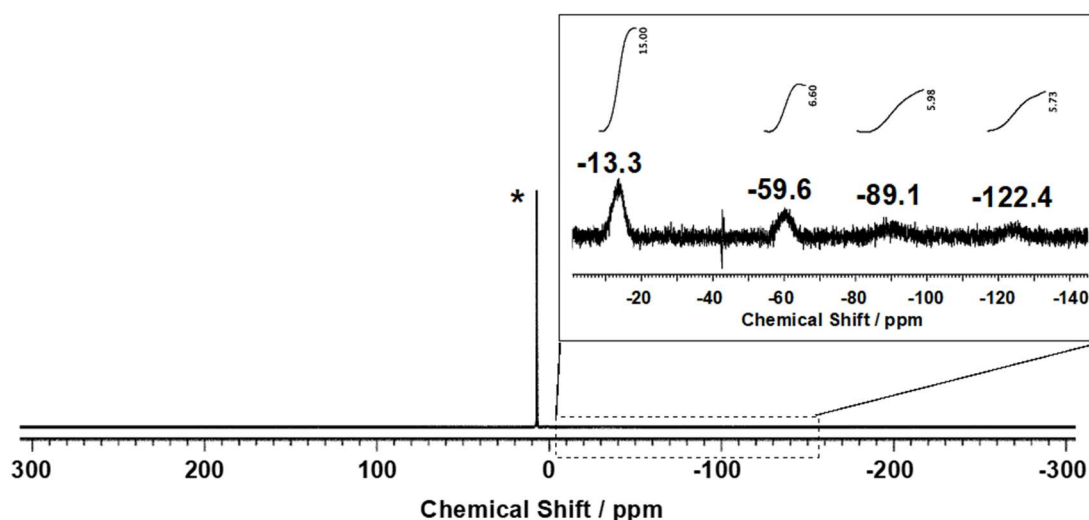


Figure 5-3. ^1H NMR spectrum (500 MHz) of **Cr1** in C_6D_6 . The peak with an asterisk shows solvent.

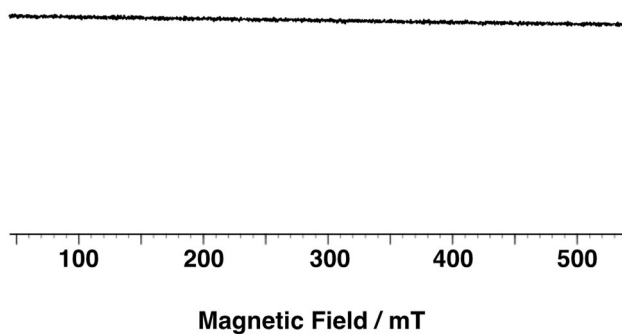


Figure 5-4. EPR spectrum of Cr1 in toluene at 77 K (9.138 GHz, 10 mW).

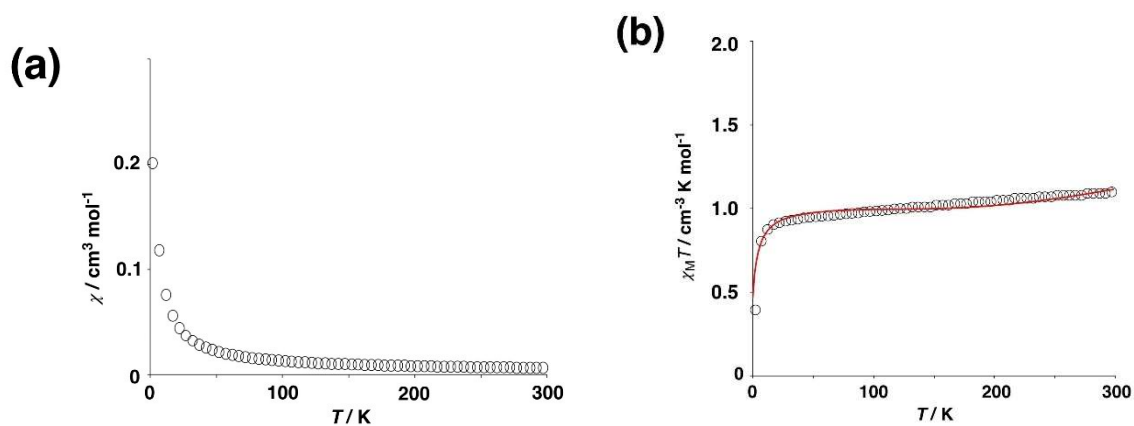


Figure 5-5. Magnetic susceptibility data for Cr1: (a) χ vs T ; (b) $\chi_M T$ vs T . The solid red line represents the fitted curve. From the best-fit, the parameters were $J_{\text{Cr-N2}} = -148(3) \text{ cm}^{-1}$, $q = -2.7(2) \text{ K}$, and $g = 2.029(5)$.

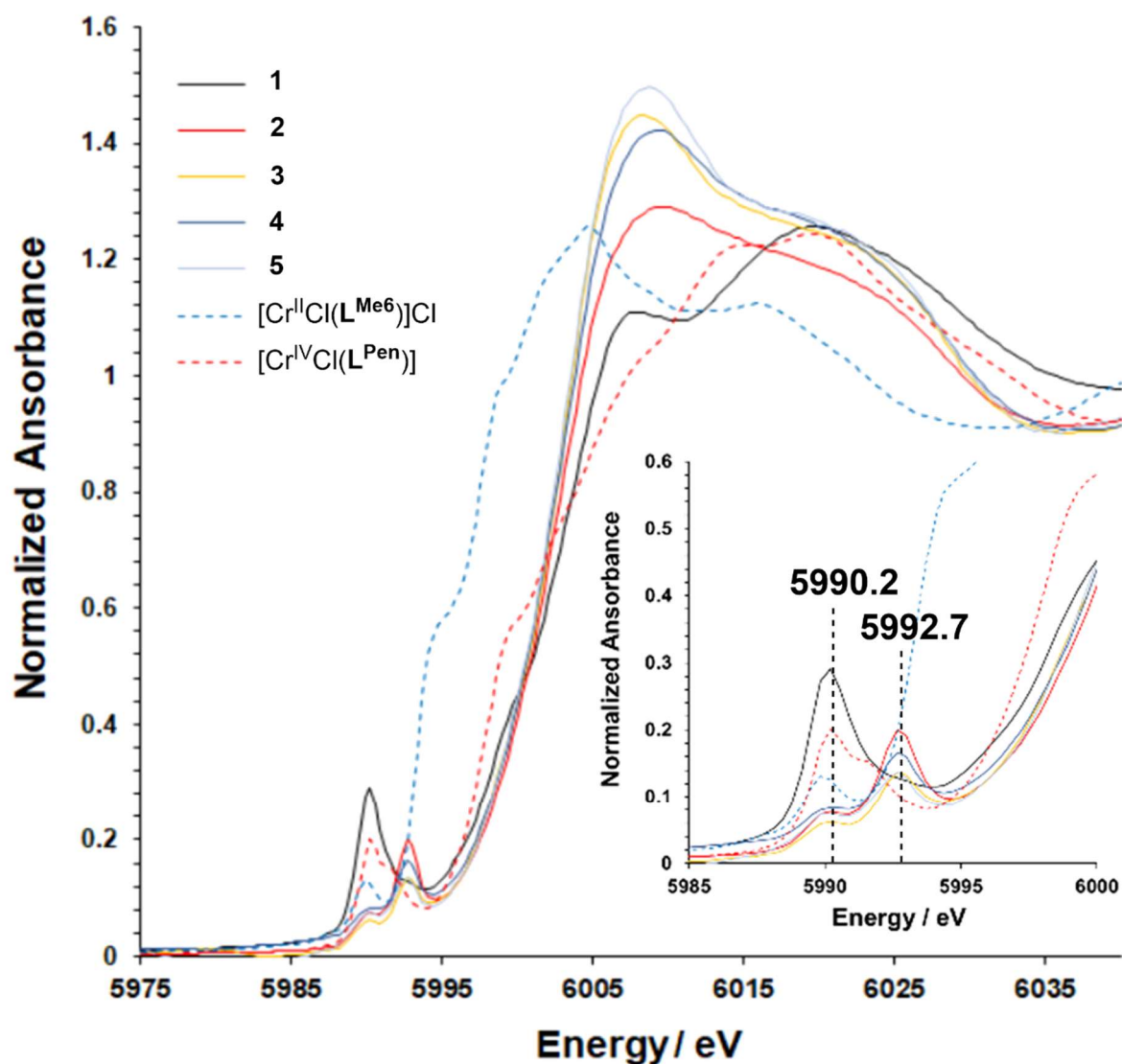
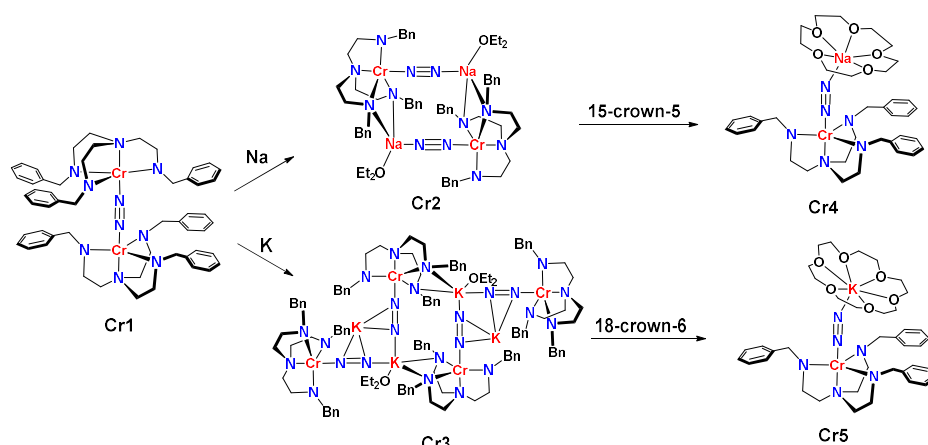


Figure 5-6. XANES spectra of Cr1 – Cr5. XANES spectrum of [Cr^{IV}Cl(L^{Pen})] is standard of D_{3h} Cr(IV) complex and XANES spectrum of [Cr^{II}Cl(L^{Me6})]Cl is standard of D_{3h} Cr(II) complex.

5.2.3. クロム(IV)窒素錯体 Cr2 – Cr5 の合成と結晶構造

Cr1 にアルカリ金属 (Na または K) (Cr1 に対して 10 当量) を反応させることで、それぞれ Na 付加体である Cr2、および、K 付加体である Cr3 を合成し、さらに Cr2 に 15-crown-5、Cr3 に 18-crown-6 をそれぞれ反応させることで、ヘテロ二核錯体である Cr4 および Cr5 を合成した (Scheme 5-2)。Cr2、Cr3、Cr4、および Cr5 は、Et₂O 溶液から -35 °C で数日間静置させることで、暗緑色の結晶が得られた。Cr2、Cr3、Cr4、および Cr5 の結晶構造は、単結晶 X 線結晶構造解析によって明らかになり、それぞれの構造を Figure 5-7、5-8、および 5-9 に示した。また、結晶学的パラメータと主な結合長と角度は、それぞれ Table 5-1、5-3、5-4 および 5-5 に示した。これらのクロム錯体の Cr イオンの周りの配位構造は、平面位に 3 つのアミド N 原子、軸位にアミン N 原子と N₂ 分子を持つ三方両錐体構造だった。

錯体 Cr2 – Cr5 の XANES スペクトルを Figure 5-6 に示した。XANES スペクトルにおける main-edge の立ち上がり位置がクロム(II)錯体である [Cr^{II}Cl(L^{Me6})]Cl にはではなく、Cr1 および [Cr^{IV}Cl(L^{Pen})] に近いことから、錯体 Cr2 – Cr5 は、Cr1 と 4p 軌道がさほど変化していないことを示唆している。これは、錯体 Cr2 – Cr5 は、Cr1 と同じ IV 価であることを示している。この反応機構については不明だが、アルカリ金属を加えたことで、Cr1 がもつ片方のクロム錯体だけが、還元されることで (Cr^{IV}—N₂²⁻—Cr^{II} + 2AM⁺)、脱離し Cr2 – Cr5 が形成されたものと推測される (Cr^{IV}—N₂²⁻—AM⁺ + Cr^{II}AM⁺)。還元体と考えられる Cr^{II}AM⁺ が再度 N₂ を配位させるかどうかはまだ不明である。



Scheme 5-2. Synthetic scheme of dinitrogen chromium complexes Cr2 – Cr5

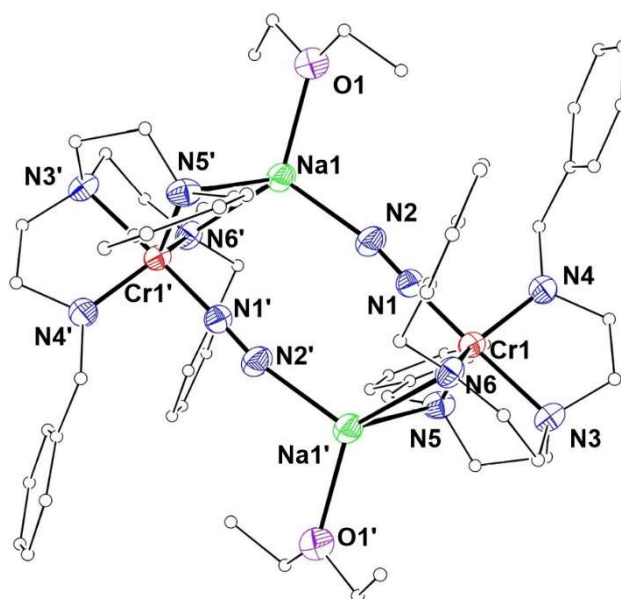


Figure 5-7. ORTEP drawing (50 % probability) of **Cr2**. Hydrogen atoms are omitted and carbon atoms are drawn as spheres for clarity. For complex **Cr2**, the atoms with and without a prime are related with a relation of a center of symmetry each other (1-x, 1-y, 1-z).

Table 5-3. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for **Cr2**

Cr2					
Cr1–N1	1.7621(14)	Cr1–N3	2.1133(13)	Cr1–N4	1.8740(15)
Cr1–N5	1.9143(14)	Cr1–N6	1.8841(14)	Na1–N2	2.2731(16)
Na1–N5'	2.5875(15)	Na1–N6'	2.6002(18)	Na1–O1	2.3819(16)
N1–N2	1.1624(19)	Cr1•••Na1'	3.0085(8)		
N1–Cr1–N3	178.20(6)	N1–Cr1–N4	95.46(6)	N1–Cr1–N5	97.93(6)
N1–Cr1–N6	97.46(6)	N3–Cr1–N4	82.74(6)	N3–Cr1–N5	83.11(6)
N3–Cr1–N6	83.50(6)	N4–Cr1–N5	125.46(6)	N4–Cr1–N6	119.02(7)
N5–Cr1–N6	111.21(6)	N2–Na1–N5'	115.19(5)	N2–Na1–N6'	112.08(6)
N2–Na1–O1	109.40(6)	N5'–Na1–N6'	74.34(5)	N5'–Na1–O1	131.45(6)
N6'–Na1–O1	106.00(6)	Cr1–N1–N2	177.75(14)	Na1–N2–N1	168.72(14)

^a For complex **2**, the atoms with and without a prime are related with a relation of a center of symmetry each other (1-x, 1-y, 1-z).

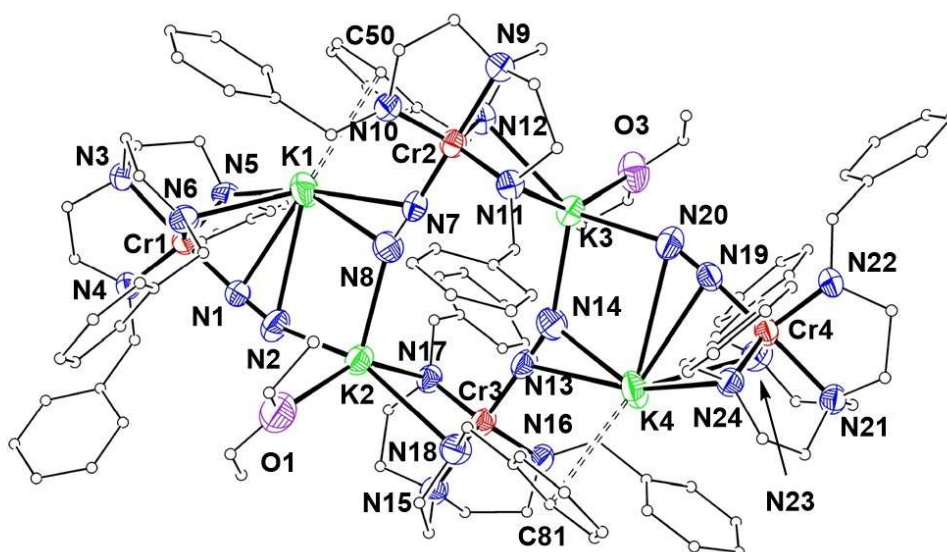


Figure 5-8. ORTEP drawing (50 % probability) of **Cr3**. Hydrogen atoms are omitted and carbon atoms are drawn as spheres for clarity.

Table 5-4. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for **Cr3**

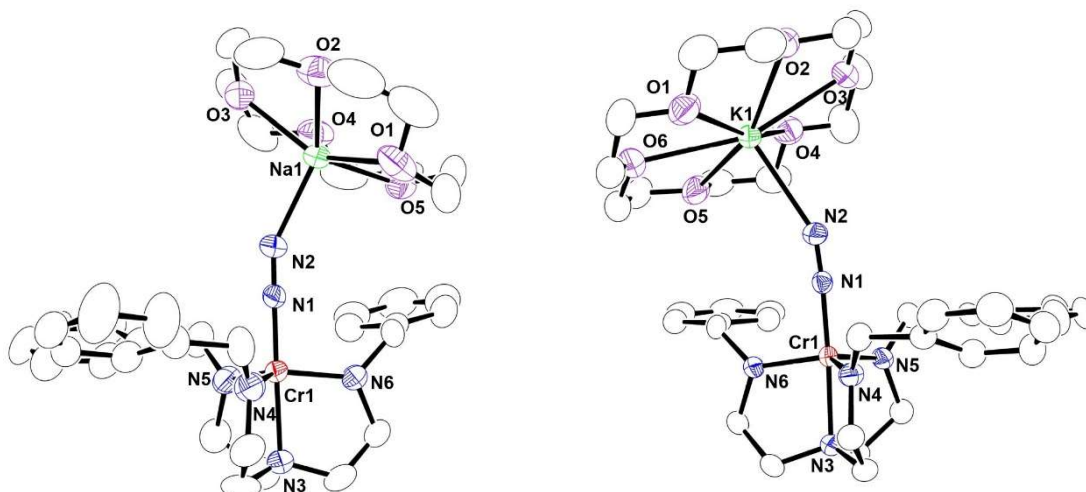
Cr3					
Cr1–N1	1.757(4)	Cr1–N3	2.103(3)	Cr1–N4	1.866(3)
Cr1–N5	1.899(4)	Cr1–N6	1.904(3)	Cr2–N7	1.751(4)
Cr2–N9	2.108(4)	Cr2–N10	1.874(4)	Cr2–N11	1.873(3)
Cr2–N12	1.898(3)	Cr3–N13	1.752(4)	Cr3–N15	2.098(4)
Cr3–N16	1.878(4)	Cr3–N17	1.885(3)	Cr3–N18	1.890(4)
Cr4–N19	1.758(4)	Cr4–N21	2.104(3)	Cr4–N22	1.854(3)
Cr4–N23	1.889(4)	Cr4–N24	1.906(3)	K1–N1	3.026(4)
K1–N2	3.315(4)	K1–N5	2.951(4)	K1–N6	2.950(4)
K1–N7	3.235(3)	K1–N8	2.800(4)	K2–N2	2.778(4)
K2–N8	2.692(4)	K2–N17	2.866(4)	K2–N18	3.023(4)
K2–O1	2.793(5)	K3–N11	2.899(3)	K3–N12	2.046(4)
K3–N14	2.662(4)	K3–N20	2.729(4)	K3–O3	2.651
K4–N13	3.106(3)	K4–N14	2.767(4)	K4–N19	3.086(4)
K4–N20	3.414(4)	K4–N23	3.111(4)	K4–N24	2.871(3)
N1–N2	1.169(4)	N7–N8	1.182(4)	N13–N14	1.177(5)
N19–N20	1.166(4)				

Table 5-4. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Cr3 (continued)

N1–Cr1–N3	176.80(15)	N1–Cr1–N4	99.51(15)	N1–Cr1–N5	96.41(16)
N1–Cr1–N6	94.69(15)	N3–Cr1–N4	83.48(14)	N3–Cr1–N5	83.21(15)
N3–Cr1–N6	82.66(14)	N4–Cr1–N5	116.30(15)	N4–Cr1–N6	123.45(15)
N5–Cr1–N6	115.98(16)	N7–Cr2–N9	179.47(16)	N7–Cr2–N10	97.02(16)
N7–Cr2–N11	97.69(15)	N7–Cr2–N12	97.11(16)	N9–Cr2–N10	82.97(15)
N9–Cr2–N11	82.78(14)	N9–Cr2–N12	82.46(15)	N10–Cr2–N11	118.22(15)
N10–Cr2–N12	122.66(15)	N11–Cr2–N12	114.38(15)	N13–Cr3–N15	179.40(17)
N13–Cr3–N16	97.47(17)	N13–Cr3–N17	96.48(15)	N13–Cr3–N18	97.87(17)
N15–Cr3–N16	82.62(16)	N15–Cr3–N17	82.97(15)	N15–Cr3–N18	82.57(16)
N16–Cr3–N17	118.95(16)	N16–Cr3–N18	122.71(17)	N17–Cr3–N18	113.57(16)
N19–Cr4–N21	177.84(16)	N19–Cr4–N22	98.82(16)	N19–Cr4–N23	95.96(16)
N19–Cr4–N24	96.67(15)	N21–Cr4–N22	83.34(15)	N21–Cr4–N23	82.74(14)
N21–Cr4–N24	82.42(14)	N22–Cr4–N23	122.66(17)	N22–Cr4–N24	116.12(15)
N23–Cr4–N24	116.61(16)	N1–K1–N2	20.59(8)	N1–K1–N5	54.29(9)
N1–K1–N6	53.58(10)	N1–K1–N7	119.08(10)	N1–K1–N8	98.10(11)
N2–K1–N5	71.14(9)	N2–K1–N6	68.85(10)	N2–K1–N7	99.96(9)
N2–K1–N8	78.97(10)	N5–K1–N6	66.25(10)	N5–K1–N7	165.61(10)
N5–K1–N8	148.41(11)	N6–K1–N7	122.01(9)	N6–K1–N8	112.27(11)
N7–K1–N8	21.03(9)	N2–K2–N8	91.21(11)	N2–K2–N17	86.35(11)
N2–K2–N18	141.95(11)	N2–K2–O1	94.17(12)	N8–K2–N17	99.02(12)
N8–K2–N18	116.29(11)	N8–K2–O1	116.10(14)	N17–K2–N18	64.78(10)
N17–K2–O1	144.84(13)	N18–K2–O1	96.15(11)	N11–K3–N12	65.67(9)
N11–K3–N14	104.58(12)	N11–K3–N20	88.76(11)	N11–K3–O3	153.893
N12–K3–N14	125.66(12)	N12–K3–N20	141.37(11)	N12–K3–O3	91.319
N14–K3–N20	87.33(12)	N14–K3–O3	98.824	N20–K3–O3	103.899
N13–K4–N14	22.16(9)	N13–K4–N19	113.51(10)	N13–K4–N20	95.32(10)
N13–K4–N23	119.46(10)	N13–K4–N24	162.79(11)	N14–K4–N19	91.41(11)
N14–K4–N20	73.21(11)	N14–K4–N23	107.69(12)	N14–K4–N24	142.91(12)
N19–K4–N23	51.89(10)	N19–K4–N24	54.61(9)	N20–K4–N23	66.89(10)
N20–K4–N24	70.71(9)	N23–K4–N24	65.20(9)	N2–N1–Cr1	173.7(4)
N8–N7–Cr2	178.3(3)	N14–N13–Cr3	179.2(4)	N20–N19–Cr4	175.9(4)

Table 5-4. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Cr3 (continued)

N1–N2–K1	65.6(3)	N2–N1–K1	93.8(3)	N1–N2–K2	143.8(3)
N7–N8–K1	100.7(3)	N8–N7–K1	58.3(2)	N7–N8–K2	157.8(3)
N13–N14–K3	154.8(3)	N19–N20–K3	148.2(3)	N13–N14–K4	95.3(3)
N14–N13–K4	62.5(2)	N19–N20–K4	64.0(2)	N20–N19–K4	96.2(3)
K1–N8–K2	101.48(12)	K3–N14–K4	108.28(13)		

**Figure 5-9.** ORTEP drawings (50 % probability) of Cr4 (left) and Cr5 (right). Hydrogen atoms are omitted for clarity.**Table 5-5.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Cr4 and Cr5

Cr4					
Cr–N1	1.755(3)	Cr1–N3	2.113(3)	Cr1–N4	1.872(3)
Cr1–N5	1.892(3)	Cr1–N6	1.883(3)	Na1–N2	2.330(3)
Na1–O1	2.432(3)	Na1–O2	2.383(4)	Na1–O3	2.365(3)
Na1–O4	2.454(3)	Na1–O5	2.352(3)	N1–N2	1.163(4)
N1–Cr1–N3	179.11(11)	N1–Cr1–N4	97.20(14)	N1–Cr1–N5	97.87(13)
N1–Cr1–N6	96.66(11)	N3–Cr1–N4	83.01(15)	N3–Cr1–N5	82.77(14)
N3–Cr1–N6	82.49(11)	N4–Cr1–N5	119.29(15)	N4–Cr1–N6	118.45(13)
N5–Cr1–N6	117.57(14)	N2–Na1–O1	107.33(11)	N2–Na1–O2	138.65(13)
N2–Na1–O3	101.41(11)	N2–Na1–O4	98.90(12)	N2–Na1–O5	95.12(11)
O1–Na1–O2	68.62(13)	O1–Na1–O3	138.05(15)	O1–Na1–O4	133.13(12)
O1–Na1–O5	70.21(13)	O2–Na1–O3	69.58(14)	O2–Na1–O4	113.56(12)

Table 5-5. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Cr4 and Cr5 (continued)

O2–Na1–O5	119.38(12)	O3–Na1–O4	69.01(13)	O3–Na1–O5	136.99(13)
O4–Na1–O5	69.35(11)	Cr1–N1–N2	179.1(3)	Na1–N2–N1	152.6(2)
Cr5					
Cr1–N1	1.7678(15)	Cr1–N3	2.1226(14)	Cr1–N4	1.8970(15)
Cr1–N5	1.8843(15)	Cr1–N6	1.8994(14)	K1–N2	2.7822(16)
K1–O1	2.8620(17)	K1–O2	2.8232(14)	K1–O3	2.7912(15)
K1–O4	2.8681(17)	K1–O5	2.7815(16)	K1–O6	2.8446(17)
N1–N2	1.167(2)				
N1–Cr1–N3	177.33(6)	N1–Cr1–N4	97.71(6)	N1–Cr1–N5	99.28(7)
N1–Cr1–N6	95.55(6)	N3–Cr1–N4	82.75(6)	N3–Cr1–N5	82.78(6)
N3–Cr1–N6	81.98(6)	N4–Cr1–N5	117.70(7)	N4–Cr1–N6	120.86(7)
N5–Cr1–N6	116.40(7)	N2–K1–O1	112.85(5)	N2–K1–O2	114.23(5)
N2–K1–O3	89.83(5)	N2–K1–O4	86.38(5)	N2–K1–O5	86.07(5)
N2–K1–O6	110.51(5)	O1–K1–O2	59.51(5)	O1–K1–O3	119.08(5)
O1–K1–O4	160.73(5)	O1–K1–O5	118.25(5)	O1–K1–O6	58.88(5)
O2–K1–O3	59.61(5)	O2–K1–O4	114.86(5)	O2–K1–O5	159.22(5)
O2–K1–O6	113.44(5)	O3–K1–O4	59.53(5)	O3–K1–O5	119.10(6)
O3–K1–O6	158.94(5)	O4–K1–O5	59.57(5)	O4–K1–O6	114.62(6)
O5–K1–O6	59.43(6)	Cr1–N1–N2	175.97(14)	K1–N2–N1	154.03(13)

Cr2 は、単位格子内に 2 つの Cr–N₂–Na 部分を含み、それらは、互いに対称の位置にある (Figure 5-7)。各 Na⁺イオンは、N₂ 配位子の末端窒素、2 つのアミド N 原子、および Et₂O の O 原子と相互作用している。**Cr3** は、ユニットセル内の 4 つの [CrK(L^{Bn})(N₂)] 部分で構成され、4 つの N₂ 配位子は、エンドオンおよびサイドオンタイプで 2 つの K⁺ と相互作用しており、Cr イオンの間で架橋している (Figure 5-4)。**Cr4** と **Cr5** は互いに非常によく似た構造を持っており、クロムイオンとクラウンエーテルが配位したアルカリ金属イオン (Na⁺ または K⁺) の間に窒素分子が架橋している (Figure 5-5)。これらの錯体が持つ N–N および Cr–N_{N2} の結合長はいずれも、**Cr1a** (1.188(4) および 1.805(2) Å) および **Cr1b** (1.185(7) および 1.804(4) Å) よりも短い傾向にあった。一方で、**Cr2**、**Cr3**、**Cr4**、および **Cr5** の Cr–N_{amide} および Cr–N_{amine} の結合長は、**Cr1** の結合長よりも長くなっていた。

Cr4 および **Cr5** のクラウンエーテルがもつ酸素原子がなす平面の平均とアルカリ金属イオンの距離は、それぞれ 0.747(2) および 0.4998(10) Å であった。**Cr4** の Na⁺イオンは **Cr5** の K⁺イオンよりも平面から離れていることを示している。**Cr2**、**Cr4**、および **Cr5** の AM—N_{N2} (AM = Na⁺, K⁺) 結合長は、それぞれ 2.2731(16)、2.330(3)、および 2.7822(16) Å であり、**Cr3** における K—N_{N2} の平均結合長はエンドオンモードで 2.715 Å、サイドオンモードで 3.094 Å であった。過去に報告されている η¹ でナトリウムイオンが相互作用している窒素錯体における Na—N_{N2} の結合長は 2.160 – 2.489 Å であり、**Cr2** と **Cr4** の Na—N_{N2} の結合長はこの範囲内にある^[15,16]。一方で、**Cr3** および **Cr5** の K—N_{N2} は、過去に報告されているものよりも長い。(η¹: 2.536–2.726 Å、η²: 2.697–3.003 Å)^[17,18]。このことは **Cr3** と **Cr5** において、K⁺と窒素分子は比較的弱く相互作用していることを示唆している。

5.2.4. 錯体 **Cr2** – **Cr5** の Cr K-edge XANES スペクトル

錯体 **Cr2** – **Cr5** の Cr K-edge XANES スペクトルおよび三角両錐構造をもつ Cr(II)錯体 ([Cr^{II}Cl(L^{Me2})]Cl) のスペクトルを Figure 5-6 に示した。これらの結果は、**Cr2** – **Cr5** におけるそれぞれの Cr イオンの酸化状態が IV である可能性が高いことを示唆している。Cr(II)標準錯体 ([Cr^{II}Cl(L^{Me2})]Cl) との比較により、錯体 **Cr2** – **Cr5** のそれぞれの Cr イオンの酸化状態がすべて II であることは否定でき、**Cr2** – **Cr5** の Cr イオンの酸化状態が III である場合、Cr(II)標準錯体と Cr(IV)標準錯体のスペクトルの中央付近でメインエッジの立ち上がりが見られると考えられる。このため、錯体 **Cr2** – **Cr5** のそれぞれの Cr イオンの酸化状態は III ではなく IV であることが妥当と考えられる。

錯体 **Cr2** – **Cr5** では、5990.2 eV の pre-edge ピークの位置は、**Cr1** と比較して変化せず、5992.7 eV に新しいピークが観察された。5990.2 eV のピークは dx²-y² 軌道に由来すると予想され、5992.7 eV のピークは dz² 軌道に由来すると予想される (以下の DFT 計算セクションを参照)。したがって、**Cr1** と還元剤としてのナトリウムまたはカリウム金属との反応では、まず **Cr1** の片側の Cr(IV)が Cr(II)に還元されて脱離し、このフラグメントが再び N₂ が配位されることによって Cr(IV)-N₂-AM 種を形成し、その後、多量体化して **Cr2** および **Cr3** を形成すると考えられる。**Cr1** およびの **Cr2** – **Cr5** の XANES スペクトル挙動から推測されるように、これらの結果は、N₂²⁻(ジアゼンジイド) が Cr(IV)と Cr(IV)または

Cr(IV)とアルカリ金属イオンの間に架橋されていることを示している。

5.2.5. クロム(IV)窒素錯体 Cr2 – Cr5 の分光学的特性

Cr2、Cr3、Cr4、およびCr5のN—N伸縮振動 $\nu(\text{N—N})$ は、それらの結晶構造から明らかなように、IR活性である必要がある。そこで、固体状態のIRスペクトルを測定した。 $\nu(\text{N—N})$ は、Cr2では 1813 cm^{-1} 、Cr3では 1804 および 1774 cm^{-1} 、Cr4では 1813 cm^{-1} 、Cr5では 1807 cm^{-1} で観測された (Figure 5-10、5-11)。

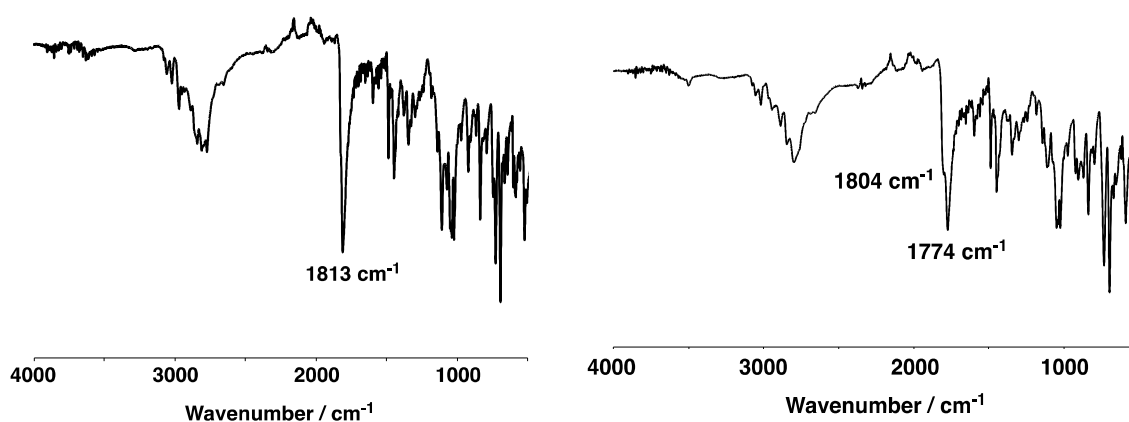


Figure 5-10. IR spectrum of 2 (left) and 3 (right) (KBr)

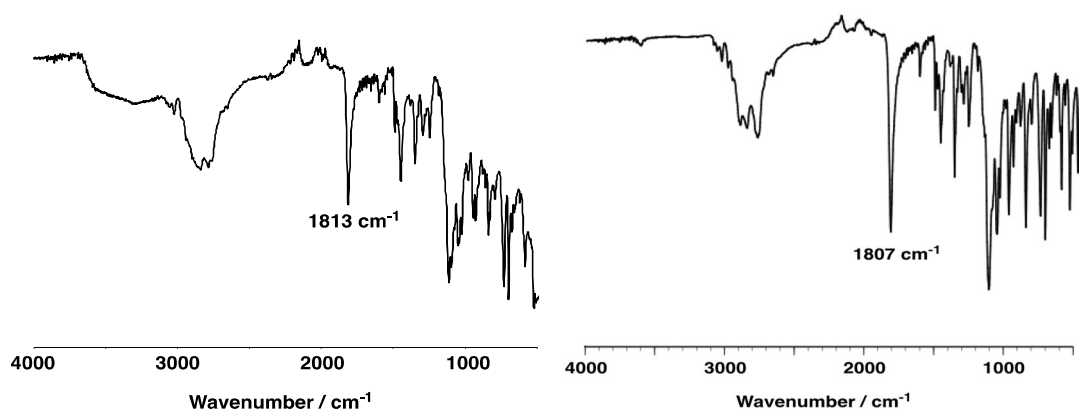


Figure 5-11. IR spectrum of 4 (left) and 5 (right) (KBr)

Cr3 で検出された 2 つのピークは、結晶構造に見られる 2 種類の N₂ 配位に対応している (N1—N2、N19—N20 = 1.1675 (av.) Å および N7—N8、N13—N14 = 1.1795 (av.) Å)。ν(N—N) 値の順序は 3 < 5 < 2, 4 となり、N—N 結合長の順序 2, 4 < 5 < 3 と非常によく対応している。しかし、この結果は、プッシュプル効果から予想される傾向に反している^[23]。これは、クロムとカリウムイオンのペアが、クロムとナトリウムイオンのペアよりも N—N 結合を活性化する可能性が高いことを示唆している。実際、後述するように、**Cr3** と **Cr5** は **Cr2** と **Cr4** よりも高い窒素反応性を示した。

溶液中のクロム錯体 **Cr2**、**Cr3**、**Cr4**、および **Cr5** の構造および電子状態を得るために、¹H NMR スペクトルを C₆D₆ 溶液中で測定した。それぞれ Figure 5-12、5-13、5-14、および 5-15 に示すように、それらはすべて反磁性であった。

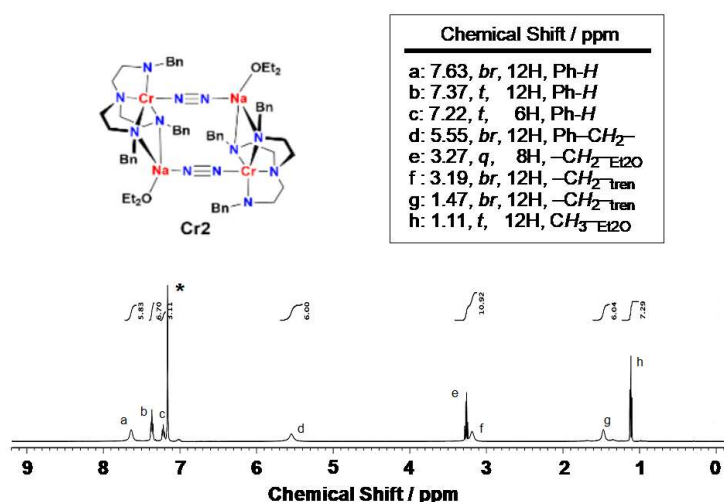


Figure 5-12. ¹H NMR spectrum (500 MHz) of Cr2 in C₆D₆. The peak with an asterisk shows solvent.

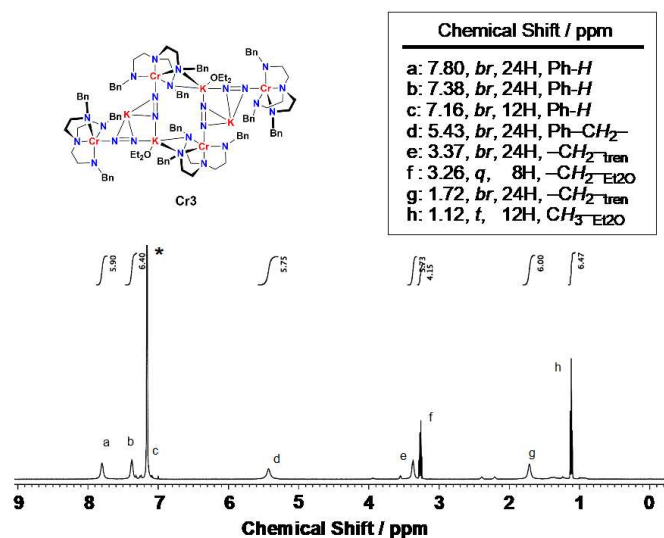


Figure 5-13. ¹H NMR spectrum (500 MHz) of Cr3 in C₆D₆. The peak with an asterisk shows solvent.

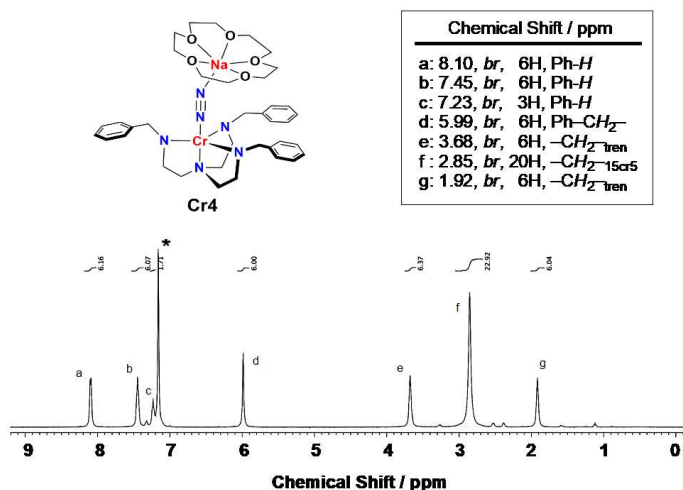


Figure 5-14. ¹H NMR spectrum (500 MHz) of Cr4 in C₆D₆. The peak with an asterisk shows solvent.

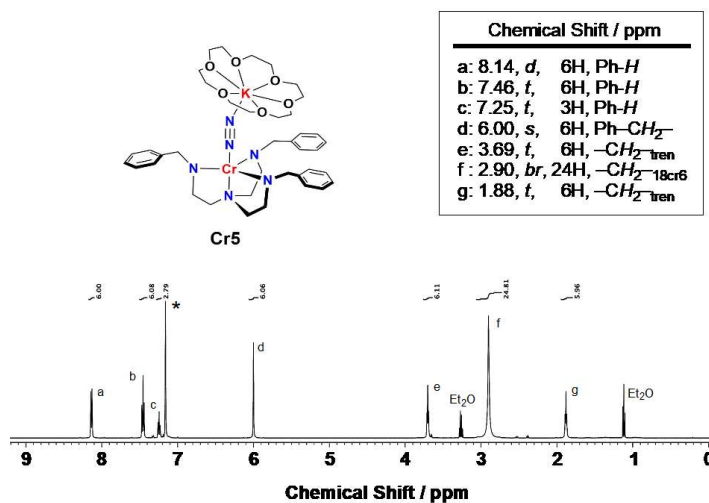


Figure 5-15. ¹H NMR spectrum (500 MHz) of Cr5 in C₆D₆. The peak with an asterisk shows solvent.

Cr2 と **Cr3** のシグナルはブロードなので、高次の凝集体が固体状態だけでなく溶液でも動的に形成される可能性がある。したがって、25 – 65 °C における温度可変 ^1H NMR 測定を行った。その結果、**Cr2** と **Cr3** のピークは温度の上昇とともにわずかに鋭くなったが、どちらの場合もこの温度範囲で新しいピークは観測されなかった (Figure 5-16、5-17)。

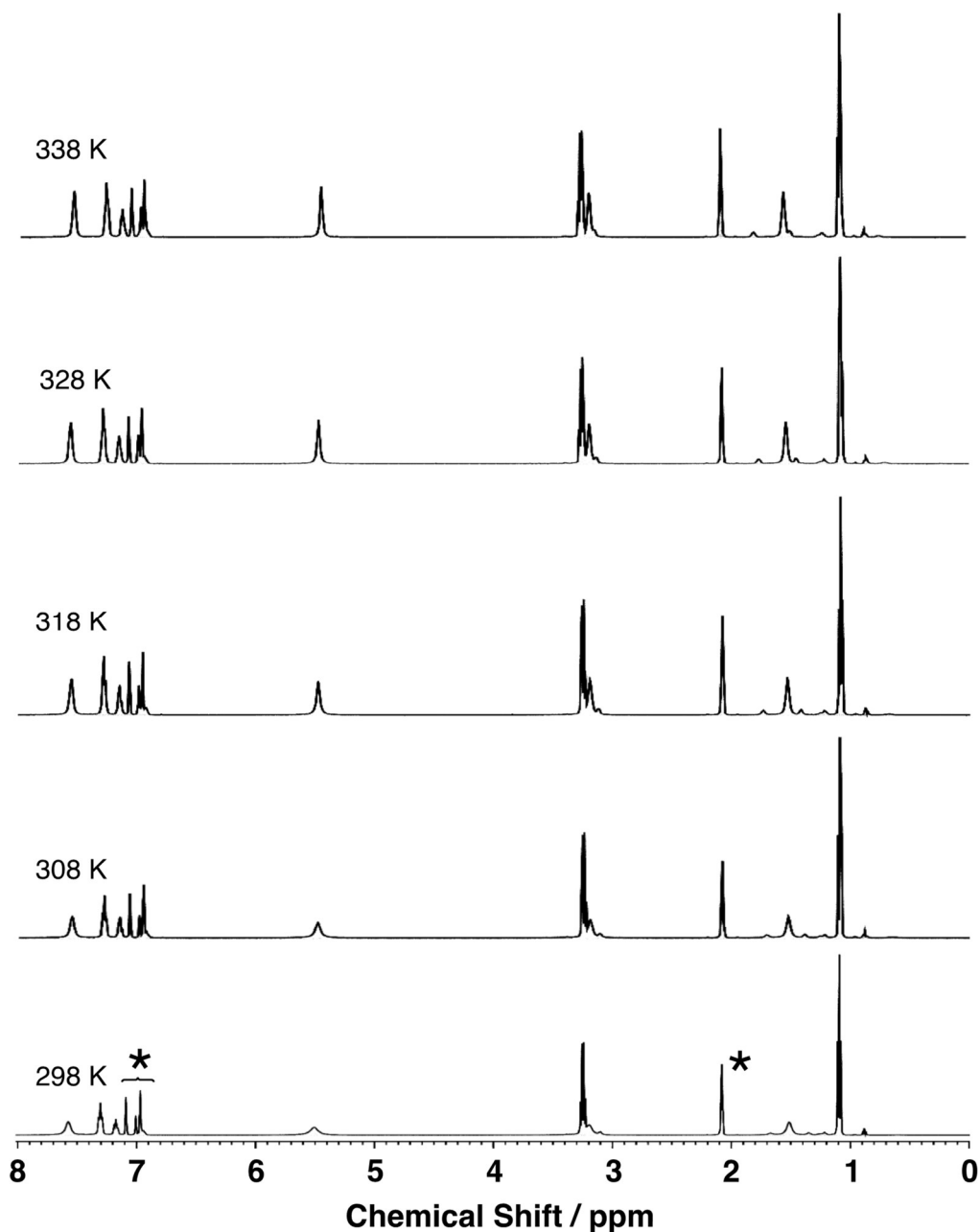


Figure 5-16. ^1H NMR spectra (500 MHz) of **Cr2** in $\text{toluene-}d_8$ at 298, 308, 318, 328, 338 K. The peaks with an asterisk show solvents.

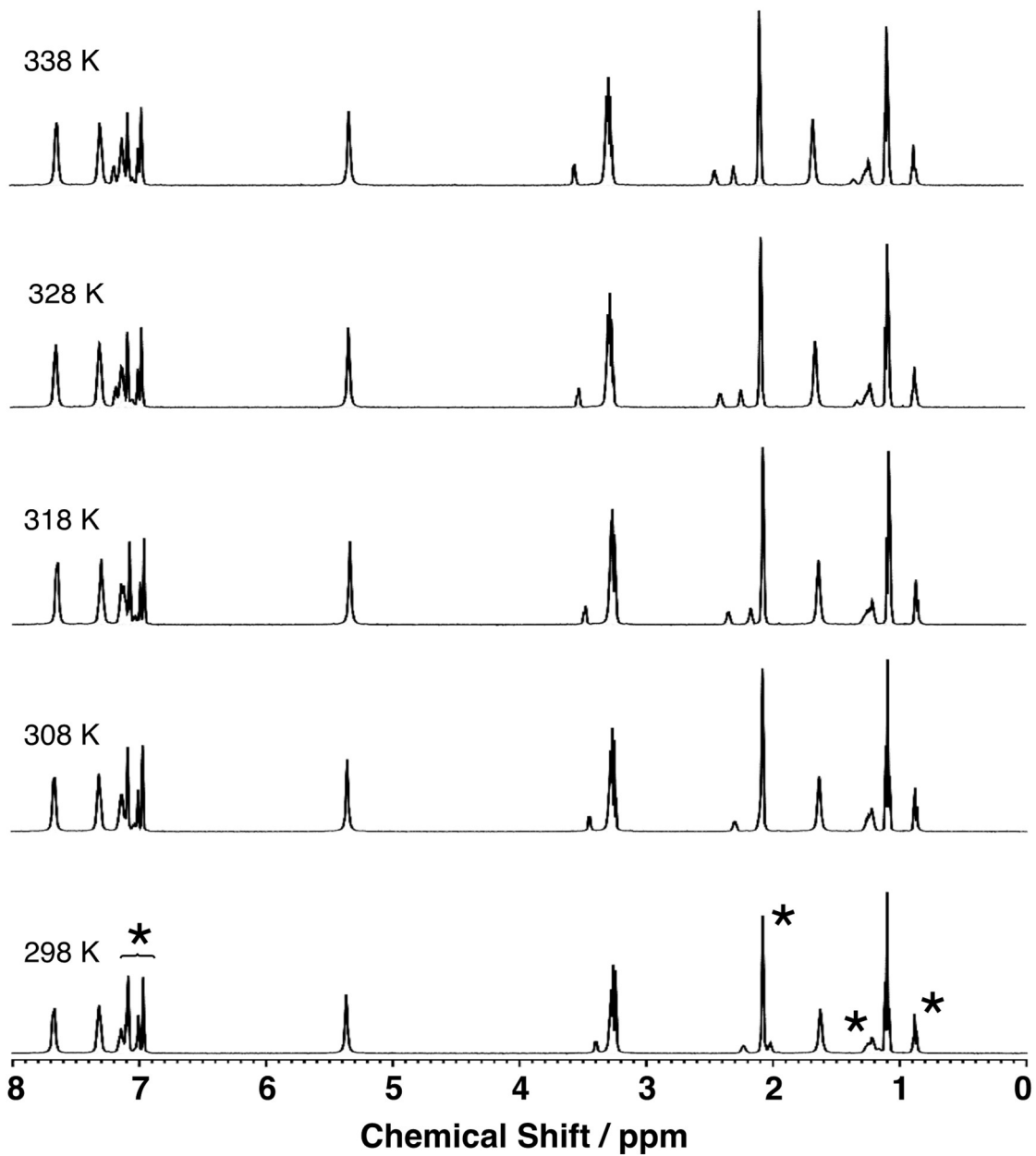


Figure 5-17. ^1H NMR spectra (500 MHz) of $\text{Cr}3$ in toluene- d_8 at 298, 308, 318, 328, 338 K. The peaks with an asterisk show solvents (toluene and n -hexane).

したがって、この温度範囲で C_6D_6 の **Cr2** と **Cr3** の溶液構造を決定することはできなかった。また、**Cr4** と **Cr5** は 1H NMR スペクトルが単純であることから、溶液中でも $L^{Bn}Cr-N_2-AM-cr$ $\{(AM, cr) = (Na^+, 15\text{-crown-5}), (K^+, 18\text{-クラウン-6})\}$ の三方両錐体構造を保っていると考えられる。**Cr3**、**Cr4**、および **Cr5** の ^{15}N NMR スペクトルも測定され、窒素分子の N 原子が Cr に結合している原子を α とし、末端 N 原子を β としたとき、それらの化学シフト値は次のとおりになった (Figure 5-18)。**Cr3** では 1.79 (N_α) および -71.26 (N_β) ppm、**Cr4** では 4.19 (N_α) および -36.90 (N_β) ppm、**Cr5** では 4.79 (N_α) および -25.22 (N_β) ppm となった。**Cr4** と **Cr5** の ^{15}N NMR の結果を比較すると、**Cr4** の 2つのピークは **Cr5** よりも高い磁場で観測されることから、**Cr4** の N_2 配位子の電子密度は **Cr5** よりも局在化していると考えられる^[22]。**Cr5** のピークは **Cr3** よりも低磁場側に観測されたが、これは **Cr5** のクラウンエーテルとの強い結合の影響によるものと考えられる。**Cr2** の ^{15}N NMR スペクトルは緩和時間が長くなるため観測されなかった。

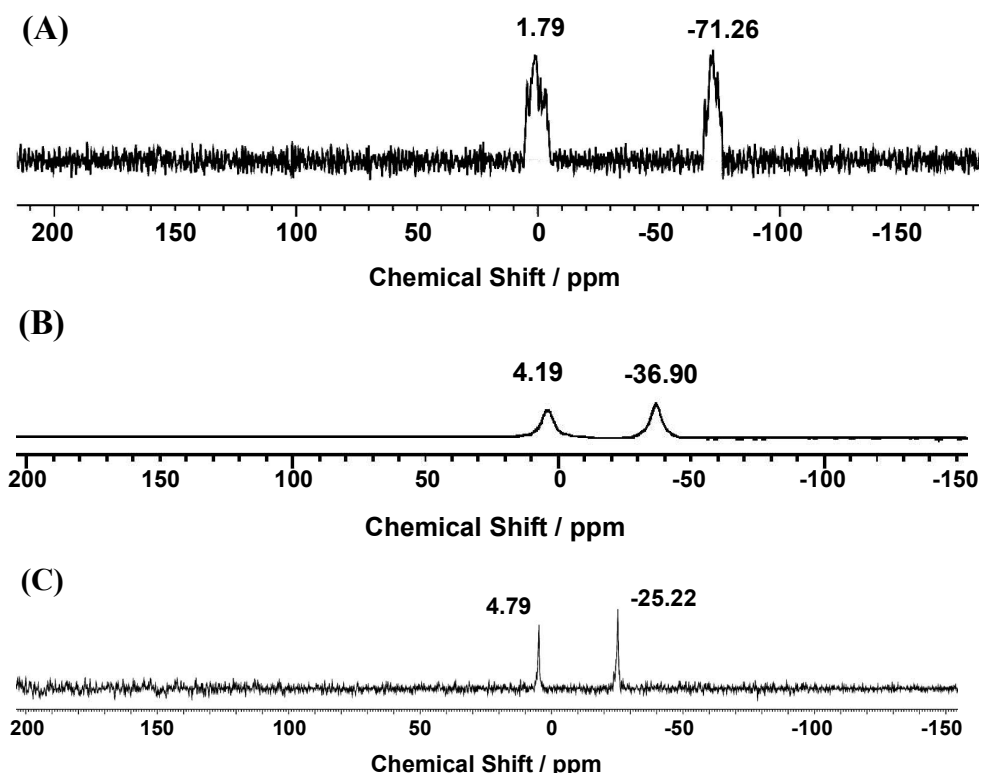


Figure 5-18. ^{15}N NMR spectra of **Cr3** (spectrum A), **Cr4** (spectrum B), and $^{15}N\{^1H\}$ NMR spectrum of **Cr5** (spectrum C) in C_6D_6 .

5.2.6. 錯体 Cr1 – Cr5 における配位窒素分子のプロトン化反応

N₂ 配位子のプロトン化反応をこれらの錯体に対して行った。過去の報告では、クロム窒素錯体に対し、過剰なプロトン源 (HCl、HOTf、またはピリジニウム塩) を使用した NH₃、N₂H₄、および N(SiMe₃)₃ への化学量論的または触媒的変換を報告している^[7m,10c,e,f,g,j,l,m,n,q]。特に、Mock、Xi、および Murray らは、過剰な Me₃SiCl および Na または K の存在下でクロム錯体を反応させることによって、N₂ の触媒的シリル化に成功している^[10f,m,n]。Nishibahyashi らは PCP 型ピンサー配位子を有するクロム錯体が、N₂ から直接 NH₃ と N₂H₄ に触媒的な変換することを報告した^[10e]。この場合、Cr1(IV)と HOTf との反応で NH₃ と N₂H₄ は生成しなかった。これは、プロトン化の速度論的部局である金属またはトレン配位子が原因である可能性があり、バックドネーションが減り、N₂ が遊離すると考えられる。

一方、Cr2、Cr3、Cr4、および Cr5 と HOTf の反応では、収率は非常に低いものの、プロトン化生成物として NH₃ および N₂H₄ が検出された (Table 5-6)。そこで、これらの錯体に還元剤と酸を反応させた (Cr2、Cr3、Cr4、または Cr5 に対して両方とも 80 当量、NH₃ と N₂H₄ の収率は両方ともクロムイオンの当量として計算された)。その結果、Cr1 を使用した場合の NH₄⁺ と N₂H₅⁺ の収率は、それぞれ 19.3% と 15.4% まで増加した (Table 5-6, entry 3)。

NH₃ および N₂H₄ は、¹H および ¹⁵N NMR と *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド法を使用して、反応生成物として検出および定量化した (Figure 5-20、5-21、5-22)^[9a,24]。NH₄⁺ の ¹H NMR スペクトルは、7.01 ppm (¹J_{NH} = 51 Hz) でのトリプレットのピーク (*I* = 1 (¹⁴N)) と、Cr1' を使用した場合、同じ位置でダブルットのピーク (*I* = 1/2 (¹⁵N)) (¹J_{NH} = 72 Hz) で確認した (Figure 5-19)。Cr1 の代わりに Cr1' を使用した同様の反応から得られた生成物の ¹⁵N{¹H} NMR スペクトルは、-330.46 および -357.90 ppm に 2 つのピークを示し、それぞれ N₂H₅⁺ および NH₄⁺ に割り当てられた (Figure 5-20)。K[C₁₀H₈] を還元剤として使用した場合 (Table 5-6, entry 3, 4, 7, 8, 11, 12)、N₂ の全体的な変換収率は、Na[C₁₀H₈] を使用した場合よりも高かった。これは K⁺ と N₂ 配位子の間の相互作用が弱いこと、N₂ 配位子のプロトン化が促進され、K⁺ を含む系の方が Na⁺ を含む系よりも変換収率が高くなったと考えられる。一方、Cr1、Cr2、Cr3、Cr4、および Cr5 のプロトン化反応では、プロトン源として HCl を使用した場合、N₂H₄ のみが得られた (Table 5-6, entry 2, 4, 6, 8, 10, 12)。これらの結果は、HCl を使用すると、NH₃ が形成される前に Cl⁻ イオンがクロムイオンと配位し、N₂ または N₂H₄ を放出す

ることを示している可能性がある。

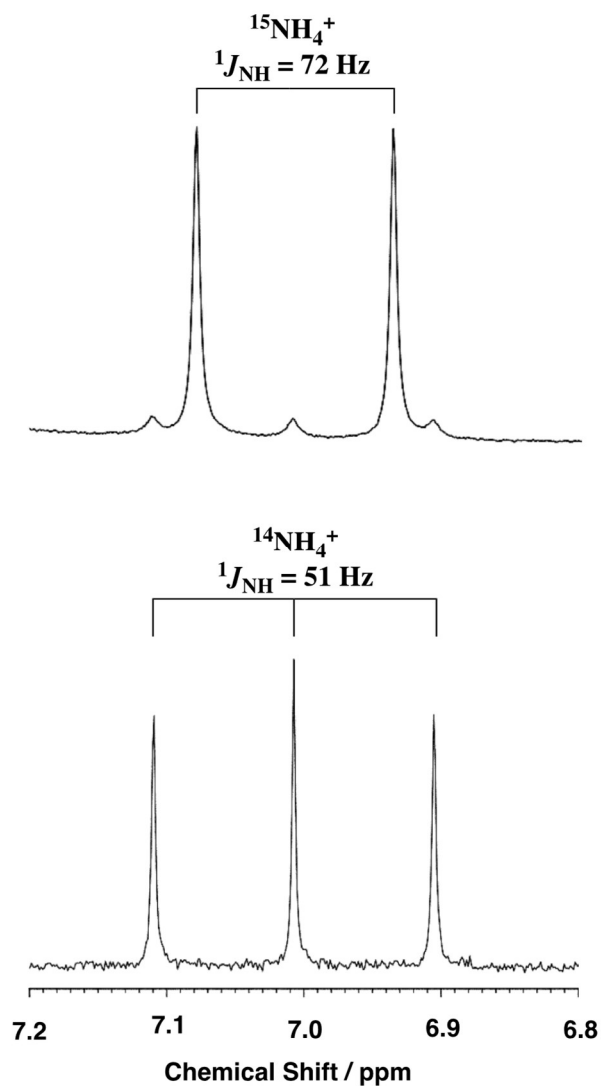


Figure 5-19. ^1H NMR spectra of $[\text{NH}_4]^+$ that were obtained from the protonation of ^{15}N -labeled **Cr1** (**Cr1'**) (top) and ^{14}N -labeled **1** (bottom) ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz).

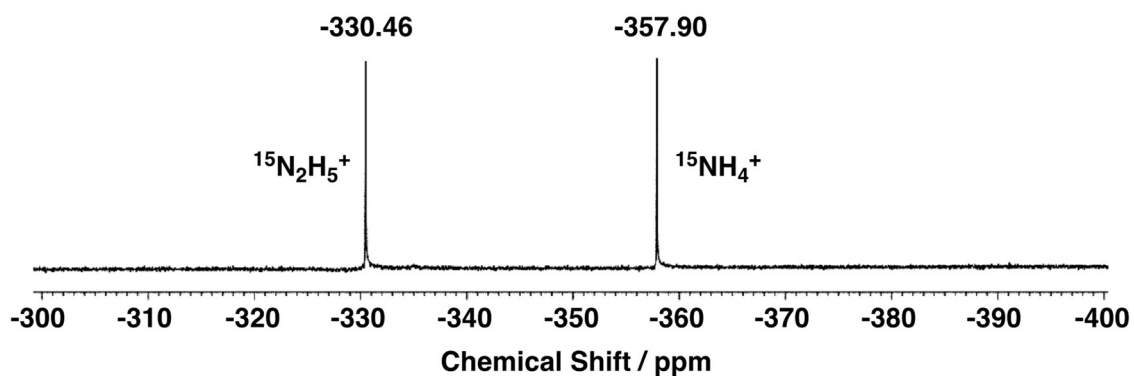


Figure 5-20. $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum showing the generation of $^{15}\text{NH}_4^+$ and $^{15}\text{N}_2\text{H}_5^+$ obtained by protonation of ^{15}N -labelled **Cr1** (**Cr1'**).

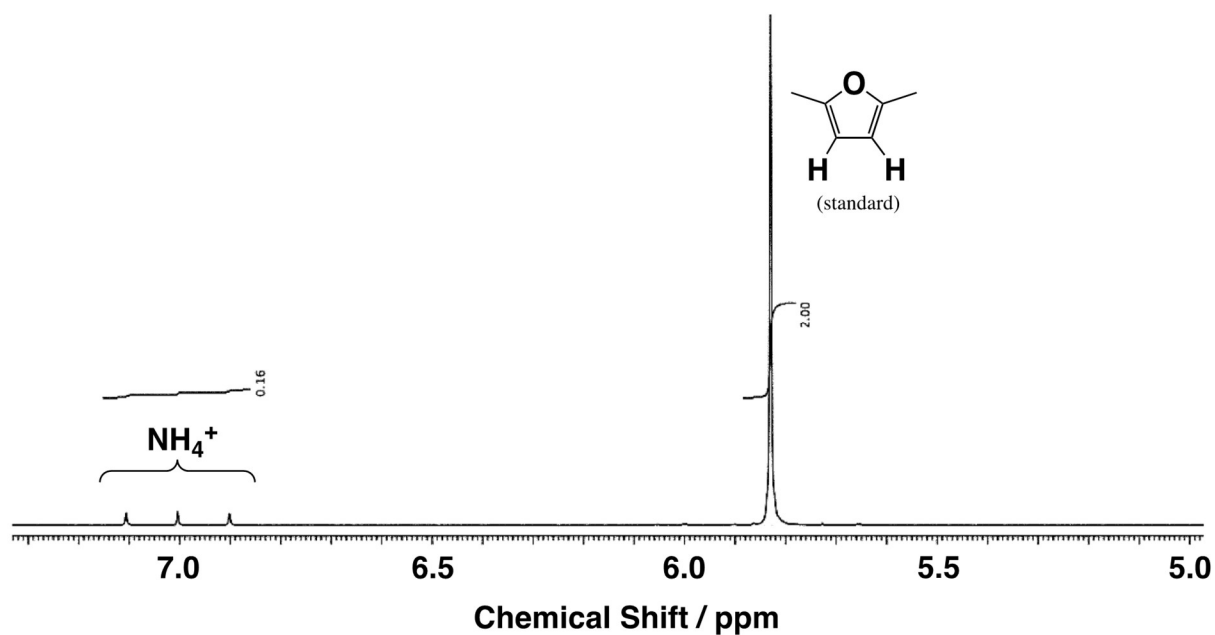


Figure 5-21. ^1H NMR spectrum showing the generation of NH_4^+ obtained by reaction of **Cr1** with 80 equiv. $\text{K}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ and 80 equiv. HOTf ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz). Chemical shifts are shown versus $\text{DMSO}-d_6$ (2.50 ppm).

Table 5-6. Quantification of Ammonia and Hydrazine Produced from the Reaction of **Cr1**, **Cr2**, **Cr3**, **Cr4**, and **Cr5** with Reductants and Proton Sources^a

entry	complex	reductant	proton source	yield ^b / %	
				NH ₄ ⁺ ^c	N ₂ H ₄ ^c
1	Cr1	Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	6.6	6.31
2			HCl	n.d.	2.38
3		K[C ₁₀ H ₈]	HOTf	19.3	15.43
4			HCl	n.d.	18.07
5	Cr2	Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	7.2	0.16
6			HCl	n.d.	9.44
7	Cr3	K[C ₁₀ H ₈]	HOTf	26.7	15.20
8			HCl	n.d.	53.67
9	Cr4	Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	3.3	2.69
10			HCl	n.d.	10.13
11	Cr5	K[C ₁₀ H ₈]	HOTf	29.0	12.77
12			HCl	n.d.	42.30

[a]All reactions were carried out in THF at room temperature under N₂. [b]Yields are given for a chromium ion, and these values are an average of three trials. [c]Yields of NH₄⁺ and N₂H₄ were determined by ¹H NMR measurement and p-dimethylaminobenzaldehyde method. Concentration: 6.7 × 10⁻³ M for this work.

5.2.7. 二核クロム(IV)窒素錯体の結合特性の理論的評価

Cr1 および **Cr2**、**Cr3**、**Cr4**、**Cr5** の DFT 計算は BP86 を使用した^[25]。ただし、**Cr3** は複雑な構造を持つため、計算を簡素化するために、2つの単核クロム窒素錯体と2つの K⁺イオンからなるダイマー構造モデルを最小構造単位 (**Cr3^{2'}**) とした、4つの単核クロム窒素錯体と4つの K⁺イオンをもつ構造として計算した (**Cr3^{4'}**)。Table 5-7 に示すように、**Cr1** における Cr-N_{N2} 結合、N-N 結合、および $\nu(\text{N-N})$ 値について計算された構造パラメータは、実測値とよく一致している。

Table 5-7. Structural Parameters and Energies for Some Dinitrogen Chromium Complexes Estimated by DFT Calculations^[a,b]

	Cr-N _{N2} / Å	N-N / Å	v(N-N) / cm ⁻¹	ΔG / kcal/mol ^[c]
Neutral type				
[LCr ^{IV} -N ₂] ⁰	1.862	1.145	2002	-10.1
[LCr ^{IV} -N ₂ -Cr ^{IV} L] ^{0[d]}	1.800 (1.806)	1.191 (1.188) (1.185)	1774 (1772)	-42.2
equilibrium ^[e]				-22.0
Reduced type				
[LCr ^{IV} -N ₂](Na ⁺) ^[f]	1.731 (1.755)	1.189 (1.163)	1814 (1813)	
[LCr ^{IV} -N ₂] ₂ (Na ⁺) ₂ ^[g]	1.747 (1.762)	1.182 (1.162)	1839 1841 (1813)	

[a] Values calculated with DFT method. Values in parentheses are experimentally obtained values [b] L = L^{Bn}. [c] Evaluated at 1 atm, 238.15 K. The values at 1 atm, 298.15 K are -7.8, -36.5, and -20.8 kcal/mol for (eq. S5), (eq. S6), and (eq. S7), respectively. [d] Values for complex **1**. [e] Calculated with eq. (S8). [f] Values for complex **4**. [g] Values for complex **2**.

238.15 Kにおける2つのCr^{III}L^{Bn}とN₂の間の結合自由エネルギーは、-42.2 kcal/molと計算され、仮想的に形成された単核錯体Cr^{IV}(L^{Bn})(N₂)^[26] (S = 1/2, -10.1 kcal/mol) (Table 5-7)よりも安定である。また、**Cr1**と単核錯体Cr^{IV}(L^{Bn})(N₂)の間の平衡は-22.0 kcal/molであり、**Cr1**がかなり安定していることを示している。これは、**Cr1**(IV)錯体がN₂の放出および単核錯体への分解に対して安定であることを示唆している。室温での平衡反応エネルギーは-20.8 kcal/molとなり (Table 5-8)、架橋窒素を持つ二核トリアミド Mo(III)窒素錯体 (-11.6 kcal/mol; M06-L meta-GGA functional で計算された) のほぼ2倍の値となった^[27]。このMo(III)錯体には軸位にアミンが存在しないが、C₃軸を持つ二核d₃遷移金属窒素錯体が非常に安定であるという彼らの結果は、私の結果と対応している。

Table 5-8. Calculated structure parameters and energies for μ -dinitrogen dichromium(IV) complex **Cr1**^[a]

$S (S_z)$	Calcd.			Crystallogr.	
	0	1	3	Cr1a	Cr1b
S (calcd.)	0.629	1.039	3.016	-	-
Energy (kcal/mol) ^[b]	7.4	0.0	59.9	-	-
Enthalpy (kcal/mol) ^[c]	7.4	0.0	58.0	-	-
Free energy (kcal/mol) ^[c]	8.1	0.0	53.3	-	-
Bond length (Å)					
Cr-N(N ₂)	1.795	1.800	2.065	1.805(2)	1.804(4)
Cr-N(amine)	2.135	2.134	2.140	2.096(2)	2.098(4)
Cr-N(amido)	1.887	1.889	1.934	1.863(2)	1.862(2)
	1.887	1.889	1.912	1.867(3)	1.862(2)
	1.887	1.889	1.913	1.861(2)	1.862(2)
N-N	1.190	1.191	1.188	1.188(4)	1.185(7)
Bond angle (degree)					
\angle Cr-N-N	179.9	179.9	129.9	177.8(3)	180.0
Frequency (cm ⁻¹)					
ν (N-N)	1763	1774	1673	1772	

[a] The optimized structure has D_{3d} symmetry. [b] Energies at the bottom of the potential energy surface. [c] Evaluated at 1 atm, 298.15 K.

Cr1、および **Cr4** のフロンティア分子軌道図は、それぞれ Figure 5-22 の左側と右側に示した。反応物 $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{Bn}})$ および N_2 から二核錯体 **Cr1** への仮想的な結合プロセスでは、2つの $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{Bn}})$ 錯体がもつ4つのd電子が、 $\text{Cr}-\text{N}_2-\text{Cr}$ における最低 π 結合軌道 ($\text{Cr}-\text{N}$ 結合軌道と $\text{N}-\text{N}$ 反結合軌道) で構成されている $d\pi_x(\pi_g)$ および $d\pi_y(\pi_g)$ を占有する。したがって、クロム中心から窒素分子への強い電子供与によって、 $\text{Cr}-\text{N}_2$ 結合が強くなり、逆に $\text{N}-\text{N}$ 結合が弱まる。残りの2つの不对d電子は、各クロム中心から二重縮退 $\text{Cr}-\text{N}_2-\text{Cr}$ π 反結合軌道である $d\pi_x(\pi_u^*)$ および $d\pi_y(\pi_u^*)$ を占有する。この反結合性は、 N_2 部分の占有された π 結合軌道を上向きの d_{zx} 軌道と d_{yz} 軌道に混合し、それぞれが ungerade combination を作ることに由来する。 $d\pi_x(\pi_u^*)$ および $d\pi_y(\pi_u^*)$ 軌道の占有は、 $\text{Cr}-\text{N}_2$ 結合相互作用を弱めることで、Cr 中心からの電子供与を減らし、 $\text{N}-\text{N}$ 結合相互作用を強める。したがって、この仮想的な結合プロセスは、以下に説明する

ように、各クロム中心から窒素分子へ合計して 1 電子移動を起こす。これらの評価は、**Cr1** の結晶構造と共鳴ラマンスペクトルの実験的事実とよく対応している。

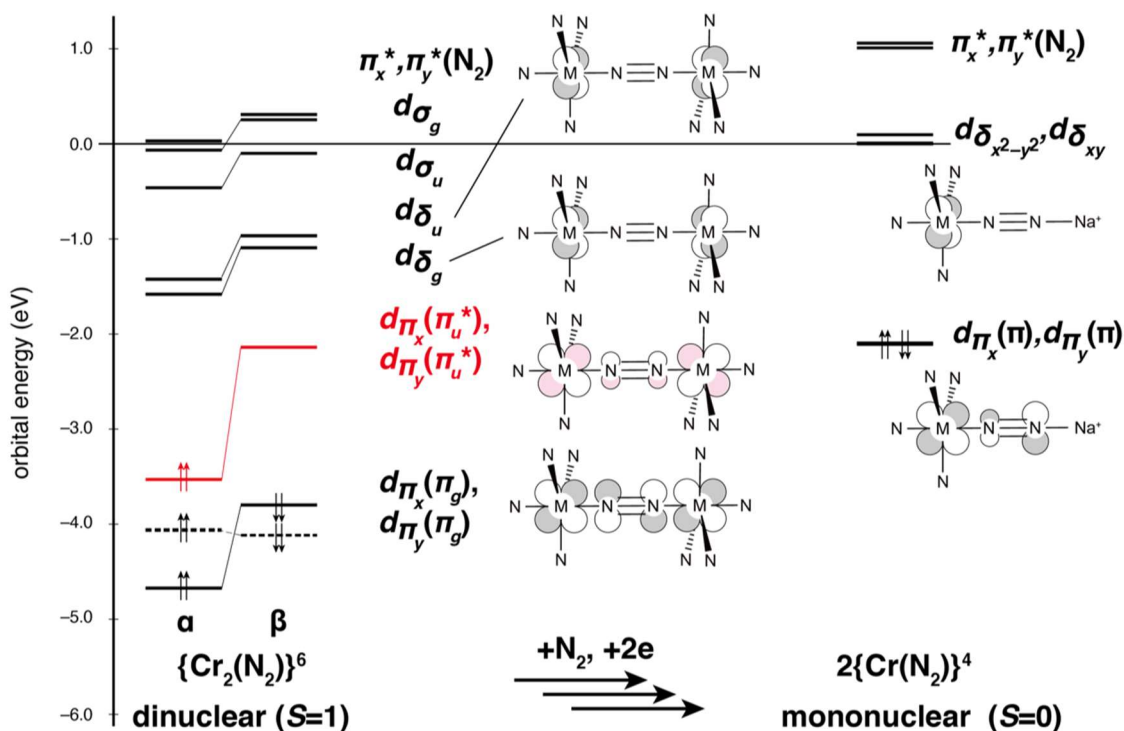


Figure 5-22. Frontier orbitals for complexes **Cr1** (left) and **Cr4** (right). The orbital energies represented by dashed lines are those for the lone pair orbitals on amido N atoms. Two parallel spins occupying orbitals mean that the mutually orthogonal occupied orbitals are doubly degenerate. Energy levels for the α - and β -spin orbitals each are shown in different columns for complex **Cr1** (dinuclear, $S = 1$). The orbital labels consist of rotation symmetry about Cr—N(N₂) of d orbitals and π -bonding properties of Cr—N(N₂), π and π^* , with inversion symmetry of the dinuclear complex, g and u, in parentheses.

Cr K-edge XANES について計算を行った。計算された遷移に対する XANES スペクトルの帰属を Table 5-9 に示す。5835.15 eV で計算された 4 重縮退励起状態は、SOMO への遷移、 $d\pi_{x/y}(\pi_u^*)$ に帰属された。1.05 および 1.17 eV での最初の励起状態 ΔE_s より上で計算された 4 重縮退励起状態は、それぞれ LUMO および LUMO+1 への遷移 ($d\delta_g$)、および LUMO+2 および LUMO+3 への遷移 ($d\delta_u$) に帰属された。2.04 および 2.39 eV での最初の励起状態より上

で計算された 2 重縮退励起状態は、それぞれ LUMO+18 および LUMO+19 への遷移、 $d\sigma_u$ および $d\sigma_g$ であり、5990.2 eV の強い吸収帯は、 $d\pi_{x/y}(\pi_u^*)$ 軌道への遷移に帰属された。観測されたバンドの傾きは 5992 eV から 5994 eV の領域で緩やかになり、この領域は、5992 eV 付近の $d\delta_g$ および $d\delta_u$ 軌道への遷移と、5993 eV 以上の $d\sigma_u$ および $d\sigma_g$ 軌道への遷移を含むと考えられる。2 重縮退状態では、個々の吸収帯を形成するには広がりすぎており、5992 eV 付近の 0.1 eV の範囲にある高密度の 4 重縮退状態への遷移の強度は、2 重縮退状態の遷移の強度よりも高いと予想される。 $d\sigma_u$ 軌道と $d\sigma_g$ 軌道の間大きな分裂は、 $N_2(\sigma^*)$ 軌道との σ 結合相互作用が前者の軌道エネルギーを低下させ、 $N_2(\sigma)$ 軌道との σ -反結合相互作用が後者の軌道エネルギーを上昇させることに起因すると考えられる。

Table 5-9. Calculated Excitation Energies from the K-Shells to 3d-Shells on the Cr Centers

	E (eV)	ΔE^a	$\langle S^2 \rangle$	Destination orbital ^b		weight (%)
1						
1	5835.16	0	2.12	SOMO	$d\pi_x(\pi_u^*)$	100
2	5835.16	0	2.12	SOMO	$d\pi_x(\pi_u^*)$	100
3	5835.16	0	2.12	SOMO+1	$d\pi_y(\pi_u^*)$	100
4	5835.16	0	2.12	SOMO+1	$d\pi_y(\pi_u^*)$	100
5 ^c	5835.71	0.55	3.12	LUMO	$d\delta_g(xy)$	100
6 ^c	5835.71	0.55	3.12	LUMO	$d\delta_g(xy)$	100
7 ^c	5835.71	0.55	3.12	LUMO+1	$d\delta_g(x^2-y^2)$	100
8 ^c	5835.71	0.55	3.12	LUMO+1	$d\delta_g(x^2-y^2)$	100
9 ^c	5835.87	0.71	3.14	LUMO+2	$d\delta_u(xy)$	100
10 ^c	5835.87	0.71	3.14	LUMO+2	$d\delta_u(xy)$	100
11 ^c	5835.87	0.71	3.14	LUMO+3	$d\delta_u(x^2-y^2)$	100
12 ^c	5835.87	0.71	3.14	LUMO+3	$d\delta_u(x^2-y^2)$	100
13	5836.2	1.05	3.08	LUMO	$d\delta_g(xy)$	100
14	5836.2	1.05	3.08	LUMO	$d\delta_g(xy)$	100
15	5836.2	1.05	3.08	LUMO+1	$d\delta_g(x^2-y^2)$	100
16	5836.2	1.05	3.08	LUMO+1	$d\delta_g(x^2-y^2)$	100
17	5836.33	1.17	3.09	LUMO+2	$d\delta_u(xy)$	100
18	5836.33	1.17	3.09	LUMO+2	$d\delta_u(xy)$	100

19	5836.33	1.17	3.09	LUMO+3	$d\delta_u(x^2-y^2)$	100
20	5836.33	1.17	3.09	LUMO+3	$d\delta_u(x^2-y^2)$	100
69 ^c	5836.83	1.67	3.14	LUMO+18	$d\sigma_u(z^2)$	100
70 ^c	5836.83	1.67	3.14	LUMO+18	$d\sigma_u(z^2)$	100
79	5837.19	2.04	3.1	LUMO+18	$d\sigma_u(z^2)$	99
80	5837.19	2.04	3.1	LUMO+18	$d\sigma_u(z^2)$	99
81 ^c	5837.22	2.07	3.14	LUMO+19	$d\sigma_g(z^2)$	99
82 ^c	5837.22	2.07	3.14	LUMO+19	$d\sigma_g(z^2)$	99
87	5837.55	2.39	3.09	LUMO+19	$d\sigma_g(z^2)$	100
88	5837.55	2.39	3.09	LUMO+19	$d\sigma_g(z^2)$	100
<hr/>						
2						
1	5835.27	0.11	0	LUMO	$d\delta(x^2-y^2) u$	87
2	5835.27	0.11	0	LUMO	$d\delta(x^2-y^2) u$	87
3	5835.29	0.13	0	LUMO+1	$d\delta(x^2-y^2) g$	83
4	5835.29	0.13	0	LUMO+1	$d\delta(x^2-y^2) g$	83
5	5835.3	0.15	0	LUMO+2	$d\delta(xy) u$	96
6	5835.3	0.15	0	LUMO+2	$d\delta(xy) u$	96
7	5835.32	0.17	0	LUMO+3	$d\delta(xy) g$	94
8	5835.32	0.17	0	LUMO+3	$d\delta(xy) g$	94
61	5837.08	1.92	0	LUMO+30	$d\sigma(z^2) g$	100
62	5837.08	1.92	0	LUMO+30	$d\sigma(z^2) g$	100
63	5837.18	2.02	0	LUMO+31	$d\sigma(z^2) u$	100
64	5837.18	2.02	0	LUMO+31	$d\sigma(z^2) u$	100
<hr/>						
4						
10	5835.52	0.36	0	LUMO+9	$d\delta(xy)$	100
11	5835.6	0.44	0	LUMO+10	phenyl(π), $d\delta(xy)$	100
12	5835.66	0.51	0	LUMO+11	$d\delta(x^2-y^2)$	100
21	5837.05	1.9	0	LUMO+20	$d\sigma(z^2)$	100

[a] Relative excitation energies to the first excitation energy of complex **1**. [b] Orbital labels are shown in Figure 6. For the sake of legibility, d-orbital types are added in parentheses. ‘u’ and ‘g’ represents gerade and ungerade for the central symmetry of orbitals in dimer complex **2**. [c] The excitation energy of an α -spin. The transitions in complex **1** without superscript ‘c’ are β -spin ones. The LUMO+18 orbital consists of the α -LUMO+16 and β -LUMO+20.

Cr1 は、XANES スペクトルから、クロムイオンの形式電荷が 4 であると示唆され、また、 χ_{MT} 値から、反強磁性相互作用が観察された ($S = 1$)。これらの結果から、共鳴構造は、3 スピンモデルの $\text{Cr(IV)}(\text{hs}, \uparrow\uparrow)\text{-N}_2^{2-}(\downarrow\downarrow)\text{-Cr(IV)}(\text{hs}, \uparrow\uparrow)$ ($\text{hs} =$ 高スピン) であると決定した^[21]。**Cr1** の Cr 部分と N_2 部分の自然原子スピン密度は、それぞれ 1.13 と -0.17 であり、これは、クロム中心に単一のスピンのみがあり、 N_2 部分にはスピンがないことを示唆している。したがって、**Cr1** のスピン密度に適応した局所電子配置は、 $\text{Cr(III)}(\text{ls}, \uparrow)\text{-N}_2(0)\text{-Cr(III)}(\text{ls}, \uparrow)$ ($\text{ls} =$ 低スピン) のように見える。これは、実験的に推定された共鳴構造と矛盾する。そこで、私は、**Cr1** で想定される様々な共鳴構造を多配置波動関数により調べた。また、ビス(β -ジケチミネート)二核鉄(I)窒素錯体 ($S=3$) と比較した ($\text{Fe(II)}(\text{hs}, \uparrow\uparrow\uparrow)\text{-N}_2^{2-}(\downarrow\downarrow)\text{-Fe(II)}(\text{hs}, \uparrow\uparrow\uparrow)$)。

Table 5-10. Natural Orbitals in Active Spaces of CASSCF Calculations for μ -Dinitrogen Dichromium Complex **Cr1**⁴⁺ and μ -Dinitrogen Bis(β -diketiminato)diiron(I)

metal			Cr		Fe		
active space ^[a]							
10, 8			10,14		18, 14		
No.	ON ^[b]	Type ^[c]	ON ^[b]	Type ^[d]	No.	ON ^[b]	Type ^[d,e]
130	1.96	d(A, π 1) N(π) π	1.93	N ₂ (π 1)	62	2.00	d(xy) u
131	1.96	d(B, π 2) N(π) π	1.93	N ₂ (π 2)	63	2.00	d(xy) g
132	1.91	N ₂ (π 1)	1.73	d(π 1) N ₂ (π^* 1) g π	64	1.98	N ₂ (π x)
133	1.91	N ₂ (π 2)	1.73	d(π 2) N ₂ (π^* 2) u π	65	1.97	N ₂ (π y)
134	1.03	d(B, π 1), d(A, π 2)	1.17	d(π 1) N ₂ (π 1) u π^*	66	1.59	d(xz) N ₂ (π^* x) π g
135	1.03	d(B, π 1), d(A, π 2)	1.17	d(π 2) N ₂ (π 2) u π^*	67	1.56	d(yz) N ₂ (π^* y) π g
136	0.09	N ₂ (π^* 2) d(π 2) g π^*	0.14	N ₂ (π^* 1) d(π 1) g π^*	68	1.01	d(yz) u
137	0.09	N ₂ (π^* 1) d(π 1) g π^*	0.14	N ₂ (π^* 2) d(π 2) g π^*	69	1.00	d(z ²) u
138			0.01	4d(π 1) N ₂ (π^* 1) g π^*	70	1.00	d(z ²) g
139			0.01	4d(π 2) N ₂ (π^* 2) g π^*	71	1.00	d(x ² -y ²) g
140			0.01	4d(π 1) N ₂ (π 1) u π^*	72	1.00	d(x ² -y ²) u
141			0.01	4d(π 2) N ₂ (π 2) u π^*	73	0.99	d(xz) u
142			0.00	d(z ²) N ₂ (s σ^*) u σ^*	74	0.47	N ₂ (π y [*]) u
143			0.00	d(z ²) N ₂ (s σ) g σ^*	75	0.44	N ₂ (π x [*]) g

[a]The numbers of electrons and orbitals in the active space. [b]Occupation number. The values close to 2, 1, and 0 mean doubly occupied, singly occupied, and unoccupied, respectively. [c]'A' and 'B' represent chromium centers A and B, respectively. [d]'g' and 'u' represent gerade and ungerade, respectively. [e] The z axis are along the Fe-Fe direction, the x axis are on the molecular plane perpendicular to the z axis, and the y axis are perpendicular to the molecular plane.

Cr1 の CASSCF 計算 (**Cr1**^C (S = 1)) は、2つのクロム中心における合計 10 の d 軌道、および N₂ 部分の 2つの π 軌道と 2つの π* 軌道に 10 個の電子が占有する こと 想 定 し、結 果 と し て、 $(\pi(N_2))^4(3d\pi(\pi_g))^4(3d\pi(\pi^*_u))^2(\pi^*(N_2))^0(3d\sigma_g)^0(3d\sigma_u)^0(4d\pi(\pi^*_g))^0(4d\pi(\pi^*_u))^0$ に収束した。これは、3d 軌道と 4d 軌道のインアウト相関を示している (Table 5-10)。対照的に、二核鉄錯体の場合 (14 軌道, 18 電子)、CASSCF 計算は、 $(\pi(N_2))^4(3d\delta_g)^4(3d\delta_u)^4(3d\pi(\pi_g))^2(3d\pi(\pi^*_u))^2(3d\sigma_u)^1(3d\sigma_g)^1(\pi^*(N_2))^0$ となり、N₂(π*)軌道の占有数が 0.47、0.44 と、大きい値を示した。これは 3dπ(π_g)と π*(N₂)の強いレフトライト相関を意味している。**Cr1**^Cの 8 軌道に 10 電子を入れる CASSCF 計算では、インアウト相関に関連する 4 つの電子が Cr—N₂π 結合軌道を、残り 4 つの電子が π(N₂)および π*(N₂) 軌道を占有し、また、その占有数は 0.09 だった。この π*(N₂)軌道における低い占有数は、**Cr1**^Cの Cr 中心と N₂ 部分の間に 2 つの π 共有結合が形成されることを示唆している。対照的に、二核鉄錯体の π*(N₂)軌道の高い占有数は、Fe(II)および(N₂)²⁻(S = 1) イオン結合につながる Fe—N₂ 結合のスピンの偏極を示唆している。二核鉄錯体は N₂ 部分に負の原子電荷 -0.71 を持っているが、**Cr1**^Cの場合、小さな正電荷 0.11 と 0.30 を持ち (Table 5-11)、これらの結果は、Fe—N₂ のイオン結合性および Cr—N₂ の共有結合性を示唆している。

Table 5-11. Natural Atomic Charges on Metal Centers and Dinitrogen Ligand in the μ-Dinitrogen Dichromium Complex **1**⁺ and μ-Dinitrogen Bis(β-diketiminato)diiron(I) for CASSCF Density Matrices

metal	Cr		Fe
CASSCF ^[a]	10, 8	10, 14	18, 14
Charge			
Cr	1.22	1.20	1.54
N ₂	0.30	0.11	-0.71

[a]The numbers of electrons and orbitals in the active space.

Cr—N₂ における高い共有結合性は、穏やかな電気陰性度を有するクロム中心から窒素分子への電子移動が偶発的に起きることで Cr(IV)—(N₂)²⁻—Cr(IV)を形成したのち、そこから電荷分離の緩和が起きることで生じると推定される。原子価と原子電荷の関係は不明だが、Cr—N₂ を介した共有電子対は、クロム中心と

(N_{N_2})²⁻の高い形式電荷を緩和する。BP86 密度マトリクスから得られたクロム中心と N_2 部分における微妙な原子スピン密度は、Cr— N_{N_2} 結合の強い共有結合に起因している。一方、低原子価 Fe(I)から N_2 部分への電子移動の容易さは、イオン性 Fe(II)($\uparrow\uparrow$)-(N_2)²⁻($\downarrow\downarrow$)-Fe(II)($\uparrow\uparrow$) を安定化する。したがって、計算された二核鉄錯体の原子電荷は、イオン結合特性を適切に反映している。

5.2.8. 単核クロム窒素錯体の結合特性の理論的評価

錯体 **Cr1** の 2 電子還元過程では、 $d\pi_g$ 軌道から生じる Cr— N_{N_2} π 結合相互作用が、**Cr1** の $d\pi_u$ 軌道を満たす 2 つの追加の電子によって打ち消されることで、Cr— N_{N_2} 結合は不安定になる。対照的に、Figure 6 の右側の **Cr4** のフロンティア軌道に示されているように、4 つの d 電子は、Cr— N_{N_2} π 結合軌道 $d\pi$ を占有するため、強固な Cr— N_{N_2} 結合を形成する。つまり、**Cr2**–**Cr5** は、**Cr1** よりも強い Cr— N_{N_2} 結合を持っている。しかし、単核錯体では中心対称性が失われるため、 N_2 部分の π 結合軌道が金属中心の $d\pi$ 軌道と混合され、 N_2 内で分極が生じる。この軌道相互作用は、単核錯体の N_2 活性化を低下させるため、**Cr2**–**Cr5** では、**Cr1** よりも N—N 結合が短くなり、単核 Cr 窒素錯体が形成された。したがって、**Cr2**–**Cr5** の N—N 結合と Cr— N_{N_2} 結合が同時に短くなった。このような開裂は通常、二核錯体の一電子還元では起こりえない。

$d\pi_{x/y}(\pi_u^*)$ 軌道の占有率は、二核窒素錯体の安定性と、M— N_2 および N—N 結合の強度に影響する。ハイスピン T 型イミノホスホラン Fe(I)および Co(I)錯体に関する過去の研究では、 $d\pi_{x/y}(\pi_u^*)$ 軌道の β スピン占有が二核窒素錯体を不安定化し、単核窒素錯体を形成することを示した^[27]。Yamout らはこの結果を一般化し、M— N_{N_2} 結合の π 結合次数に関連付けた^[28]。これらの結果から、 $d\pi_{x/y}(\pi_u^*)$ 軌道が完全に占有された二核窒素錯体は不安定であり、単核窒素錯体の方が安定性の観点から望ましいと予測される。さらに、三脚型配位子は、3 つのアミドとアミングループおよび N_2 の配位によって局所的な D_{3h} 対称性をもつ M_{N_5} を形成する。局所的な D_{3h} 対称性により、 $d\pi_{x/y}(\pi_u^*)$ 軌道は $d\pi_{x/y}(\pi_g)$ 軌道のすぐ上、および $d\delta$ と $d\sigma$ 軌道の下に位置する。三脚型配位子と σ -反結合様式で相互作用した D_{3h} 金属中心において、 $e''(d_{xz}, d_{yz})$ 軌道が形成する $d\pi_{x/y}(\pi_g)$ および $d\pi_{x/y}(\pi_u^*)$ 軌道は、他の d 軌道よりもエネルギーが低い。 $d\pi_{x/y}(\pi_g)$ 軌道が $d\pi_{x/y}(\pi_u^*)$ 軌道よりも低いことは明らかであり、これは、前者の軌道が N_2 部分の π^* 軌道と安定した π 結合軌道を形成できるためである。d 電子が 3 未満の低スピン D_{3h} 金属中心、ま

たは電子が6未満のハイスピン D_{3h} 中心が、安定な二核窒素錯体を形成できると推測される。**Cr1** の場合、2電子還元によって3つのd電子がCr中心にそれぞれに電子が追加され、窒素固定が可能な単核窒素錯体が形成される。

5.2.9. 単核クロム窒素錯体の N_2 活性化に対するアルカリ金属イオンの効果

アルカリ金属イオンを含む **Cr2**、**Cr4**、および **Cr5** の X線結晶構造では、 N_2 が AM イオンのみに結合しており、N—N 結合 (1.162–1.182 Å) は、**Cr1a** (1.188(4) Å) および **Cr1b** (1.185(7) Å) よりも短い傾向があった。一方で、**Cr3** (1.169(4), 1.182(4), 1.177(5), 1.166(4) Å) および **Cr5** (1.167(2) Å) の N—N 結合は、それらより **Cr2** (1.1624(19) Å) と **Cr4** (1.163(4) Å) よりも長い傾向がある。さらに、観測された **Cr2** – **Cr5** (1774 – 1813 cm^{-1}) の $\nu(N-N)$ 伸縮振動は、**Cr1** (1772 cm^{-1}) よりも大きい。また、**Cr3** (1804, 1774 cm^{-1}) および **Cr5** (1807 cm^{-1}) は、**Cr2** (1813 cm^{-1}) および **Cr4** (1813 cm^{-1}) よりわずかに小さい。これらの結果は、クロム金属中心から窒素分子への電子供与能が、**Cr1** よりもクロム錯体 (**Cr2** – **Cr5**) のほうが、低いことを示している。MNNM'モデルにおいて AM イオンが付加したクロム錯体は、クロム(IV)錯体よりもクロム中心に多くの電子をクロム中心に持っているが AM イオンの代わりに遷移金属が付加するよりも高い N—N 振動をもたらす。単核クロム窒素錯体の N_2 活性化は、ナトリウムではなくカリウムの方が、わずかに有利である。

計算によって見積もられた2電子還元時の N—N 結合は、実測データほど明確に短くなることはなかった (**Cr1** では、1.191 Å、**Cr2** では、1.182 Å、**Cr3^{4'}** では、1.185/1.193 Å、**Cr3^{2'}** では、1.193 Å、**Cr4** では、1.189 Å、**Cr5** では、1.187 Å) (Table 5-12, 5-13, 5-14, 5-15)。しかし、計算された $\nu(N-N)$ 値は、実測データとおおよそ一致した (**Cr1** では、1774 cm^{-1} 、**Cr2** では、1839/1842 cm^{-1} 、**Cr3^{4'}** では 1781/1819 cm^{-1} 、**Cr4** では 1814 cm^{-1} 、**Cr5** では 1811 cm^{-1})。アルカリ金属イオンとその配位エーテルを含まない裸の単核クロム窒素錯体の計算では、N—N 結合は 1.175 Å となり、また、**Cr2**、**Cr3^{4'}**、**Cr4**、および **Cr5** について計算されたものと比較して、N—N 伸縮振動 (1850 cm^{-1}) は、高い値となった。これらの結果は、**Cr2**、**Cr3^{4'}**、**Cr4**、および **Cr5** の物理的性質ではなく、裸の単核クロム窒素錯体の推定物理的性質が観測されたこと示唆している。 N_2 活性化を促進するアルカリ金属イオンの正電荷の効果は、真空条件下での錯体 **Cr2**、**Cr3^{2'}**、**Cr4**、および **Cr5** の計算を過大評価している可能性がある。N—N 結合長に関するわずかな不一致

は、結晶内の他の錯体からの負電荷が計算に含まれていないことと、アルカリ金属カチオンの静電ポテンシャル、および、**Cr3²⁺**においてアミド基付近の **K⁺**が減ったことが原因である可能性が高い。

Table 5-12. Calculated Structures for Dimerized Dinitrogen Chromium Complex **Cr2**

	Calcd.	Crystallogr.
<i>S</i> (calcd.)	0.000	
Bond length (Å)		
Cr–N(N ₂)	1.747	1.7621(14)
Cr–N(amine)	2.149	2.1133(13)
Cr–N(amido)	1.911	1.8740(15)
	1.930	1.9143(14)
	1.887	1.8841(14)
N–N	1.182	1.1624(19)
Na–N ₂	2.317	2.2731(16)
Bond angle (degree)		
∠Cr–N–N	178.8	177.75(14)
∠Na–N–N(Cr)	158.6	168.72(14)
Frequency (cm ⁻¹)		
ν(N–N)	1839/1842 ^a	1813

^aN–N stretching modes are coupled. The former is anti-symmetrically coupled mode with the IR intensity 2141 KM mol⁻¹, and the latter is symmetrically coupled mode with the IR intensity 0 KM mol⁻¹.

Table 5-13. Calculated Structures for Dimerized Dinitrogen Chromium Complex **3'** (Closed-Shell $S = 0$)

		Calcd.		Crystallogr.	
		Cr1	Cr2	Cr1	Cr2
Bond length (Å)					
Cr–N(N ₂)	Cr–N1/N7	1.747	1.730	1.757(4)	1.751(4)
Cr–N(amine)	Cr–N3/N9	2.141	2.154	2.103(3)	2.108(4)
Cr–N(amido)	Cr–N4/N12	1.886	1.895	1.866(3)	1.898(3)
	Cr–N5/N11	1.904	1.889	1.899(4)	1.873(3)
	Cr–N6/N10	1.929	1.909	1.904(3)	1.874(4)
N–N		1.185	1.193	1.169(4)	1.182(4)
K–N ₂	K1–N1	3.070			3.026(4)
	K1–N2	3.389			3.315(4)
	K1–N7		3.569		3.235(3)
	K1–N8		2.722		2.692(4)
	K2–N2	2.675			2.778(4)
	K2–N8		2.728		2.692(4)
Bond angle (degree)					
∠Cr–N–N		176.2	179.4	173.7(4)	178.3(3)
∠K2–N–N		152.8	126.5	143.8(3)	157.8(3)
Frequency (cm ⁻¹)					
ν(N–N)*		1781	1819	1774	1804

*The main N–N stretching mode is on the N₂ bound to the chromium center shown on the top of the column.

Table 5-14. Calculated Structures for Dinitrogen Chromium Complex **Cr4**

	Calcd.		Crystallogr.	
	Bare ^[a]	Bare ^[a]	Cr4	Cr4
<i>S</i> (<i>S_z</i>)	0	2	0	-
<i>S</i> (calcd.)	0.000	3.016	0.000	-
Energy (kcal/mol) ^[b]	0.0	34.0		-
Bond length (Å)				
Cr–N1(N ₂)	1.767	2.072	1.731	1.755(3)
Cr–N2(amine)	2.155	2.231	2.156	2.113(3)
Cr–N3(amido)	1.900	2.011	1.899	1.872(3)
Cr–N4	1.903	2.009	1.897	1.892(3)
Cr–N5	1.910	2.010	1.901	1.883(3)
N1–N2	1.175	1.159	1.189	1.163(4)
Na–N2(N ₂)			2.281	2.330(3)
Bond angle (degree)				
∠Cr–N–N(Na)	179.2	134.5	179.2	179.1(3)
∠Na–N–N(Cr)			163.4	152.6(2)
Frequency (cm ⁻¹)				
ν(N–N)	1850	1889	1814	1813 ^c

[a]Complex **Cr4** without 15-crown-5-Na⁺ moiety. [b]Energy at the bottom of the potential energy surface. ^cMeasured by IR.

Table 4-15. Calculated Structures for Dinitrogen Chromium Complex **Cr5** (Closed-Shell $S = 0$)

	Calcd.	Crystallogr.
S (calcd.)	0.000	
Cr-N1(N ₂)	1.737	1.7678(15)
Cr-N3(amine)	2.154	2.1226(14)
Cr-N4(amido)	1.899	1.8970(15)
Cr-N5	1.900	1.8843(15)
Cr-N6	1.901	1.8994(14)
N-N	1.187	1.167(2)
K-N ₂	2.621	2.7822(16)
Bond angle (degree)		
∠Cr-N-N	179.4	175.97(14)
∠K-N-N	164.1	154.03(13)
Frequency (cm ⁻¹)		
ν (N-N)	1811	1807

単核クロム窒素錯体の N_{β} および全体の N_2 における自然原子電荷は、裸の単核クロム窒素錯体よりも負に偏っていた(**Cr2** では、-0.13、**Cr3'** では、-0.29 および -0.22、**Cr4** では、-0.18、**Cr5** では、-0.24)。対照的に、 Na^+ および K^+ イオンの自然な原子電荷はどの単核クロム窒素錯体もほぼ 1 であり、互いに非常によく似ている。これは、結合する AM イオンの正電荷がクロム中心からの電子供与を促進し、 N_2 部分の分極を誘導することを示唆している。具体的には、**Cr3'** と **Cr5** の N_2 部分の自然原子電荷(**Cr3'** では -0.66 と -0.59、**Cr5** では -0.61) は、**Cr2'** と **Cr4** の電荷(**Cr2** では -0.50、**Cr4** では -0.55) よりも負に帯電している (Table 5-15)。エンドオンモードで K^+ イオンと結合した N_2 部分は、**Cr3'** でより高い負の電荷を持つ。これらの結果は、 N_2 分子に蓄積された負電荷が、N—N 結合の弱め、触媒による窒素固定の反応性と関連していることを示唆している。 N_2 活性化の能力とは対照的に、反応系中の裸の AM イオンと N_2 配位子の結合エネルギー、または、クラウンエーテルに保持された AM イオンと裸の単核クロム窒素錯体の結合エネルギーを Table 5-15 に記載した。 N_2 配位子と Na^+ の結合エネルギー (114.9 および 64.3 kcal/mol) は、 N_2 配位子と K^+ の結合エネルギー (104.0 および 57.1 kcal/mol) よりも大きかった。

Table 5-16. Natural Atomic Charges on the N₂ Moiety for Dinitrogen Chromium Complexes (Closed-Shell *S* = 0)

	N ₂			Δ^a	Cr		AM
	N _{α}	N _{β}	total		Cr	$\Delta^{[a]}$	
bare	-0.02	-0.35	-0.37	—	0.06	—	—
2	-0.02	-0.48	-0.50	-0.13	0.06	+0.00	0.90
3⁴[b]	-0.07	-0.59	-0.66	-0.29	0.62	+0.76	0.91
	-0.11	-0.49	-0.59	-0.22	0.58	+0.52	0.91
4	0.00	-0.56	-0.55	-0.18	0.10	+0.04	0.87
5	-0.08	-0.54	-0.61	-0.24	0.61	+0.56	0.88

[a]The differences of the charges on the N₂ moiety and the Cr centers from the bare complex. [b]The upper values are the natural atomic charges for the N₂ ligand bound to two K⁺ ions at the distal N atom, and the lower values are those for the N₂ ligand bound to one K⁺ ion in the side-on mode.

Geri らによって、N₂ 部分に結合した電子受容体のルイス酸性度は、N—N 結合の弱化および中性 Fe(I)錯体に対する N₂ 結合親和性と相関することが示された^[23]。しかし、K⁺は Na⁺よりも弱いルイス酸であり、アクセプター数は、K⁺が 29 であり、Na⁺が 34 である^[23]。それらのルイス酸性は、Na⁺よりも K の高い ns 軌道エネルギーに関連する低いイオン化ポテンシャルと一致する。私の錯体中の K⁺イオンが高い正の電荷を持ち、弱い N₂ 親和性がそれらの低いルイス酸性度を支持するという計算結果になった。さらに、Na⁺に対する K⁺の静電ポテンシャルの割合は、AM—N₂ 結合長の逆数の値 **Cr4** と **Cr5** における AM—N₂ 結合長の逆数の値は 0.89 であり、**Cr2** と **Cr3** の場合では 0.87 (最小値の AM—N₂ 結合長を使用) であった (Table 5-16)。これらの値はイオン結合エネルギーの割合に近い。相互作用エネルギーの類似性は、AM イオンと N₂ 部分との相互作用のほとんどが静電的であり、AM—N₂ 距離によって決定されることを示唆している。静電相互作用モデルと結合エネルギーの間の不一致は、K⁺よりわずかに大きい Na⁺のルイス酸性度に由来する。K⁺によって促進される N₂ 活性化の主な理由は、アクセプターとしてのルイス酸性ではなく、中性の Fe(I)錯体とは異なる。これらの負に帯電した錯体は、正に帯電したイオンと強く相互作用するため、静電引力相互作用であると考えられる。

Table 5-17. Binding energies of alkali metal cations to dinitrogen chromium complexes (Closed-Shell $S = 0$)

	Na ⁺	K ⁺	K ⁺ /Na ⁺ [a]
binding energy (kal/mol)			
complex without crown ^[b]	114.9	104.0	0.91
complex with crown ether (Cr4 , Cr5) ^[c]	64.3	57.1	0.89
electrostatic interaction			
AM—N _{N2} (Å)			
bare complex	2.256	2.645	0.85
dimer (Cr2 , Cr3) ^[d]	2.317	2.675	0.87
complex with crown ether (Cr4 , Cr5)	2.281	2.621	0.87

[a]The proportion of the binding energies. The proportions of the electrostatic interaction are the inverse of the proportion of AM—N_{N2} distances. [b]Energies calculated by eq. S9. [c]Energies calculated by eq. S10 and S11. [d]The minimum AM—N_{N2} distances for complexes **2** and **3**⁺.

K⁺—N₂ の距離が離れていると、K⁺イオンと N₂ 部分との間の静電相互作用が減少する。K⁺イオンの結合構造は柔軟性があり、サイドオン結合が可能であり、2 番目の K⁺イオンは、**Cr3** の最初のエンドオン結合 K⁺イオンに加えて、サイドオンタイプで窒素配位子に結合することができる。

K⁺イオンの結合は、クロム中心の正電荷と N₂ の負電荷を増加させるが、Na⁺イオンの結合による正電荷の増加は、N₂ の負電荷の増加を補うには不十分である。クロム中心の正電荷の増加は、錯体 **Cr2**—**Cr5** でそれぞれ 0.0、(0.76、0.52)、0.04、および 0.56 であった。Na⁺が付加した三脚型配位子からのクロム中心への電子供与は、N₂ 配位子に移動する電子密度の損失を補う。対照的に、K⁺付加体は、負に帯電した配位子と正に帯電した金属中心との間の電荷分離を促し、錯体全体と K⁺イオンで最大の静電相互作用を維持すると考えられる。

したがって、結合した K⁺イオンは、Cr から N₂ 部分への電子供与を協調的に促進し、N₂ の活性化する。一方、Na⁺イオンが単独で結合するとこの促進効果が十分ではなくなる。さらに、結合力の弱い K⁺イオンは、プロトンと反応した際の脱離に適している。弱いイオン相互作用をもたらす大きなイオン半径を持つ K⁺ イオンのこの化学的性質により、窒素固定が可能になる。

5.3. 結論

この章では、二核クロム(IV)窒素錯体 (**Cr1**)、およびその還元体であるアルカリ金属イオンが付加したクロム(IV)窒素錯体 (**Cr2**, **Cr3**, **Cr4**, **Cr5**) の合成、化学的諸性質、結晶構造、およびプロトン化反応を研究し、**Cr1** を DFT 計算によって電子構造と結合を評価した。特に、**Cr1 – Cr5** は、Cr(IV)窒素錯体の世界で最初の例である。**Cr1 – Cr5** の N₂ 分子の配位モードはすべて、2つまたは3つの金属イオン間を架橋するタイプであった。N–N 結合長と $\nu(\text{N–N})$ 値から判断すると、**Cr1** の N₂ 配位子がすべての錯体の中で最も活性化されており、カリウムイオンを含む **Cr3** および **Cr5** は、ナトリウムイオンを含む **Cr2** および **Cr4** よりも活性化されていた。すべての錯体は、還元剤およびプロトン源と反応し、NH₃ および N₂H₄ を生成した。特に、プロトン源として HCl を使用したとき N₂H₄ を選択的に生成した。その中で、NH₃ と N₂H₄ の生成は、Na⁺イオンを含むシステムよりも K⁺イオンを含む系で促進された。これらの結果は、二窒素固定における金属の選択の新しい候補と、ニトロゲナーゼの研究への新しい知見を提供するものである。

5.4. 実験

5.4.1. 試薬

使用した試薬および溶媒はすべて市販のものを使用した。また、脱水溶媒は N₂ または Ar ガスでバブリングしたものを使用した。配位子である tris(2-(*m*-methylpropyl)aminoethyl)amine (**H₃L^{Bn}**) および tris(2-(3-pentylamino)ethyl)amine (**H₃L^{Pen}**) はそれぞれ3章、4章と同様の方法で合成した^[29a,29b]。また、[Cr^{II}Cl(L^{Me6})]Cl は過去の文献を参考にして合成された^[52]。

5.4.2. 測定機器

¹H (500 MHz), ¹³C (125.77 MHz), ¹⁵N (60.815 MHz), NMR スペクトルは JEOL JNM-ECA500 または JEOL JNM-ECA600 FT NMR を使用し、室温で測定された。サンプルは C₆D₆ または DMSO-*d*₆ に溶かして調整され、¹H, ¹³C における化学シフトはそれぞれの溶媒の残留プロトンピークを基準とし、測定された(C₆D₆, 7.16 ppm (¹H), 128.06 ppm (¹³C); DMSO-*d*₆, 2.50 ppm (¹H))。 ¹⁵N NMR の化学シフトは HCONH₂ (-266.712 ppm (¹⁵N)) を内部基準とし、測定された。FT IR スペクトルは Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計を使用し、UV-vis スペクトルは JASCO V-570 分

光光度計を使用して測定された。X-band EPR スペクトルは JEOL RE-1X 分光計を使用し、サンプルは石英管の中で凍結溶液(77 K)として測定された。元素分析は Perkin Elmer CHN-900 elemental analyzer を使用した。

5.4.3. 単結晶X線結晶構造解析

Cr1、**Cr2**、**Cr3**、**Cr4**および**Cr5**のデータは、単波長MoK α (0.71073 Å)を使用して、Rigaku R-AXIS RAPID 回折計で測定された。結晶データと実験の詳細を表S1に示す。すべての構造は、Olex2 ソフトウェアパッケージ^[32]を使用して計算され、ShelXT^[33]の固有位相法を使用して解かれた。他の原子はその後のフーリエマップから導き出され、構造は、ShelXL^[34]による最小二乗法を使用して精密化された。特に明記しない限り、水素原子は理想的な位置に配置され、騎乗モデル(riding model)が想定された。

5.4.4. 共鳴ラマンスペクトル

共鳴ラマンスペクトルは液体窒素で冷却された CCD 検出器(CCD-1024×256-OPEN-11S, HORIBA Jobin Yvon)を 1200 grooves / mm のホログラフィック回折格子を持つ 1 m のシングルポリクロメータ(MC-100DG, Ritsu Oyo Kogaku)に取り付けたもので測定された。Nd:YAG レーザー (Photonic Solutions, SNV-20F)によって 10 mW の 335 nm の励起波長を、15 mW の 532 nm の励起波長を半導体レーザー (Verdi, Coherent)によって得た。すべてのサンプルは-30 °C の回転セルを用いて測定された。ラマンシフトはインデンによって校正され、その正確さのラマンバンドは $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ だった。

5.4.5. 磁化率測定

Cr1 のモル磁化率は、**Cr1** (11.07 mg)をアルミホイルにくるみ、ストローに挿入し、Quantum Design MPMS-7 (SQUID) で測定された。**Cr1** の測定データは、1000 Oe の磁場をかけて、2.0-297K の間で、60 のデータポイントを測定した。それぞれのデータポイントは3回のスキャンを平均化された値を使用した。また、ストローとアルミホイルの磁気モーメントを単独で測定し、このデータの値を**Cr1** の測定データから差し引いた。さらにこのモル磁化率からパスカルの定理を使用し、 $-5.71 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}$ の反磁性補正を差し引いた。

300 から 2 K の **Cr1** の χ_{MT} 値は、300 から 20 K の $1.0 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$ 付近でプラトーを示したが、低温領域では、 χ_{MT} 値が温度の低下とともに急激に減少した。**Cr1** の Cr K-edge XAS スペクトルは、**Cr1** の実際の電子構造が Cr(IV)— N_2^{2-} —Cr(IV)状態であることを示している。この電子構造に基づいて、2 つの Cr(IV) イオンと三重項 N_2^{2-} 不対電子を仮定した 3 つの $S = 1$ スピンモデルを使用して、**Cr1** の χ_{MT} の温度依存性を解析した。**Cr1** のスピンハミルトニアンは、次の式 (eq. 1) として定義された。

$$H = -2 (2 J_{\text{Cr-N}_2} \mathbf{S}_{\text{Cr}} \cdot \mathbf{S}_{\text{N}_2}) - g b S_z H - zJ' \langle S_z \rangle S_z \quad (\text{eq. 1})$$

測定データは van Vleck の式に基づき、フィッティングされた。(eq. 2)

$$\chi_{MT} = \frac{N_A g^2 \beta^2}{k_B} \times \frac{A}{B} \times \frac{T}{T - \theta} \quad (\text{eq. 2})$$

$$A = 28 \exp(4J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) + 10 \exp(-2J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) + 10 \exp(2J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) + 2 \exp(-6J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) + 2 \exp(-2J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) \quad (\text{eq. 3})$$

$$B = 7 \exp(4J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) + 5 \exp(-2J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) + 5 \exp(2J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) + 3 \exp(-6J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) + 3 \exp(-2J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) + \exp(-4J_{\text{Cr-N}_2} / k_B T) \quad (\text{eq. 4})$$

フィッティングデータのパラメータは $J_{\text{Cr-N}_2} = -148(3) \text{ cm}^{-1}$ 、 $\theta = -2.7(2) \text{ K}$ 、および $g = 2.029(5)$ だった。また、 $\theta = zJ' / k_B$ の式に基づいて、 zJ' 値は $1.9(1) \text{ cm}^{-1}$ と推定した。溶液状態の **Cr1** の磁気測定 (エバンス法)^[31]は、トルエン中のメチルプロトンのシフトに基づいて計算された。サンプルをトルエン- d_8 に溶かし、トルエンを充填した密閉キャピラリーを挿入して測定した。

5.4.6. XAFS の測定

X 線吸収近端スペクトル測定 of **Cr1** – **Cr5** と $[\text{CrClL}^{\text{Pen}}]$ および $[\text{CrClL}^{\text{Me6}}]\text{Cl}$ の固体状態の K-edge XAS は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK、つくば、日本) フォトンファクトリー (PF) BL9C で測定された。Si(111) 二重結晶モノクロメータのエネルギーは、一次微分 Cr 箔の最初の分解ピーク (5988.8 eV , 19.2770°) を使用して較正された。3 番目の高調波成分は、モノクロメータを離調することによって除去された (約 60%)。XAS サンプルは、測定のために窒化ホウ素

ペレットに成形され、サンプル温度はクライオスタットによって 170 K に保たれた。入射および透過 X 線の強度(I₀, I₁)は、透過構成の N₂/Ar イオン チャンバーを使用して測定された。得られたスペクトルのバックグラウンド減算と正規化は、Demeter を使用した。

5.4.7. [$\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Bn}})\}_2(\mu\text{-N}_2)\]$ の合成 (Cr1)

20 mL のシュレンク管に H₃L^{Bn} (100 mg, 0.240 mmol) と Et₂O (5 mL) を入れ、窒素雰囲気下で -78 °C まで冷却した。これに *n*-Butyllithium (0.28 mL, 0.720 mmol, 2.6 M in hexane) をシリンジで加え、-78 °C で 15 分かき混ぜた。この混合物を室温まで昇温し、そのまま室温で 1 時間かき混ぜた。再びこの混合物は -78 °C に冷却され、CrCl₃ (38.0 mg, 0.240 mmol) を加えられた。この反応物を室温にまで昇温し、一晩室温でかき混ぜた。溶媒を減圧下で蒸発させ、残留物に Et₂O (10 mL) を加えて溶かした。この溶液はセライトを通じてろ過され、ろ液を室温で静置することによって再結晶し、濃い緑色の結晶を得た (first crop: 24.2 mg, 21%, second crop: 53.0 mg, 46 %, third crop: 17.2 mg, 15 %)。 ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = -13.3, -59.6, -89.1, -122.4. Resonance Raman spectral data (λ_{ex}: 355 nm) (cm⁻¹): 1772 (ν(N=N)). UV/vis spectral data [λ_{max}/nm (ε/M⁻¹ cm⁻¹): 373 (25100), 474 (10500), 678 (8500), 1056 (4200). IR (KBr, cm⁻¹): 3015, 2948, 2851, 2806, 2726, 1489, 1442, 1429, 1366, 1347, 1339, 1330, 1308, 1263, 1241, 1187, 1134, 1112, 1082, 1051, 1023, 972, 924, 905, 881, 846, 779, 745, 700, 663, 644, 618, 592, 566, 557, 533, 506. EPR (toluene, 77K): silent. Anal. Calcd for C₅₄H₆₆Cr₂N₁₀•(C₂H₅)₂O•0.25H₂O: C, 67.13; H, 7.43; N, 13.50. Found: C, 67.07; H, 7.16; N, 13.55.

5.4.8. [$\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Bn}})\}_2(\mu\text{-N}_2)\]$ の合成 (Cr1')

20 mL のシュレンク管に H₃L^{Bn} (100 mg, 0.240 mmol) と Et₂O (10 mL) を入れ、窒素雰囲気下で -78 °C まで冷却した。これに *n*-Butyllithium (0.28 mL, 0.72 mmol, 2.6 M in hexane) をシリンジで加え、-78 °C で 15 分かき混ぜた。この混合物を室温まで昇温し、そのまま室温で 1 時間かき混ぜた。この混合溶液を濃縮し、これにアルゴンバブリングした Et₂O (10 mL) に溶かした。この混合物は -78 °C に冷却され、CrCl₃ (38.0 mg, 0.240 mmol) が Ar 雰囲気下で加えられ、Ar は ¹⁵N₂ に置換された。この反応物を室温にまで昇温し、一晩室温でかき混ぜた。この溶液はセライトを通じてろ過され、ろ液を -35 °C の冷蔵庫内に静置することによって再結晶

し、濃い緑色の結晶を得た (yield 12.7 mg, 11 %). ^1H NMR (600 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = -13.3, -59.6, -89.1, -122.4$. Resonance Raman spectral data (λ_{ex} : 355 nm) (cm^{-1}): 1715, 1674. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 768 ($\nu(\text{Cr}-^{15}\text{N})$). Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Cr}_2\text{N}_{10}\cdot 0.67(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$: C, 66.95; H, 7.21; N, 13.97. Found: C, 66.83; H, 6.92; N, 13.65 (The calculated values were obtained from the model which has the ^{15}N labeled $\mu\text{-N}_2$ ligand).

5.4.9. $[\{\text{CrNa}(\text{L}^{\text{Bn}})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)\}_2]$ の合成 (Cr2)

10 mL のバイアルに **Cr1** (200 mg, 0.208 mmol) と Et_2O (3.0 mL) を窒素雰囲気下で加えたあと、金属 Na 片 (47.9 mg, 2.08 mmol, 10 eq.) を加え、一晩室温で激しくかき混ぜた。これをろ過し、ろ液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ の冷蔵庫で保存し、再結晶をした (yield 78.8 mg, 32 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 1.11$ (*t*, 12H, $\text{CH}_3\text{---Et}_2\text{O}$), 1.47 (*br*, 12H, $\text{---CH}_2\text{---tren}$), 3.19 (*br*, 12H, $\text{---CH}_2\text{---tren}$), 3.27 (*q*, 8H, $\text{---CH}_2\text{---Et}_2\text{O}$), 5.55 (*br*, 12H, $\text{---CH}_2\text{---Bn}$), 7.22 (*t*, 6H, aromatic C—H), 7.37 (*t*, 12H, aromatic C—H), 7.63 (*br*, 12H, aromatic C—H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 15.6, 52.1, 57.6, 64.9, 65.9, 126.5, 128.7, 129.0, 144.5$. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1813 ($\nu(\text{N}\equiv\text{N})$). UV/vis spectral data [$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\varepsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 354 (sh) (5600), 612 (sh) (600). EPR (toluene, 77K): silent. Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Cr}_2\text{N}_{12}\text{Na}_2\cdot 2(\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{CrN}_4\text{Na})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C, 62.29; H, 6.78; N, 13.45. Found: C, 62.28; H, 6.75; N, 13.21 ($\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Cr}_2\text{N}_{12}\text{Na}_2$: **2** - $2\text{Et}_2\text{O}$, $2(\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{CrN}_4\text{Na})$: **2** - $2\text{Et}_2\text{O}$ - 2N_2). 元素分析の結果は Et_2O と N_2 が脱離した Cr2 の分解物を含んでいる。

5.4.10. $[\{\text{CrK}(\text{L}^{\text{Bn}})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)\}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ の合成 (Cr3)

10 mL のバイアルに **Cr1** (200 mg, 0.208 mmol) と Et_2O (3.0 mL) を窒素雰囲気下で加えたあと、金属 K 片 (47.9 mg, 2.08 mmol, 10 eq.) を加え、一晩室温で激しくかき混ぜた。これをろ過し、ろ液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ の冷蔵庫で保存し、再結晶をした (yield 81.5 mg, 26 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 1.12$ (*t*, 12H, $\text{CH}_3\text{---Et}_2\text{O}$), 1.72 (*br*, 24H, $\text{---CH}_2\text{---tren}$), 3.26 (*q*, 8H, $\text{---CH}_2\text{---Et}_2\text{O}$), 3.37 (*br*, 24H, $\text{---CH}_2\text{---tren}$), 5.43 (*br*, 24H, $\text{---CH}_2\text{---Bn}$), 7.16 (*br*, 12H, aromatic C—H), 7.38 (*br*, 24H, aromatic C—H), 7.80 (*br*, 24H, aromatic C—H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 15.6, 52.4, 52.4, 58.4, 64.7, 65.9, 126.4, 128.7, 128.8, 145.8$. ^{15}N NMR (60.815 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 1.79$ (N_α), -71.26 (N_\square). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1804, 1774

($\nu(\text{N}\equiv\text{N})$). UV/vis spectral data [$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 347 (30500), 616 (1440). EPR (toluene, 77K): silent. Anal. Calcd for $\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{Cr}_4\text{K}_4\text{N}_{20}\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C, 60.71; H, 7.03; N, 12.21. Found: C, 60.76; H, 6.51; N, 12.07 ($\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{Cr}_4\text{K}_4\text{N}_{20}\text{O}_2$: **3** - 2N_2).

5.4.11. $[\text{CrNa}(\text{L}^{\text{Bn}})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)(15\text{-crown-5})]$ の合成 (Cr4)

15 mL のバイアルに **Cr2** (200 mg, 0.169 mmol) と Et_2O (5.0 mL) を加え、 Et_2O (1 mL) に溶かした 15-crown-5-ether (74.6 mg, 0.339 mmol, 2 eq.) をかき混ぜながら加えた。この混合物を一晩室温でかき混ぜたのち、ろ過をして、ろ液を -30°C で保存することで再結晶した。 (yield 176 mg, 64 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 1.92$ (br, 6H, $-\text{CH}_2\text{-tren}$), 2.85 (br, 20H, $-\text{CH}_2\text{-15-cr-5}$), 3.68 (br, 6H, $-\text{CH}_2\text{-tren}$), 5.99 (br, 6H, $-\text{CH}_2\text{-Bn}$), 7.23 (br, 3H, aromatic C—H), 7.45 (br, 6H, aromatic C—H), 8.10 (br, 6H, aromatic C—H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 52.5, 58.6, 65.6, 68.7, 125.3, 129.3, 148.1$. ^{15}N NMR (60.815 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 4.19$ (N_α), -36.90 (N_β). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1813 ($\nu(\text{N}\equiv\text{N})$). UV/vis spectral data [$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 353 (11500), 457(sh) (800), 617 (500). EPR (toluene, 77K): silent. Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{CrN}_6\text{NaO}_5 \cdot 0.75\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$: C, 59.61; H, 7.75; N, 10.43. Found: C, 59.74; H, 7.30; N, 10.23.

5.4.12. $[\text{CrK}(\text{L}^{\text{Bn}})(\mu\text{-}^{14}\text{N}_2)(18\text{-crown-6})]$ (Cr5)

15 mL のバイアルに **Cr3** (200 mg, 0.0850 mmol) と Et_2O (5.0 mL) を加え、 Et_2O (1 mL) に溶かした 18-crown-6-ether (88.8 mg, 0.340 mmol, 4 eq.) をかき混ぜながら加えた。この混合物を一晩室温でかき混ぜたのち、ろ過をして、ろ液を -30°C で保存することで再結晶した (yield 148 mg, 50 %). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 1.88$ (t, 6H, $-\text{CH}_2\text{-tren}$), 2.90 (br, 24H, $-\text{CH}_2\text{-18-cr-6}$), 3.69 (t, 6H, $-\text{CH}_2\text{-tren}$), 6.00 (s, 6H, $-\text{CH}_2\text{-Bn}$), 7.25 (t, 3H, aromatic C—H), 7.46 (t, 6H, aromatic C—H), 8.14 (d, 6H, aromatic C—H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 52.5, 58.7, 65.9, 69.9, 125.2, 129.6, 148.4$. ^{15}N NMR (60.815 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 4.79$ (N_α), -25.22 (N_β). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1807 ($\nu(\text{N}\equiv\text{N})$). UV/vis spectral data [$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 354 (13400), 470(sh) (920), 633 (510). EPR (toluene, 77K): silent. Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{CrKN}_6\text{O}_6 \cdot 2(\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{CrKN}_4\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: C, 57.52; H, 7.55; N, 8.03. Found: C, 57.32; H, 7.15; N, 8.14 ($\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{CrKN}_4\text{O}_6$: **5** - N_2). 元

素分析の結果は N₂ が脱離した Cr5 の分解物を含んでいる。

5.4.13. [Cr^{IV}Cl(L^{Pen})]

[Cr^{IV}Cl(L^{Pen})]は過去の文献を参考にして[(Me₃SiNCH₂CH₂)₃N]³⁻の代わりに[L^{Pen}]³⁻を使用して合成した。(yield: 41 %). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) = 20.4, 12.0, 0.365, -36.1, -68.7. UV/vis spectral data [λ_{\max} /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹): 331 (8716), 424 (1966), 543 (4561), 626 (2065) (sh). IR (KBr, cm⁻¹): 2955, 2925, 2866, 2814, 1457, 1448, 1371, 1356, 1346, 1330, 1312, 1274, 1257, 1234, 1159, 1143, 1123, 1107, 1088, 1062, 1043, 1027, 997, 948, 915, 904, 864, 830, 757, 652, 607, 587, 574, 550, 538, 480. EPR (toluene, 77K): silent. Anal. Calcd for C₃₉H₅₇CrKN₆O₆•2(C₃₉H₅₇CrKN₄O₆)•6H₂O: C, 57.52; H, 7.55; N, 8.03. Found: C, 57.32; H, 7.15; N, 8.14 (C₃₉H₅₇CrKN₄O₆: **5** - N₂). $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \mu_{\text{B}}$ (Evans method).

5.4.14. 錯体Cr1 – Cr5における配位窒素分子のプロトン化

THF (6 mL) にアルカリ金属 (0.834 mmol, 80 eq.) とナフタレン (106 mg, 0.834 mmol, 80 eq.) を加えることで還元剤 (M[C₁₀H₈] (M = Na, K)) を調製し、これに THF (5 mL) に溶かした錯体Cr1 (10.0 mg, 1.04 × 10⁻² mmol) を加え、-78 °C まで冷却し、1時間かき混ぜた。ついで、プロトン源 (1.06 mmol) をゆっくり加えた後、室温まで昇温して1時間かき混ぜた。溶媒を除去し、残留物をEt₂Oで洗浄したあと、減圧乾燥をすることで白色の固体を得た。これをH₂O (10 mL) で抽出した。これを5 mLずつに分け、片方は濃縮し、水を除去して、残留物に含まれるNH₄⁺を¹H NMRで測定し、もう片方の5 mLは*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド法によりN₂H₄の収量を求めるのに使った。

5.4.15. アンモニアの定量

NH₄⁺の定量はAshleyらの方法を参考にして行った^[36]。NH₄⁺の収率は¹H NMRを測定して求められた。また、¹⁴NH₄⁺の収率は2,5-dimethylfuranのビニル基(δ :5.83, 2H)を基準としたNH₄⁺のピーク強度(積分値)から求められ、NH₄⁺をDMSO-*d*₆を溶かした(5.2 × 10⁻² M)ものを基準として定量化された (Figure 5-19、5-20、5-21、Table 5-11)。

5.4.16. ヒドラジンの定量

N_2H_5^+ の定量はAshleyらの方法を参考にして行った^[36]。 N_2H_5^+ の収率は*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド法によって求められた。 N_2H_4 と*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒドの酸性溶液の反応により458 nmに特徴的な電子吸収帯をもつ黄色のアジンが生成される。これを利用し、UV-visスペクトルによって検量線が作成され、その比較によって N_2H_4 は定量化された (Table 5-11、Figure 5-22)。

Table 5-11. Yields of NH_4^+ and N_2H_4 Produced by Protonation of Dinitrogen Ligands for **Cr1**, **Cr2**, **Cr3**, **Cr4**, and **Cr5**^[a]

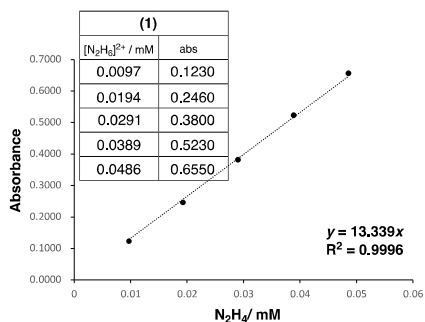
Complex ^[b]	reductant	proton source	product					
			NH_4^+ ^[c]			N_2H_4 ^[f]		
			Integration ^[d]	yield / % ^[e]	yield / % (av.)	Absorbance ^[g]	yield / % ^[h] (calibration curve)	yield / % (av.)
Cr1	Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.057	7.1		0.819	5.89 (1)	
			0.051	6.3	6.6	0.851	6.12 (1)	6.31
			0.050	6.3		0.962	6.92 (1)	
	HCl	n.d.			0.325	2.34 (1)		
		n.d.		n.d.	0.307	2.21 (1)	2.38	
		n.d.			0.202	2.58 (3)		
	K[C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.15	19		2.062	14.83 (1)	
			0.15	19	19.3	2.121	15.25 (1)	15.43
			0.16	20		1.854	16.20 (2)	
	-	HOTf	n.d.			2.135	18.65 (2)	
n.d.				n.d.	1.932	16.88 (2)	18.07	
n.d.					1.523	18.67 (4)		
Cr2	Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.045	6.9		0.0178	0.19 (5)	
			0.049	7.5	7.2	0.0128	0.14 (5)	0.16
			0.047	7.2		0.0151	0.16 (5)	
	HCl	n.d.			0.587	9.32 (8)		
		n.d.		n.d.	0.594	9.42 (8)	9.44	
		n.d.			0.604	9.58 (8)		
	-	HOTf	n.d.			0.0406	0.44 (6)	
			n.d.		n.d.	0.0519	0.57 (6)	0.57
			n.d.			0.0646	0.71 (6)	

[a]All reactions were carried out in THF under N_2 at room temperature. [b][complex] = 6.7×10^{-3} M. [c]Quantification of NH_4^+ was calculated by ^1H NMR method. [d] [2,5-dimethylfuran (std)] = 5.2×10^{-2} M. The integration values of NH_4^+ are shown toward the vinyl protons of 2,5-dimethylfuran (2H). [e] Yields are based on a chromium ion. [f] Quantification of N_2H_4 was calculated by *p*-dimethylaminobenzaldehyde method. [g] This value was obtained from absorbance of the peak at 458 nm of a yellow azine dye. [h] Yields are based on a chromium ion. [i] Calibration curves for hydrazine quantification are shown in Figure 5-22.

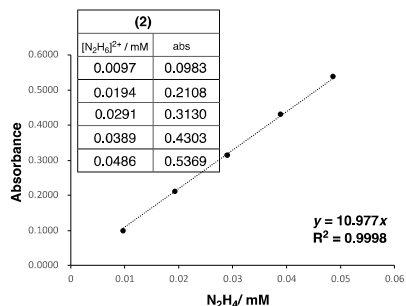
Table 5-11. (continued)

complex ^b	reductant	proton source	product					
			NH ₄ ⁺ ^c			N ₂ H ₄ ^f		
			Integration ^d	yield / % ^e	yield / % (av.)	Absorbance ^g	yield / % ^h (calibration curve ^e)	yield / % (av.)
Cr3	K[C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.17	26	26.7	1.317	14.1 (2)	15.20
			0.17	26		1.403	15.0 (2)	
			0.18	28		1.537	16.5 (2)	
		HCl	n.d.	n.d.	3.397	53.6 (8)	53.67	
			n.d.		3.413	53.7 (8)		
			n.d.		3.399	53.7 (8)		
	-	HOTf	0.0085	1.3	1.3	0.0434	0.42 (7)	0.45
			0.0087	1.3		0.0448	0.44 (7)	
			0.0078	1.2		0.0501	0.49 (7)	
	Cr4	Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.016	3.4	3.399	53.7 (8)	2.75 (2)
0.015				3.2	0.167		2.47 (2)	
0.016				3.4	0.186		2.85 (6)	
HCl			n.d.	n.d.	0.479	10.4 (8)	10.13	
			n.d.		0.469	10.2 (8)		
			n.d.		0.449	9.78 (8)		
-		HOTf	0.0048	1.0	1.0	n.d.	n.d.	
			0.0050	1.0		n.d.		
			0.0050	1.0		n.d.		
Cr5		K[C ₁₀ H ₈]	HOTf	0.12	27	29.0	0.926	13.7 (2)
	0.13			30	0.977		12.3 (7)	
	0.13			30	0.971		12.3 (7)	
	HCl		n.d.	n.d.	1.838	43.0	42.30	
			n.d.		1.809	42.3		
			n.d.		1.779	41.6		
	-	HOTf	0.0051	1.2	1.3	n.d.	n.d.	
			0.0073	1.7		n.d.		
			0.0042	1.0		n.d.		

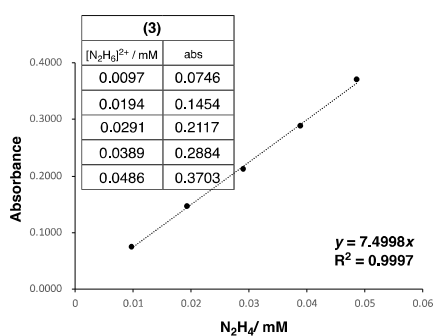
<No. 1>



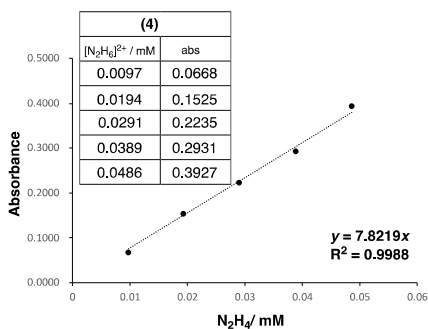
<No. 2>



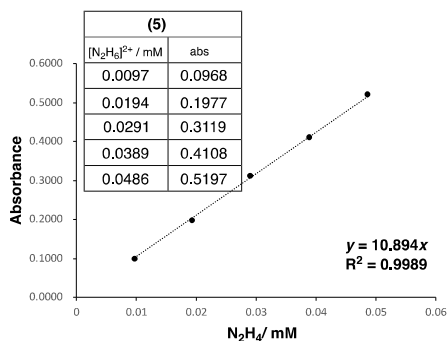
<No. 3>



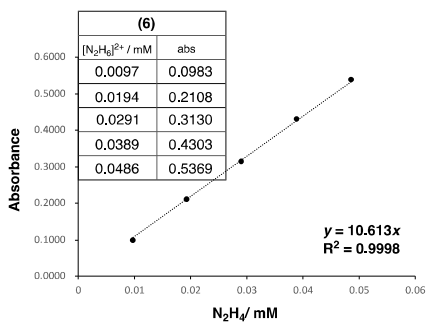
<No. 4>



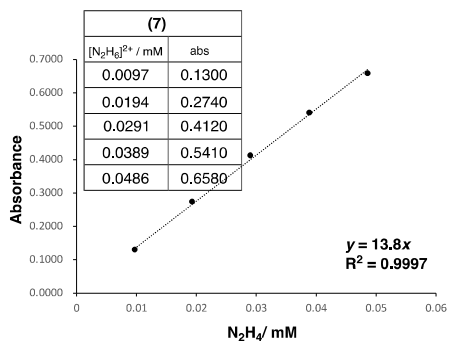
<No. 5>



<No. 6>



<No. 7>



<No. 8>

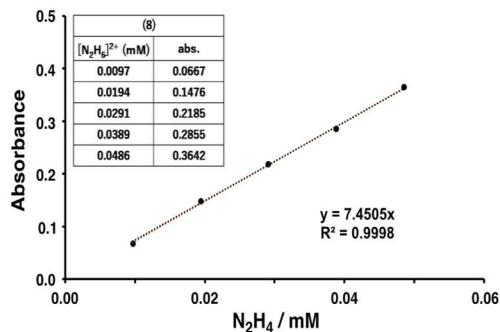


Figure 5-22. Calibration curves for hydrazine quantification.

5.4.17. DFT計算

電子構造の計算は、前章と同じ方法で実行され、観測された値とよく一致する $\nu(\text{N—N})$ 値が得られた^[13]。錯体**Cr1**の電子構造計算には、pure meta-GGAおよび、pure meta-GGA交換相関、ハイブリッド汎関数を使用した。BP86^[37]、OPBE^[38]、M06-L^[39]、および B3LYP^[40]は、それぞれ各機能タイプのサンプルとして使用された。Table 5-12に示すように、最適化されたジオメトリとBP86^[37]で計算された $\nu(\text{N—N})$ は、結晶構造とよく一致している。

Table 4-12. Geometric and Electronic Structure Parameters Related to Chromium Centers and Dinitrogen Ligand in the μ -Dinitrogen Dichromium Complex **1** Optimized with Various Functionals

	BP86	OPBE	M06-L	B3LYP	1a
energy (a.u.)	-4734.500514	— 4733.325387	— 4733.813280	— 4734.185887	
<i>S</i>	1.039	1.056	1.094	1.159	
bond length (Å)					
Cr—N(N ₂)	1.800	1.787	1.807	1.824	1.805(2)
Cr—N(amine)	2.134	2.108	2.137	2.144	2.096(2)
Cr—N(amido)	1.889	1.878	1.883	1.885	1.864 ^a
N—N(N ₂)	1.191	1.188	1.180	1.176	1.188(4)
angle (degrees)					
Cr-N-N	179.9	180.0	179.8	180.0	177.8(3)
N(amine)-Cr- N(N ₂)	180.0	180.0	179.9	180.0	178.75(11)
N(amido)-Cr- N(N ₂)	97.6	97.9	97.6	97.6	97.66(11)
	97.6	98.0	97.5	97.6	96.40(11)
	97.5	98.0	97.4	97.6	97.97(10)
N(amido)-Cr- N(amido)	118.3	118.1	118.3	118.2	119.33(11)
	118.3	118.1	118.3	118.3	118.40(11)
	118.3	118.1	118.3	118.3	177.8(3)
$\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ (cm ⁻¹)	1774	1821	1864	1792 ^b	1772

[a]The average value of Cr—N(amido) lengths of the crystallographic structure **1a**. [b]Scaled by 0.963.

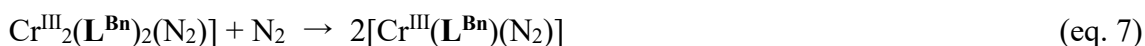
この結果は、最初の遷移系列を含む化合物の官能基における以前の評価に対応している。遷移金属と非金属の二原子についての体系的な調査では、後期遷移金属はハイブリッド汎関数によってより適切にモデル化されており、ハイブリッド汎関数は通常、結合解離エネルギーを過小評価している^[41,42]。この傾向は、heme-XO (X=C, N, および O) 錯体などの π 結合配位子の結合エネルギーに明確に示されている^[43,44]。私は、ハイブリッド汎関数が初期遷移金属の不十分な結合特性、特に π バックボンディングに与える理由を探る必要がある。混成汎関数でハートリー・フォック交換成分が増加すると、占有軌道と非占有軌道間のギャップが増加する傾向があることはよく知られている。ドナー金属上のd軌道から π^* 軌道を持つ配位子への π バックボンディングは、それらの軌道エネルギー差に反比例する。アクセプター π^* 軌道に近い高いd軌道を持つ初期遷移金属からの大きな π バックボンディングは、Hartree-Fock交換によって大幅に減少する。したがって、私は、密度汎関数理論 (DFT)計算を、BP86 汎関数を採用した。各原子の基底関数は、Cr,^[45a,b] O,^[45c,d] および N,^[45c,d]の場合は、6-311+G(d) Na^[45e]およびK^[45a,b]の場合は、6-311G(d)、CおよびH原子の場合は、6-31G(d)^[45f,g]が使用された。もっともらしいスピン状態で、二核クロム窒素(IV)錯体錯体 (**Cr1**) に対して、ジオメトリの最適化と振動計算が実行された。形状の最適化は、結晶構造から得られた座標を使用した。

錯体**Cr1**は、 $S=0$ 、1、および3のスピン状態について調べられた。 $S=1$ および3の状態にあるものは、強磁性的に結合した低スピン ($S=1/2$) および高スピン ($S=3/2$) の三方両錐構造のCr(III)中心からそれぞれ構成されると考えられる。 $S=0$ と見なされるいずれかのスピン状態にある反強磁性的に結合した Cr(III)中心は、対称性の破れた $S_z=0$ 状態にあった。 $S=1$ 状態の**Cr1**は、計算されたすべてのものの中で最も安定しており、対称性の破れた $S_z=0$ および $S=1$ 状態で計算された構造パラメータは、結晶学的に決定されたものとよく一致している。ただし、対称性の破れた $S_z=0$ 状態で計算された錯体は、 $S=1$ 状態のような単一占有軌道を持ち、二重に縮退し、相互に垂直であり、以下で説明するようにCr(III)中心間で非局在化し、反平行不對である。フントの法則に反して、単一の金属中心でスピンが観察される。したがって、錯体の最も安定した合理的なスピン状態は $S=1$ 状態であり、これは実験的に決定されたスピン状態とよく一致している。 N_2 結合エネルギーは、合成条件として1 atm、238.15 Kでの反応 (eq. 5)および(eq. 6) を使用して、単核窒素錯体と比較して**Cr1**の安定性を評価するた

めに計算された。



The equilibrium between $[\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{L}^{\text{Bn}})_2(\text{N}_2)]$ and $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{N}_2)]$ is (eq. 7),



The relation among the reaction energies $E(1)$, $E(2)$, and $E(3)$ for reactions (eqs. 5, 6, and 7), respectively, which dominates the reactant form, is,

$$E(3) = E(2) - 2E(1) \quad (\text{eq. 8})$$

錯体**Cr1**の電子構造は、CASSCF密度行列の自然集団分析を使用して、二核ビス(β-ジケチミネート)鉄(I)窒素錯体($S = 3$)と比較して調査され、その分光結果は二核 N_2^2 -鉄(II)錯体に起因していた^[46]。CASSCF計算は、特に汎関数の影響を大きく受ける計算結果の場合に、電子物性を公正に評価するのに適している。CASSCF計算の規模を縮小するために、BP86最適化ジオメトリの**Cr1**のベンジル基は、1.114ÅのC-H結合長をもつH原子に置換された (**Cr1'**)。二鉄錯体の構造は、参考文献のB3LYP / 6-311G最適化構造から取得された^[46]。CASSCFの計算に使用される基底セットは、SCFの収束を容易にするためにTZVP20を使用した^[47]。計算のための活性空間は、**Cr1'**では10電子14軌道および、10電子8軌道を使用し、二鉄(I)錯体では18電子14軌道を使用した。14軌道の活性空間は、金属中心における10個のd軌道と、 N_2 部分の2つの π および2つの π^* 軌道で構成されている。8軌道の活性空間は、 N_2 部分の4つの d_π 軌道と2つの π および2つの π^* 軌道で構成されている。

分極連続体モデル (PCM)^[49] 計算を使用して、合成およびプロトン化反応条件に対する *n*-ヘキサン ($\epsilon = 1.8819$)および THF ($\epsilon = 7.4257$) の溶媒効果を評価した。ただし、最初の構造が真空中で最適化された構造である*n*-ヘキサン PCM を含む**Cr1**の最適化されたジオメトリには、1つの虚数周波数 ($5.6i \text{ cm}^{-1}$)がある。さらに、虚数モードに沿った歪みにより、エネルギーがハートリー数個分異常に低下する。その結果、PCMの静止点周辺のポテンシャル表面が不十分であるため、*n*-ヘキサンPCM最適化構造でのPCMエネルギーに真空中での熱補正を適用した。

窒素錯体のPCM最適化構造は、誘電率の増加に伴い、Cr-N_{N2}結合が強化され、N-N結合が弱められることを示している。室温でのPCM反応エネルギーは、単核のクロム(III)窒素錯体が2 kcal/mol未満の分極効果で安定化されるが、二核クロム(III)窒素錯体は影響を受けないことを示している。誘電率の高い媒質は、分極した Cr-N_{N2}結合を安定化し、クロム中心からN₂部分への電子供与を促進する。非対称二核クロム(III)窒素錯体におけるこの分極は、対称二核クロム(III)窒素錯体におけるそれよりも大きい。結果として得られる (eq. 7) の平衡反応エネルギーは、二核クロム(III)窒素錯体が単核クロム(III)窒素錯体に対して約3 kcal/mol 不安定化され、それらの相対的安定性に対する溶媒の影響が重要でないことを示している。したがって、真空での計算が採用された。

すべての電子構造計算は、Gaussian 16、リビジョン C.01^[50]、を使用して実行され、分子軌道は、名古屋大学情報技術センターの HPE ProLiant DL560 システムで MOPLOTおよびMOVIEW プログラム^[51]を使用して描画された。自然集団分析は、岡崎計算科学研究センターのGaussian 16、リビジョン C.01^[50]、の NBO7 プログラム^[48]を使用して実行された。

5.5. 参考文献

- [1] (a) Scheer, M.; Müller, J.; Schiffer, M.; Baum, G.; Winter, R. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1252–1257. (b) Greco, G. E.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861–3878. (c) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 341–357.
- [2] Ashida, Y.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Nature* **2019**, *568*, 536–540.
- [3] (a) Ertl, G.; Weiss, M.; Lee, S. B. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*, 391–394. (b) Ertl, G.; Lee, S. B.; Weiss, M. Fe(111) AND (100) SURFACES. *Surf. Sci.* **1982**, *114*, 527–545. (c) Connor, G. P.; Holland, P. L. *Catal. Today* **2017**, *286*, 21–40.
- [4] Allen, A. D.; Senoff, C. V. *Chem. Commun.* **1965**, 621–622.
- [5] For recent selected reviews, see: (a) Hoffman, B. M.; Lukoyanov, D.; Yang, Z.-Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4041–4062. (b) Einsle, O.; Rees, D. C. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4969–5004. (c) Stappen, C. V.; Decamps, L.; Cutsail, G. E., III; Bjornsson, R.; Henthorn, J. T.; Birrell, J. A.; DeBeer, S. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5005–5081. (d) Seefeldt, L. C.; Yang, Z.-Y.; Lukoyanov, D. A.; Harris, D. F.; Dean, D. R.; Raugei, S.; Hoffman, B. M. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5082–5106. (e) Jasniewski, A. J.; Lee, C. C.; Ribbe, M. W.; Hu, Y. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5107–5157. (f) Rutledge, H. L.; Tezcan, F. A. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5158–5193.
- [6] Nishibayashi, Y., Ed.; *Transition Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, Germany, 2019.
- [7] For recent selected reviews, see: (a) McWilliams, S. F.; Holland, P. L. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2059–2065. (b) Tanaka, H.; Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 987–995. (c) Ashida, Y.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 1176–1189. (d) Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5201–5242. (e) Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *389*, 73–93. (f) Tanifuji, K.; Ohki, Y. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5194–5251. (g) Singh, D.; Buratto, W. R.; Torres, J. F.; Murray, L. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5517–5581. (h) Chalkley, M. J.; Drover, M. W.; Peters, J. C. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5582–5636. (i) Kim, S.; Loose, F.; Chirik, P. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5637–5681. (j) Khoenkhoen, N.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H.; Dzik, W. I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 567–598. (k) Stucke, N.; Flöser, B. M.; Weyrich, T.; Tuczek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1337–1355. (l) Bhutto, S. M.; Holland, P. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1861–1869. (m) Kendall, A. J.; Mock, M. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1358–1375. (n) Nishibayashi, Y. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9234–9247. (o) Foster, S. L.; Perez Bakovic, S. I.; Duda, R. D.; Maheshwari, S.; Milton, R. D.; Minter, S. D.; Janik, M. J.; Renner, J. N.; Greenlee, L. F. *Nat. Cat.* **2018**, *1*, 490–500. (p) Burford, R. J.; Fryzuk, M. D. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0026. (q) Kuriyama, S.; Nishibayashi, Y. *Tetrahedron* **2021**, *83*, 131986.
- [8] (a) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. *Science* **2003**, *301*, 76–78. (b) Schrock, R. R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955–962. (c) Schrock, R. R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia by Molybdenum: Theory versus Experiment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512–5522.
- [9] For examples, see: (a) Doyle, L. R.; Wooles, A. J.; Jenkins, L. C.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6314–6318. (b) Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, J. C. *Nature* **2013**, *501*, 84–87. (c) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Nature* **2019**, *568*, 536–540. (d) McWilliams, S. F.; Broere, D. L.; Halliday, C. J. V.; Bhutto, S. M.; Mercado, B. Q.; Holland, P. L. *Nature* **2020**, *584*, 221–226. (e) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120–125. (f) Eizawa, A.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Kuriyama, S.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874.
- [10] For example, see: (a) Mock, M. T.; Chen, S.; Rousseau, R.; O'Hagan, M. J.; Dougherty, W. G.; Scott Kassel, W.; DuBois, D. L.; Bullock, R. M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12212–12214. (b) Akturk, E. A.; Yap, G. P. A.; Theopold, K. H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15402–15405. (c) Egbert, J. D.; O'Hagan, M.; Wiedner, E. S.; Morris Bullock, R.; Piro, N. A.; Scott Kassel, W.; Mock, M. T. Putting chromium on the map for N₂ reduction: production of hydrazine and ammonia. A study of *cis*-M(N₂)₂ (M = Cr, Mo, W) bis(diphosphine) complexes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9343–9346. (d) Li, J.; Yin, J.; Wang, G.-X.; Yin, Z.-B.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9641–9644. (e) Ashida, Y.; Egi, A.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Mitsumoto, T.; Kuriyama, S.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. – Eur. J.* **2022**, *28*, e202200557. (f) Eaton, M. C.; Knight, B. J.; Catalano,

- V. J.; Murray, L. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1519–1524. (g) Vidyaratne, I.; Scott, J.; Gambarotta, S.; Budzelaar, P. H. M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7040–7049. (h) Berben, L. A.; Kozimor, S. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4639–4647. (i) Hoffert, W. A.; Rappé, A. K.; Shores, M. P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9497–9507. (j) Mock, M. T.; Pierpont, A. W.; Egbert, J. D.; O’Hagan, M.; Chen, S.; Morris Bullock, R.; Dougherty, W. G.; Scott Kassel, W.; Rousseau, R. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4827–4839. (k) Monillas, W. H.; Yap, G. P. A.; MacAdams, L. A.; Theopold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8090–8091. (l) Mock, M. T.; Chen, S.; O’Hagan, M.; Rousseau, R.; Dougherty, W. G.; Scott Kassel, W.; Morris Bullock, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11493–11496. (m) Kendall, A. J.; Johnson, S. I.; Morris Bullock, R.; Mock, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2528–2536. (n) Yin, J.; Li, J.; Wang, G.-X.; Yin, Z.-B.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4241–4247. (o) Salt, J. E.; Girolami, G. S.; Wilkinson, G.; Motevalli, M.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2789–2791. (q) Sobota, P.; Jeżowska-Trzebiatowska, B. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 341–345.
- [11] For examples, see: a) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9–16. (b) Cummins, C. C.; Lee, J.; Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501–1503. (c) Cummins, C. C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756–759. (d) Christou, V.; Arnold, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1450–1452. (e) Filippou, A. C.; Schneider, S.; Schnakenburg, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4486–4489. (f) Filippou, A. C.; Schneider, S.; Ziemer, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2928–2935. (g) Naiini, A. A.; Menge, W. M. P. B.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5009–5012. (h) Cummins, C. C.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 395–396. (i) Cummins, C. C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448–1457. (j) Duan, Z.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4311–4316. (k) Nomura, K.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3695–3701. (l) Freundlich, J. S.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7459–7461. (m) Rosenberger, C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 123–125. (n) Schneider, S.; Filippou, A. C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4674–4677. (o) Filippou, A. C.; Schneider, S.; Schnakenburg, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6974–6976. (p) Smythe, N. C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Weare, W. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7111–7118. (q) Plass, W.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275–2276. (r) Pinkas, J.; Gaul, B.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3925–3931. (s) Cummins, C. C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 1452–1454. (t) Filippou, A. C.; Schneider, S. *Organometallics* **2003**, *22*, 3010–3012.
- [12] (a) Scheer, M.; Müller, J.; Schiffer, M.; Baum, G.; Winter, R. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1252–1257. (b) Ghana, P.; van Krüchten, F. D.; Spaniol, T. P.; van Leusen, J.; Kögerler, P.; Okuda, J. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 3199–3202.
- [13] (a) Kokubo, Y.; Yamamoto, C.; Tsuzuki, K.; Nagai, T.; Katayama, A.; Ohta, T.; Ogura, T.; Wasada-Tsutsui, Y.; Kajita, Y.; Kugimiya, S.; Masuda, H. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11884–11894. (b) Kokubo, Y.; Wasada-Tsutsui, Y.; Yomura, S.; Yanagisawa, S.; Kubo, M.; Kugimiya, S.; Kajita, Y.; Ozawa, T.; Masuda, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1456–1464.
- [14] (a) Peters, J. C.; Cherry, J. P. F.; Thomas, J. C.; Baraldo, L.; Mindiola, D. J.; Davis, W. M.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10053–10067. (b) Greco, G. E.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861–3878. (c) Cherry, J. P. F.; Stephens, F. H.; Johnson, M. J. A.; Diaconescu, P. L.; Cummins, C. C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6860–6862. (d) Fout, A. R.; Basuli, F.; Fan, H.; Tomaszewski, J.; Huffman, J. C.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3291–3295. (e) Scott, J.; Vidyaratne, I.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Budzelaar, P. H. M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 896–911. (f) Lee, Y.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 558–565. (g) Moret, M.-E.; Peters, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2063–2067. (h) Evers, D. A.; Bluestein, A. H.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8111–8115. (i) Miyazaki, T.; Tanabe, Y.; Yuki, M.; Miyake, Y.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11874–11877.
- [15] (a) Ferguson, R.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 396–397. (b) Caselli, A.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C.; Re, N.; Rizzoli, C.; Chiesi-Villa, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3652–3670. (c) Bonomo, L.; Stern, S.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1449–1452. (d) Weare, W. W.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Müller, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9185–9196. (e) Pun, D.; Bradley, C. A.; Lobkovsky, E.; Keresztes, I.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14046–14047. (f) Horn, B.; Pfirrmann,

- S.; Limberg, C.; Herwig, C.; Braun, B.; Mebs, S.; Metzinger, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1169–1174. (g) Grubel, K.; Brennessel, W. W.; Mercado, B. Q.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16807–16816. (h) McWilliams, S. F.; Rodgers, K. R.; Lukat-Rodgers, G.; Mercado, B. Q.; Grubel, K.; Holland, P. L. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2960–2068.
- [16] (a) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 341–357. (b) Creutz, S. E.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105–1115.
- [17] (a) Smith, J. M.; Lachicote, R. J.; Pittard, K. A.; Cundari, T. R.; Lukat-Rodgers, G.; Rodgers, K. R.; Holland P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9222–9223. (b) Smith, J. M.; Sadique, A. R.; Cundari, R. R.; Rodgers, K. R.; Lukat-Rodgers, G.; Lachicotte, R. J.; Flaschenriem, C. J.; Vela, J.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756–769. (c) Pffirmann, S.; Limberg, C.; Herwig, C.; Stößer, R.; Ziemer, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3357–3361. (d) Ding, K.; Pierpont, A. W.; Brennessel, W. W.; Luka-Rodgers, G.; Rodgers, K. R.; Cundari, T. R.; Bill, E.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9471–9472. (e) Evans, W. J.; Fang, M.; Zucchi, G.; Furche, F.; Ziller, J. W.; Hoekstra, R. M.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11195–11202. (f) Semproni, S. P.; Knobloch, D. J.; Milsmann, C.; Chirik, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5372–5376.
- [18] Rodriguez, M. M.; Bill, E.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L. *N₂ Science* **2011**, *334*, 780–783.
- [19] Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van, Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [20] (a) Evans, D. F. *The J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005. (b) Sur, S. K. *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169–173.
- [21] Holland, P. L. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5415–5425.
- [22] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *A32*, 751–767.
- [23] Geri, J. B.; Shanahan, J. P.; Szymczak, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5952–5956.
- [24] (a) Watt, G. W.; Chrisp, J. D. *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 2006–2008. (b) Hill, P. J.; Doyle, L. R.; Crawford, A. D.; Myers, W. K.; Ashley, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13521–13524.
- [25] (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [26] The N—N bond length and $\nu(\text{N—N})$ stretching vibration of monochromium complex, $\text{Cr}^{\text{IV}}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{N}_2)$ ($S=1/2$) at the optimized structure are 1.145 Å and 2002 cm^{-1} , respectively. Those of a free N_2 molecule calculated at BP86/6-311+G(d) are 1.108 Å and 2341 cm^{-1} , respectively. The N_2 ligand of the monochromium complex has the intermediate bonding property between a free N_2 molecule and N_2^{2-} ligand of complex **1**, and its plausible formal charge is -1 . Thus, the formal charge assigned to the chromium center is four. The $S=3/2$ state with the N_2 binding bent at the optimized structure is higher in energy by 18.3 kcal/mol than the $S=3/2$ state without thermal corrections.
- [27] Wasada-Tsutsui, Y.; Suzuki, T.; Katayama A.; Kajita, Y.; Inomata, T.; Ozawa, T.; Masuda, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**,
- [28] Yamout, L. S.; Ataya, M.; Hasanayn, F.; Holland, P. L.; Miller, A. J. M.; Goldman, A. S. *Understanding J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9744–9757.
- [29] (a) Chintareddy, V. R.; Wadhwa, K.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8118–8132. (b) Kokubo, Y.; Igarashi, I.; Nakao, K.; Hachiya, W.; Kugimiya, S.; Ozawa, T.; Masuda, H.; Kajita, Y. *Molecules* **2022**, *27*, 5864.
- [30] Kahn, O., Ed.; *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc.: New York, USA, 1993.
- [31] (a) Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005. (b) Sur, S. K. *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169–173.
- [32] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [33] Sheldrick, G. M.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [34] Sheldrick, G. M. A short history of *SHELX*. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [35] Schneider, S.; Filippou, A. C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4674–4677.
- [36] Hill, P. J.; Doyle, L. R.; Crawford, A. D.; Myers, W. K.; Ashley, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13521–13524.
- [37] (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–

8824.

- [38] (a) Handy, N. C.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.*, **2001**, *99*, 403-412. (b) Hoe, W.-M.; Cohen, A.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *341*, 319-328. (c) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865-3868. (d) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78*, 1396-1396.
- [39] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101(18)
- [40] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648-5652.
- [41] Jensen, K. P.; Roos, B. O.; Ryde, U. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 014103.
- [42] Kepp, K. P. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 196-209.
- [43] Abdurahman, A.; Renger, T. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9202-9206.
- [44] Radón, M.; Pierloot, K. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11824-11832.
- [45] (a) Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033-1036. (b) Raghavachari, K.; Trucks, G. W. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062-1065. (c) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269. (d) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654. (e) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648. (f) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261. (g) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoret. chim. Acta.* **1973**, *28*, 213-222.
- [46] Stoian, S. A.; Vela, J.; Smith, J. M.; Sadique, A. R.; Holland, P. L.; Münck, E.; Bominaar, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10181-10192.
- [47] (a) Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577. (b) Schaefer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [48] (a) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746. (b) Glendening, E. D.; Badenhop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Karafiloglou, P.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *NBO 7.0.7*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2019.
- [49] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2999-3093.
- [50] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.
- [51] (a) Wasada, H.; Tsutsui, Y. *Bull. Fac. Eng. Tokushima Univ. Bull. Coll. Gen. Educ.* **1996**, *33*, 145-158. (b) Takahashi, I.; Wasada, H.; Tsutsui, Y. MOVIEW: Program of Nagoya University Information Technology Center Representing Molecular Orbitals and Electron Density Maps by Isosurfaces.
- [52] Schäfer, S.; Becker, J.; Beitat, A.; Würtele, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2269-2275.

総括

既に第1章で述べた様に、ハーバー・ボッシュ法は、多くのエネルギー消費を伴いながら、大量の CO_2 を発生させることから、ハーバー・ボッシュ法に代わる新たなアンモニア合成の方法が現在強く求められている。このことに関して、本論文では、高原子価で合成された窒素錯体を用いることによって、よりエネルギー消費の少ない正電位側で触媒的にアンモニアを合成することの必要性を述べた。現在、FeV-cofactorにも使われているバナジウムを有する窒素錯体は、ニトリド錯体を生成するなど窒素分子の活性化に適していると考えられるが、その多くがアンモニア合成においては化学量論反応にとどまっている。その原因として考えられる一連の事象から、バナジウム窒素錯体を用いてアンモニアを合成する際には、酸化還元反応の制御と配位子の脱離を防ぐための立体的な制御の両立が重要である。また、クロムを用いた窒素錯体も窒素分子の活性化に有用であると考えられるが、クロム窒素錯体の報告例が少なく、特に高原子価クロムによって合成された窒素錯体の例はこれまでにない。従って、今後も引き続いてクロム窒素錯体の新たな知見が求められている。

これらの課題に対し、本論文は、トリアミドアミン配位子を用いた高原子価二核バナジウム窒素錯体を複数種合成し、これらの化学的諸性質および酸化還元挙動、置換基の立体障害による影響について、また、トリアミドアミン配位子を高原子価クロム窒素錯体の合成と、化学的諸性質、反応性について詳しく調査し、それらの結果と考察について述べたものである。以下、本論文における各章の概説について順に述べる。

第1章では、緒言として、窒素分子をより少ないエネルギーで利用可能な化合物に変換することの重要性、および窒素錯体に関する研究の背景について述べ、窒素錯体の酸化還元挙動や配位子の立体制御など、窒素錯体を用いたアンモニア合成上、明らかになっていない部分が多いことをクリアすべき課題として提起し、窒素錯体の知見を深めることの重要性について述べた。

第2章では、二核バナジウム窒素錯体の窒素配位子からプロトン化においてどのようにアンモニアが生成するかを明らかにするため、二核バナジウム窒素錯体のプロトン化反応を調べた。ここでは、トリアミドアミン配位子と $\text{VCl}_3\cdot\text{THF}_3$ を用いて、バナジウム窒素錯体を3種合成した。X線結晶構造解析により、これ

らの窒素錯体には架橋窒素を持つ二量体構造を持っていることを明らかにした ($[\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)]$ ($R = iBu$ (**1**), $EtBu$ (**2**), iPr_2Bn (**3**))). 特に錯体 **1** は DFT 計算によって構造と電子特性を評価し、トレン配位子の末端 N 原子と嵩高い置換基との間へのメチレン基の導入が、架橋窒素をもつ二量体構造の形成に寄与していることを示唆する結果を得た。これらの錯体における $\nu(N-N)$ 値は 1400 cm^{-1} 付近に観測されることから、Badger 則によると、N—N 結合長は 1.24 \AA と推定される。この結合長は、錯体 **1** の X 線結晶構造解析で得られた結合長よりも伸長していることから、固体状態よりも溶液中で存在するほうが活性化していると推定された。この伸長はメチレン炭素によってトレン配位子の末端 N 原子に結合している嵩高い置換基同士の立体反発による影響であると考えられる。

錯体 **1** - **3** は、過剰量の $M[C_{10}H_8]$ ($M = K, Na$) およびプロトン源 (HOTf, HCl, [LutH]OTf (Lut = 2,6-dimethylpyridine)) と反応し、アンモニアを生成した。錯体 **1** を $Na[C_{10}H_8]$ および HOTf と反応させた場合、151 % (V 原子あたり) の収率でアンモニアが生成した。ヒドラジンが検出されなかったことから、これらの錯体を用いると、アンモニアが選択的に合成されることが明らかとなった。

^{51}V NMR および ^{15}N NMR では、錯体 **3** のピークは、錯体 **1** や **2** に比べて高磁場側に観測され、錯体 **3** が **1** や **2** に比べてバナジウムイオンと架橋窒素分子の電子密度が高いことを示唆するという結果を得た。プロトン化反応における電子的な要因としては、錯体 **3** が二窒素配位子を大きく活性化できるポテンシャルを秘めていると考えられるが、実際には立体障害の影響により、**3** から得られるアンモニアの収率は、錯体 **1** や **2** よりも低いという結果となった。

この結果を基にして、第 3 章では、錯体 **3** が持つ芳香環に注目し、**3** がもつ 3,5-diisopropylbenzyl 基よりも立体障害の影響を小さくしたベンジル基、4-メチルベンジル基を置換基として持つトリアミドアミン配位子を用いたバナジウム窒素錯体の合成を試みた ($[\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)]$ ($R = Bn$ (**4**), $MeBn$ (**5**))). 錯体 **4** および **5** の単結晶 X 線構造解析により、**4** と **5** は、 $\mu-N_2$ 配位子を持ち、**5** の N—N 結合長は **4** よりもわずかに長いという結果となった。また、錯体 **4** と **5** の構造と電子特性は、**1**、**2**、および **3** と非常に類似していた。酸化還元挙動を調査するため、サイクリックボルタンメトリーを測定し、ベンジル基をもつ **3**、**4**、および **5** は、アルキル基をもつ **1** および **2** よりも酸化還元挙動に対して電気化学的に安定であることを明らかにした。この結果は、錯体 **4** および **5** の還元剤存在下における酸との反応において生成する NH_3 の収率 (**4**: 191 %, **5**: 341 %) が、錯体 **1** - **3**

におけるアンモニア収率よりも高くなることと密接な関係があることを示している。さらに、錯体 **1–5** のそれぞれを、還元剤存在下で酸と反応させた際、アンモニアの収率が、アルカリ金属イオンの種類によって大きく変化することを見出したため、錯体 **1** を金属ナトリウムで還元することによって、錯体 **1–5** を還元剤および酸と反応させた際の間体と考えられる、ナトリウムイオン付加体 $[\text{Na}\{\text{V}(\text{L}^{\text{iBu}})_2(\mu\text{-N}_2)\}]$ (**6**) の合成を試みた。そして、この錯体 **6** についても単離とその結晶構造決定に成功した。この錯体 **6** については、2つのアミド N 原子で架橋されたナトリウムイオンを持ち、 η^2 -モードで $\mu\text{-N}_2$ 配位子と強く結合しており、2つのバナジウムイオンは、混合原子価状態であることを明らかにした。DFT 計算では、一電子還元から生じる過剰電子は、立体構造および電子構造には大きな変化をおよぼさず、反結合様式で $\text{N}_2(\pi)$ 軌道と相互作用する d_{π_u} 軌道上を占有していることを示した。また、結果として生じる相互作用同士の反発により、 $\text{V}\text{—}\text{N}_2$ 結合が伸長することで、バナジウム中心から N_2 配位子への π 逆供与が弱くなることも示唆された。さらに、二核バナジウム二窒素錯体 **1** の一電子還元により、 Na^+ が $\text{N}\text{—}\text{N}$ 結合に相互作用することで N_2 配位子上に負電荷が保持され、その結果、 $\text{N}\text{—}\text{N}$ 結合が長くなり活性化されるということを明らかにした。

第2章および第3章ではトレン骨格の末端 N 原子に直接立体障害の大きな置換基を導入するのではなく、メチレン基を挟むことで立体障害を抑え、二核錯体の構築を誘導することを行った。これに対し、第4章では、トレン骨格の末端 N 原子上にこれまでの二級炭素ではなく、三級炭素を導入することで、金属中心により近い位置に立体障害を構築し、これまでとは異なった配位構造をもつ錯体を準備し、その立体効果が構造や反応性に及ぼす影響について検討した。トレン骨格の末端 N 原子上に三級炭素をもち、置換基のサイズが系統的に変化したイソプロピル基 (*iPr*)、3-ペンチル基 (*Pen*)、ジシクロヘキシルメチル基 (Cy_2CH) をそれぞれ導入し、これらの配位子を用いてバナジウム錯体の合成を行った。単結晶 X 線構造解析の結果から、それぞれ end-on モードで窒素分子が架橋配位した二核バナジウム窒素錯体 ($[\{\text{V}(\text{L}^{\text{R}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ $\text{R} = i\text{Pr}$ (**7**)、*Pen* (**8**)) および、 N_2 が配位していない単核のバナジウム錯体 $[\text{V}(\text{L}^{\text{Cy}_2\text{CH}})]$ (**9**) であることが明らかになった。これらの結果から、錯体 **7** と **8** は二量体を形成でき、錯体 **9** では配位子のジシクロヘキシルメチル基の立体反発のために、二量体が形成できないことを示した。錯体 **8** はバナジウムイオンの周りにおけるすべての $\text{V}\text{—}\text{N}_{\text{amido}}$ 結合長が、**1–5** および **7** の中で最長であることから、置換基間の立体反発の影響を大きく

受けており、錯体 **9** では、ジシクロヘキシルメチル基の立体反発により二量体を形成することができずに、単核錯体を形成したことが明らかとなった。トリアミドアミン配位子の末端 N 原子に第二級炭素を持つバナジウム錯体 (**1-5**) の場合、アンモニアのみが生成するが、錯体 **7**、**8**、および **9** では、これまでと異なり、 $M[C_{10}H_8]$ ($M = Na^+$ または K^+) および HOTf との反応により、 NH_3 および N_2H_4 の両方が生成した。この反応の詳細を明らかにするため、18-クラウン-6-エーテル存在下、金属カリウムを用いて錯体 **9** の還元し、 N_2 が配位した $[VK(L^{Cy^2CH})(\mu-N_2)(18-crown-6)]$ (**10**) を合成した。この結果は、トリアミドアミン配位子の末端 N 原子に第二級炭素を持つバナジウム窒素錯体の場合、アルカリ金属イオンの付加により、架橋窒素とアルカリ金属イオンが η^2 で相互作用したバナジウム窒素錯体が反応中間体として形成することを示唆している。一方、第三級炭素を持つ錯体 **7**、**8**、**9**、および **10** の場合、アルカリ金属イオンの付加によって、中間体として、ヘテロ二核窒素錯体が形成されると考えられる。錯体 **10** の構造から α -N 原子を大きな置換基で囲むと、 NH_3 の収量が増加し、逆に N_2H_4 の収量が減少することが明らかとなった。この結果は、二窒素配位子の周りを大きな立体障害をもつ置換基で囲むと、 α -N 原子へのプロトン化反応が妨げられることを示している。これらの結果から、トリアミドアミン配位子の末端 N 原子に隣接する炭素原子を第二級炭素から第三級炭素に変更すると、構造と反応性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

第 5 章では VI 族金属を用いた窒素活性化に対し、知見を深めるため、高原子価クロム窒素錯体に注目し、ベンジル基を置換基としてもつトリアミドアミン配位子を用いた二核クロム窒素錯体 ($[Cr(L^{Bn})_2](\mu-N_2)$) (**Cr1**) の合成と単離を行い、結晶構造を決定した。また、これまでと同様に **Cr1** に還元剤存在下、酸を反応させたところ、アンモニアとヒドラジンを得た。特に、HCl を酸として反応させた場合、ヒドラジンのみ選択的に得られることが明らかとなった。その中で、 NH_3 と N_2H_4 の生成は、 Na^+ イオンを含む系よりも K^+ イオンを含む系で促進された。このようにアルカリ金属イオンの種類によって収率に違いが見られたため、**Cr1** にアルカリ金属 (Na または K) を反応させ、アルカリ金属イオンが付加したヘテロ多核クロム窒素錯体である $[CrNa(L^{Bn})(N_2)(Et_2O)]_2$ (**Cr2**) と $[CrK(L^{Bn})(N_2)]_4(Et_2O)_2$ (**Cr3**) を合成した。さらに、**Cr2** と **Cr3** にそれぞれ 15-crown-5-ether と 18-crown6-ether を加えることで、ヘテロ二核クロム窒素錯体 $[CrNa(L^{Bn})(N_2)(15-crown-5)]$ (**Cr4**) および $[CrK(L^{Bn})(N_2)(18-crown-6)]$ (**Cr5**) を合

成した。これらの錯体についても単離に成功し、結晶構造を決定した。

錯体 **Cr1** – **Cr5** は、XANES の結果から Cr(IV)窒素錯体であることが明らかになった。**Cr1**、**Cr2**、**Cr3**、**Cr4**、および **Cr5** の N₂ 分子の配位モードはすべて、2 つまたは 3 つの金属イオン間を架橋するタイプであった。N–N 結合長と $\nu(\text{N–N})$ 値から判断すると、**Cr1** の N₂ 配位子がすべての錯体の中で最も活性化されており、カリウムイオンを含む **Cr3** および **Cr5** は、ナトリウムイオンを含む **Cr2** および **Cr4** よりも活性化されていることが明らかとなった。

総括として、本論文では、トリアミドアミン配位子をもつ二核バナジウム窒素錯体を複数種合成することによって、バナジウム窒素錯体が酸化還元反応に安定であることとアンモニアを合成することが密接に関係していることを明らかにし、また、バナジウム窒素錯体のアルカリ金属イオン付加体を同定することによって、本反応の中間体において、アルカリ金属イオンが N₂ 配位子を強く活性化することを明らかにした。さらに、トリアミドアミン配位子がもつ置換基の立体障害を系統的に変化させることによって、単核のバナジウム窒素錯体の合成に成功し、単核バナジウム窒素錯体ではアンモニアとヒドラジンが生成することから、トリアミドアミン配位子の末端 N 原子に第二級炭素を持つバナジウム窒素錯体の場合、アルカリ金属イオンの付加により、架橋窒素にアルカリ金属イオンが η^2 モードで配位したバナジウム窒素錯体が反応中間体として形成し、第三級炭素を持つ錯体の場合、アルカリ金属イオンの付加によって、中間体として、ヘテロ二核窒素錯体が形成されることを示唆する結果を得た。また、配位子による立体制御により、その反応性を制御可能であることを明らかにした。クロム窒素錯体では、最初の例である Cr(IV)窒素錯体を合成し、これらについて詳細に同定を行い、配位 N₂ のプロトン化をすることによって、アンモニアとヒドラジンが生成することを明らかにした。特にプロトン源によっては、ヒドラジンのみ選択的に生成することを明らかにした。

これらの結果は、金属錯体を用いた窒素固定における中心金属元素や配位子および配位原子の選択に対して新しい候補を与えるとともに、窒素固定におけるアルカリ金属イオンの影響、およびニトロゲナーゼの研究に対して新しい知見を提供するものである。

論文目録

-第二章-

“Dinitrogen Fixation by Vanadium Complexes with a Triamidoamine Ligand”

Y. Kokubo, C. Yamamoto, K. Tsuzuki, Takuya Nagai, A. Katayama, T. Ohta,
T. Ogura, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Kajita, S. Kugimiya, H. Masuda

Inorganic Chemistry, **2018**, *57*, 11884-11894.

-第三章-

“Syntheses, Characterizations, and Crystal Structures of Dinitrogen-Divanadium
Complexes Bearing Triamidoamine Ligands”

Y. Kokubo, Y. Wasada-Tsutsui, S. Yomura, S. Yanagisawa, M. Kubo, T. Ozawa,
Y. Kajita, S. Kugimiya, H. Masuda

European Journal of Inorganic Chemistry, **2020**, *2020*, 1456-1464

-第四章-

“The Steric Effect in Preparations of Vanadium(II)/(III) Dinitrogen Complexes
of Triamidoamine Ligands Bearing Bulky Substituents”

Y. Kokubo, I. Igarashi, K. Nakao, W. Hachiya, S. Kugimiya, T. Ozawa,
H. Masuda, Y. Kajita

Molecules, **2022**, *27*, 5864.

-第五章-

“Syntheses, Characterizations, Crystal Structures, and Protonation Reactions of
Dinitrogen Chromium Complexes Supported with Triamidoamine Ligands”

Y. Kokubo, K. Tsuzuki, H. Sugiura, S. Yomura, Y. Wasada-Tsutsui, T. Ozawa,
S. Yanagisawa, M. Kubo, T. Takeyama, T. Yamaguchi,

Y. Shimazaki, S. Kugimiya, H. Masuda, Y. Kajita

Inorganic Chemistry, submitting now

謝辞

本論文は、愛知工業大学応用化学科 梶田 裕二 教授の適切なるご指導の下、研究を行ったものであり、梶田 裕二 教授に深く感謝の意を表すとともに、謹んでお礼申し上げます。ならびに、本研究を進めるにあたり、貴重なご意見、ご助言を賜りました愛知工業大学の増田 秀樹 教授、釘宮 慎一 教授、茨城大学の島崎 優一 准教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究における DFT 計算をしてくださった名古屋工業大学の和佐田 祐子 研究員に、ならびに、本研究における測定に関して、単結晶 X 線結晶構造解析装置、サイクリックボルタンメトリー、ESR を測定させていただいた名古屋工業大学の小澤 智宏 教授に、共鳴ラマン測定装置をお貸しいただいた久保 稔 教授、柳澤 幸子 准教授に、XAFS を測定させていただいた山口 峻英 助教に、SQUID の測定、低周波領域の NMR 測定にご協力してくださった、分子化学研究所機器センター所属 技術員の藤原 基靖 様、伊木 志成子 様、長尾 春代 様に深く感謝申し上げます。

最後に、研究するにあたり、大学生活を経済面で支えてくださった両親に深く感謝の意を表し、これを謝辞とさせていただきます。

令和 5 年 3 月 23 日

小久保 佳亮

Dinitrogen Fixation by Vanadium Complexes with a Triamidoamine Ligand

Yoshiaki Kokubo,[†] Chiaki Yamamoto,[†] Kazuki Tsuzuki,[†] Takuya Nagai,[‡] Akira Katayama,[§] Takehiro Ohta,^{||} Takashi Ogura,^{||} Yuko Wasada-Tsutsui,[‡] Yuji Kajita,^{*,†} Shinichi Kugimiya,[†] and Hideki Masuda^{†,‡}

[†]Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota 470-0392, Japan

[‡]Department of Frontier Materials, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

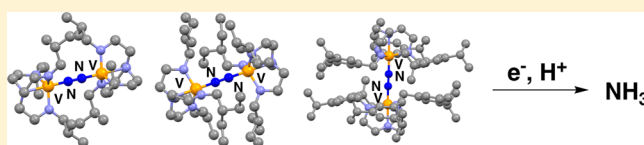
[§]Department of Nanopharmaceutical Science, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

^{||}Picobiology Institute, Graduate School of Life Science, University of Hyogo, RSC-UH LP Center, Hyogo 679-5148, Japan

S Supporting Information

ABSTRACT: Dinitrogen-divanadium complexes with triamidoamine ligands, 1–3, were synthesized and characterized by resonance Raman, UV–vis, and NMR spectroscopy and elemental and X-ray structure analyses. X-ray structure analyses reveal that all three of the complexes have a dimeric structure with a μ -N₂ ligand (N–N bond length 1.200–1.221 Å).

Resonance Raman and NMR spectra of 1–3 in solution show that these complexes maintain a dimeric structure in benzene and toluene solutions. ¹⁵N NMR spectra of 1 and 3 have peaks assignable to μ -N₂ ligands at 33.4 and 27.6 ppm, respectively, but 2 does not have a similar peak under the same conditions. In ⁵¹V NMR spectra, the peaks of vanadium ions were observed at –173.3, –143.8, and –240.2 ppm, respectively, which are in a higher magnetic field region in comparison to those of dinitrogen-divanadium complexes reported previously. The structure and electronic properties of 1 are supported by DFT calculations. Additionally, all complexes react with excess amounts of M[C₁₀H₈] (M = Na, K) and the proton sources HOTf, HCl, and [LutH]OTf (Lut = 2,6-dimethylpyridine) to produce ammonia without hydrazine. The ammonia produced was evaluated as an ammonium salt by ¹H and ¹⁵N NMR spectroscopy. The yield of NH₃ produced in the reaction of 1 with Na[C₁₀H₈] and HOTf under N₂ was 151% (per V atom).



INTRODUCTION

The activation and functionalization of molecular dinitrogen by transition-metal complexes has been intensely investigated by biochemists and chemists.¹ Since it was found by Shilov and co-workers that V(OH)₂ supported with Mg(OH)₂ promotes highly efficient dinitrogen fixation,^{1g,2} studies on dinitrogen-vanadium compounds have increased.³ The research groups of Cloke, Gambarotta, and Kawaguchi have also succeeded in constructing dinuclear vanadium-nitride complexes through direct N–N bond cleavage.^{3i,4,5} The research groups of Floriani and Schrock have reported that vanadium complexes with mesityl ligands and alkali-metal ions, {[Mes]₃V(μ-N₂)V(Mes)₃}[–][K(digly)₃]⁺, {[K(digly)₃(μ-Mes)₂(Mes)-V]₂(μ-N₂)}, {[Mes]₃V(μ-N₂)V(Mes)₃}^{2–}[Na(digly)₂]⁺₂, and {[Mes]₃V(μ-N₂)(μ-Na)V(Mes)₃}[–][Na(digly)₂]⁺ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, digly = diethylene glycol dimethyl ether), and with triamidoamine ligands, {[HIPTNCH₂CH₂]₃N][–]VN₂}[–] and {[HIPTNCH₂CH₂]₃N]V = NH (HIPT = 3,5-(2,4,6-i-Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃ = hexaisopropylterphenyl), generate ammonia and hydrazine.^{3b,h,o} More recently, Nishibayashi and co-workers have reported the catalytic conversion of dinitrogen

to ammonia or silylamine using vanadium complexes.^{3r,6} Vanadium is therefore considered to be a very useful metal for dinitrogen fixation. Furthermore, it is believed that a multinuclear metal center may be more effective for dinitrogen activation. It is not yet known whether ammonia is synthesized from the dinitrogen-divanadium complex via protonation of the coordinated dinitrogen,^{3b,i,o,7} even though a multinuclear system is expected to promote more effective N–N bond activation in comparison to mononuclear systems.^{1i,j,8} We therefore decided to investigate protonation of a multinuclear dinitrogen complex.

The triamidoamine ligand [(RNCH₂CH₂)₃N]^{3–} is one of the most useful ligands for effective formation of metal complexes. An important feature of this ligand is that a wide variety of substituent groups can be appended to its terminal amido nitrogen atoms. As a result, many metal complexes based on this ligand have been reported.⁹ For example, Schrock and co-workers succeeded in catalytic conversion of

Received: April 12, 2018

Published: September 10, 2018

N_2 to NH_3 using a molybdenum complex with a triamidoamine ligand, $[Mo(N_2)((HIPT)NCH_2CH_2)_3N]$, under ambient conditions.¹⁰ The research groups of Schrock and Scheer have also reported dinitrogen-tungsten complexes with related triamidoamine ligands.¹¹ More recently, Liddle and co-workers have studied catalytic reduction of dinitrogen to ammonia using a titanium complex with $Tren^{TMS}$ ($Tren^{TMS} = N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3$).¹² However, dinitrogen complexes with other metals and triamidoamine ligands have been studied to a lesser extent.^{3h}

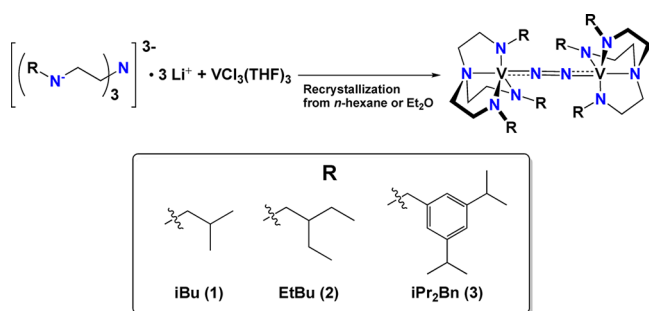
It has been reported that terminal substituents block other ligands from coordinating to a metal site in the axial position in vanadium complexes with very bulky substituents such as trimethylsilyl and *tert*-butyldimethylsilyl groups on three amido nitrogen atoms.^{9b,g} Thus, we postulated that sterically less demanding substituents should be introduced to amido nitrogen atoms to allow coordination of a dinitrogen ligand on the axial position. If the triamidoamine ligand has methyl groups as terminal substituents of amido nitrogen atoms, the protective effect imposed by terminal substituent groups would likely be reduced. Additionally, large substituents prevent formation of a multinuclear complex, which are considered more effective in capturing a substrate and promoting multielectron reductions, at least in comparison with their mononuclear derivatives. Both formation of a dinuclear complex and formation of a highly stable dinitrogen complex would be expected upon introducing an intermediate-sized substituent. On the basis of these ideas, we have synthesized triamidoamine ligands with an amido nitrogen atom connected to a bulky substituent by a methylene group.

Here, we report the syntheses and characterization of novel dinuclear dinitrogen vanadium complexes with triamidoamine ligands and generation of NH_3 using these dinitrogen complexes.

RESULTS AND DISCUSSION

Syntheses of Vanadium Complexes. Three dinitrogen divanadium complexes bearing triamidoamine ligands L^R ($R = iBu, EtBu, iPr_2Bn$), $[\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)]$ ($R = iBu$ (**1**), $EtBu$ (**2**), iPr_2Bn (**3**)), were synthesized via reactions of $VCl_3(THF)_3$ and Li_3L^R under N_2 , where Li_3L^R was prepared by lithiation of the ligands (H_3L^R).¹⁴ These complexes were obtained as dark purple single crystals by recrystallization from *n*-hexane or Et_2O under N_2 (Scheme 1). The complexes were confirmed as dinuclear dinitrogen-vanadium complexes with triamidoamine ligands from elemental and X-ray crystal structure analyses as described below. Each of the complexes was found to be quite stable in the solid state for several weeks under an inert gas atmosphere.

Scheme 1. Syntheses of Vanadium Complexes 1–3



Crystal Structures of 1–3. The X-ray structure analyses of **1–3** revealed that each divanadium complex has a bridging dinitrogen in the end-on mode, in which each vanadium ion is coordinated by $[L^R]^{3-}$. The crystal structures and selected bond lengths and angles are shown in Figure 1 and Table 1,

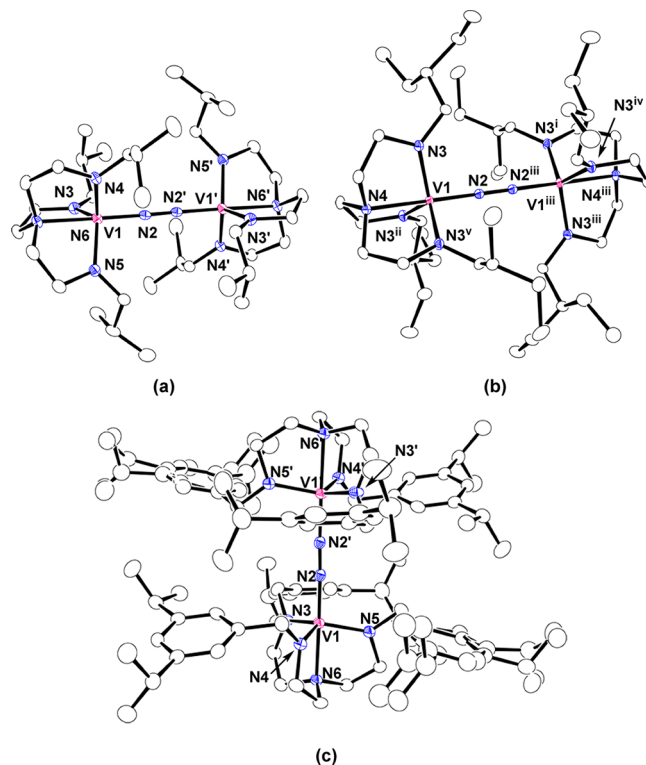


Figure 1. X-ray structures of **1** (a), **2** (b), and **3** (c) with the atom numbering scheme (50% probability thermal ellipsoids). For (a) and (c), the atoms with and without a prime are related by a center of symmetry with respect to each other. For (b), the atoms with superscripts, i–v are related to the atoms without them by symmetry operations $(1/3 + x - y, -1/3 + x, 2/3 - z)$, $(1 - y, x - y, z)$, $(4/3 - x, 2/3 - y, 2/3 - z)$, $(1/3 + y, 2/3 - x + y, 2/3 - z)$, and $(1 - x + y, 1 - x, z)$, respectively.

respectively. The structure of **3** has a disordered 3,5-diisopropylbenzyl group. The coordination geometry around each vanadium center of **1–3** is a trigonal bipyramid (τ value 1)¹⁵ with three amide N atoms in equatorial positions and an amine N atom and a N_2 ligand in axial positions. The $V-N_{N_2}$ and $N-N$ bond lengths are respectively 1.774(2) and 1.203(4) Å for **1**, 1.768(2) and 1.221(4) Å for **2**, and 1.779(2) and 1.200(5) Å for **3**. These $V-N_{N_2}$ bonds indicate multiple-bond character, because they are similar to those of previously reported trigonal-bipyramidal divanadium N_2 complexes (1.756(5)–1.777(3) Å).^{3c,g,k,r} The $V\dots V'$ distances are 4.750(1), 4.756(1), and 4.758(1) Å, respectively, which are slightly elongated with bulkier substituent groups. The $N-N$ bond is in a shorter range relative to those of other dinitrogen-divanadium complexes in the $\mu-N_2$ binding mode (1.212(8)–1.280(21) Å).^{3b-d,f,g,i-r} However, the $N-N$ bond is significantly lengthened in comparison with that of free dinitrogen (1.098 Å), indicating that the N_2 ligand has been activated.^{1k} The averages of $V-N_{amide}$ bond lengths in the equatorial positions of **1–3** are 1.909, 1.910, and 1.914 Å, respectively. These values are shorter than those of other trigonal-bipyramidal vanadium(III) tren complexes ($[HIPTN_3N]V-$

Table 1. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for 1–3

Complex 1					
V1–N2	1.774(2)	V1–N3	1.913(2)	V1–N4	1.904(2)
V1–N5	1.909(2)	V1–N6	2.163(2)	N2–N2'	1.203(4)
V1...V1'	4.750(1)				
N2–V1–N3	99.31(9)	N2–V1–N4	99.33(9)	N2–V1–N5	101.21(9)
N2–V1–N6	179.04(9)	N3–V1–N4	117.20(9)	N3–V1–N5	116.76(9)
N3–V1–N6	80.16(8)	N4–V1–N5	117.27(9)	N4–V1–N6	80.24(8)
N5–V1–N6	79.75(8)	V1–N2–N2'	178.59(26)		
Complex 2					
V1–N2	1.768(2)	V1–N3	1.910(1)	V1–N4	2.171(2)
N2–N2 ⁱⁱⁱ	1.221(4)	V1...V1'	4.756(1)		
N2–V1–N3	99.95(4)	N2–V1–N3 ⁱⁱ	99.95(4)	N2–V1–N3 ^v	99.95(4)
N2–V1–N4	180.0	N3–V1–N3 ⁱⁱ	117.08(2)	N3–V1–N3 ^v	117.08(2)
N3–V1–N4	80.05(4)	N3 ⁱⁱ –V1–N3 ^v	117.08(2)	N3 ⁱⁱ –V1–N4	80.05(4)
N3 ^v –V1–N4	80.05(4)	V1–N2–N2 ⁱⁱⁱ	180.0		
Complex 3					
V1–N2	1.779(2)	V1–N3	1.914(3)	V1–N4	1.914(2)
V1–N5	1.914(3)	V1–N6	2.155(3)	N2–N2'	1.200(5)
V1...V1'	4.758(1)				
N2–V1–N3	98.82(11)	N2–V1–N4	99.82(11)	N2–V1–N5	100.81(11)
N2–V1–N6	178.89(11)	N3–V1–N4	117.89(11)	N3–V1–N5	117.53(12)
N3–V1–N6	80.16(10)	N4–V1–N5	116.07(12)	N4–V1–N6	80.33(10)
N5–V1–N6	80.08(10)	V1–N2–N2'	177.7(3)		

(THF) (1.9536 Å (av)),^{3h} [HIPTN3N]V(NH₃) (1.9550 Å (av)),^{3h} [(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(THF) (1.9573 Å (av)),⁹ⁱ and [(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(CH₃CN) (1.941(3) Å)⁹ⁱ and close to those of previously reported V(IV) or V(V) complexes with tren ligands in the trigonal-bipyramidal form ([Me₃SiNCH₂CH₂)₃N]VCl (1.883(6) Å),^{9g,i} [(Me₃SiNCH₂CH₂)₃N]V=NH (1.921 Å (av)),^{9g} and [(CH₃NCH₂CH₂)₃N]V=O (1.895(3) Å)⁹ⁿ. However, the V–N_{amine} bond lengths in the axial positions (2.163(2) Å for 1, 2.171(2) Å for 2, and 2.155(3) Å for 3) are close to those of V(III) complexes ([HIPTN3N]V(THF) (2.1627(18) Å),^{3h} [HIPTN3N]V(NH₃) (2.1486(7) Å),^{3h} [(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(THF) (2.132(3) Å),⁹ⁱ and [(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(CH₃CN) (2.149(5) Å)).⁹ⁱ These results show a significant extent of donation from amide N atoms in the equatorial position with respect to the V ion. Thus, it is thought that this donation contributes to the formation of dinitrogen complexes 1–3.

Infrared and Resonance Raman Spectra. Infrared spectra of 1–3 have peaks assignable to the $\nu(V-N_{N_2})$ stretching vibration at 785, 792, and 796 cm⁻¹, respectively, which are close to the V–N_{N₂} stretching vibrations observed previously for Np₃V(μ -N₂)VNp₃ (858 cm⁻¹)^{3q} and [V(OR)₃]₂(μ -N₂) (R = ^tBu₂(Me)CO⁻, ditox) (775 cm⁻¹).^{3d} In the resonance Raman spectrum of 1, some of the bands originating from the μ -¹⁴N₂ ligand were observed at 1446, 1440, 1399, and 1342 cm⁻¹ on excitation with a 355 nm laser (spectrum A in Figure 2). Complex 1 with ¹⁵N-labeled N₂ (1') has bands at 1367 and 1330 cm⁻¹ (spectrum C in Figure 2). These peaks were observed at almost the same positions on excitation with a 532 nm laser (Figure S1). The strong band at 1399 cm⁻¹ was assigned to the $\nu(N-N)$ stretching vibration band on the basis of the results of previously reported divanadium complexes with μ -N₂.^{3cp} Assignments of small bands at 1446, 1440, and 1342 cm⁻¹ were made on the basis of DFT calculations as described below. The $\nu(^{15}N-^{15}N)$ bands appearing as two bands at 1367 and 1330 cm⁻¹, as seen in

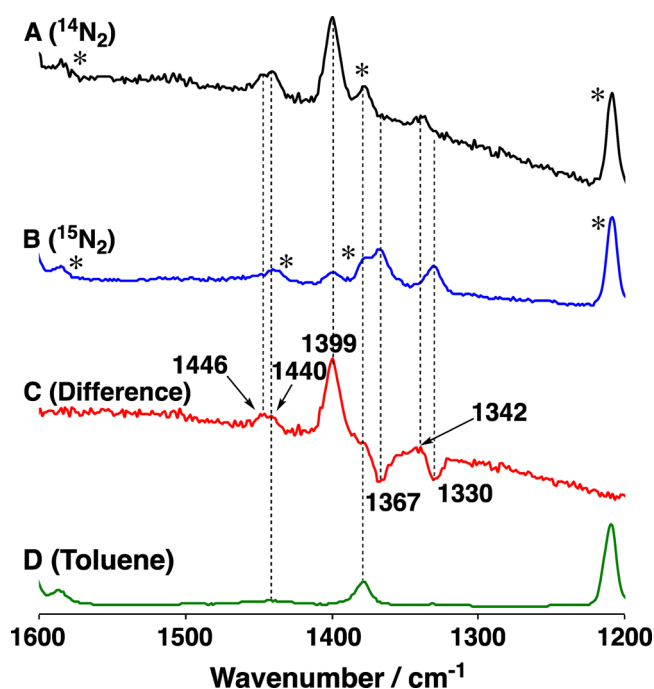


Figure 2. Resonance Raman spectra of 1 prepared under ¹⁴N₂ (black, spectrum A) and ¹⁵N₂ (blue, spectrum B) in toluene (λ_{ex} 355 nm) at -30 °C and difference between them (in red, spectrum C). Peaks with an asterisk originate from the toluene solvent. Spectrum D shows the spectrum of toluene (in green).

spectrum C, are estimated to have been split by a Fermi doublet, which can be understood to have been shifted by isotope effects ($\Delta\nu = 51$ cm⁻¹). Resonance Raman spectra of 2 and 3 have features similar to those of 1, and the bands, which were assigned to $\nu(^{14}N-^{14}N)$ bands, were observed at 1401 and 1402 cm⁻¹, respectively (Figures S2 and S3). The $\nu(^{15}N-^{15}N)$ bands of ¹⁵N-labeled 2 (2') and 3 (3') were

also split by a Fermi doublet to appear at 1369, 1331 cm^{-1} and at 1369, 1338 cm^{-1} , respectively. The $\nu(\text{N}-\text{N})$ value is lower than the value of 1600 cm^{-1} predicted from Badger's rule.¹⁶

The DFT calculations of **1** showed that the N–N stretching vibrations for $^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$ are detected at 1484 and 1426 cm^{-1} , respectively, mixed with scissoring modes of the methylene group of the ligand. The calculated $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ frequency is higher by 85 cm^{-1} than the observed frequency of 1399 cm^{-1} . This discrepancy arises from the rough treatment of the electron correlation at the DFT level leading to insufficient π back-donation from the metal centers to the coordinated N_2 moiety, as described below in **DFT Calculation Details**. The $\nu(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ value is estimated to be 1337 cm^{-1} from the sum of the observed $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ value, 1399 cm^{-1} , and the calculated isotope shift, 62 cm^{-1} , which is slightly lower than the frequency at the midpoint of the Fermi doublet, 1348 cm^{-1} . Five calculated vibrations with high resonance Raman activity near 1300 cm^{-1} (see **Table S3** and **Figure S10**) have C–C twisting modes between the α and β carbons of isopropyl groups mixed with small portions of the N–N stretching mode and flipping modes of methylene groups on chelate rings. The peak at 1342 cm^{-1} in the ^{14}N Raman spectra is assigned to several of these calculated vibrations. It is believed that the $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$ stretching mode is mixed with these modes more than the $^{14}\text{N}-^{14}\text{N}$ mode and that the isotope shift is less than that predicted, since modes with close frequencies tend to be mixed well with each other. The available overtones for Fermi resonance with this mode mixture predicted at 1348 cm^{-1} are calculated as two pairs of nearly degenerate modes; one pair at 660.3 and 660.6 cm^{-1} is IR active, and the other pair at 666.2 and 666.5 cm^{-1} is Raman active (see **Scheme S1**). These modes, consisting of sliding or tilting of the N–N and V–N bonds and distortion of chelate rings, appear to be suitable for Fermi resonance, because the $^{15}\text{N}_2$ stretching vibration is also mixed with motions on the same N_2 and chelate rings. The IR peak at 672 cm^{-1} is assigned to these calculated IR-active modes. The overtone at 1344 cm^{-1} is more feasible for Fermi resonance than that of the Raman active mode, because the calculated frequency gap between the pairs supports a prediction that the overtone of the Raman active modes is higher by 12 cm^{-1} .

Several intense bands between 1440 and 1446 cm^{-1} in the resonance Raman spectra of **1** are not considered as solvent peaks because they disappear from the ^{15}N spectra in the same solvent and are thus assigned to the N–N stretching frequency mixed with scissoring modes of methylene groups calculated in the region from 1440 to 1490 cm^{-1} (**Table S3** and **Figure S10**). The calculated Raman activities have a strong correlation with the weight of the N–N stretching mode. Most of the calculated vibrations show isotope shifts and undergo changes in intensities artificially due to significant mixing with the N–N stretching mode, which is calculated at this region. Calculated scissoring motions with lower frequencies, e.g. at 1443 and 1426 cm^{-1} for ^{14}N and ^{15}N , respectively, are found on the α -methylene groups, and those with higher frequencies, e.g. at 1483 and 1484 cm^{-1} , are found on methylene groups in chelate rings. The modes calculated in the vicinity of 1440 cm^{-1} are sufficiently close to the $^{14}\text{N}-^{14}\text{N}$ stretching mode observed at 1399 cm^{-1} to be mixed with the mode. This mode mixing was only observed in the ^{14}N spectrum because mixing of the modes is unfavorable with the $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$ stretching mode shifted farther away from 1440 cm^{-1} , so that they are not detectable by resonance Raman spectroscopy.

^1H , ^{15}N , and ^{51}V NMR Spectra of 1–3. Each of the dinitrogen-divanadium complexes studied here was found to be EPR silent. ^1H NMR spectra of **1–3** exhibit sharp peaks in the diamagnetic region (0–12 ppm) (**Figure S4**). These findings indicate antiferromagnetic coupling between the two vanadium ions connected via the bridging $\mu\text{-N}_2$ ligand.^{16,17} ^{51}V NMR spectra of **1–3** (**Figure 3**) have peaks at -173.3 ($\Delta\nu_{1/2}$

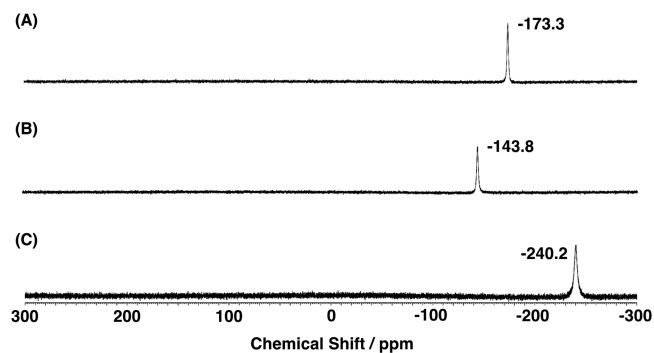


Figure 3. ^{51}V NMR spectra of **1–3** in C_6D_6 (131.56 MHz, δ/ppm vs VOCl_3 (0.00 ppm)).

= 211 Hz), -143.8 ($\Delta\nu_{1/2} = 242$ Hz), and -240.2 ($\Delta\nu_{1/2} = 401$ Hz) ppm, respectively, which are in a significantly higher magnetic field region in comparison to those previously reported for divanadium complexes with a $\mu\text{-N}_2$ ligand (167.4, 137.4, -26 ppm).^{3c,m,p} These values are close to that of a vanadium(V) oxide complex with tris(2-methylaminoethyl)-amine reported by Verkade (-240.9 ppm).⁹ⁿ Additionally, these peaks (-143.8 ppm (**2**) < -173.3 ppm (**1**) < -240.2 ppm (**3**)) for ^{51}V shift to a higher magnetic field region with elongation of a V– N_{N_2} bond (1.768(2) Å (**2**) < 1.774(2) Å (**1**) < 1.779(2) Å (**3**)), shortening of a V– N_{amine} bond (2.171(2) Å (**2**) > 2.163(2) Å (**1**) > 2.155(3) Å (**3**)), and shortening of a N–N bond (1.221(4) Å (**2**) > 1.203(4) Å (**1**) \geq 1.200(5) Å (**3**)) (**Table 2**). These behaviors may be explained by the trans effect. The stronger binding of the amine nitrogen to the metal (bond length: **3** < **1** < **2**) elongates the V– N_{N_2} bond (bond length: **2** < **1** < **3**), which affects the length of the N–N bond (bond length: **3** \leq **1** < **2**). The electron-rich V nuclei that were bound to a stronger amine were observed in a higher magnetic region (**2** < **1** < **3**). In ^{15}N NMR spectra of **1** and **3**, the ^{15}N peaks, which are presumably broadened by couplings between ^{51}V and ^{14}N nuclei, were observed at 33.4 and 27.6 ppm versus nitromethane referenced at δ 0 ppm, respectively (**Figures S5** and **S6**),^{3p} which were observed in a higher magnetic field region in comparison to that of $[\{(\text{PNP})\text{V}(\text{=CHtBu})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (δ 104 ppm).^{3c} However, the peak of a $\mu\text{-}^{15}\text{N}_2$ ligand in **2** could not be observed, although it was measured under the same experimental conditions as for **1** and **3**. This is because the relaxation time of the nitrogen nucleus of $\mu\text{-}^{15}\text{N}_2$ is significantly longer than those of **1** and **3**.

Absorption Spectra of 1–3. The absorption spectra of **1–3** in THF are similar to each other: 343 (ϵ 15300), 421 (ϵ 12200), and 585 nm (ϵ 1500 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) for **1**, 345 (ϵ 25700), 425 (ϵ 19700), and 588 nm (ϵ 2700 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) for **2**, and 344 (ϵ 23300), 415 (ϵ 21000), and 574 nm (ϵ 2740 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) for **3** (**Figures S7–S9**). The expected bands in the vicinity of 580 nm were observed as a shoulder peak at 700 nm. The absorptions in toluene appeared at very close positions to

Table 2. Comparison of Physicochemical Properties (X-ray, Raman, IR, NMR) of Three Dinitrogen-Divanadium Complexes

	bond length/Å				stretching vibration band/cm ⁻¹		NMR/ppm ^c	
	V–N _{eq}	V–N _{N2}	V–N _{axial}	N≡N	$\nu(V-N_{N2})^a$	$\nu(N-N)^b$	¹⁵ N	⁵¹ V
1	1.913(2) 1.904(2) 1.909(2) 1.909 (av)	1.774(2)	2.163(2)	1.203(4)	785	1399	33.4	–173.3
2	1.910(1) 1.910 (av)	1.768(2)	2.171(2)	1.221(4)	792	1401	n.d	–143.8
3	1.914(3) 1.914(2) 1.914(3) 1.914 (av)	1.779(2)	2.155(3)	1.200(5)	796	1402	27.6	–240.2

^aKBr method. ^bToluene solution. ^cC₆D₆ solution.

Table 3. Quantification of NH₄⁺ Produced from the Reaction of 1–3 with Reductants and Proton Sources^a

entry	compound	reductant	proton source	yield ^b /%		
				R = iBu	R = EtBu	R = iPr ₂ Bn
1		Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	n.d.	n.d.	n.d.
2	H ₃ L ^R		HOTf	n.d.	n.d.	n.d.
3	H ₃ L ^R	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HOTf	n.d.	n.d.	n.d.
4	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]		80 equiv HOTf	n.d.	n.d.	n.d.
5	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	4 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	4 equiv HOTf	7	3	n.d.
6	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HOTf	151	18	10
7 ^c	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HOTf, under Ar	29	10	n.d.
8	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HCl	27	4	9
9	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv [(Et ₂ O) ₂ H](BAr' ₄)	n.d.	n.d.	n.d.
10	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	80 equiv Na[C ₁₀ H ₈]	80 equiv [LutH]OTf	87	35	7
11	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	80 equiv K[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HOTf	32	59	21
12	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	80 equiv K[C ₁₀ H ₈]	80 equiv HCl	9	n.d.	6
13	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	80 equiv K[C ₁₀ H ₈]	80 equiv [(Et ₂ O) ₂ H](BAr' ₄)	n.d.	n.d.	n.d.
14	[[V(L ^R) ₂ (μ-N ₂)]	80 equiv K[C ₁₀ H ₈]	80 equiv [LutH]OTf	80	1	44

^aAll reactions were carried out in THF at room temperature under N₂ except for entry 7. Concentration of [complex]: 1.33 × 10⁻² mM. BAr'₄ = tetrakis(2,6-bistrifluoromethyl)borate, Lut = 2,6-dimethylpyridine. ^bYields are based on a vanadium ion. ^cThe reaction for entry 7 was carried out in THF at room temperature under Ar.

those in THF. These findings indicate that they are not significantly affected by the solvents.

The three bands observed in the UV–vis spectra were evaluated using DFT calculations. The calculated bands gave three peaks at 371, 456, and 736 nm, and the heights decrease in the same order as the observed spectra (see Figure S11a). The simulated spectral bands are in general agreement with the experimental bands, even though they were significantly shifted to a lower energy region by 0.2–0.4 eV. A TDDFT calculation using pure functionals often underestimates the excitation energies.¹⁸

The calculated absorption bands at 456 and 736 nm, corresponding to the bands experimentally observed at 424 and 585 nm, respectively, are attributed to the LMCT transition from the π lone-pair orbitals on the amide N atoms to the vanadium centers (Table S4 and Figure S12). Each of these bands contains two major transitions between degenerate orbitals due to the symmetric dinuclear structure of 1. The third absorption band calculated at 371 nm, corresponding to the band observed at 343 nm, consists of major and minor electron transitions. The primary transition at 378 nm was estimated to represent a mixture of electron transitions from the degenerate HOMO-3 or HOMO-2, where V($d\pi$) and N₂(π^*) orbitals are mixed with each other (Table S4 and Figure S12), with the degenerate antisymmetrically

coupled V($d\delta$) orbitals, LUMO+5 and LUMO+4, respectively. This is the LMCT band from π^* orbitals of the dinitrogen ligand to the vanadium centers. The secondary band at 364 nm is assigned as the LMCT band from the amide N atoms to the metal center.

Electronic Structure of the μ -Dinitrogen Divanadium Complex 1. The molecular orbital diagram of the dinitrogen divanadium complex 1 is shown in Figure S13. The α and β spin-orbitals correspond to each other, and this stable ground state wave function represents a closed-shell singlet state. The HOMO-3 and HOMO-2 orbitals are degenerate π -bonding orbitals between $d\pi$ orbitals on the vanadium centers and π^* orbitals on the dinitrogen ligands. This bonding interaction in these orbitals is sufficiently strong to augment the $d\pi$ orbitals, which are lower in energy than the HOMO (a_{2u}) and HOMO-1 (a_{1g}) orbitals constructed of the π lone-pair orbitals on negatively charged amide N atoms. Simultaneously, each of the formally trivalent vanadium centers appears to be partially oxidized, due to substantial transfer of the $d\pi$ electron density to the π^* orbitals on the dinitrogen moiety, as shown in the HOMO-2 and HOMO-3 orbital diagrams. This electron donation from the vanadium centers to π^* orbitals of the dinitrogen ligand tightens the V–N bond and loosens the N–N bond, making the N–N bond length closer to the standard length of N–N double bonds, 1.240 Å, rather than the length

of the N–N bond of free dinitrogen, 1.098 Å.^{1k} This significantly lowers the N–N stretching frequency.

Protonation of 1–3 in the Presence of Reductants. Studies on generation of ammonia and/or hydrazine by protonation of the μ -N₂ ligand of a dinitrogen divanadium system are quite rare.^{3b,i,o,r} We therefore turned our attention to the protonation of the bridging dinitrogen of 1–3 in the presence of reductants under N₂. HOTf, HCl, [(Et₂O)₂H]-(BAR'₄) (BAR'₄ = B(2,6-(CF₃)₂C₆H₃)₄⁻), and [LutH]OTf (Lut = 2,6-(CH₃)₂C₅H₃N) were used as proton sources, and solutions of M[C₁₀H₈] (M = Na, K) in THF were used as reductants. As expected, NH₃ was produced by all three of the complexes, as detected by ¹H NMR.^{1s,19} The yields of NH₃ produced were estimated from the ¹H NMR peak area of NH₄⁺ produced, where the proton signal of NH₄⁺ at 7.04 ppm was assigned by comparison to the corresponding ¹⁵N signals of ¹⁵NH₄⁺, which was observed when the reaction was carried out using complex 1'. In contrast to the observation made by the research groups of Floriani and Nishibayashi, hydrazine was not detected in this study.^{3o,r} The yields of NH₄⁺ produced, when the reactions were carried out under various conditions, are given in Table 3. Alternatively, we attempted to protonate complexes 1–3 in the presence of 4 equiv of the reductant Na[C₁₀H₈]. In the reactions for 1 and 2, NH₄⁺ was produced in both cases, although the yields were low at 7% and 3% (per V), respectively. NH₄⁺ was not detected for 3. When excess amounts of Na[C₁₀H₈] and HOTf (both 80 equiv) were added to 1–3 under N₂, the yields of NH₄⁺ were found to increase for all three complexes. In particular, the yield for 1 was increased by as much as 151% (Figures S14–S16, Table 3, and Table S5). When the reaction of 1' under ¹⁵N₂ was carried out, the reaction yield of NH₄⁺ was found to be 155% per V, which is nearly equal to the yield obtained for the reaction of 1 under ¹⁴N₂ (151%) (Figure S17). These findings suggest that the nitrogen of NH₄⁺ produced in this reaction originates from the N₂ atmosphere, while the NH₄⁺ produced from 1 under Ar (entry 7) presumably originates from the bridging N₂ unit. In the presence of [(Et₂O)₂H]OTf, NH₃ was not detected in any of the reactions. When HOTf was employed as the proton source and Na[C₁₀H₈] as the reductant, 1 was found to produce the highest yields of NH₄⁺ (151%). However, the yields of NH₄⁺, which were generated when the reactions were carried out in the presence of HOTf and K[C₁₀H₈], were found to follow the trend 3 < 1 < 2. When [LutH]OTf was used as the proton source, the yield of NH₄⁺ was the highest for 1, independent of the reductant. When HCl was used as the proton source, the yields of NH₄⁺ were low for both reductants. In an investigation of ammonia production by the dinitrogen-divanadium complexes, the reaction conditions producing NH₃ appear to be optimal when the reaction is carried out in the presence of 80 equiv of HOTf as the proton source and 80 equiv of Na[C₁₀H₈] as the reductant using complex 1. Unfortunately, we did not identify a significant relationship between the ability to produce NH₃ and the physicochemical properties of complexes 1–3.

Given that Liddle et al. reported on the formation of K⁺-bridged nitrido intermediates,¹² analogous reaction intermediates were also expected in our system. In an attempt to detect these species, we investigated the reactions of 1–3 with M[C₁₀H₈] in the absence proton sources. However, the former intermediates were not detectable in our case.

SUMMARY

In this study, we synthesized and characterized dinitrogen-divanadium tren complexes 1–3. X-ray structure analyses revealed that all three complexes have a dimeric structure with a μ -N₂ ligand. The structure and electronic properties of 1 were evaluated by DFT calculations. The results show that introduction of a methylene group between a terminal N atom of tren ligand and a bulky substituent contributes to the formation of a dimeric structure with a μ -N₂ ligand. An inspection of the N–N bond lengths revealed no significant differences within experimental error. However, it is believed that the N–N bonds of these complexes are more activated in solution than in the solid state because the ν (N–N) values of these complexes in solution are observed in the vicinity of 1400 cm⁻¹. When the N–N bond lengths are predicted by Badger's rule from the ν (N–N) values, they are estimated to be elongated to approximately 1.24 Å. This elongation appears to be a result of steric repulsion between bulky substituents, which are connected by a methylene carbon to the terminal N atom of the tren ligand. All complexes were shown to react with excess amounts of M[C₁₀H₈] (M = Na, K) and proton sources, HOTf, HCl, and [LutH]OTf (Lut = 2,6-dimethylpyridine), to produce ammonia without production of hydrazine. The yield of NH₃ produced in the reaction of 1 with Na[C₁₀H₈] and HOTf under N₂ was 151% (per V atom), as judged by ¹H and ¹⁵N NMR spectroscopy.

We are currently attempting to clarify the detailed mechanisms of protonation of bridging dinitrogen in vanadium systems and to synthesize other ammonia-producing metal-dinitrogen complexes.

EXPERIMENTAL SECTION

All manipulations were carried out under an atmosphere of purified dinitrogen gas in an MBraun MB 150B-G glovebox or by standard Schlenk techniques.

Materials. Reagents and solvents employed were commercially available. All anhydrous solvents were purchased from Wako Ltd. and were bubbled with argon to degas. The ligand tris(2-(2-methylpropyl)aminoethyl)amine (H₃L^{IBu}),¹⁴ 3,5-diisopropylbenzaldehyde,²⁰ VCl₃·THF,¹³ [(Et₂O)₂H](BAR'₄),²¹ and [LutH]OTf²² were synthesized according to literature methods.

Instrumentation. ¹H, ¹³C, ¹⁵N, and ⁵¹V NMR spectra were recorded on a JEOL JNM-ECA500 or a JNM-ECA600 FT NMR spectrometer operating at 500 MHz (¹H), 125.77 MHz (¹³C), 60.815 MHz (¹⁵N), and 131.56 MHz (⁵¹V) in C₆D₆ or DMSO-*d*₆ at 298 K. ¹H and ¹³C chemical shifts were referenced using the residual protonated solvent resonance (C₆D₆, 7.16 ppm (¹H) and 128.06 ppm (¹³C); DMSO-*d*₆, 2.50 ppm (¹H)). ¹⁵N and ⁵¹V NMR chemical shifts were referenced externally using HCONH₂ (–266.712 ppm (¹⁵N)) and VOCl₃ (0.00 ppm (⁵¹V)). Electronic absorption spectra were recorded on a JASCO V-570 spectrophotometer. FT-IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-410 spectrophotometer. X-band EPR spectra were recorded on a JEOL RE-1X spectrometer as frozen solutions at 77 K in a quartz tube. Elemental analyses were obtained with a PerkinElmer CHN-900 elemental analyzer.

Resonance Raman Measurements. Resonance Raman spectra were obtained using a liquid nitrogen cooled CCD detector (CCD-1024×256-OPEN-1LS, HORIBA Jobin Yvon) attached to a 1 m single polychromator (MC-100DG, Ritsu Oyo Kogaku) with a 1200 grooves/mm holographic grating. An excitation wavelength of 355 nm was obtained by an Nd:YAG laser (Photonic Solutions, SNV-20F) with 10 mW power at the sample point. The 532 nm excitation was carried out by a semiconductor laser (Verdi, Coherent) with a laser power of 15 mW at the sample point. All measurements were performed with a spinning cell at –30 °C. Raman shifts were

calibrated with indene, and the accuracy of the peak positions of the Raman bands was $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

X-ray Crystallography Procedures. The X-ray intensity data were measured on a Bruker AXS VENTURE diffractometer equipped with an Incoatec X-ray generator microfocus sealed tube $I\mu\text{S}$ and Bruker PHOTON 100 detector. Monochromated Mo $K\alpha$ (0.71073 Å) radiation was taken for the incident X-ray beam. Absorption correction was done by a multiscan method based on SADABS.²³ The structure was solved with ShelXT²⁴ and refined using the Bruker APEX2 software package.^{25,26}

Synthesis of Tris(2-(2-ethylbutyl)aminoethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$). The ligand $\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$ was synthesized by the literature method¹⁴ using 2-ethylbutylaldehyde in place of isobutylaldehyde (yield 90%). FT-IR data [Nujol, ν (cm^{-1}): 3310 (N–H), 2959, 2928, 2874, 2812 (aliphatic C–H)]. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 0.94 (t, 18H, CH_3 –), 1.35–1.52 (m, 15H, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$), 2.49 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 2.54 (d, 6H, $-\text{CH}_2-$ EtBu), 2.62 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 11.4, 24.6, 41.9, 48.8, 53.5, 55.8. ESI-TOF/MS data: m/z 399.7 [M + H]⁺.

Synthesis of Tris(2-(3,5-diisopropylbenzyl)aminoethyl)amine ($\text{H}_3\text{L}^{\text{iPr}_2\text{Bn}}$). The ligand $\text{H}_3\text{L}^{\text{iPr}_2\text{Bn}}$ was synthesized by the literature method¹⁴ using 3,5-diisopropylbenzaldehyde in place of isobutylaldehyde (yield 82%). FT-IR data [Nujol, ν (cm^{-1}): 3298 (N–H), 3016 (aromatic C–H), 2958, 2931, 2893, 2874, 2808 (aliphatic C–H), 1601, 1465 (aromatic ring)]. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.25 (d, 36H, CH_3 –), 2.46 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 2.64 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 2.84 (m, 6H, $-\text{CH}-$), 3.79 (br, 6H, $-\text{CH}_2-$ iPr₂Bn), 7.03 (s, 3H, Ph H), 7.22 (s, 6H, Ph H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 24.4, 34.7, 47.7, 54.7, 54.8, 123.4, 124.1, 141.7, 149.9. ESI-TOF/MS data: m/z 669.6 [M + H]⁺.

Synthesis of $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{iBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (1). A 20 mL Schlenk flask was charged with $\text{H}_3\text{L}^{\text{iBu}}$ (100 mg, 0.318 mmol) and THF (5.0 mL) and cooled to -78°C under nitrogen. *n*-Butyllithium (0.39 mL, 1.02 mmol, 2.6 M in hexane) was added via cannula. After 15 min, the reaction mixture was warmed slowly to 25°C and was stirred for 1 h at room temperature. The reaction mixture was then cooled to -78°C , and $\text{VCl}_3\cdot\text{THF}_3$ (119 mg, 0.318 mmol) was added. The reaction mixture was again warmed slowly to 25°C and was stirred for 16 h. The solvent was removed in vacuo, and the residue was extracted with hexane (10 mL). The extract was filtered through Celite. The hexane extract was transferred to a 20 mL Schlenk flask and stored at -35°C under nitrogen. Complex 1 was obtained as dark purple crystals (yield 110 mg, 46%). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.21 (d, 18H, CH_3 – iBu), 2.07 (m, 3H, CH – iBu), 2.46 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 3.26 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 4.12 (d, 6H, $-\text{CH}_2-$ iBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 20.9, 28.5, 52.4, 56.1, 73.2. ^{51}V NMR (131.56 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) -173.3 . FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2948, 2931, 2893, 2876, 2861, 2851, 2800, 2770, 1455, 1445, 1434, 1380, 1363, 1352, 1344, 1340, 1300, 1281, 1242, 1143, 1110, 1052, 951, 921, 871, 847, 805, 785, 752, 674. EPR (THF/toluene, 77 K): silent. Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{N}_{10}\text{V}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}$: C, 56.83; H, 10.62; N, 17.67. Found: C, 56.89; H, 10.76; N, 17.84.

Synthesis of $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{iBu}})\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (1'). A 20 mL Schlenk flask was charged with H_3L (100 mg, 0.318 mmol) and THF (5.0 mL) and cooled to -78°C under Ar. *n*-Butyllithium (0.39 mL, 1.02 mmol, 2.6 M in hexane) was added via cannula. After 15 min, the reaction mixture was warmed slowly to 25°C and was stirred for 1 h at room temperature. The reaction mixture was then cooled to -78°C , $\text{VCl}_3\cdot\text{THF}_3$ (119 mg, 0.318 mmol) was added, and Ar was replaced with $^{15}\text{N}_2$ in the Schlenk flask. The reaction mixture was again warmed slowly to 25°C and was stirred for 16 h. The solvent was removed in vacuo, and the residue was extracted with hexane (10 mL). The extract was filtered through Celite. The hexane extract was transferred to a 20 mL Schlenk flask and stored at -35°C under $^{15}\text{N}_2$. $^{15}\text{N}_2$ -labeled 1 was obtained as dark purple crystals (yield 81 mg, 34%). ^1H NMR (600 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.21 (d, 18H, CH_3 – iBu), 2.07 (m, 3H, CH – iBu), 2.46 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 3.26

(t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 4.12 (d, 6H, $-\text{CH}_2-$ iBu). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 768 (ν ($\text{V}-^{15}\text{N}$)).

Synthesis of $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{EtBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (2). Complex 2 was synthesized by the same method as 1 using $\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$ in place of $\text{H}_3\text{L}^{\text{iBu}}$ (yield 52%). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.16 (t, 18H, CH_3 – Et), 1.45–1.74 (m, 15H, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$), 2.48 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 3.26 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 4.15 (d, 6H, $-\text{CH}_2-$ EtBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 13.0, 25.2, 41.8, 52.4, 55.9, 69.7. ^{51}V NMR (131.56 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) -143.8 . FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2964, 2949, 2922, 2875, 2853, 2847, 2810, 2788, 1467, 1458, 1448, 1444, 1436, 1374, 1372, 1358, 1347, 1334, 1306, 1264, 1246, 1234, 1159, 1146, 1138, 1111, 1053, 1036, 1017, 1005, 953, 950, 933, 887, 846, 814, 792, 771, 749, 674. EPR (THF-toluene, 77 K): silent. Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{102}\text{N}_{10}\text{V}_2\cdot 0.25\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: C, 62.66; H, 11.16; N, 14.91. Found: C, 62.54; H, 11.18; N, 14.87.

Synthesis of $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{EtBu}})\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (2'). Complex 2' was synthesized in the same manner as for 1' using $\text{H}_3\text{L}^{\text{EtBu}}$ in place of $\text{H}_3\text{L}^{\text{iBu}}$ (yield 33%). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.16 (t, 18H, CH_3 – Et), 1.45–1.74 (m, 15H, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$), 2.48 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 3.26 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 4.15 (d, 6H, $-\text{CH}_2-$ EtBu). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 772 (ν ($\text{V}-^{15}\text{N}$)).

Synthesis of $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{iPr}_2\text{Bn}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (3). Complex 3 was prepared by the same method as for 1 using 3,5-diisopropylbenzaldehyde in place of $\text{H}_3\text{L}^{\text{iBu}}$ (yield 73%). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.39 (d, 36H, CH_3 –), 2.25 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 2.96 (m, 6H, $-\text{CH}-$), 3.15 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 5.23 (br, 6H, $-\text{CH}_2-$ iPr₂Bn), 7.01 (s, 3H, Ph), 7.36 (s, 6H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 24.8, 35.0, 52.2, 56.6, 69.4, 123.1, 123.5, 145.1, 148.2. ^{51}V NMR (131.56 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) -240.2 . FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3010, 2952, 2917, 2855, 2801, 1630, 1597, 1463, 1443, 1380, 1361, 1349, 1320, 1314, 1288, 1260, 1233, 1186, 1166, 1135, 1111, 1087, 1074, 1062, 1042, 998, 982, 933, 920, 895, 891, 874, 841, 820, 796, 747, 718, 696. EPR (THF-toluene, 77 K): silent. Anal. Calcd for $\text{C}_{90}\text{H}_{138}\text{N}_{10}\text{V}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 73.04; H, 9.53; N, 9.46. Found: C, 73.26; H, 9.52; N, 9.37.

Synthesis of $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{iPr}_2\text{Bn}})\}_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2)]$ (3'). Complex 3' was prepared by the same method as for 1' using 3,5-diisopropylbenzaldehyde in place of $\text{H}_3\text{L}^{\text{iBu}}$ (yield 30%). ^1H NMR (600 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 1.39 (d, 36H, CH_3 –), 2.25 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 2.96 (m, 6H, $-\text{CH}-$), 3.15 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$ tren), 5.23 (br, 6H, $-\text{CH}_2-$ iPr₂Bn), 7.01 (s, 3H, Ph), 7.36 (s, 6H, Ph). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 777 (ν ($\text{V}-^{15}\text{N}$)).

Protonation of 1 with Reductant and Proton Source: General Method. A 5.0 mL THF solution of the reductant ($[\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$ (M = Na, K)), prepared freshly from alkali metal (1.06 mmol) and naphthalene (136 mg, 1.06 mmol) in a thick-walled glass bomb, was added to a 5.0 mL THF solution of 1 (10.0 mg (MW: 753 (dimer)). 1.33×10^{-2} mmol) at -78°C , and the mixture was stirred for 1 h. The reaction mixture turned from deep green to greenish brown. A proton source (1.06 mmol) was added to the vigorously stirred reaction mixture of 1 or 1', and the resultant solution was warmed slowly to 25°C . After the solution was stirred for 2 h at room temperature, the solvents were removed under reduced pressure to give a white solid containing ammonium salts. The residue in the Schlenk tube was dissolved in H_2O (10.0 mL), and this solution was analyzed by ^1H and ^{15}N NMR methods. The results are shown in Figures S14–S17.

Quantification of Ammonium Salts by ^1H NMR Spectroscopy. The quantification of NH_4^+ was carried out by the method reported by Ashley and co-workers.^{19b} $^{14}\text{NH}_4^+$ was integrated relative to the vinylic protons of 2,5-dimethylfuran, contained within a DMSO- d_6 capillary insert (δ 5.83, s, 2H), which was calibrated using a standard 1.00×10^{-2} mM solution of NH_4Cl in DMSO- d_6 .

DFT Calculation Details. Geometry optimization and frequency calculations with B3LYP,^{27a} OPBE,^{27b–c} and BP86^{27f,g} functionals for the dinitrogen divanadium complex 1 showed that the bond length and the stretching mode of the N–N bond calculated with the BP86 functional were in good agreement with the experimental values (see Table S2). The optimized N–N bond with the hybrid functional

B3LYP was considerably tighter than the observed bond. It seems that the excess Hartree–Fock exchange for electron correlation at the B3LYP level of theory causes an insufficient π back-donation from the vanadium centers to the N_2 ligand and the resulting spin-polarized broken-symmetry ground state wave function led to the tight N–N bond. Therefore, all the electronic structure calculations were carried out using the BP86 functional. The following basis sets were used for the respective atoms: 6-311+G(d) for $V^{28a,b}$ and $N^{28d,e}$ and 6-31G(d)^{28fg} for C and H atoms. The $S = 0$ state was considered for the spin state, as NMR and ESR spectroscopy suggested that the vanadium centers interacted antiferromagnetically through the bridging dinitrogen ligand. The calculated closed-shell wave function had no internal instability, and no stable broken-symmetry state was found. Frequency calculations showed that the optimized structure was located at a local minimum. The resonance Raman scattering activities were calculated with the incident light wavelength at 392 nm, which had the same energy difference from the calculated third band at 378 nm as the energy difference of the experimental incident laser, 355 nm, from the observed third band at 343 nm. Time-dependent density functional theory (TDDFT) calculations²⁹ were performed to assign the absorption bands of electronic transitions. We calculated natural transition orbitals (NTO)³⁰ for assignment to the orbital pairs of the transitions having no dominant excitation. We examined the BP86 functional with the long-range correction developed by Hirao and co-workers³¹ and the B3LYP and CAM-B3LYP³² functionals to improve the electron correlation and reference function for charge-transfer excited states.^{29,33} Our calculations showed that these functionals produced broken-symmetry wave functions for the ground state of complex **1**, which disagreed with the BP86 result. The calculated spectrum curve using the TDDFT/LC-BP86 with the broken-symmetry reference wave function gave bands at 422 and 341 nm in good agreement with the second and third observed bands, but the simulation spectrum curve lacked the first absorption band (Figure S11b). The band corresponding to the first band calculated with the LC-BP86 functional was shifted to 411 nm and embedded in the band at 426 nm. The B3LYP spectra appeared to be in good agreement with the experimental spectra, and the first band corresponded to the band calculated with the BP86 functional (Figure S11c). However, the main transitions of the second and third bands had neither dominant excitations nor an NTO having an occupation number close to unity, and they could not be assigned to a single orbital pair. The CAM-B3LYP spectra showed the first band embedded in the second band, and the broad third band was constructed of almost the same intensity transitions (Figure S11c). It is considered that a spectrum simulation having the correct order and relationship among heights of the bands is more reasonable than that agreeing well with the band positions for our assignment of the spectra, so that the TDDFT calculations with the BP86 functional are the most appropriate. We also took into consideration solvent effects on the simulation spectra with the polarized continuum model (PCM)³⁴ with the dielectric constant 7.4257 as a THF solution (Figure S11d). The calculated peaks at 742, 457, and 377 nm were almost the same as those under vacuum due to an apolar solvent such as THF. This result was in agreement with the observed spectra being insensitive to solvent. Consequently, we employed the BP86 functional under vacuum for the assignment of the UV–vis spectra.

All of the electronic structure calculations were performed using Gaussian 09, revision E.01,^{35a} and Gaussian 16, revision B.01,^{35b} and the isosurfaces of the molecular orbitals were drawn using the MOPLOT and MOVIEW programs³⁶ on the Fujitsu CX400 system at the Nagoya University Information Technology Center. The curves of normal Raman and UV–vis spectra were calculated using SWizard software³⁷ on a Windows XP operating system.

■ ASSOCIATED CONTENT

§ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00982.

X-ray, IR, Raman, NMR and UV–vis data for the compounds in this paper, results and details of calculations, and yields of NH_4^+ (PDF)

Accession Codes

CCDC 1588595 and 1847222–1847223 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail for Y.K.: ykaji1974@aitech.ac.jp.

ORCID

Takuya Nagai: 0000-0001-7015-5743

Takehiro Ohta: 0000-0003-4140-5293

Yuji Kajita: 0000-0002-5066-4038

Hideki Masuda: 0000-0002-1235-1129

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Ms. Haruyo Nagao (Institute for Molecular Science) for ^{15}N NMR spectroscopy measurements and Dr. Kenji Yoza (Bruker AXS) for X-ray crystal structure analyses. This work was supported in part by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) through the “Advanced Research Program for Energy and Environmental Technologies” and the Nanotechnology Platform Program (Molecule and Material Synthesis) of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) of Japan. We also acknowledge the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) through the Program for Advancing Strategic International Networks to Accelerate the Circulation of Talented Researchers and the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) for a Grant-in-Aid for Scientific Research ((B) (16H04117) and (C) (16K05734) for H.M. and Y.K., respectively).

■ REFERENCES

- (1) (a) Fryzuk, M. D. Side-on End-on Bound Dinitrogen: An Activated Bonding Mode That Facilitates Functionalizing Molecular Nitrogen. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 127–133. (b) Tanaka, H.; Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. Interplay between Theory and Experiment for Ammonia Synthesis Catalyzed by Transition Metal Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 987–995. (c) Fryzuk, M. D.; MacKay, B. A.; Johnson, S. A.; Patrick, B. O. Hydroboration of coordinated dinitrogen: A new reaction for the N_2 ligand that results in its functionalization and cleavage. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3709–3712. (d) Bernskoetter, W. H.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Nitrogen-carbon bond formation from N_2 and CO_2 promoted by a hafnocene dinitrogen complex yields a substituted hydrazine. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2858–2861. (e) Akagi, F.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. Dinitrogen cleavage by a diniobium tetrahydride complex: formation of a nitride and its conversion into imide species. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8778–8781. (f) Ballmann, J.; Yeo, A.;

- Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. Carbon-Nitrogen Bond Formation by the Reaction of 1,2-Cumulenes with a Ditantalum Complex Containing Side-On- and End-On-Bound Dinitrogen. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 507–510. (g) Bazhenova, T. A.; Shilov, A. E. Nitrogen fixation in solution. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69–145. (h) Fryzuk, M. D. Activation and functionalization of molecular nitrogen by metal complexes. *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 2–11. (i) Chatt, J.; Dilworth, J. R.; Richards, R. L. Recent Advances in the Chemistry of Nitrogen Fixation. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589–625. (j) Hidai, M.; Mizobe, Y. Recent Advances in the Chemistry of Dinitrogen Complexes. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115–1133. (k) MacKay, B. A.; Fryzuk, M. D. Dinitrogen Coordination Chemistry: On the Biomimetic Borderlands. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385–402. (l) Figueroa, J. S.; Cummins, C. C. A niobaziridine hydride system for white phosphorus or dinitrogen activation and N- or P- atom transfer. *Dalton Trans* **2006**, 2161–2168. (m) Chirik, P. J. Dinitrogen functionalization with bis(cyclopentadienyl) complexes of zirconium and hafnium. *Dalton Trans* **2007**, 16–25. (n) Khoenkhoen, N.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H.; Dzik, W. I. Reactivity of Dinitrogen Bound to Mid- and Late-Transition-Metal Centers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 567–598. (o) Nishibayashi, Y. Recent Progress in Transition-Metal-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen under Ambient Reaction Conditions. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9234–9247. (p) Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Hydrogenation and cleavage of dinitrogen to ammonia with a zirconium complex. *Nature* **2004**, *427*, 527–530. (q) Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, J. C. Catalytic conversion of nitrogen to ammonia by an iron model complex. *Nature* **2013**, *501*, 84–88. (r) Čorić, I.; Mercado, B. Q.; Bill, E.; Vinyard, D. J.; Holland, P. L. Binding of dinitrogen to an iron-sulfur-carbon site. *Nature* **2015**, *526*, 96–99. (s) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. A molybdenum complex bearing PNP-type pincer ligands leads to the catalytic reduction of dinitrogen into ammonia. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120–125. (t) Laplaza, C. E.; Cummins, C. C. Dinitrogen Cleavage by a Three-Coordinate Molybdenum(III) Complex. *Science* **1995**, *268*, 861–863. (u) Fryzuk, M. D.; Love, J. B.; Rettig, S. J.; Young, V. G. Transformation of coordinated dinitrogen by reaction with dihydrogen and primary silanes. *Science* **1997**, *275*, 1445–1447.
- (2) (a) Denisov, N. T.; Efimov, O. N.; Shuvalova, N. I.; Shilova, A. K.; Shilov, A. E. Systems reducing molecular nitrogen in protonic media. *Zh. Fiz. Khim.* **1970**, *44*, 2694. (b) Shilov, A. E.; Denisov, N. T.; Efimov, O. N.; Shuvalov, N. F.; Shuvalova, N. I.; Shilova, E. New nitrogenase model for reduction of molecular nitrogen in protonic media. *Nature* **1971**, *231*, 460–461.
- (3) (a) Woitha, C.; Rehder, D. Vanadium(–I) Dinitrogen Complexes with N₂ Coordinated End-on: Functional Models for the “Alternative Nitrogenase. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1438–1440. (b) Ferguson, R.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. Fixation and Reduction of Dinitrogen by Vanadium(II) and Vanadium(III): Synthesis and Structure of Dinitrogenmesitylvanadium Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 396–397. (c) Kilgore, U. J.; Sengelau, C. A.; Pink, M.; Fout, A. R.; Mendiola, D. J. A Transient V^{III}-Alkylidene Complex: Oxidation Chemistry Including the Activation of N₂ to Afford a Highly Porous Honeycomb-Like Framework. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3769–3772. (d) Groysman, S.; Villagrán, D.; Freedman, D. E.; Nocera, D. G. Dinitrogen binding at vanadium in a tris(alkoxide) ligand environment. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10242–10244. (e) Rehder, D.; Woitha, C.; Priebsch, W.; Gailus, H. *trans*-[Na(thf)][V(N₂)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂]: Structural Characterization of a Dinitrogenvanadium Complex, a Functional Model for Vanadiumnitrogenase. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 364–365. (f) Liu, G.; Liang, X.; Meetsma, A.; Hessen, B. Synthesis and structure of an aminoethyl-functionalized cyclopentadienyl vanadium(I) dinitrogen complex. *Dalton Trans* **2010**, *39*, 7891–7893. (g) Vidyaratne, I.; Gambarotta, S.; Korobkov, I. Dinitrogen Partial Reduction by Formally Zero- and Divalent Vanadium Complexes Supported by the Bis-iminopyridine System. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1187–1189. (h) Smythe, N. C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Weare, W. W. Synthesis of [(HIPTNCH₂CH₂)₃N]V Compounds (HIPT = 3,5-(2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂)C₆H₃) and an Evaluation of Vanadium for the Reduction of Dinitrogen to Ammonia. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9197–9205. (i) Vidyaratne, I.; Crewdson, P.; Lefebvre, E.; Gambarotta, S. Dinitrogen Coordination and Cleavage Promoted by a Vanadium Complex of a σ,π,σ -Donor Ligand. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8836–8842. (j) Desmangles, D.; Jenkins, H.; Rupp, K. B.; Gambarotta, S. Preparation and characterization of a vanadium(III) dinitrogen complex supported by a tripodal anionic amide ligand. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 1–4. (k) Hao, S.; Berno, P.; Minhas, R. K.; Gambarotta, S. The role of ligand steric hindrance in determining the stability of very short V–V contacts. Preparation and characterization of a series of V(II) and V(III) amidinates. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 37–49. (l) Edema, J. J.; Meetsma, A.; Gambarotta, S. Divalent Vanadium and Dinitrogen Fixation: The Preparation and X-ray Structure of $(\mu\text{-N}_2)\{[(o\text{-Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{V}(\text{Py})\}(\text{THF})_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6878–6880. (m) Song, J.-I.; Berno, P.; Gambarotta, S. Dinitrogen Fixation, Ligand Dehydrogenation, and Cyclometalation in the Chemistry of Vanadium(III) Amides. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6927–6928. (n) Berno, P.; Hao, S.; Minhas, R.; Gambarotta, S. Dinitrogen Fixation versus Metal-Metal Bond Formation in the Chemistry of Vanadium(II) Amidinates. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7417–7418. (o) Ferguson, R.; Solari, E.; Floriani, C.; Osella, D.; Ravera, M.; Re, N.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. Stepwise Reduction of Dinitrogen Occurring on a Divanadium Model Compound: A Synthetic, Structural, Magnetic, Electrochemical, and Theoretical Investigation on the $[\text{V} = \text{N} = \text{N} = \text{V}]^{n+}$ [$n = 4\text{--}6$] Based Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10104–10115. (p) Tran, B. L.; Pinter, B.; Nichols, A. J.; Konopka, F. T.; Thompson, R.; Chen, C.-H.; Krzystek, J.; Ozarowski, A.; Telser, J.; Baik, M.-H.; Meyer, K.; Mendiola, D. J. A Planar Three-Coordinate Vanadium(II) Complex and the Study of Terminal Vanadium Nitrides from N₂: A Kinetic or Thermodynamic Impediment to N–N Bond Cleavage? *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13035–13045. (q) Buijink, J.-K.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. Electron-Deficient Vanadium Alkyl Complexes: Synthesis and Molecular Structure of the Vanadium(III) Dinitrogen Complex $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{V}]_2(\mu\text{-N}_2)$. *Organometallics* **1993**, *12*, 2004–2005. (r) Sekiguchi, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. Catalytic Reduction of Molecular Dinitrogen to Ammonia and Hydrazine Using Vanadium Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064–9068.
- (4) Clentsmith, G. K. B.; Bates, V. M. E.; Hitchcock, P. B.; Cloke, F. G. N. Reductive Cleavage of Dinitrogen by a Vanadium Diamidoamine Complex: the Molecular Structures of $[\text{V}(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2)(\mu\text{-N})]_2$ and $[\text{K}(\text{V}(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2)(\mu\text{-N})]_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444–10445.
- (5) Ishida, Y.; Kawaguchi, H. Nitrogen Atom Transfer from a Dinitrogen-Derived Vanadium Nitride Complex to Carbon Monoxide and Isocyanide. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16990–16993.
- (6) Imayoshi, R.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. Vanadium-catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen into Silylamine under Ambient Reaction Conditions. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 466–468.
- (7) (a) Leigh, G. J. Protonation of Coordinated Dinitrogen. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177–181. (b) Leigh, G. J.; Prieto-Alcón, R.; Sanders, J. R. The Protonation of Bridging Dinitrogen to yield Ammonia. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 921–922.
- (8) (a) Studt, F.; Tuzcek, F. Theoretical, Spectroscopic, and Mechanistic Studies on Transition-Metal Dinitrogen Complexes: Implications to Reactivity and Relevance to the Nitrogenase Problem. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1278–1291. (b) Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A. The continuing story of dinitrogen activation. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*–202, 379–409.
- (9) For examples, see: (a) Schrock, R. R. Transition Metal Complexes That Contain a Triamidoamine Ligand. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9–16. (b) Cummins, C. C.; Lee, J.; Schrock, R. R. Trigonal-monopyramidal M(III) complexes of the type $\text{M}(\text{N}_3\text{N})$ [$\text{M} = \text{titanium, vanadium, chromium, manganese, iron; N}_3\text{N} = [(\text{tert-BuMe}_2\text{Si})\text{NCH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}$]. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501–1503. (c) Cummins, C. C.; Lee, J.; Schrock, R. R.

- Phosphinidenetantalum(V) complexes $[(N_3N)Ta = PR]$ as phosphawittig reagents ($R = Ph, Cy, tert\text{-}Bu$; $N_3N = (Me_3SiNCH_2CH_2)_3N$). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756–759. (d) Christou, V.; Arnold, J. Synthesis of monomeric terminal chalcogenides via template-induced disilylchalcogenide elimination: structure of $[ETa\{Me_3SiNCH_2CH_2\}_3N]$ ($E = \text{selenium, tellurium}$). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1450–1452. (e) Naini, A. A.; Menge, W. M. P. B.; Verkade, J. G. Titanatranes and azatitanatranes: nucleophilic substitution reactions on the axial position. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5009–5012. (f) Cummins, C. C.; Schrock, R. R. Synthesis of an iron(IV) cyanide complex that contains the triamidoamine ligand $[(tert\text{-}BuMe_2SiNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 395–396. (g) Cummins, C. C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. Synthesis of Terminal Vanadium(V) Imido, Oxo, Sulfido, Selenido, and Tellurido Complexes by Imido Group or Chalcogen Atom Transfer to Trigonal Monopyramidal $V[N_3N]$ ($N_3N = [(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$). *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448–1457. (h) Duan, Z.; Verkade, J. G. Synthesis and Characterization of a Novel Azatitanatranes. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4311–4316. (i) Nomura, K.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. Synthesis of Vanadium(III), -(IV), and -(V) Complexes That Contain the Pentafluorophenyl-Substituted Triamidoamine Ligand $[(C_6F_5NCH_2CH_2)_3N]^{3-}$. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3695–3701. (j) Freundlich, J. S.; Schrock, R. R. Synthesis of Triamidoamine Complexes of Niobium. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7459–7461. (k) Rosenberger, C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. Synthesis and Structure of a Trigonal Monopyramidal Vanadium(III) Complex, $[(C_6F_5NCH_2)_3N]V$, and the Vanadium(IV) Product of Its Oxidation, $\{[(C_6F_5NCH_2CH_2)_2N(CH_2CH_2NHC_6F_5)]V(O)\}_2$. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 123–125. (l) Smythe, N. C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Weare, W. W. Synthesis of $[(HIPTNCH_2CH_2)_3N]Cr$ Compounds ($HIPT = 3,5\text{-}(2,4,6\text{-}i\text{-}Pr_3C_6H_2)_2C_6H_3$ and an Evaluation of Chromium for the Reduction of Dinitrogen to Ammonia. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7111–7118. (m) Pinkas, J.; Gaul, B.; Verkade, J. G. Group 13 azatranes: synthetic, conformational, and configurational features. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3925–3931. (n) Plass, W.; Verkade, J. G. A novel transmetalation reaction: a route to transition metallatranes. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275–2276. (o) Cummins, C. C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. Synthesis of Vanadium and Titanium Complexes of the Type $RM[(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]$ ($R = Cl, Alkyl$) and the Structure of $CIV[(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]$. *Organometallics* **1992**, *11*, 1452–1454.
- (10) (a) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. *Science* **2003**, *301*, 76–78. (b) Schrock, R. R. Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia by molybdenum: theory versus experiment. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512–5522. (c) Schrock, R. R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955–962.
- (11) (a) Scheer, M.; Müller, J.; Schiffer, M.; Baum, G.; Winter, R. Pnictides as Symmetrically Bridging Ligands in Novel Neutral Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2000**, *6*, 1252–1257. (b) Greco, G. E.; Schrock, R. R. Synthesis, Structure, and Electrochemical Studies of Molybdenum and Tungsten Dinitrogen, Dazenido, and Hydrazido Complexes That Contain Aryl-Substituted Triamidoamine Ligands. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861–3878. (c) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. Synthesis of tungsten complexes that contain hexaisopropylterphenyl-substituted triamidoamine ligands, and reactions relevant to the reduction of dinitrogen to ammonia. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 341–357.
- (12) Doyle, L. R.; Woole, A. J.; Jenkins, L. C.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Liddle, S. T. Catalytic Dinitrogen Reduction to Ammonia at a Triamidoamine-Titanium Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6314–6318.
- (13) Gansäuer, A.; Rinker, B. A comparison of electron transfer reagents in the reductive opening of epoxides: reasons for the superiority of titanocene based complexes. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7017–7026.
- (14) Kisanga, P. B.; Verkade, J. G. Synthesis of new proazaphosphatranes and their application in organic synthesis. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 467–475.
- (15) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulfur donor ligands: the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- (16) Holland, P. L. Metal-dioxygen and metal-dinitrogen complexes: where are the electrons? *Dalton. Trans.* **2010**, *39*, 5415–5425.
- (17) Laplaza, C. E.; Johnson, M. J. A.; Peters, J. C.; Odom, A. L.; Kim, E.; Cummins, C. C.; George, G. N.; Pickering, I. J. Dinitrogen Cleavage by Three-Coordinate Molybdenum(III) Complexes: Mechanistic and Structural Data. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623–8638.
- (18) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL; CD-ROM Version 2010.
- (19) (a) Field, L. D.; Hazari, N.; Li, H. L. Nitrogen Fixation Revisited on Iron(0) Dinitrogen Phosphine Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4768–4776. (b) Hill, P. J.; Doyle, L. R.; Crawford, A. D.; Myers, W. K.; Ashley, A. E. Selective Catalytic Reduction of N_2 to N_2H_4 by a simple Fe Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13521–13524.
- (20) Casarini, D.; Lunazzi, L.; Mazzanti, A. Correlated Rotations in Benzylfluorene Derivatives: Structure, Conformation, and Stereodynamics. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2811–2818.
- (21) Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F., Jr. $[(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4B]^- [H(OEt_2)_2]^+$: A Convenient Reagent for Generation and Stabilization of Cationic, Highly Electrophilic Organometallic Complexes. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- (22) Thomas, A. M.; Lin, B.-L.; Wasinger, E. C.; Stack, T. D. P. Ligand Noninnocence of Thiolate/Disulfide in Dinuclear Copper Complexes: Solvent-Dependent Redox Isomerization and Proton-Coupled Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18912–18919.
- (23) Absorption correction: ShelDRICK, G. M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction*; University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1996.
- (24) Structure solution ShelXT: ShelDRICK, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- (25) Refinement: ShleXL ShelDRICK, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *C71*, 3–8.
- (26) *Software package from data collection to structure solution: APEX2*; Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2014.
- (27) (a) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (b) Handy, N. C.; Cohen, A. J. Left-right correlation energy. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403–412. (c) Hoe, W.-M.; Cohen, A.; Handy, N. C. Dynamic correlation. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 319–328. (d) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. (e) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Errata: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396. (f) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100. (g) Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (28) (a) Wachters, A. J. H. Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036. (b) Raghavachari, K.; Trucks, G. W. Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065. (c) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11\text{--}18$. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648. (d) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for

Gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269. (e) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654. (f) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. (g) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213–222.

(29) Dreuw, A.; Head-Gordon, M. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009–4307.

(30) Martin, R. L. Natural transition orbitals. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775–4777.

(31) Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540–3544.

(32) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.

(33) Caricato, M.; Trucks, G. W.; Frisch, M. J.; Wiberg, K. B. Electronic Transition Energies: A Study of the Performance of a Large Range of Single Reference Density Functional and Wave Function Methods on Valence and Rydberg States Compared to Experiment. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 370–383.

(34) (a) Tomasi, J.; Persico, M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027–2094. (b) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.

(35) (a) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision E.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2013. (b) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16, Revision B.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.

(36) (a) Wasada, H.; Tsutsui, Y. The Development of a Program Calculating Values of Molecular Orbital Functions and Electron Density Functions. *Bull. Coll. Gen. Educ.* **1996**, *33*, 145–158. (b) Takahashi, I.; Wasada, H.; Tsutsui, Y. ; *MOVIEV: Program of Nagoya University Information Technology Center Representing Molecular Orbitals and Electron Density Maps by Isosurfaces.*

(37) Gorelsky, S. I. *SWizard program, revision 4.6*; <http://www.sg-chem.net/>.



A Journal of



Accepted Article

Title: Syntheses, Characterizations, and Crystal Structures of Dinitrogen-Divanadium Complexes Bearing Triamidoamine Ligands

Authors: Yoshiaki Kokubo, Yuko Wasada-Tsutsui, Shunsuke Yomura, Sachiko Yanagisawa, Minoru Kubo, Shinichi Kugimiya, Yuji Kajita, Tomohiro Ozawa, and Hideki Masuda

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). This work is currently citable by using the Digital Object Identifier (DOI) given below. The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

To be cited as: *Eur. J. Inorg. Chem.* 10.1002/ejic.201901123

Link to VoR: <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201901123>

WILEY-VCH

FULL PAPER

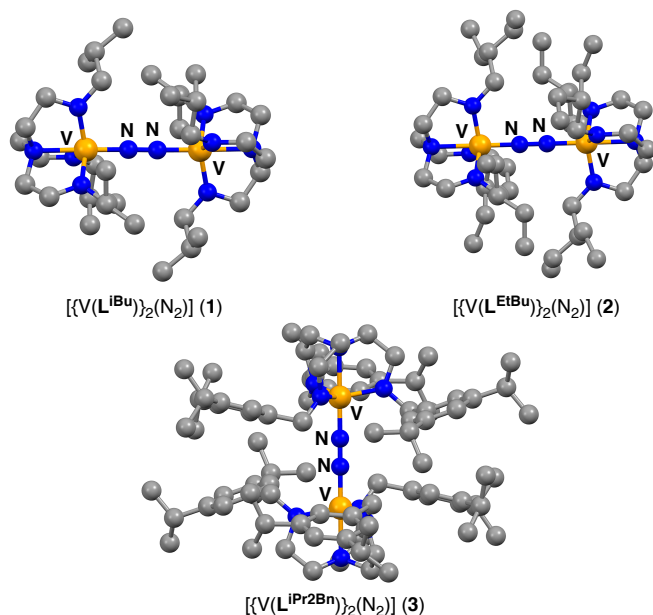


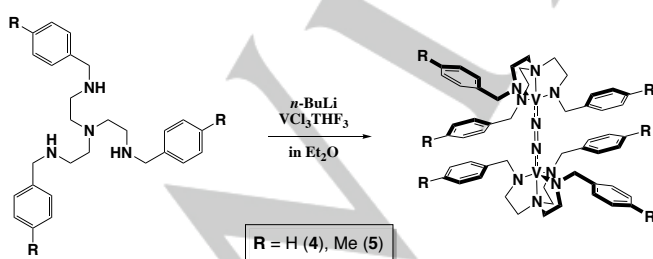
Figure 1. Molecular structures of **1**, **2**, and **3**.^[11]

Results and Discussion

Synthesis of Ligands and Their Dinitrogen Divanadium Complexes

The tren derivative ligands, H_3L^R ($R = Bn$ (tris(2-benzylaminoethyl)amine) and $MeBn$ (tris(2-((4-methylbenzyl)amino)ethyl)amine), were synthesized by the previously reported methods, which were obtained as pale yellow oil in good yields.^[12] Their characterizations were carried out by 1H -NMR and ^{13}C -NMR, and IR spectroscopic methods.

Two novel dinitrogen divanadium complexes bearing triamidoamine ligands $[L^R]^3$, $[[V(L^R)]_2(\mu-N_2)]$ ($R = Bn$ (**4**) and $MeBn$ (**5**)), were prepared according to our previously reported method.^[11] These complexes were obtained as dark green single crystals by recrystallization from Et_2O under N_2 (Scheme 1). The crystals of **4** and **5** were stable at low temperature under inert gas, although they decomposed under air.



Scheme 1. Syntheses of dinitrogen-divanadium complexes **4** and **5**.

Crystal Structures of **4** and **5**

The crystal structures and crystal parameters of **4** and **5** are shown in Figures 2 and 3 and Table S1, respectively. The bond lengths around the metal and the selected bond parameters are listed in Tables 1 and S2, respectively. The crystal of **4** contains two independent complexes, **4a** and **4b**, in the unit cell. They each have a $\mu-N_2$ ligand, which is bridged between two vanadium ions, and their coordination geometries around each vanadium center are a trigonal bipyramid with three amide N atoms in the equatorial positions and an amine N atom and an N_2 ligand in the axial positions, which are very similar to those reported previously, **1**, **2**, and **3**. The τ -values^[13] of **4a**, **4b**, and **5** are 0.99, 1.00, and 1.00, respectively. The $V-N_{N_2}$ bond lengths are 1.763(2), 1.758(4), and 1.7637(16) Å, respectively, which are significantly shortened as compared with that of **3** (1.779(2) Å). These values indicate to have a multiple-bond character based on the results reported previously.^[3a-e] The longer $V-N_{N_2}$ bond in **3** as compared with those of **4a**, **4b**, and **5** is explained by the bulkiness of the substituent groups attached to the phenyl rings, as described below. The $N-N$ bond lengths for **4a**, **4b**, and **5** are 1.220(4), 1.220(8), and 1.226(3) Å, respectively, which are close to those of **1**, **2**, and **3** (1.203(4) Å for **1**, 1.221(4) Å for **2**, and 1.200(5) Å for **3**). They are clearly lengthened in comparison with that of free N_2 (1.098 Å), indicating that the N_2 ligands have been activated.^[1b] The $N-N$ bond for **5** was slightly longer than that of **4**, which may be affected by a little bulky methyl group in the para position. The $V\cdots V'$ distances for **4a**, **4b**, and **5** are 4.750, 4.750, and 4.754 Å, respectively, which are slightly shorter than that (4.758 Å) of **3** reported previously. The $V\cdots V'$ distance is slightly elongated with the bulkiness of substituent groups on the phenyl ring. The $V-N_{amine}$ bond length of **3** (2.155(3) Å) is the shortest among **1** - **5**, and the $V-N_{N_2}$ bond length of **3** (1.779(2) Å) is the longest among them conversely. Additionally, the average $V-N_{amido}$ bond lengths of **4** (1.9053 Å for **4a**, 1.906 Å for **4b**) and **5** (1.906 Å) are significantly shorter than those of other vanadium(III) complexes with triamidoamine derivatives (1.9536 (av) Å for [HIPTN3N]V(THF)^[3h], 1.9550 Å (av) for [HIPTN3N]V(NH₃)^[3h], 1.9573 Å (av) for [(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(THF)^[8i], 1.941(3) for [(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(CH₃CN)^[8i]. However, $V-N_{amine}$ bond lengths of **4** (2.174(3) Å for **4a**, 2.172(4) Å for **4b**) and **5** (2.1592(17) Å) are longer a little than those of their vanadium(III) complexes (2.1627(18) Å for [HIPTN3N]V(THF)^[3h], 2.1486(7) Å for [HIPTN3N]V(NH₃)^[3h], 2.132(3) Å for [(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(THF)^[8i], and 2.149(5) for [(C₆F₅NCH₂CH₂)₃N]V(CH₃CN)^[8i]). These results indicate that steric hindrance between benzyl groups on amido N atoms is smaller than those of the others.

FULL PAPER

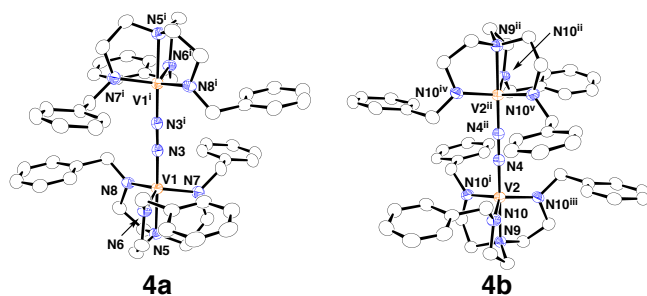


Figure 2. ORTEP drawing (50 % probability) of **4** (**4a** (left) and **4b** (right)). Hydrogen atoms are omitted for clarity. The atoms with superscripts, i-v are related to the atoms without them by symmetry operations (1+y-x, 1-x, +z), (1-y, +x-y, +z), (2/3-x, 1/3-y, 4/3-z), and (4/3-x, 2/3-y, 2/3-z), respectively.

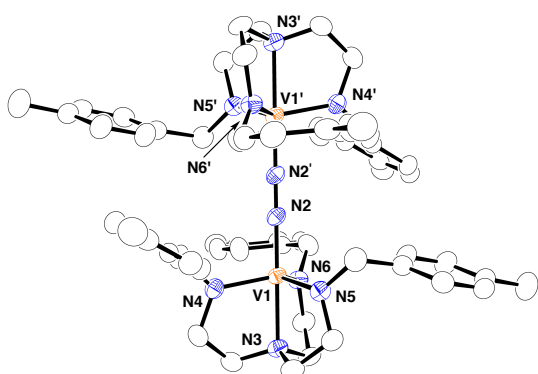


Figure 3. ORTEP drawing (50 % probability) of **5**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 1. Comparison of V-N_{eq}, V-N_{N2}, V-N_{axial}, and N-N Bond Lengths (Å) for **4a**, **4b**, **5**, and **6**.

	V-N _{eq}	V-N _{N2}	V-N _{axial}	N-N
4a	1.912(3) 1.905(3) 1.899(3) 1.905(av)	1.763(2)	2.174(3)	1.220(5)
4b	1.906(3) 1.906(av)	1.758(4)	2.172(4)	1.220(8)
5	1.910(2) 1.913(3) 1.896(2) 1.906(av)	1.7637(16)	2.1592(17)	1.226(3)
6	2.0566(19) 1.8963(18) 1.9391(18) 1.9980(17) 1.9374(19) 1.9152(18) 1.9571(av)	1.8147(17) 1.8002(17) 1.80745(av)	2.1920(17) 2.1696(18) 2.1808(av)	1.225(3)

UV-vis spectra of **4** and **5** in toluene are shown in Figure S1 together. The absorption bands at around 344, 410, and 570 nm were observed. In these bands, the latter two bands at around 410 and 570 nm are assigned to the LMCT transition band from the amide N atoms to the vanadium centers, and the former band at 344 nm is assigned to the LMCT band from π^* of the N₂ ligand and the amide N atoms to V centers.^[11] **4** and **5** in toluene solution were EPR silent at 77 K, and these ¹H NMR spectra showed sharp peaks in the diamagnetic region, respectively (Figures S2 and S3). ¹⁵N NMR spectra of **4**-¹⁵N₂ (**4'**) and **5**-¹⁵N₂ (**5'**) (Figures S4 and S5, respectively), which were prepared using ¹⁵N₂ instead of ¹⁴N₂, gave peaks at 29.4 and 27.0 ppm, respectively. They are very much broadened with coupling between ⁵¹V and ¹⁴N nuclei. The peak of **5** is in the highest magnetic field among **3**, **4**, and **5** because of the electron-donating effect of the methyl group substituted on the phenyl ring. ⁵¹V NMR spectra for **4** and **5** afforded the peaks at -231.8 and -228.7 ppm, respectively (Figure S6). These values are in a lower magnetic field region than that of **3** (-240.2 ppm). This result may be explained by electronic effect of substituents on phenyl rings as follows; two electron-donating isopropyl groups in **3** may have contributed to increase in the electron density on V atom.

The resonance Raman spectra of **4** and **5** in toluene showed two bands at 1439 and 1396 cm⁻¹ for **4** and 1440 and 1394 cm⁻¹ for **5**, respectively (Figures S7 and S8). These values are very close to those of **3** (1443, 1402 cm⁻¹). The peaks at 1396 and 1394 cm⁻¹ for **4** and **5**, respectively, were assigned to $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ band as well as **3**.^[11] The $\nu(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ bands of ¹⁵N-labeled **4** (**4'**) and **5** (**5'**) were also split by a Fermi doublet to appear peaks at 1366, 1335 cm⁻¹ and 1365, 1325 cm⁻¹, respectively. Additionally, $\nu(\text{N}-\text{N})$ band was shifted to a lower wavenumber region with lengthening in N-N bond.

Electrochemical Properties

The cyclic voltammetry for dinitrogen divanadium complexes was measured in THF, whose voltammograms are shown in Figure S9 for complexes **1**, **2**, and **3** and in Figure S10 for **4** and **5**, respectively. The E_{pc} and E_{pa} of these complexes are listed in Table 2. In **1**, **2**, **3**, and **4**, some cathodic and anodic peaks were observed at -2.01 and -1.85 V for **1**, -1.61 and -1.41 V for **2**, -1.85 V for **3**, -1.79 V for **4**, respectively. When voltammograms were swept over 0 V to the positive region, very small waves were detected in **3** and **4**, and no peak was observed in **5**. We thought that the peaks observed for **1**, **2**, and **3** were originated from the decomposition products of dinitrogen complexes, which were formed by dissociation of N₂ ligand because of their oxidations to $[\{V(\text{L}^R)_2(\mu\text{-N}_2)\}]^+$, and that the decompositions of **3**, **4**, and **5** were disturbed by their bulky benzyl groups. Thus, it is thought that **3**, **4**, and **5** with bulky benzyl groups have more desirable structures than **1** and **2** in electron transfer reactions.

FULL PAPER

Table 2. Electrochemical data for **1**, **2**, **3**, **4**, and **5**.^[a]

compound	E_{pc}	E_{pa}
1	-2.58, -2.01, -0.53	-2.34, -1.85, 0.02
2	-2.00, -1.61, -0.41	-1.82, -1.41, 0.01
3	-2.50, -1.85, -0.38	-2.26, 0.37
4	-2.47, -1.79, -0.39	-2.27, 0.14
5	-2.51, -0.40	-2.34, 0.06

[a] All potentials are reported vs. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]/[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ in THF at room temperature. The concentration of the supporting electrolyte TBAP was 0.1 M. The concentration of the complex was 0.5 mM.

Protonation Reaction

Protonation of a μ - N_2 ligand in **4** and **5** was investigated by using excess amounts of HOTf or $[\text{LutH}](\text{OTf})$ as a proton source and $\text{M}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$) as a reductant. In all cases, hydrazine, N_2H_4 , was not detected. The yields of NH_4^+ ion were 13 % for **4** and 45 % for **5** (per V atom), respectively, when $\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ and HOTf were used, which are listed together with those previously reported for **1**, **2**, and **3** in Table 3. And the yields were increased up to 64 and 49 %, respectively, when $\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ was used instead of $\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$. Additionally, the yields were increased up to 191 and 341 %, respectively, when $\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ and $[\text{LutH}](\text{OTf})$ were used. The NH_4^+ yield using **5** was higher than that using **4** except for **4** with $\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ and HOTf. This is explained as follows; the N_2 ligand in **5** is more activated than that in **4** and decomposition of **5** in the protonation is less than that of **4**.

Table 3. Quantification of NH_4^+ Produced by Reactions of **1** - **5** in Presence of Reductants and Proton Sources.^[a]

compd	Reductant	Proton Source	NH_3 Yield / % ^[b]	ref.
1	$\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	151	11
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	87	11
	$\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	32	11
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	80	11
2	$\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	18	11
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	35	11
	$\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	59	11
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	1	11
3	$\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	10	11
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	7	11
	$\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	21	11
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	44	11
4	$\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	13	this work
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	67	this work
	$\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	64	this work
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	191	this work
5	$\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	45	this work
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	127	this work
	$\text{K}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	HOTf	49	this work
		$[\text{LutH}](\text{OTf})$	341	this work

[a] All reactions were carried out in THF at room temperature under N_2 . Concentration of [complex]: 1.33×10^{-2} mM. Lut = 2,6-dimethylpyridine. [b] Yields are based on a vanadium ion.

Sodium Ion Adduct (6)

We did not detect any alkali metal ion adduct in all the reactions of **1** - **5** with $\text{M}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ ($\text{M} = \text{Na}^+$ or K^+). However, compound **1** reacted with sodium metal to obtain a dark red product as a crystal, $[\text{Na}\{\text{V}(\text{L}^{\text{IBu}})_2(\mu\text{-N}_2)\}]$ (**6**). This compound was immediately decomposed under air at ambient temperature. Fortunately, a single crystal of **6** was obtained, whose crystallographic data and crystal structure are shown in Table S1 and Figure 4, respectively. The bond lengths around the metal and the selected bond parameters are listed in Tables 1 and S3, respectively. Compound **6** is one electron-reduced product of **1**, which has a sodium ion and two vanadium ions in the compound. Thus, **6** is considered to be a mixed valence divanadium complex. As far as

FULL PAPER

we know, such a mixed valence divanadium-dinitrogen complex is rare.^[39,4] Floriani and co-workers reported the preparation and dinitrogen reduction reactivity of $[\{V(\text{Mes})_3\}_2(\text{N}_2)\text{Na}]^{[39]}$, which was generated in the formation process of $[\text{Na}(\text{diglyme})_2]^+[\{V(\text{Mes})_3\}_2(\text{N}_2)\text{Na}]^-$ as an intermediate and $[\{V(\text{Mes})_3\}_2(\text{N}_2)]^+[\text{K}(\text{diglyme})_3]^-$,^[30] whose crystal structures were determined by X-ray analysis (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, diglyme = (MeOCH₂CH₂)₂O). In that case, a sodium ion is coordinated to the μ -N₂ ligand in η^2 -type bonding (Na \cdots N = 2.513 (12), 2.607 (12) Å) and is interacted with some carbon atoms of two phenyl rings in η^2 - and η^3 -type bondings (Na \cdots C = 2.388 - 2.601 Å). In this case, the sodium ion is coordinated to the μ -N₂ ligand (Na3 \cdots N4 = 2.601(2), Na3 \cdots N5 = 2.511(2) Å) and two amide N atoms (Na3 \cdots N7 = 2.4157(19), Na3 \cdots N11 = 2.5226(19) Å), whose bonding style is very similar to the previous work, as described above. Two coordination geometries around V1 and V2 atoms were asymmetric, and the V-N bonds around V1 (av. 1.9797 Å) are overall longer than those around V2 (av. 1.9641 Å). Thus, it means that V1 has been reduced by one electron. The N-N bond length in **6** was 1.225(3) Å, which is elongated by 0.022 Å as compared to that in **1** without Na⁺ (1.203(4) Å).^[11] Two V-N-N angles (V1-N4-N5 and V2-N5-N4) in **6** were 164.56(16) $^\circ$ and 166.27(16) $^\circ$, respectively, and they were more bent than those in **1** (178.59(26) $^\circ$). These findings indicate that in complex **6**, **1** is strongly interacted with the Na⁺ ion.

¹H NMR spectrum of **6** showed paramagnetic shift, and three broadened peaks were observed at -8.97, -13.18, and -20.23 ppm (Figure S12). The effective magnetic moment of **6** was determined by Evan's NMR solution method^[14] at 298 K to be 1.94 μ_B . This value indicates that the spin state of complex **6** is $S = 1/2$. The resonance Raman spectrum of **6** is shown in Figure S13. The $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ stretching vibration was observed at 1482 cm⁻¹, and ¹⁵N-labeled **6** (**6'**) showed two peaks at 1436 and 1414 cm⁻¹ (*vide infra*). Small peaks at 1392 cm⁻¹ for **6** and at 1365, 1327 cm⁻¹ for **6'** are supposed to correspond to $\nu(\text{N}-\text{N})$ peaks of **1** ($\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$: 1399 cm⁻¹) and ¹⁵N-labeled **1** (**1'**, $\nu(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$: 1367 and 1330 cm⁻¹) that have been formed by dissociation of Na⁺ under resonance Raman measurement condition, respectively.^[11] In electronic absorption spectrum of **6** in *n*-hexane, the bands were observed at 286 (15500), 348 (24000), 432 (sh., 10100), 592 (2350), and 968 nm (240 M⁻¹ cm⁻¹) (Figure S14), which were assigned as described below.

Additionally, we also carried out the protonation reaction of **6** with HOTf in the presence of Na[C₁₀H₈]. As the result, NH₄⁺ was obtained in 41 % yield, which was lower than that of **1** (151 %).^[11] Floriani and co-workers previously reported that not only NH₃ (7 %) but also N₂H₄ (20 %) were generated from the protonation reaction of $[\{V(\text{Mes})_3\}_2(\text{N}_2)]^+[\text{K}(\text{diglyme})_3]^-$.^[30] However, in our case, hydrazine was not detected. We think that some kinds of alkali metal ion adducts like **6** have been formed in the generation process of NH₃, although we cannot explain the difference between them in detail.

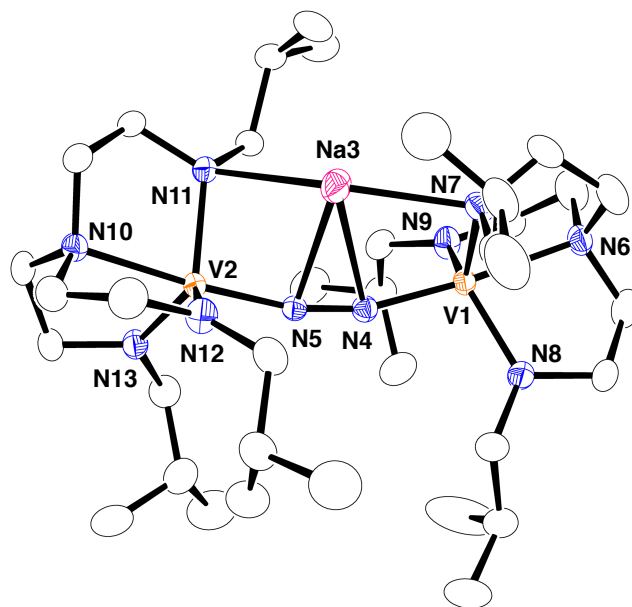


Figure 4. ORTEP drawing (50 % probability) of **6**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

DFT Calculation

We investigated the electronic structure of **6** by using DFT calculations. The structural parameters in the optimized geometry for **6** are in good agreement with those of the crystallographically determined structure, whereas all the calculated coordination bonds for the V center and N-N bond are slightly longer and the calculated Na-N₂ distances are slightly shorter than those in the crystal structure (see Table S5). The increase in the coordination bond lengths and the N-N bond lengths by the reduction of **1** and the bent N₂ coordination were reproduced in the optimized geometry of **6**.

The calculated $\nu(^{14}\text{N}-^{14}\text{N})$ stretching frequency of **6** was 1501 cm⁻¹, which is close to the observed one, 1482 cm⁻¹, and for **6'**, which was labeled with ¹⁵N₂, three $\nu(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ stretching frequencies were estimated to the peaks at 1436, 1452, and 1453 cm⁻¹ (see Table S6). The scatterings at 1452 and 1453 cm⁻¹ are so close to each other to form a single band, and the calculated isotope shifts for this band, 49 cm⁻¹, and those for the other one, 65 cm⁻¹, agree well with the observed shifts, 44 and 68 cm⁻¹, respectively. The vibration modes at 1436 cm⁻¹ and 1452 cm⁻¹, which was coupled with the N-N stretching mode, are assigned to scissoring of the α -methylene in the isobutyl groups and that of the methylene groups of chelate rings, respectively (Figure S15). We looked for some modes coupled with the N-N stretching, as observed in **1**, to assign the observed scatterings below 1400 cm⁻¹. The modes calculated around 1390 cm⁻¹ has neither dinitrogen motion nor Raman activity. We concluded that these modes do not come from **6**, but come from the oxidized form, i.e., the original complex **1**.

The overall electronic absorption bands calculated for **6** are very similar to the experimental ones, but the shoulder peak at 432 nm and the peak at 286 nm, which were observed in the

FULL PAPER

spectrum of **6** (Figure S14), were not estimated (see Figure S16). The calculation results that the larger tailing bands and dense transitions with substantial oscillation strengths in **6** as compared with **1** were observed in a higher energy region than 450 nm, which was induced due to the distorted structure and flexibility in electron density of **6**, suggest that each band should be attributed to a bunch of similar transitions. In addition, taking into account the red shift for the calculated transitions by 0.2–0.4 eV, as found in the case of **1**,^[11] to some extent the same energy shift seems to be expected in the case of **6**. Thus, we assigned each of the five observed bands to a bunch of the transitions with similar types and energies. The resulting assignments are listed in Table S7.

The subtle first absorption band at 968 nm is assigned to d-d transition from SOMO to couples of d_{δ} orbitals, calculated at 1041 nm. The increase in absorption of the left end of the spectrum shown in the inset seems to be a tailing of the absorption calculated at 883 nm.

The second absorption band at 592 nm is attributed mainly to LMCT at 514 nm from the π lone-pairs on the negatively charged amide N atoms, amide(n_{π}), to the ungerade couple of the empty d_{π} -orbitals, $d_{\pi u}$, nearly degenerated to the SOMO. The edge in the long wavelength contains small absorption arising from the transitions from gerade couple of d_{π} orbitals, $d_{\pi g}$, to ungerade couple, $d_{\pi u}$, having a little portion of the π^* - π transition on the N_2 ligand.

The third shoulder absorption band at 432 nm is attributed to the mixture of transitions from the $d_{\pi g}$ orbitals to couples of d_{δ} orbitals. Some LMCT features enhance the absorption due to the π^* orbitals on the N_2 ligand, $N_2(\pi^*)$, mixing into the hole orbitals.

Concerning the third absorption band with a peak at 348 nm, there is no remarkable transition lower than 3.56 eV within ± 0.4 eV, although five transitions calculated at 369 nm or below have the oscillator strength of 0.01 or above. The transitions with a large oscillator strength are calculated at 339, 330, 321, and 320 nm as LMCTs from the amide(n_{π}) to the d_{δ} orbitals except for the transition at 321 nm. The transition at 321 nm consists of various electron configurations with almost the same weights owing to the flexible electron density for anionic species. The main character seems to be the transition from $d_{\pi g}$ orbitals to d_{σ} orbitals accompanied by rehybridization to 4s orbitals, suggested by the transitions to Rydberg orbitals with almost the same amount, which are a mixture of 4s and 4p orbitals on the V centers and 3s and 3p orbitals on the Na^+ . It is probable that the Rydberg character overestimates the oscillator strength of the transition, and the calculated peak seems to be artificially high.

The fourth absorption band at 286 nm is mainly assigned to MLCT from $d_{\pi g}$ to $N_2(\pi^*)$ orbitals calculated at 303 nm in addition to the LMCTs calculated at 298, 289, 284, and 282 nm, like the transitions constructing the third absorption band.

The orbitals related to the transitions are shown in Figure S17. An excess electron coming from the one-electron reduction is occupied on the $d_{\pi u}$ orbitals interacted with the $N_2(\pi)$ orbitals in the antibonding manner. The resulting repulsive interaction between the additional d_{π} electron and the π -electron density on the N_2 ligand is one reason for the weaker and longer V— N_2 bonds than **1**, and causes the reduction of the π -back donation as mentioned in detail later.

Although the orbitals in **1** and **6** are almost equal to each other both in energy and in shape, the degenerate HOMO and HOMO–1 in the neutral complex **1**, which are constructed of the amide(n_{π}) orbitals, are stabilized with one-electron reduction, but the degenerate HOMO–2 and HOMO–3, in which the $d_{\pi g}$ and $N_2(\pi^*)$ orbitals interact in the bonding manner, are destabilized. It is considered that the stabilization of the amide(n_{π}) orbitals is due to the electrostatic interaction with Na^+ .

For further investigation for the effect of the reduction of the complex **1**, we applied the natural population analysis for the complexes **1** and **6** (Table S8). In complex **6**, the overlap-weighted NAO bond orders of the V– N_2 bonds, which were decreased from 1.17 to 1.00 and 1.09 with one-electron reduction, suggest a decrease in the bonding interaction, which leads to destabilization of the d_{π} - $N_2(\pi^*)$ orbitals, as described above. The spin densities on the V centers are 0.64 and 0.48, slightly changing from equally distributed α -spin densities, 11.49 and 11.47, which are consistent with the SOMO structure having substantial weights of both the d_{π} orbitals (see Figure S18). These results suggest that the vanadium centers in the complex **6** share excess electrons from the reduction. However, the negative atomic charges on the N_2 ligand are increased with one-electron reduction, from –0.16 in **1** to –0.33 and –0.28 in **6**, respectively, and the positive charges on one of V centers are increased from +0.58 in **1** to +0.67 in **6**. It is considered that the positive charge on the Na^+ ion bound to N_2 ligand and amido groups reduces the electron donation from these N atoms to the vanadium centers, which increases the positive and negative charges on the vanadium centers and the N atoms, respectively. Both of the decreases in π -bonding interaction and σ -electron donation constructing the V– N_2 bonds in **6** causes a large N–N stretching frequency in consistent with the longer bond promoted by the repulsive interaction between the negatively charged N atoms.

Conclusions

In this study, we synthesized and characterized dinitrogen-divanadium complexes with triamidoamine derivative ligands, **4** and **5**, which were compared with the series of dinitrogen-divanadium complexes with triamidoamine derivative ligands, **1**, **2**, and **3**. X-ray structure analyses of **4** and **5** revealed that they have a dimeric structure with a μ - N_2 ligand, and that the N–N bond of **5** is slightly longer than that of **4**. The structure and electronic properties of **4** and **5** were very similar to those of **1**, **2**, and **3**. However, dinitrogen divanadium complexes supported with benzyl derivatives on amido N atoms, **3**, **4**, and **5**, were electrochemically more stable than those substituted with alkyl groups, **1** and **2**. This electrochemical property led to the difference in NH_3 yields from the protonation reactions of **1**–**5**, and these results showed that the NH_3 yields in **4** and **5** (191 % for **4** and 341 % for **5**) were higher than those in **1**–**3**.

Additionally, we obtained the sodium adduct of **1** (**6**) from the reaction of **1** with sodium metal. Its crystal structure analysis revealed that **6** has a sodium ion, which is bridged with two amido N atoms and strongly interacted with a μ - N_2 ligand in η^2 -bonding

FULL PAPER

type. Two vanadium atoms in **6** were in mixed valence state. DFT calculations showed that excess electrons coming from the one-electron reduction is occupied on the $d_{\pi u}$ orbitals interacted with the $N_2(\pi)$ orbitals in the antibonding manner without drastic changes in geometric and electronic structures. The resulting repulsive interaction leads to the elongation of the V-N₂ bonds, and causes a decrease in the π -back donation from the vanadium centers to the N₂ ligand. Consequently, the one-electron reduction of the divanadium dinitrogen complex **1** made the N-N bond lengthened and the increase in the N-N stretching frequency through the bound Na⁺ made negative charge held on the N₂ ligand.

We are currently attempting to clarify the detailed mechanisms of protonation of bridging dinitrogen in vanadium systems and to synthesize other ammonia-producing metal-dinitrogen complexes.

Experimental Section

All manipulations were carried out under an atmosphere of purified dinitrogen gas in an mBRAUN MB 150B-G glovebox or by standard Schlenk techniques.

Materials

Reagents and solvents employed were commercially available. All anhydrous solvents were purchased from Wako Ltd., which were used after bubbled with argon to degas. The ligand H₃L^{Bn} was synthesized according to the literature method.^[15] The complexes $[\{V(L^{iBu})_2(\mu-N_2)\}]$ (**1**), $[\{V(L^{EtBu})_2(\mu-N_2)\}]$ (**2**), and $[\{V(L^{iPr2Bn})_2(\mu-N_2)\}]$ (**3**) were synthesized according to literature methods.^[11]

Instrumentation

¹H, ¹³C, ¹⁵N, and ⁵¹V NMR spectra were recorded on a JEOL JNM-ECA500, or a JNM-ECA600 FT NMR spectrometer operating at 500 MHz (¹H), at 125.77 MHz (¹³C), 60.815 MHz (¹⁵N), and at 131.56 MHz (⁵¹V) in C₆D₆ or DMSO-*d*₆ at 298 K. ¹H and ¹³C chemical shifts were referenced using the residual protonated solvent resonance (C₆D₆: 7.16 ppm (¹H) and 128.06 ppm (¹³C), DMSO-*d*₆: 2.50 ppm (¹H)). ¹⁵N and ⁵¹V NMR chemical shifts were referenced externally using HCONH₂ (-266.712 ppm (¹⁵N) and VOCl₃ (0.00 ppm (⁵¹V)). Magnetic measurements (Evans method^[14]) were estimated using the methyl proton peaks of the toluene. The sample was dissolved in a C₆D₆/toluene mixed solvent (4/1, v/v), and a concentric sealed capillary filled with toluene was added; multiple determinations are listed as separated results. Electronic absorption spectra were recorded on a JASCO V-570 spectrometer. FT-IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-410 spectrophotometer. X-band EPR spectra were recorded on a JEOL RE-1X spectrometer as frozen solution at 77 K in a quartz tube. Electrochemical measurements were performed in a glovebox by using a Bioanalytical Systems (BAS) ALS/CH Instruments Electrochemical Analyzer Model 600A, with a three-electrode system consisting of a glassy-carbon working electrode, a Pt-wire counter electrode, and an Ag/Ag⁺ reference electrode. All measurements were carried out a room temperature with a sweep rate of 50 mV s⁻¹ under Ar in degassed distilled THF by using *n*BuNPF₆ (TBAP) as the supporting electrolyte. The electrochemical potentials were corrected by the measurement of the ferrocene/ferrocenium $[\{Fe(C_5H_5)_2\}/\{Fe(C_5H_5)_2^+\}]$ couple ($E_{1/2} = 64$ mV, $\Delta E = 81$ mV).

Resonance Raman Spectral Measurement

Resonance Raman spectra were obtained using a liquid nitrogen cooled CCD detector (model 7375-0001, Roper Scientific) attached to a 1 m single polychromator (MC-100DG, Ritsu Oyo Kogaku) with a 1200 grooves/mm holographic grating. An excitation wavelength of 355 nm was obtained by a nanosecond optical parametric oscillator (NT242, EKSPLA) with 3 mW power at the sample point. All measurements were performed with a spinning cell at -30 °C. Raman shifts were calibrated with indene, and the accuracy of the peak positions of the Raman bands was ± 1 cm⁻¹.

X-ray Crystallography Procedures

The X-ray intensity data for **4** was measured on Bruker AXS VENTURE diffractometer equipped with X-ray generator Incoatec microfocus sealed tube 1 μ S and detector Bruker PHOTON 100. Monochromated Mo K α (0.71073 Å) radiation was taken for incident X-ray beam. Absorption correction was done by multi-scan method based on SADABS.^[16] The structure was solved by ShelXT^[17] and refined using the Bruker APEX3 Software Package.^[18,19] The data for **5** and **6** were measured on Rigaku R-Axis RAPID diffractometer using multi-layer mirror monochromated Mo K α (0.71075 Å) radiation. Crystal data and experimental details are listed in Table S1. These two structures were solved by direct methods (SIR2008)^[20] and expanded using Fourier techniques. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were refined using the riding model. Neutral atom scattering factors were taken from Cromer and Waber.^[21] Anomalous dispersion effects were included in F_{calc}.^[22] The values for D_r' and D_r'' were those of Creagh and McAuley.^[23] The values for the mass attenuation coefficients are those of Creagh and Hubbell.^[24] All calculations were performed using the CrystalStructure^[25] crystallographic software package except for refinement, which was performed using SHELXL-97.^[26] CCDC-1954923 (**4**), 1954924 (**5**), and 1954925 (**6**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Syntheses ligands and complexes:

Tris(4-methylbenzylaminoethyl)amine (H₃L^{MeBn}): The ligand H₃L^{MeBn} was synthesized by the literature method using 4-methylbenzaldehyde in place of benzaldehyde.^[15] And extraction solution was used diethyl ether instead of hexane (yield 93%). FT-IR (ATR, ν , (cm⁻¹)): 3283 (N-H), 3019 (aromatic C-H), 2918, 2808 (aliphatic C-H), 1449 (aromatic ring). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 2.16 (s, 9H, Ar-CH₃), 2.41 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂), 2.56 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂), 3.68 (s, 6H, CH₂-Ar), 7.02 (d, 6H, 3, 5-H), 7.26 (d, 6H, 2, 6-H). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 21.7, 48.2, 54.7, 55.2, 128.9, 129.0, 129.8, 136.7, 139.1.

$[\{V(L^{Bn})_2(\mu-N_2)\}]$ (4**):** A 20 mL Schlenk flask was charged with H₃L^{Bn} (100 mg, 0.240 mmol) and diethyl ether (5.0 mL) and cooled to -78 °C under nitrogen. *n*-Butyllithium (0.27 mL, 0.72 mmol, 2.6 M in hexane) was added by syringe. After 15 min, the reaction mixture was warmed slowly to 25 °C and was stirred for 1 h at room temperature. The reaction mixture was then cooled to -78 °C, and was added to another Schlenk flask that was put VCl₃·THF₃ (89.7 mg, 0.24 mmol) via cannula. The reaction mixture was again warmed slowly to 25 °C and was stirred for overnight. The solvent was removed in vacuo, and the residue was extracted with diethyl ether (10 mL). The extract was filtered through Celite. The diethyl ether extract was transferred to a 20 mL Schlenk flask and stored in a fridge at -35 °C under nitrogen. $[\{V(L^{Bn})_2(\mu-N_2)\}]$ was obtained as dark green crystals (yield 53 mg, 46%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 2.13 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂), 3.00 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂), 5.26 (s, 6H, NH-CH₂-Ph), 7.20 (t, 3H, 4-H), 7.29 (t, 6H, 3, 5-H), 7.51 (d, 6H, 2, 6-H). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 53.7, 56.6, 69.5, 126.9, 144.7. ⁵¹V NMR (131.56 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) -232. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3076, 3056, 3019, 2894, 2849, 2808, 1599, 1490, 1448, 1431, 1351, 1341, 1330, 1308, 1263, 1243, 1189, 1136, 1116, 1084, 1052, 1023, 974, 924, 907, 887, 847, 797, 745, 700, 659, 642, 590, 553. EPR (THF/toluene, 77 K): silent.

$[\{V(L^{Bn})_2(\mu-^{15}N_2)\}]$ (4'**):** A 20 mL Schlenk flask was charged with H₃L^{Bn} (100 mg, 0.240 mmol) and diethyl ether (5.0 mL) and cooled to -78 °C under

FULL PAPER

Ar. *n*-Butyllithium (0.27 mL, 0.72 mmol, 2.6 M in hexane) was added by syringe. After 15 min, the reaction mixture was warmed slowly to 25 °C and was stirred for 1 h at room temperature. The solvent was removed in vacuo. Then, diethyl ether that was bubbled Ar gas was added and cooled to -78 °C. The reaction mixture was added to another Schlenk flask that was charged VCl₃·THF₃ (89.7 mg, 0.240 mmol) via cannula, and Ar was replaced with ¹⁵N₂ in the Schlenk flask. The reaction mixture was again warmed slowly to 25 °C and was stirred for overnight. The reaction mixture was filtered through Celite. The extract was transferred to a 20 mL Schlenk flask and stored in a fridge at -35 °C under ¹⁵N₂. [¹⁵N]₂-labeled [¹⁵N]₂(μ-N₂) was obtained as dark green crystals (yield 28 mg, 24%). ¹⁵N NMR(60.815 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) FT-IR (KBr, cm⁻¹): 779 (ν(V-¹⁵N)).

[VL^{MeBn}]₂(μ-N₂) (5): [¹⁵N]₂(μ-N₂) was synthesized by the same method as [¹⁵N]₂(μ-N₂) using H₃L^{MeBn} in place of H₃L^{Bn} (yield 65 mg 52%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 2.11 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂), 2.25 (s, 9H, Ar-CH₃), 3.01 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂), 5.25 (s, 6H, CH₂-Ar), 7.06 (d, 6H, 3,5 -H), 7.39 (d, 6H, 2,6 -H). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 21.9, 53.6, 56.6, 69.2, 129.1, 129.6, 135.7, 141.9. ⁵¹V NMR (131.56 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) -229. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3091, 3041, 3013, 2996, 2959, 2896, 2851, 2816, 2791, 2661, 1509, 1442, 1375, 1347, 1323, 1306, 1285, 1235, 1189, 1172, 1140, 1131, 1110, 1062, 1054, 1038, 1019, 982, 961, 937, 918, 879, 846, 833, 816, 803, 790, 743, 704, 672, 663, 646, 628, 585. EPR (THF-toluene, 77 K): silent.

[VL^{MeBn}]₂(μ-¹⁵N₂) (5*): [¹⁵N]₂(μ-¹⁵N₂) was synthesized in the same manner as for [¹⁵N]₂(μ-¹⁵N₂) using H₃L^{MeBn} in place of H₃L^{Bn} (yield 39 %). ¹⁵N NMR(60.815 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 27.1. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 780 (ν(V-¹⁵N)).

Na[VLi^{iBu}]₂(μ-N₂) (6): [¹⁵N]₂(μ-N₂) was synthesized by the literature method.^[11] [¹⁵N]₂(μ-N₂) (10 mg, 0.013 mmol) was added pentane (6 mL) and was added finely cut metal sodium (1.5 mg, 0.066 mmol, 5 equiv.) to the solution. Then, the mixture was vigorously stirred for overnight at room temperature. The solution color was changed from dark green to dark red. The reaction mixture was filtered through Celite. The dark red crystals were obtained from the filtrate, which was cooled for 2 days at -30 °C (yield 5.2 mg, 50 %). FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2948, 2864, 2793, 1457, 1446, 1377, 1362, 1339, 1289, 1282, 1252, 1112, 1108, 1051, 950, 918, 846, 806, 773, 749, 669, 652, 590, 521.

Na[VLi^{iBu}]₂(μ-¹⁵N₂) (6*): [¹⁵N]₂(μ-¹⁵N₂) was synthesized by the literature method.^[11] Na[VLi^{iBu}]₂(μ-¹⁵N₂) was synthesized with the same method as Na[VLi^{iBu}]₂(μ-N₂) using [¹⁵N]₂(μ-¹⁵N₂) in place of [¹⁵N]₂(μ-N₂) under Ar (yield 43%). FT-IR (KBr, cm⁻¹): 812(ν(V-¹⁵N)).

Protonation of [¹⁵N]₂(μ-N₂) with Reductant and Proton Source:

A 6.0 mL THF solution of the reductant (M[C₁₀H₈] (M = Na, K)), prepared freshly from alkali metal (1.06 mmol) and naphthalene (136 mg, 1.06 mmol) in a thick-walled glass bomb, was added to a 5.0 mL THF solution of [¹⁵N]₂(μ-N₂) (10.0 mg (MW: 959.1 (dimer)). 1.04 × 10⁻² mmol) at -78 °C, and the mixture was stirred for 1 h. The reaction mixture was turned from deep green to greenish brown. A proton source (1.06 mmol) was added to the vigorously stirred reaction mixture of 1 and the resultant solution was warmed slowly to 25 °C. After the solution was stirred for 1 h at room temperature, the solvents were removed under reduced pressure to give a white solid containing ammonium salts. The residue in the Schlenk tube was washed by diethyl ether and then, extracted by H₂O (10.0 mL). The solvents were evaporated and the residue was analyzed by ¹H NMR methods. The results are shown in Figure S11 and Table S4. Quantification of ammonium salts was estimated by ¹H NMR Spectroscopy. The quantification of NH₄⁺ was carried out by the method reported by Ashley and co-workers. ¹⁴NH₄⁺ was integrated relative to the vinylic protons of 2,5-dimethylfuran, contained within a DMSO-*d*₆ capillary insert (δ 5.83, s, 2H), which was calibrated using a standard 1.00 × 10⁻² mM solution of NH₄Cl in DMSO-*d*₆.

Computational Details

The method of all the electronic structure calculations in this work was the same as the previous calculations for 1.^[11] Density functional theory (DFT) method was employed using the BP86 functional^[27f,g]. The basis sets used for the respective atoms were 6-311+G(d) for V^[28a,b] and N^[28c,d], 6-311G(d) for Na^[29e], and 6-31G(d)^[28f,g] for C and H atoms. The geometry of 6 in the S=1/2 state was optimized, which was suggested by the magnetic moment

measured by the Evans method in this work. Frequency calculations were calculated using the optimized structure located at a local minimum. The resonance Raman scattering activities were calculated with the incident light wavelength at 323 nm, which had the same energy difference from the maximum of the calculated third absorption band at 316 nm as the energy difference of the experimental incident laser, 355 nm, from the observed third band at 348 nm. Time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations^[29] were performed to assign the absorption bands of electronic transitions. We calculated natural transition orbitals (NTO)^[30] for assignment to the orbital pairs of the transitions having no dominant excitation. Atomic charges and spin densities, and overlap-weighted bond orders for natural atomic orbitals (NAO) were computed by carrying out natural population analysis.^[31] All of the electronic structure calculations were performed using Gaussian 16, revision B.01,^[32] and the isosurfaces of the molecular orbitals were drawn using the MOPLOT and MOVIEV programs^[33] on the Fujitsu CX400 system at the Nagoya University Information Technology Center. The spectra of normal Raman and UV-vis spectra were calculated using SWizard software^[34] on a Windows XP operating system.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): X-ray, resonance Raman, NMR, CV, UV-vis data for 4, 5, and 6, results and details of calculations, and yields of NH₄⁺ (PDF)

Acknowledgments

We thank Ms. Haruyo Nagano (Institute for Molecular Science) for ¹⁵N NMR spectroscopy measurement and Dr. Kenji Yoza (Bruker AXS) for X-ray crystal structure analysis. This work was supported in part by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) through the "Advanced Research Program for Energy and Environmental Technologies" and the Nanotechnology Platform Program (Molecular and Material Synthesis) of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan. We also acknowledge the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) through the Program for Advancing Strategic International Networks to Accelerate the Circulation of Talented Researchers and the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) for a Grant-in-Aid for Scientific Research ((B) (16H04117) and (C) (16K05734) for H.M. and Y.K., respectively).

Keywords: vanadium complex • dinitrogen activation • dinitrogen complex • dinuclear complex • triamidoamine

- [1] a) T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69-145; b) H. Tanaka, Y. Nishibayashi, K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 987-995; c) M. D. Fryzuk, B. A. Mackay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3709-3712; d) W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2858-2861; e) F. Akagi, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8778-8781; f) J. Ballmann, A. Yeo, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 507-510; g) M. D. Fryzuk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 127-133; h) M. D. Fryzuk, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 2-11; i) J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589-625; j) M. Hiday, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115-1133; k) B. A. Mackay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385-402; l) J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2006**, 2161-2168; m) P. J. Chirik, *Dalton Trans.* **2007**, 2161-2168; n) N. Khoenkhoe, B. de Bruin, H. N. J. Reek, W. I. Dzik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 567-598; o) Y. Nishibayashi, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9234-9247; p) J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, *427*, 527-530; q) J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84-88; r) I. Čorić, B. Q. Mercado, E. Bill, D. Vinyard, *Nature* **2015**, *526*, 96-99; s) K.

FULL PAPER

- Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120-125; t) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861-863; u) M. D. Fryzuk, *Science* **1997**, *275*, 1445-1447.
- [2] a) N. T. Denisov, O. N. Efimov, N. I. Shuvalova, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *Zh. Fiz. Khim.* **1970**, *44*, 2694; b) A. E. Shilov, N. T. Denisov, O. N. Efimov, N. F. Shuvalov, N. I. Shuvalova, E. Shilova, *Nature* **1971**, *231*, 460-461.
- [3] a) U. J. Kilgore, C. A. Sengelaub, M. Pink, A. R. Fout, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3769-3772; b) I. Vidyaratne, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1187-1189; c) S. Hao, P. Berno, R. K. Minhas, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 37-49.; d) P. Berno, S. Hao, R. Minhas, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7417-7418.; e) Y. Sekiguchi, K. Arashiba, H. Tanaka, A. Eizawa, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064-9068; f) G. Liu, X. Liang, A. Meetsma, B. Hessen, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7891-7893; g) R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 396-397; h) N. C. Smythe, R. R. Schrock, P. Müller, W. W. Weare, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9197-9205; i) C. Woitha, D. Rehder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1438-1440; j) D. Desmangles, H. Jenkins, K. B. Rupp, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 1-4; k) S. Groysman, D. Villagrán, D. E. Freedman, D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10242-10244; l) J. J. Edema, A. Meetsma, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6878-6880; m) J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6927-6928; n) I. Vidyaratne, P. Crewdson, E. Lefebvre, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8836-8842; o) R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani, D. Osella, M. Ravera, N. Re, A. Chiese-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10104-10115; p) B. L. Tran, B. Pinter, A. J. Nichols, F. T. Konopka, R. Thompson, C.-H. Chen, J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telsler, M.-H. Baik, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13035-13045; q) J.-K. Buijink, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 2004-2005; r) D. Rehder, C. Woitha, W. Priebsch, H. Gailus, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.* **1992**, 364-365.
- [4] G. K. B. Clentsmith, V. M. E. Bates, P. B. Hitchcock, F. G. N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 19444-10445.
- [5] Y. Ishida, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16990-16993.
- [6] a) D. Sippel, O. Einsle, *Nat. Chem. Biol.* **2017**, *13*, 956-960; b) D. Sippel, M. Rohde, J. Netzer, C. Trncik, J. Gies, K. Grunau, I. Djurdjevic, L. Decamps, S. L. A. Andrade, O. Einsle, *Science* **2018**, *359*, 1484-1489.
- [7] R. Imayoshi, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 466-468.
- [8] For examples, see: a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Rev.* **1997**, *30*, 9-16; b) C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1501-1503; c) C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 756-759; d) V. Christou, J. Arnold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1450-1452; e) A. A. Naiini, W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5009-5012; f) C. C. Cummins R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 395-396; g) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448-1457; h) Z. Duan, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4311-4316; i) K. Nomura, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3695-3701; j) J. S. Freundlich, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7459-7461; k) C. Rosenberger, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 123-125; l) N. C. Smythe, R. R. Schrock, P. Müller, W. W. Weare, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7111-7118; m) J. Pinkas, B. Gaul, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3925-3931; n) W. Plass, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275-2276; o) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, *11*, 1452-2276.
- [9] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76-78; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955-962; c) R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512-5522.
- [10] For examples, see: a) A. Yamamoto, Y. Miura, T. Ito, H.-L. Chen, K. Iri, F. Ozawa, *Organometallics* **1983**, *2*, 1429-1436; b) T. E. Glassman, A. H. Liu, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4723-4732; c) M. B. O'Donoghue, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5149-5158; d) G. E. Greco, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861-3878; e) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796-813; f) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782-10783; g) W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, P. Müller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9185-9196; h) M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780-783; i) M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118-18121; j) B. Horn, S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, B. Braun, S. Mebs, R. Metzinger, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1169-1174; k) S. P. Semproni, D. J. Knobloch, C. Milsman, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1-6; l) T. R. Dugan, K. C. MacLeod, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3891-3897; m) P. A. Rudd, N. Planas, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3898-3906; n) S. F. McWilliams, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, B. Q. Mercado, K. Grubel, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2960-2968; o) S. F. McWilliams, E. Bill, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, B. Q. Mercado, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8586-8598; p) L. R. Doyle, A. J. Wooles, L. C. Jenkins, F. Tuna, E. J. McInnes, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6314-6318; q) Y. Ohki, K. Uchida, M. Tada, R. E. Cramer, T. Ogura, T. Ohta, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1-6; r) S. F. McWilliams, P. C. Bunting, V. Kathiresan, B. Q. Mercado, B. M. Hoffman, J. R. Long, P. L. Holland, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13339-13342; s) P. Ghana, F. D. van Kruchten, T. P. Spaniol, J. van Leusen, P. Kögerler, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3231-3234.
- [11] Y. Kokubo, C. Yamamoto, K. Tsuzuki, T. Nagai, A. Katayama, T. Ohta, T. Ogura, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Kajita, S. Kugimiya, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11884-11894.
- [12] V. R. Chintareddy, K. Wadiwa, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8118-8132.
- [13] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [14] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005; b) S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169-173.
- [15] V. R. Chintareddy, K. Wadiwa, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8118-8132.
- [16] Absorption correction: G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction*; University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1996.
- [17] Sturcture solution ShelXT: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3-8.
- [18] Refinement: SheleXL, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2015**, *C71*, 3-8.
- [19] *Software package from data collection to structure solution: APEX2*; Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2014.
- [20] SIR2008: M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna, **2007**.
- [21] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974, vol. 4.
- [22] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [23] D. C. Creagh, W. J. McAuley, *International Tables for Crystallography*, Kluwer, Boston, **1992**, vol. C, Table 4.2.6.8, pp. 219-222.
- [24] D. C. Creagh, J. H. Hubbell, *International Tables for Crystallography*, Kluwer, Boston, **1992**, vol. C, Table 4.2.4.3, pp. 200-206.
- [25] *CrystalStructure 4.0 - Crystal Structure Analysis Package*, Rigaku Corporation (2000-2010), Tokyo 196-8666, Japan.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [27] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098-3100. b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [28] a) A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033-1036. b) K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062-1065. c) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269. d) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654. e) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648. f) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261. g) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213-222.
- [29] A. Dreu, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009-4307.

FULL PAPER

- [30] R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4775–4777.
- [31] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735–746.
- [32] *Gaussian 16*, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [33] a) H. Wasada, Y. Tsutsui, *Bull. Coll. Gen. Educ.* **1996**, 33, 145–158. b) I. Takahashi, H. Wasada, Y. Tsutsui, *MOVIEW*: Program of Nagoya University Information Technology Center Representing Molecular Orbitals and Electron Density Maps by Isosurfaces.
- [34] S. I. Gorelsky, *SWizard program*, revision 4.6; <http://www.sgchem.net/>.

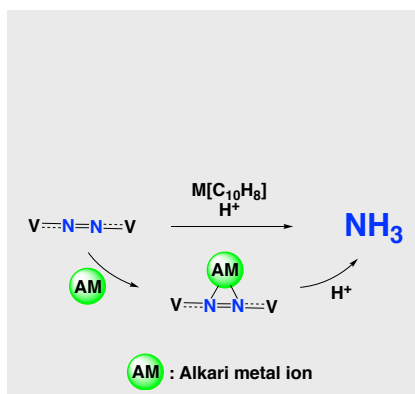
FULL PAPER

Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)

Layout 1:

FULL PAPER

Two novel μ -dinitrogen-divanadium complexes with triamidoamine derivatives have been characterized spectroscopically and structurally. The protonation reactions of the μ -N₂ ligands for them have given ammonia. Furthermore, mixed valence Na⁺ adduct of the dinitrogen complex has been prepared and characterized. It is also evaluated by DFT calculation method.

**Dinitrogen Complexes***

Y. Kokubo, Y. Wasada-Tsutsui, S. Yomura, S. Yanagisawa, M. Kubo, S. Kugimiya, Y. Kajita, * T. Ozawa, H. Masuda

Page No. – Page No.

Syntheses, Characterizations, and Crystal Structures of Dinitrogen-Divanadium Complexes bearing Triamidoamine Ligands

*one or two words that highlight the emphasis of the paper or the field of the study

Layout 2:

FULL PAPER

((Insert TOC Graphic here; max. width: 11.5 cm; max. height: 2.5 cm; NOTE: the final letter height should not be less than 2 mm.))

Key Topic*

Author(s), Corresponding Author(s)*

Page No. – Page No.



Title

Text for Table of Contents (about 350 characters)

*one or two words that highlight the emphasis of the paper or the field of the study

Article

The Steric Effect in Preparations of Vanadium(II)/(III) Dinitrogen Complexes of Triamidoamine Ligands Bearing Bulky Substituents

Yoshiaki Kokubo ¹, Itsuki Igarashi ², Kenichi Nakao ², Wataru Hachiya ², Shinichi Kugimiya ¹, Tomohiro Ozawa ², Hideki Masuda ^{1,2}  and Yuji Kajita ^{1,*} 

¹ Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota 470-0392, Japan

² Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

* Correspondence: ykaji1974@aitech.ac.jp

Abstract: The reactions of newly designed lithiated triamidoamines $\text{Li}_3\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R} = \text{iPr}$, Pen, and Cy_2) with $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ under N_2 yielded dinitrogen–divanadium complexes with a $\mu\text{-N}_2$ between vanadium atoms $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{R}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ ($\text{R} = \text{iPr}$ (**1**) and Pen (**2**)) for the former two, while not dinitrogen–divanadium complexes but a mononuclear vanadium complex with a vacant site, $[\text{V}(\text{L}^{\text{Cy}_2})]$ ($\text{R} = \text{Cy}_2$ (**3**)), were obtained for the third ligand. The V–N_{N2} and N–N distances were 1.7655(18) and 1.219(4) Å for **1** and 1.7935(14) and 1.226(3) Å for **2**, respectively. The $\nu(^{14}\text{N}\text{--}^{14}\text{N})$ stretching vibrations of **1** and **2**, as measured using resonance Raman spectroscopy, were detected at 1436 and 1412 cm^{-1} , respectively. Complex **3** reacted with potassium metal in the presence of 18-crown-6-ether under N_2 to give a heterodinuclear vanadium complex with $\mu\text{-N}_2$ between vanadium and potassium, $[\text{VK}(\text{L}^{\text{Cy}_2})(\mu\text{-N}_2)(18\text{-crown-6})]$ (**4**). The N–N distance and $\nu(^{14}\text{N}\text{--}^{14}\text{N})$ stretching for **4** were 1.152(3) Å and 1818 cm^{-1} , respectively, suggesting that **4** is more activated than complexes **1** and **2**. The complexes **1**, **2**, **3**, and **4** reacted with HOTf and $\text{K}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ to give NH_3 and N_2H_4 . The yields of NH_3 and N_2H_4 (per V atom) were 47 and 11% for **1**, 38 and 16% for **2**, 77 and 7% for **3**, and 80 and 5% for **4**, respectively, and **3** and **4**, which have a ligand L^{Cy_2} , showed higher reactivity than **1** and **2**.

Keywords: dinitrogen complex; vanadium; bulky substituents; dinitrogen activation; steric effect; triamidoamine ligand



Citation: Kokubo, Y.; Igarashi, I.; Nakao, K.; Hachiya, W.; Kugimiya, S.; Ozawa, T.; Masuda, H.; Kajita, Y. The Steric Effect in Preparations of Vanadium(II)/(III) Dinitrogen Complexes of Triamidoamine Ligands Bearing Bulky Substituents. *Molecules* **2022**, *27*, 5864. <https://doi.org/10.3390/molecules27185864>

Academic Editor: Carlo Santini

Received: 24 August 2022

Accepted: 7 September 2022

Published: 9 September 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Dinitrogen activation using vanadium ions has been intensely investigated by bioinorganic chemists and coordination chemists in order to understand the role of vanadium ions as an important factor in vanadium nitrogenase enzymes [1–9]. Most of the dinitrogen–vanadium complexes studied are dinuclear complexes with a $\mu\text{-N}_2$ ligand in the end-on mode [10]. On the other hand, mononuclear vanadium–dinitrogen complexes are scarce [11–14]. It has also been previously reported that some dinitrogen–vanadium complexes produce ammonia and hydrazine [15–22]. Recently, dinitrogen–vanadium complexes, which are supported with anionic pyrrole-based PNP-type pincer and aryloxy ligands, have been successfully used for catalytic dinitrogen reduction by a group of Nishibayashi [20].

Triamidoamine (tris(2-amidoethyl)amine) ligands are very useful ligands that bind as multidentate ligands when forming metal complexes, creating binding sites for external ligands on the axis. Therefore, many complexes with the ligands have been investigated [14,21–43]. Schrock and co-workers reported the molybdenum complex with the triamidoamine ligand with a very bulky substituent group, HIPT (3,5-(2,4,6- $\text{iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$)₂ C_6H_3) [37]. This molybdenum complex is the first example of catalytic ammonia production [38]. In this complex, the HIPT group functioned to inhibit dimerization of the molybdenum center and provide a pocket for

binding an external ligand, such as N_2 , HNN, H_2NN , NH, NH_3 , N, NO, THF, CO, S, Me_3SiN , and so on [14,37,39,40]. Additionally, they also argued that the N_2 ligand is protonated in the distal pathway by steric hindrance of the HIPT group [39]. On the other hand, dinuclear dinitrogen–molybdenum complexes with triamidoamine ligands have also been studied, but the substituents of these triamidoamine ligands are smaller than HIPT, such as TMS, aryl, and alkyl groups [21,22,41–44], and those with larger substituents have not been studied.

We have previously reported the syntheses and crystal structures of the dinitrogen–divanadium complexes bearing a triamidoamine ligand with a secondary C atom on the terminal N atom [$\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)$] ($R = iBu, EtBu, iPr_2Bn, Bn, MeBn$) and studied the conversion of the bridging N_2 ligand to ammonia using these complexes in the presence of proton sources (HOTf, [LutH](OTf)) and reductants ($M^+[C_{10}H_8]^-$ $M = K$ or Na) [21,22]. Furthermore, the crystal structure and protonation reaction of its Na^+ adduct ($[Na\{V(L^{iBu})\}_2(\mu-N_2)]$) were also studied (Figure 1) [22]. By introducing a secondary carbon atom on the terminal nitrogen atom of the triamidoamine ligand, these dinitrogen complexes can easily form dimer structures because the steric hindrance around the vanadium ion is smaller than those modified with bulky silyl or aryl groups. Therefore, we considered it would be possible to systematically investigate the structure and reactivity of mononuclear or dinuclear dinitrogen complexes using a series of triamidoamine ligands with different steric hindrances. The space-filling models of previously reported divanadium–dinitrogen complexes [$\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)$] ($R = iBu$ and $MeBn$) are shown in Figure 1. In these complexes, there is no space around the secondary carbon atom (red), suggesting that a tertiary carbon atom was introduced on the terminal N atom to form a mononuclear vanadium–dinitrogen complex. If mononuclear and dinuclear complexes can be synthesized using triamidoamine ligands with the same backbone, meaningful comparisons can be made regarding their structures and reactivities in dinitrogen activation.

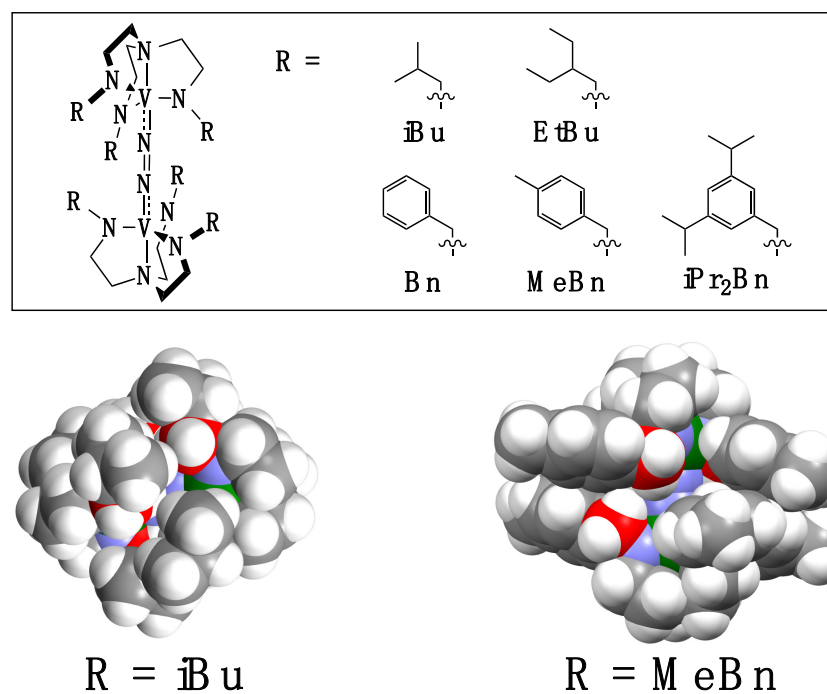


Figure 1. The structures of our previously reported divanadium–dinitrogen complexes [$\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)$] (**top**) and space-filling models of two dinitrogen complexes [$\{V(L^R)\}_2(\mu-N_2)$] ($R = iBu$ and $MeBn$) (**bottom**). The hydrogen, nitrogen, and vanadium atoms are shown in white, blue, and green, respectively. Secondary carbon atoms on the terminal N atoms are red, and the other carbon atoms are gray.

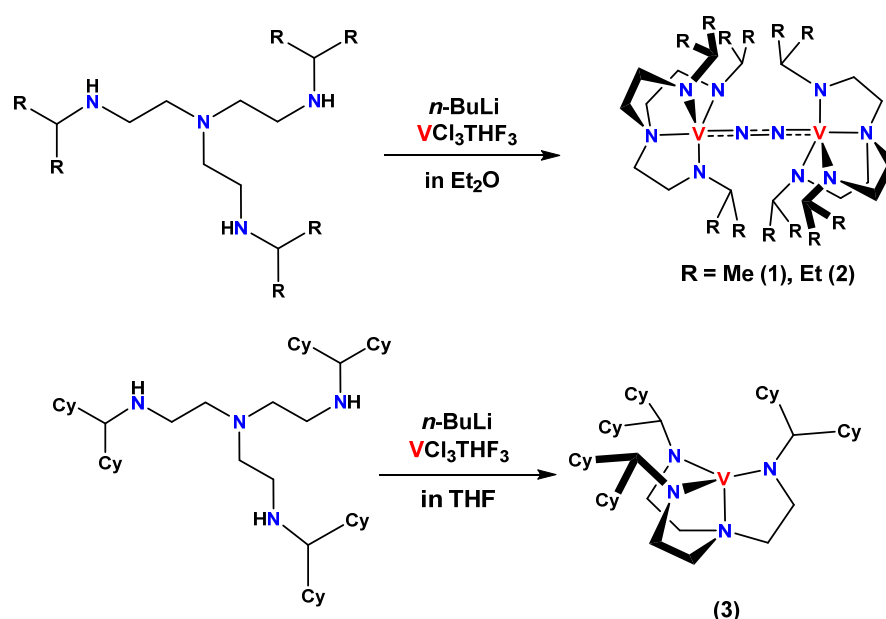
In this study, three vanadium complexes with a series of triamidoamine ligands bearing bulky substituents were synthesized under N_2 atmosphere, and the characterizations, crystal structures, and protonation reactivities of the obtained complexes were investigated, compared, and discussed with those previously reported.

2. Results and Discussion

2.1. Syntheses of Ligands and Their Vanadium Complexes 1, 2, and 3

Three types of tren derivatives H_3L^R ($R = iPr$ (tris(2-isopropylaminoethyl)amine, H_3L^{iPr}), Pen (tris(2-(3-pentylamino)ethyl)amine, H_3L^{Pen}), and Cy_2 (tris(2-dicyclohexylmethylaminoethyl)amine, $H_3L^{Cy_2}$)) were prepared using previously reported methods [21,22]. H_3L^{iPr} and H_3L^{Pen} were obtained as light-yellow oil and $H_3L^{Cy_2}$ as colorless crystals, which were characterized using 1H NMR, ^{13}C NMR, and IR spectroscopic methods. The H_3L^R was deprotonated and used as a triamidoamine ligand for the synthesis of dinitrogen complexes.

The reactions of lithiated triamidoamines Li_3L^R ($R = iPr$, Pen, and Cy_2) with $VCl_3(THF)_3$ at room temperature under N_2 produced dinitrogen–divanadium complexes $[V(L^R)]_2(\mu-N_2)$ ($R = iPr$ (1) and Pen (2)) for the former two. On the other hand, for the third ligand, a mononuclear vanadium complex $[V(L^{Cy_2})]$ (3) was obtained instead of a dinitrogen–divanadium complex (Scheme 1). When all complex solutions were left at room temperature for several days, single crystals of complexes 1 and 3 were obtained as dark green crystals, and that of complex 2 was observed as dark purple crystals. These complexes were stable at low temperature under N_2 atmosphere but decomposed under air atmosphere.



Scheme 1. Syntheses of 1, 2, and 3.

2.2. Crystal Structures of 1 and 2

The crystal structures of 1 and 2 are shown in Figure 2, and the crystal parameters are listed together in Tables 1 and S1. Complexes 1 and 2 were expected to be mononuclear vanadium complexes because of their bulky substituents, but they turned out to be dinuclear vanadium complexes with bridging dinitrogen in the end-on mode. The coordination geometries around the vanadium centers in 1 and 2 are a nearly undistorted triangular bipyramid ($\tau = 1.0$ and 1.0 , respectively) (Figure 2), where 1 is a perfect trigonal bipyramidal geometry, 0 is a perfect square pyramidal geometry [45]. The N–N bond lengths for 1 and 2 are 1.219(4) and 1.226(3) Å, respectively, and that of complex 2 are slightly longer than those of 1 and the previously reported divanadium–dinitrogen complexes [21,22]. The bond lengths around the vanadium center in 2 ($V-N_{N_2}$ (1.7935(14) Å), $V-N_{amido}$ (1.9276(16), 1.9284(16), 1.9234(16) Å), and $V-N_{amine}$ (2.1854(16) Å)) are also more elongated than those

of **1** ($V-N_{N_2}$ (1.7647(18) Å), $V-N_{\text{amido}}$ (1.896(2), 1.9123(14), 1.9123(14) Å), and $V-N_{\text{amine}}$ (2.173(2) Å)). This may also be due to the greater steric repulsion between the alkyl substituents on the N atoms of the triamidoamine ligand in **2** than in **1**. Comparing the space-filling model of **2** with that of **1**, it is obvious that the pentyl group in **2** surrounds the vanadium center more than the isopropyl group in **1** (Figure 3). Thus, it appears that all bond lengths are extended to maintain the dimeric structure, overcoming the pull away to the mononuclear vanadium complex. In fact, the $V\cdots V$ distances and the distances of the vanadium ion from the plane decided by three N_{amido} atoms are 4.7482(8) and 0.3055(12) Å for **1** and 4.8128(7) and 0.3495(10) Å for **2**, respectively, making them longer for complex **2** than for complex **1**. This finding appears to be due to the strong attraction of vanadium ions in complex **2** to the $\mu-N_2$ ligand.

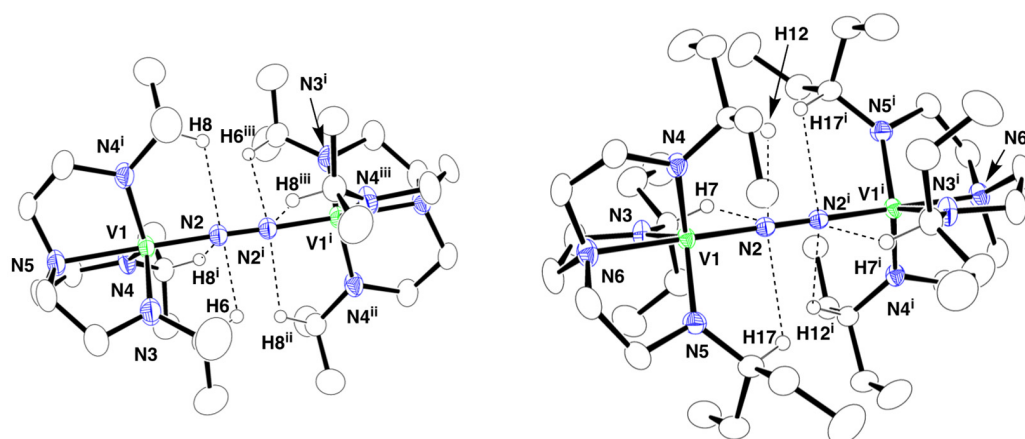


Figure 2. X-ray structures of **1** (left) and **2** (right) with the atom numbering scheme (50% probability thermal ellipsoids). Hydrogen atoms except for the hydrogen on the methine carbons and disordered atoms are omitted for clarity. The atoms with superscripts *i*, *ii*, and *iii* in structure of **1** are related to the atoms without them by symmetry operations $(x, 1 - y, 1 - z)$, $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$, and $(x, 1 - y, -z)$, respectively. The atoms with and without superscript *i* in the structure of **2** are related to each other by symmetry operation $(1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z)$.

Table 1. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for **1** and **2**.

1 [a]					
V1–N2	1.7647(18)	V1–N3	1.896(2)	V1–N4	1.9123(14)
V1–N4 ⁱ	1.9123(14)	V1–N5	2.173(2)	N2–N2 ⁱ	1.219(4)
$V\cdots V^i$	4.7482(8)	-	-	-	-
N2–V1–N5	178.98(9)	N2 ⁱ –N2–V1	178.1(3)	N2–V1–N3	98.08(9)
N2–V1–N4	99.78(5)	N2–V1–N4 ⁱ	99.78(5)	N3–V1–N4	116.68(5)
N3–V1–N4 ⁱ	116.68(5)	N4–V1–N4 ⁱ	119.08(10)	-	-
2 [b]					
V1–N2	1.7935(14)	V1–N3	1.9276(16)	V1–N4	1.9284(16)
V1–N5	1.9234(16)	V1–N6	2.1854(16)	N2–N2 ⁱ	1.226(3)
$V\cdots V^i$	4.8128(7)	-	-	-	-
N2–V1–N3	101.91(7)	N2–V1–N4	100.01(7)	N2–V1–N5	99.43(6)
N2–V1–N6	177.75(7)	N3–V1–N4	116.88(7)	N3–V1–N5	116.43(7)
N3–V1–N6	80.34(6)	N4–V1–N5	117.04(7)	N4–V1–N6	78.74(6)
N5–V1–N6	79.57(6)	N2 ⁱ –N2–V1	177.80(19)	-	-

[a] The atoms with and without superscript *i* in structure of **1** are related to each other by symmetry operation $(x, 1 - y, 1 - z)$. [b] The atoms with and without superscript *i* in structure of **2** are related to each other by symmetry operation $(1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z)$.

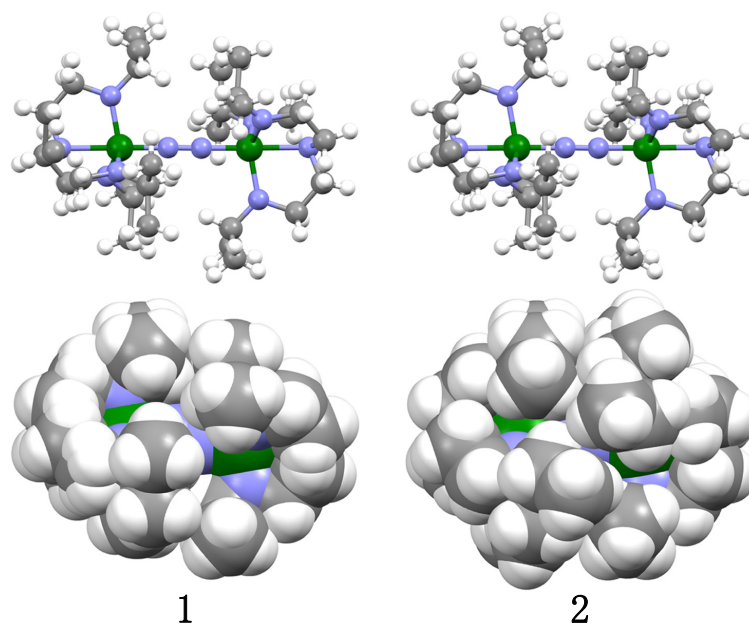


Figure 3. Ball and stick (**top**) and space-filling models (**bottom**) of **1** (left side) and **2** (right side).

The μ -N₂ ligands in **1** and **2** are stabilized by hydrogen bonding interactions between the N₂ ligand and the methine hydrogen atoms on the N atoms (CH \cdots N_{N2} = av. 2.488 Å for **1**, av. 2.611 Å for **2**). This interaction may also contribute to the formation of dimer structures.

2.3. Crystal Structure of **3**

The crystal structure of complex **3** is shown in Figure 4, and the crystal parameters are listed in Table 2 and Table S1, respectively. Complex **3**, unlike **1** and **2**, was a mononuclear vanadium complex with no dinitrogen coordination. The geometry around the vanadium center is a trigonal pyramid, with a vacancy on the opposite side of N_{amine} (N5) in [L^{Cy2}]³⁻. The V1–N3 (1.9433(12) Å) and V1–N4 bonds (1.9593(12) Å) are longer than the V1–N2 bond (1.9281(13) Å) because the steric repulsions between the cyclohexane rings of the dicyclohexylmethyl group on the N2 atom and those on the N3 and N4 atoms are weakened by the overhang of those on the N2 atom attached to the V center. The averaged V–N_{amido} bond length in **3** (1.9436 Å) is longer than that of the related triamidoamine–vanadium complex, [V(*t*BuMe₂SiN)₃N] (V–N_{amido} = 1.930(av.) Å) [26]. This fact indicates that the dicyclohexylmethyl group of **3** leads greater steric repulsion than the *t*BuMe₂Si group.

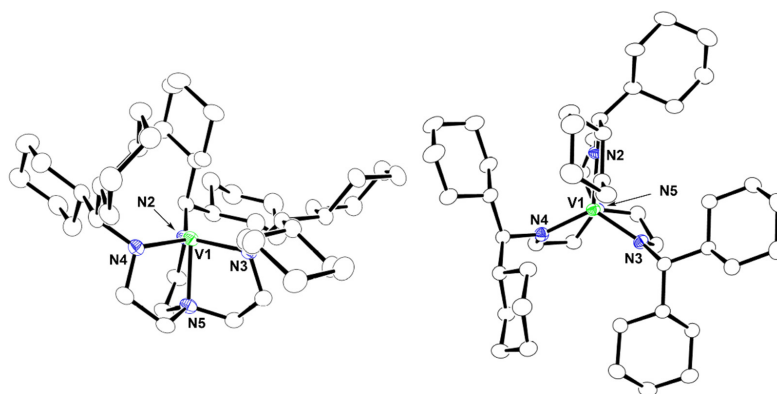


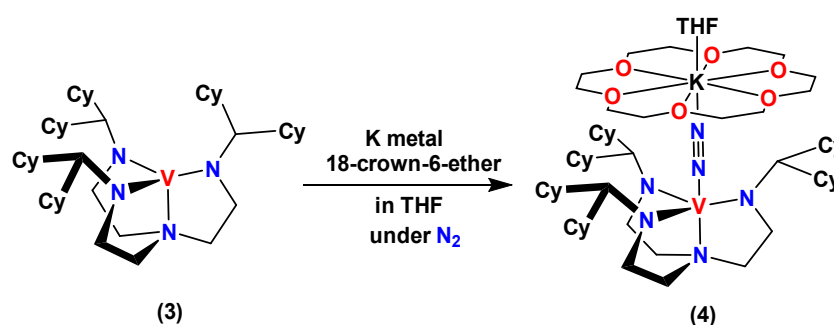
Figure 4. Side (**left**) and top (**right**) views of X-ray structure of **3** with the numbering scheme (50% probability thermal ellipsoids). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for **3** and **4**.

3					
V1–N2	1.9281 (13)	V1–N3	1.9433 (12)	V1–N4	1.9593 (12)
V1–N5	2.0687 (13)	-	-	-	-
N2–V1–N3	119.11 (6)	N2–V1–N4	118.23 (5)	N2–V1–N5	84.13 (5)
N3–V1–N4	119.29 (5)	N3–V1–N5	83.35 (5)	N4–V1–N5	84.17 (5)
4					
V1–N3	1.853 (3)	V1–N5	1.965 (2)	V1–N6	1.960 (2)
V1–N7	1.955 (2)	V1–N8	2.172 (2)	N3–N4	1.152 (3)
N4–K2	2.648 (3)	-	-	-	-
N8–V1–N3	179.07 (10)	V1–N3–N4	179.08 (3)	N3–N4–K2	173.3 (2)
N5–V1–N6	118.34 (10)	N6–V1–N7	118.80 (10)	N7–V1–N5	116.46 (10)
N5–V1–N8	81.59 (9)	N6–V1–N8	81.40 (10)	N7–V1–N8	81.59 (9)

2.4. Synthesis and Crystal Structure of **4**

The crystal structure of **3** shows that there is an open site on the vanadium ion. Therefore, we attempted to synthesize the N₂ adduct by reacting **3** with potassium metal under N₂ in the presence of 18-crown-6-ether (Scheme 2). Fortunately, a single crystal of the N₂ adduct (**4**) was obtained as green crystals using recrystallization from THF/hexane at −35 °C. Complex **4** gradually decomposed at room temperature even under inert gas (N₂ or Ar).

**Scheme 2.** Synthesis of **4**.

The crystal structure of **4** is shown in Figure 5, and the crystal parameters are listed in Table 2 and Table S1, respectively. Complex **4** had a bridging dinitrogen ligand between the vanadium(II) ion and potassium ion in the end-on mode, the coordination geometry around the vanadium center was trigonal bipyramidal, and the THF molecule coordinated to the potassium ion from the opposite side of the N₂ ligand. The N–N and V–N_{N2} bond lengths of **4** are 1.152 (3) and 1.853 (3) Å, respectively. The average of three V–N_{amido} bond lengths was found to be 1.960 Å, which is more elongated than those of **3** (1.9436 (av.) Å). This is thought to be due to the increased steric repulsion between the dicyclohexylmethyl groups as a result of the increased ionic radius of the vanadium ion due to the reduction in V(III) to V(II) and the incorporation of the N₂ ligand in the axial position. The N₂ ligand of **4** was also stabilized by hydrogen bonding interactions between the methine proton and the N3 atom of dinitrogen (CH•••N3(N₂) = av. 2.596 Å). The distance between the mean plane decided by three N_{amido} atoms and the vanadium ion (V1 atom) was 0.2888(14) Å, which is smaller than those of **1** and **2**. The space-filling model of **4** is shown in Figure 5 (right). It is clear from this figure that the dicyclohexylmethyl group surrounds not only the α-nitrogen but also the β-nitrogen, suggesting that the dinitrogen–vanadium complex with [L^{Cy2}]³⁻ ligand is too large to form a dimer structure.

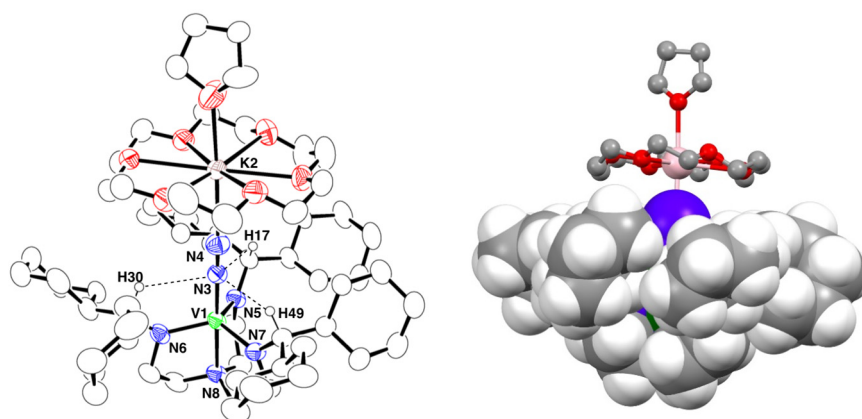


Figure 5. (Left) X-ray structure of **4** with the atom numbering scheme (50% probability thermal ellipsoids). The hydrogen atoms, except for the hydrogen on the methine carbons neighboring on the terminal N atoms of the triamidoamine ligand, disordered atoms, and crystal solvates are omitted for clarity. (Right) Side view of space-filling model of **4**. The hydrogen atoms of THF and 18-crown-6-ether are omitted, and the potassium ion, 18-crown-6-ether, and THF are shown in ball and stick model for clarity (C, H, N, O, K, and V are shown in gray, white, blue, red, pink, and green colors, respectively).

2.5. Raman and Infrared Spectra of **1**, **2**, and **4**

The $\nu(^{14}\text{N}\text{--}^{14}\text{N})$ stretching vibrations of **1** and **2** were detected at 1436 and 1412 cm^{-1} using resonance Raman spectroscopic measurements, respectively (Figures S1 and S2). ^{15}N -labeled **1** (**1'**) and **2** (**2'**) were both split by a Fermi doublet to show peaks at 1399, 1337 cm^{-1} and 1380, 1335 cm^{-1} , respectively. The $\nu(\text{V}\text{--}^{14}\text{N})$ stretching vibrations of **1** and **2** were observed at 796 and 728 cm^{-1} from the IR spectra, respectively (Figures S3 and S4). The $\nu(^{14}\text{N}\text{--}^{14}\text{N})$ and $\nu(\text{V}\text{--}^{14}\text{N})$ values of **1** are larger than those of **2**, which are in good agreement with the N–N and V–N_{N2} bond lengths trends for **1** and **2**. However, these $\nu(^{14}\text{N}\text{--}^{14}\text{N})$ values are larger than those of previously reported divanadium–dinitrogen complexes (1394–1402 cm^{-1}), even though **1** and **2** have longer N–N bonds than those of previously reported divanadium–dinitrogen complexes (1.200 (5)–1.226 (3) Å) [21,22]. Such inversions in bond lengths and vibrational spectra are sometimes observed in the activation chemistry of dinitrogen with transition metals [46].

In the IR spectral measurements, the $\nu(^{14}\text{N}\text{--}^{14}\text{N})$ peaks for **4** were observed as two bands at 1830 and 1818 cm^{-1} , which were shifted to 1768 and 1759 cm^{-1} when $^{15}\text{N}_2$ was used in the place of $^{14}\text{N}_2$ (Figure S5). The IR bands at 1830 and 1768 cm^{-1} were assigned as overtones of the 910 and 885 cm^{-1} , respectively. When ^{15}N -labeled **4** (**4'**) was dissolved in THF at room temperature and recrystallized under $^{14}\text{N}_2$, the $\nu(^{14}\text{N}\text{--}^{14}\text{N})$ stretching vibration was observed. This means that the N₂ ligand of **4** is easily exchanged in THF because of the weak V–N_{N2} bond.

2.6. ^1H -, ^{15}N -, and ^{51}V -NMR Spectra

^1H NMR spectra of **1** and **2** exhibited sharp peaks in the diamagnetic region, as shown in Figures S6 and S7, respectively. The methine peak of **2** (4.77 ppm) was observed in a higher magnetic field region than that of **1** (5.27 ppm). ^{15}N NMR spectra of **1** and **2** with ^{15}N -labeled N₂ were detected at 25.2 and 41.6 ppm (Figures S8 and S9), and ^{51}V NMR spectra of **1** and **2** were observed at –211 and –47.6 ppm, respectively (Figures S10 and S11). The peaks of **2** were both observed in a lower magnetic field region than those in **1** and our previously reported divanadium–dinitrogen complexes (^{15}N NMR: 25.2–33.4 ppm, ^{51}V NMR: –240.2–143.8 ppm) [21,22]. These findings indicate that the electron densities on the N atoms of dinitrogen and the V atom in **2** are lower than those of complex **1** and the previously reported divanadium–dinitrogen complexes because the electron donation from N_{amido} atoms to the V atom in **2** was smaller than those complexes. These facts correspond

well with the result that the V–N_{amide} bond length is the longest among the dinuclear vanadium–dinitrogen complexes with triamidoamine ligands reported so far [21,22], due to the large steric repulsion between the pentyl groups. On the other hand, the ¹H NMR spectrum of **3** gave a broadened paramagnetic peak at 915 ppm in the lower magnetic field region (Figure S12) and that of **4** showed broad peaks at 10.2, 3.28, 0.32, 0.08, –0.28, –0.75, –0.95, –1.63, –15.2, and –30.5 ppm in the diamagnetic to higher magnetic field region (Figure S13). The spectrum of **4** includes not only **4** but also solvents (*n*-hexane, THF) and a free ligand, H₃L^{Cy2} (Figure S14). It is thought that the free ligand was probably produced by the decomposition of **4** due to its low thermal stability at room temperature. Unfortunately, we were unable to characterize the products containing vanadium(II) ions produced in the decomposition of **4**. The effective magnetic moment (μ_{eff}) of **3** was 2.73 μ_{B} at 298 K as determined by Evans's NMR solution method [47,48], which indicates that the spin state of **3** is $S = 1$. Similarly, μ_{eff} of **4** was estimated to be 1.76 μ_{B} at 298 K, indicating that the spin state of **4** is $S = 1/2$. These spin states correspond well with the structural findings that complex **3** is a mononuclear vanadium(III) complex with a vacant site, [V(L^{Cy2})], and complex **4** is a hetero-dinuclear vanadium(II) complex with μ -N₂ between vanadium and potassium, [VK(L^{Cy2})(μ -N₂)(18-crown-6)].

2.7. Protonation of 1–4 in the Presence of Reductants

Protonation of **1**, **2**, **3**, and **4** was carried out with a reductant (M[C₁₀H₈] (M = Na⁺ or K⁺)) and an acid (HOTf) in THF at –78 °C. The previously reported protonation of the dinuclear vanadium–dinitrogen complexes produced only ammonia, while **1**, **2**, **3**, and **4** produced both ammonia and hydrazine [21,22]. The yields of NH₃ and N₂H₄ were estimated from the peak intensities of NH₄⁺ using ¹H NMR (7.04 ppm) and using the *p*-dimethylaminobenzaldehyde method using UV-vis spectra (458 nm), respectively (Figures S15 and S16). When using K[C₁₀H₈] as a reductant, the yields of NH₃ and N₂H₄ were 47 and 11% for **1**, 38 and 16% for **2**, 78 and 7% for **3**, and 80 and 5% for **4** (per V atom), respectively (Tables 3 and S2). Their yields were higher than when using Na[C₁₀H₈]. Thus, the results suggest that the yield of products is dependent on the kind of alkali metal ions. The yield of NH₃ for **2** was less than that of **1**, and the yield of N₂H₄ was higher than that of **1**. The result that the V–N_{N2} bond length is longer in **2** than in **1** suggests that mononuclear vanadium species are more likely to form from the vanadium–dinitrogen complex because the steric repulsion of substituents is greater in **2** than in **1**. Therefore, the intermediates of the protonation reaction were estimated to be a hetero-dinuclear Na⁺–/K⁺–V(μ -N₂) complex, as in **4**. The yield with K[C₁₀H₈] as the reducing agent was higher than that with Na[C₁₀H₈], suggesting that potassium ions bound to N₂ ligands are more readily exchanged to protons than sodium ions. We have recently found and reported similar behavior in the triamidoamine–chromium–dinitrogen system [49].

Table 3. Quantification of ammonia and hydrazine produced from the reactions of 1–4 with reductants and proton sources [a].

Entry	Complex	Reductant	Proton Source	Yield [b] /%	
				NH ₃ [c]	N ₂ H ₄ [c]
1	1	Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	8	0.4
2		K[C ₁₀ H ₈]		47	11
3	2	Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	5	11
4		K[C ₁₀ H ₈]		38	16
5	3	Na[C ₁₀ H ₈]	HOTf	7	n.d.
6		K[C ₁₀ H ₈]		77	7
7	4	K[C ₁₀ H ₈]	HOTf	80	5

[a] All reactions were carried out in THF at –78 °C under N₂. [b] Yields are given for a vanadium ion, and these values are an average of three trials. [c] Yields of NH₃ and N₂H₄ were determined by ¹H NMR measurement and *p*-dimethylaminobenzaldehyde method. Concentration: 6.7 × 10^{–3} M for this work.

On the other hand, the yields of the protonation products of **3** and **4** were higher than those of **1** and **2**, and the yield of N_2H_4 was less than one tenth of that of NH_3 . This result suggests that protonation of mononuclear dinitrogen complexes gives higher yields of protonated products than dinuclear dinitrogen complexes and that the dicyclohexylmethyl groups in **3** or **4** surround the N_α atom of the N_2 ligand, protecting it from proton attack and preventing the formation of N_2H_4 (Figure 5 right).

These findings suggest that the alkyl substituents on the secondary carbon atoms adjacent to the terminal N atom of triamidoamine stabilize the dimer structure, while the substituents on the tertiary carbon atoms destabilize the dimer structure or stabilize the monomer structure. These results also suggest that hetero-dinuclear dinitrogen complexes consisting of vanadium(II), alkali metal ions, and bridging N_2 ligands are formed as intermediates in the protonation reactions of vanadium complexes **1**, **2**, and **3**. It was also found that hetero-dinuclear complexes produce both NH_3 and N_2H_4 , while the divanadium complexes produce only NH_3 .

3. Materials and Methods

3.1. General Procedures

All manipulations were carried out under an inert N_2 or Ar atmosphere using either a vacuum and N_2 /Ar gas manifold, or a MBraun MB 150B-G glovebox (N_2 /Ar). Reagents and solvents employed were commercially available. All anhydrous solvents were purchased from Wako Ltd. and were bubbled with argon to degas. The ligand tris(2-isopropylaminoethyl)amine (H_3L^{iPr}) was synthesized according to the literature methods [28].

3.2. Physical Measurements

1H -, ^{13}C -, ^{15}N -, and ^{51}V -NMR spectra were recorded on a JEOL JNM-ECA500, or a JNM-ECA600 FT NMR spectrometer operating at 500 MHz (1H), at 125.77 MHz (^{13}C) in C_6D_6 or $DMSO-d_6$ at 298 K. 1H and ^{13}C chemical shifts were referenced using residual protonated solvent resonance (C_6D_6 : 7.16 ppm (1H) and 128.06 ppm (^{13}C), $DMSO-d_6$: 2.50 ppm (1H)). ^{15}N and ^{51}V NMR chemical shifts were externally referenced using $HCONH_2$ (−266.712 ppm (^{15}N)) and $VOCl_3$ (0.00 ppm (^{51}V)). Electronic absorption spectra were recorded on a JASCO V-770 spectrophotometer. FT-IR spectra were taken on an Agilent Cary 630 FTIR spectrophotometer. A resonance Raman spectroscopy was performed using a JASCO NRS-3300 spectrometer with 532 nm-wavelength Nd:YAG excitation source.

3.3. X-ray Crystallography Procedures

The data for **1**, **2**, and **3** were measured on Rigaku R-Axis RAPID diffractometer using multi-layer mirror monochromated $Mo K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation. The data for **4** were measured on Rigaku R-Axis RAPID II diffractometer using multi-layer mirror monochromated $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) radiation. Crystal data and experimental details are listed in Table S1. The calculations were performed with the Olex2 software package [50]. All structures were solved using ShelXT [51] structure solution program using the intrinsic phasing method, and the other atoms were found in subsequent Fourier maps. The structures were refined with ShelXL [52] using least squares minimization. All non-hydrogen atoms were anisotropically refined, unless otherwise stated. The hydrogen atoms were placed at their idealized positions, and the riding model was assumed, unless otherwise stated. CCDC-1970392 (**1**), 2167309 (**2**), 2167311 (**3**), 2167310 (**4**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, accessed on 22 August 2022.

3.4. Synthesis of Tris(2-(3-pentylamino)ethyl)amine (H_3L^{Pen})

Tris(2-aminoethyl)amine (14.6 g, 0.10 mol) was added to excess 3-pentanone (100 mL) and refluxed with a Dean–Stark trap overnight. The excess 3-pentanone was removed by evaporation. The mixture was cooled to 0 °C, and MeOH (50.0 mL) was added. Sodium

borohydride (11.7 g, 0.31 mol) was added, and the mixture was stirred overnight at R.T. Sodium hydroxide (12.3 g, 0.31 mol) in water (100 mL) was added, and the aqueous layer was extracted 3 times by Et₂O (100 mL). The organic layer was dried over Na₂SO₄, and the solvent was removed by evaporation. The mixture was distilled to give a light-yellow oil (yield 33.1 g, 93%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 0.950 (t, 18H, -CH₃), 1.45 (quin, 12H, CH-CH₂-CH₃), 2.37 (quin, 3H, CH-(CH₂CH₃)₂), 2.50 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂), 2.62 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 10.18, 26.53, 45.34, 55.13, 60.64.

3.5. Synthesis of Tris(2-dicyclohexylmethylaminoethyl)amine (H₃L^{Cy2})

Tris(2-aminoethyl)amine (14.6 g, 0.10 mol) was added to dicyclohexyl ketone (77.6 g, 0.40 mol) in toluene (100 mL) and refluxed with a Dean–Stark trap for 2 days. The excess dicyclohexyl ketone was removed in vacuo. The mixture was cooled to 0 °C, and MeOH (50.0 mL) was added. Sodium borohydride (11.7 g, 0.31 mol) was added, and the mixture was stirred overnight at R.T. Sodium hydroxide (12.3 g, 0.31 mol) in water (100 mL) was added, and the aqueous layer was extracted 3 times by Et₂O (100 mL). The organic layer was dried over Na₂SO₄, and the solvent was removed by evaporation. The mixture MeOH (100 mL) and hexane (10 mL) was added and stored at -30 °C. The white solid was filtered and washed using solvent (2-propanol:hexane = 10:1). The white solid was resolved using CHCl₃. Recrystallization was done by standing still in R.T. and white crystals were obtained (yield 43.5 g, 64%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 1.12–2.02 (m, 69H, Cy₂-CH-), 2.62 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂), 2.82 (t, 6H, NH-CH₂-CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 27.23, 27.32, 27.38, 29.11, 31.81, 41.42, 50.68, 56.46, 68.90.

3.6. Synthesis of [[V(L^{iPr})₂(μ-¹⁴N₂)] (1)

A 20 mL Schlenk flask was charged with H₃L^{iPr} (1.0 g, 3.7 mmol) and diethyl ether (4.00 mL) and cooled to -78 °C under nitrogen (¹⁴N₂). *n*-butyllithium (4.2 mL, 11.0 mmol, 2.6 M in hexane) was added using a syringe. After 15 min, the reaction mixture was slowly warmed to 25 °C and was stirred for 1 h at room temperature. The reaction mixture was then cooled to -78 °C and VCl₃THF₃ (1.4 g, 3.7 mmol) was added via cannula to another Schlenk flask. The reaction mixture was again slowly warmed to 25 °C and was stirred overnight. The solvent was removed in vacuo, and the residue was extracted with diethyl ether (6 mL). The extract was filtered through Celite. The diethyl ether extract was transferred to a 20 mL Schlenk flask and stored in a fridge at -35 °C. [[VL^{iPr}]₂(μ-N₂)] was obtained as dark green crystals (yield 0.57 g, 46%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 1.44 (d, 36H, -CH₃), 2.40 (t, 12H, NH-CH₂-CH₂), 3.29 (t, 12H, N-CH₂-CH₂), 5.27 (sep, 6H, CH-(CH₃)₂), ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 23.46, 48.22, 53.11, 60.84, ⁵¹V NMR (131.56 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) -211.1. FT IR (ATR, cm⁻¹): 2957, 2916, 2892, 2851, 2788, 2652, 1457, 1438, 1380, 1364, 1347, 1332, 1328, 1282, 1259, 1239, 1202, 1155, 1129, 1099, 1077, 1056, 1028, 1002, 967, 939, 905, 862, 840, 818, 796, 789, 747, 618, 592, 572, 549, 495, 469.

3.7. [[V(L^{iPr})₂(μ-¹⁵N₂)] (1')

Complex 1' was synthesized using the same method as complex 1 using ¹⁵N₂ instead of ¹⁴N₂. Complex 1' was obtained as dark green crystals (yield 0.29 g, 24%). ¹⁵N-NMR (60.815 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 25.22. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 779 (ν(V-¹⁵N)).

3.8. Synthesis of [[V(L^{Pen})₂(μ-¹⁴N₂)] (2)

Complex 2 was synthesized using the same method as complex 1 using H₃L^{Pen} instead of H₃L^{iPr}. Complex 2 was obtained as purple crystals (yield 1.1 g, 89%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 1.15 (t, 36H, -CH₃), 1.74 (quin, 24H, CH-CH₂-CH₃), 2.37 (t, 12H, N-CH₂-CH₂), 3.20 (t, 6H, N-CH₂-CH₂), 4.77 (quin, 6H, CH-(CH₂CH₃)₂). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) 12.51, 27.71, 48.57, 53.05, 71.52. ⁵¹V NMR (131.56 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (ppm) -47.55. FT IR (ATR, cm⁻¹): 2955, 2920, 2892, 2870, 2845, 2788, 1444,

1371, 1341, 1330, 1280, 1259, 1237, 1205, 1144, 1127, 1107, 1047, 1026, 993, 952, 905, 898, 866, 857, 834, 827, 812, 758, 728, 663, 642, 590, 559, 549, 572, 549, 527, 519, 486.

3.9. Synthesis of $[(V(L^{Pen}))_2(\mu^{-15}N_2)]$ (**2'**)

Complex **2'** was synthesized using the same method as complex **2** using $^{15}N_2$ instead of $^{14}N_2$. Complex **2'** was obtained as purple crystals (yield 0.49 g, 41%). ^{15}N NMR (60.815 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) 41.59. FT IR (ATR, cm^{-1}): 715 ($\nu(V^{-15}N)$).

3.10. Synthesis of $[V(L^{Cy2})]$ (**3**)

The complex **3** was synthesized using the same method as complex **1** using H_3L^{Cy2} in place of H_3L^{iPr} . THF for reaction solvent and hexane for recrystallization were used instead of diethyl ether (yield 0.79 g, 74%). FT IR (ATR, cm^{-1}): 2955, 2920, 2892, 2870, 2845, 2788, 1444, 1371, 1341, 1330, 1280, 1259, 1237, 1205, 1144, 1127, 1107, 1047, 1026, 993, 952, 905, 898, 866, 857, 834, 827, 812, 758, 728, 663, 642, 590, 559, 549, 572, 549, 527, 519, 486.

3.11. Synthesis of $[VK(L^{Cy2})(\mu^{-14}N_2)(18-crown-6)]$ (**4**)

A 15 mL vial was inserted with complex **3** (0.20 g, 0.27 mmol) and THF (6 mL) under nitrogen gas. A quantity of K metals (0.11 g, 2.7 mmol, 10 eq.) was added to the solution, and the solution was stirred at R.T. overnight. The mixture was filtered through Celite, and the filtrate was added 18-crown-6-ether (79.8 mg, 0.30 mmol) in THF (1 mL). The mixture was stirred at R.T. for 1 min. Hexane (6 mL) was slowly added to the reaction mixture. Recrystallization of the complex **4** at -35 °C yielded a green crystal (0.13 mg, 39%). FT IR (ATR, cm^{-1}): 1830, 1818 ($\nu(^{14}N-^{14}N)$).

3.12. Synthesis of $[VK(L^{Cy2})(\mu^{-15}N_2)(18-crown-6)]$ (**4'**)

Complex **4'** was synthesized using the same method as complex **4** using $^{15}N_2$ instead of $^{14}N_2$. Complex **4'** was obtained as green crystals (60.2 mg, 18%). FT IR (ATR, cm^{-1}): 1768, 1759 ($\nu(^{15}N-^{15}N)$).

3.13. Protonation of **1**, **2**, **3**, and **4** with Reductant and Proton Source

A 6 mL THF solution of the reductant ($M[C_{10}H_8]$ ($M = Na, K$)), freshly prepared from alkali metal (1.1 mmol, 80 eq.) and naphthalene (0.15 mg, 1.1 mmol, 80 eq.) in a thick-walled glass bomb, was added to a 5 mL THF solution of **1** (10.0 mg, 1.5×10^{-2} mmol) at -78 °C, and the mixture was stirred for 1 h under N_2 . The reaction mixture turned from deep green to greenish brown. HOTf (0.17 g, 1.1 mmol) was added to the vigorously stirred reaction mixture of **1**, and the resultant solution was slowly warmed to 25 °C. After the solution was stirred for 1 h at room temperature, the solvents were removed under reduced pressure to give a white solid containing ammonium and hydrazinium salts. The residue in the Schlenk tube was washed using diethyl ether and then, extracted using H_2O (10 mL), and solvents of an aliquot (5 mL) of this solution were evaporated. The residue was analyzed using 1H NMR methods (for NH_3). The other aliquot reacted with *p*-dimethylaminobenzaldehyde (for N_2H_4).

3.14. NH_3 Quantification Procedure

Quantification of ammonium salts was estimated using 1H NMR spectroscopy. The quantification of NH_4^+ was carried out using the method reported by Ashley and co-workers [53]. $^{14}NH_4^+$ was integrated relative to the vinylic protons of 2,5-dimethylfuran, contained within a $DMSO-d_6$ capillary insert (δ :5.83, s, 2H), which was calibrated using a standard 5.2×10^{-2} M solution of NH_4^+ in $DMSO-d_6$ (Figure S15 and Table S2).

3.15. N_2H_4 Quantification Procedure

The quantification of $N_2H_5^+$ was carried out using the method reported by Ashley and co-workers [53]. The aliquots were analyzed for N_2H_4 via UV-vis spectroscopy using a standard spectrophotometric method, which reacted with an acidic *p*-dimethylaminobenzaldehyde

solution and generated a yellow azine dye with a characteristic electronic absorption feature at 458 nm. The N_2H_4 in aliquot was quantified by comparison to the calibration curve (Figure S16).

4. Conclusions

In this study, we prepared vanadium(III) complexes with newly designed triamidoamine ligands ($[L^R]^{3-}$ R = iPr, Pen, and Cy₂) (**1**, **2**, and **3**, respectively) under N_2 , which have tertiary C atoms adjacent to the terminal N atoms of the ligand. The X-ray structure analyses for **1**, **2**, and **3** revealed that complexes **1** and **2** were divanadium–dinitrogen complexes with a $\mu-N_2$ ligand between two vanadium ions in the end-on mode ($[V(L^R)]_2(N_2)$ R = iPr and Pen), while complex **3** was a mononuclear vanadium complex without N_2 coordination, $[V(L^{Cy_2})]$. These results indicate that complexes **1** and **2** with isopropyl and pentyl groups, respectively, can form dimeric structures, but due to steric repulsion between the dicyclohexylmethyl groups of the ligands, such a dimeric structure was not formed in complex **3**. The evidence of this is that all V–N_{amido} bond lengths around the vanadium(III) ion are the longest among complex **2** and the divanadium(III)–dinitrogen complexes with triamidoamine ligands reported so far. Furthermore, complex **3**, which has an even larger dicyclohexylmethyl group, did not form a dimer structure due to steric repulsion of the dicyclohexylmethyl group and formed a mononuclear complex. Reduction in complex **3** with potassium metal in the presence of 18-crown-6-ether produced the thermally unstable vanadium(II)–dinitrogen complex (**4**). The crystal structure of **4** was revealed to be a hetero-dinuclear complex with a bridging N_2 ligand between V(II) and the K^+ ion surrounded with 18-crown-6-ether.

Reactions of complexes **1**, **2**, **3**, and **4** with $M[C_{10}H_8]$ ($M = Na^+$ or K^+) and HOTf yielded NH_3 and N_2H_4 , which are significantly different from our previous results using divanadium–dinitrogen complexes with similar triamidoamine ligands that we reported as releasing only ammonia [21,22]. This may be explained due to the following facts. In the case of the previously reported divanadium–dinitrogen complexes with a secondary C atom on the terminal N atom of the triamidoamine ligand, the addition of alkali metal ions resulted in the formation of a divanadium–dinitrogen complex as a reaction intermediate. On the other hand, in the cases of **1**, **2**, **3**, and **4** with tertiary C atoms instead of secondary C atoms, the addition of alkali metal ions resulted in the formation of a hetero-dinuclear nitrogen complex. Surrounding the N_α atom with large substituents increases the yield of NH_3 and conversely, decreases the yield of N_2H_4 . These results indicate that the large steric repulsion around the N_α atom prevents the protonation reaction into the N_α atom.

Here, we have found that changing the carbon atom adjacent to the terminal N atom of a triamidoamine ligand from a secondary carbon to a tertiary carbon can have a significant effect on structure and reactivity. These results provide an important finding to dinitrogen fixation catalysis and the model study of nitrogenase.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules27185864/s1>, Figure S1: Raman spectra of **1**; Figure S2: Raman spectra of **2**; Figure S3: IR spectra of **1**; Figure S4: IR spectra of **2**; Figure S5: IR spectra of **4**; Figure S6: 1H NMR spectrum of **1**; Figure S7: 1H NMR spectrum of **2**; Figure S8: ^{15}N NMR spectrum of **1'**; Figure S9: ^{15}N NMR spectrum of **2'**; Figure S10: ^{51}V NMR spectrum of **1**; Figure S11: ^{51}V NMR spectrum of **2**; Figure S12: 1H NMR spectra of **3**; Figure S13: 1H NMR spectrum of **4**; Figure S14: 1H NMR spectra of $H_3L^{Cy_2}$ and **4**; Figure S15: 1H NMR spectrum of $^{14}NH_4^+$; Figure S16: Calibration curves for hydrazine quantification; Table S1: Experimental Data for X-ray Diffraction studies on Crystalline Complexes **1**, **2**, **3**, and **4**; Table S2: Yields of NH_3 and N_2H_4 . The CCDC deposition numbers 1970392 (**1**), 2167309 (**2**), 2167311 (**3**), and 2167310 (**4**) contain the supplementary crystallographic data for this paper, which can be obtained free of charge via emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre at 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: +44-1223-336033.

Author Contributions: Conceptualization, Y.K. (Yoshiaki Kokubo) and Y.K. (Yuji Kajita); methodology, Y.K. (Yoshiaki Kokubo) and Y.K. (Yuji Kajita); validation, Y.K. (Yoshiaki Kokubo) and Y.K. (Yuji Kajita); formal analysis, Y.K. (Yoshiaki Kokubo), Y.K. (Yuji Kajita), I.I., K.N., W.H. and T.O.; investigation, Y.K. (Yoshiaki Kokubo) and Y.K. (Yuji Kajita); data curation, Y.K. (Yoshiaki Kokubo); writing—original draft preparation, Y.K. (Yoshiaki Kokubo) and Y.K. (Yuji Kajita); writing—review and editing, Y.K. (Yuji Kajita), S.K. and H.M.; supervision, Y.K. (Yuji Kajita), S.K. and H.M.; project administration, Y.K. (Yuji Kajita); funding acquisition, Y.K. (Yuji Kajita) and H.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), grant number (B) 20H027520 and (C) 20K05545.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are contained within this article and are supported by the data in the Supplementary Materials.

Acknowledgments: We thank Haruyo Nagao (Institute for Molecular Science) for ^{15}N NMR spectroscopy measurement. This work was supported by the Nanotechnology Platform Program (Institute for Molecular Science) (JPMXP09S21MS1012) and the Advanced Research Infrastructure for Materials and Nanotechnology (JPMXP1222MS1018) of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan. We also acknowledge the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) for a grant in aid of scientific research (B and C) (20H027520, 20K05545).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: Samples are not available from the corresponding authors.

References

1. Hales, B.J.; Case, E.E.; Morningstar, J.E.; Dzeda, M.F.; Mauterer, L.A. Isolation of a New Vanadium-Containing Nitrogenase from *Azotobacter vinelandii*. *Biochemistry* **1986**, *25*, 7251–7255. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Arber, J.M.; Dobson, B.R.; Eady, R.R.; Stevens, P.; Hasnain, S.S.; Garner, C.D.; Smith, B.E. Vanadium K-edge X-ray absorption spectrum of the VFe protein of the vanadium nitrogenase of *Azotobacter chroococcum*. *Nature* **1986**, *325*, 372–374. [[CrossRef](#)]
3. Eady, R.R. Structure-Function Relationships of Alternative Nitrogenases. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013–3030. [[CrossRef](#)]
4. Rehder, D. The coordination chemistry of vanadium as related to its biological functions. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 297–322. [[CrossRef](#)]
5. Smith, B.E. Structure, function, and biosynthesis of the metallosulfur clusters in nitrogenases. *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, *47*, 159–218.
6. Eady, R.R. Current status of structure function relationships of vanadium nitrogenase. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 23–30. [[CrossRef](#)]
7. Janas, Z.; Sobota, P. Aryloxo and thiolato vanadium complexes as chemical models of the active site of vanadium nitrogenase. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2144–2155. [[CrossRef](#)]
8. Sippel, D.; Einsle, O. The structure of vanadium nitrogenase reveals an unusual bridging ligand. *Nat. Chem. Biol.* **2017**, *13*, 956–960. [[CrossRef](#)]
9. Sippel, D.; Rohde, M.; Netzer, J.; Trncik, C.; Gies, J.; Grunau, K.; Djurdjevic, I.; Decamps, L.; Einsle, O. A bound reaction intermediate sheds light on the mechanism of nitrogenase. *Science* **2018**, *359*, 1484–1489. [[CrossRef](#)]
10. Duman, L.M.; Sita, L.R. Group 5 Transition Metal-Dinitrogen Complexes. In *Transition Metal-Dinitrogen Complexes*, 1st ed.; Nishibayashi, Y., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2019; pp. 159–220.
11. Rehder, D.; Woitha, C.; Priebsch, W.; Gailus, H. Trans-[Na(thf)][V(N₂)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂]: Structural characterization of a dinitrogenvanadium complex, a functional model for vanadiumnitrogenase. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *28*, 364–365. [[CrossRef](#)]
12. Woitha, C.; Rehder, D. Vanadium(-I) Dinitrogen Complexes with N₂ Coordinated End-on: Functional Models for the “Alternative Nitrogenase”. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1438–1440. [[CrossRef](#)]
13. Gailus, H.; Woitha, C.; Rehder, D. Dinitrogenvanadates(-I): Synthesis, reactions and conditions for their stability. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, *23*, 3471–3477. [[CrossRef](#)]
14. Smythe, N.C.; Schrock, R.R.; Müller, P.; Weare, W.W. Synthesis of [(HIPTNCH₂CH₂)₃N]V Compounds (HIPT) 3,5-(2,4,6-i-Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃) and an Evaluation of Vanadium for the Reduction of Dinitrogen to Ammonia. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9197–9205. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Nishibayashi, Y.; Tanabe, Y. Recent advances in nitrogen fixation upon vanadium complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *381*, 135–150.

16. Ferguson, R.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. Fixation and Reduction of Dinitrogen by Vanadium(II) and Vanadium(III): Synthesis and Structure of Dinitrogenmesitylvanadium Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 396–397. [[CrossRef](#)]
17. Ferguson, R.; Solari, E.; Floriani, C.; Osella, D.; Ravera, M.; Re, N.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. Stepwise reduction of dinitrogen occurring on a divanadium model compound: A synthetic, structural, magnetic, electrochemical, and theoretical investigation on the $[V=N=N=N](n+)$ [$n = 4-6$] based complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10104–10115. [[CrossRef](#)]
18. Liu, G.; Liang, X.; Meetsma, A.; Hessen, B. Synthesis and structure of an aminoethyl-functionalized cyclopentadienyl vanadium(i) dinitrogen complex. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7891–7893. [[CrossRef](#)]
19. Vidyaratne, I.; Crewdson, P.; Lefebvre, E.; Gambarotta, S. Dinitrogen Coordination and Cleavage Promoted by a Vanadium Complex of a σ, π, σ -Donor Ligand. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8836–8842. [[CrossRef](#)]
20. Sekiguchi, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. Catalytic Reduction of Molecular Dinitrogen to Ammonia and Hydrazine Using Vanadium Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064–9068. [[CrossRef](#)]
21. Kokubo, Y.; Yamamoto, C.; Tsuzuki, K.; Nagai, T.; Katayama, A.; Ohta, T.; Ogura, T.; Wasada-Tsutsui, Y.; Kugimiya, S.; Masuda, H. Dinitrogen Fixation by Vanadium Complexes with a Triamidoamine Ligand. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11884–11894. [[CrossRef](#)]
22. Kokubo, Y.; Wasada-Tsutsui, Y.; Yomura, S.; Yanagisawa, S.; Kubo, M.; Kugimiya, S.; Kajita, Y.; Ozawa, T.; Masuda, H. Syntheses, Characterizations, and Crystal Structures of Dinitrogen-Divanadium Complexes Bearing Triamidoamine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1456–1464. [[CrossRef](#)]
23. Schrock, R.R. Transition Metal Complexes That Contain a Triamidoamine Ligand. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9–16. [[CrossRef](#)]
24. Cummins, C.C.; Lee, J.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. Trigonalmonopyramidal M(III) complexes of the type $M(N_3N)$ [$M =$ titanium, vanadium, chromium, manganese, iron; $N_3N = [(tert-BuMe_2Si)NCH_2CH_2]_3N$]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501–1503. [[CrossRef](#)]
25. Cummins, C.C.; Lee, J.; Schrock, R.R. Phosphinidenetantalum(V) complexes $[(N_3N)Ta = PR]$ as phospho-Wittig reagents ($R = Ph, Cy, tert-Bu$; $N_3N = (Me_3SiNCH_2CH_2)_3N$). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756–759. [[CrossRef](#)]
26. Cummins, C.C.; Schrock, R.R. Synthesis of an iron(IV) cyanide complex that contains the triamidoamine ligand $[(tert-BuMe_2SiNCH_2CH_2)_3N]_3^-$. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 395–396. [[CrossRef](#)]
27. Cummins, C.C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. Synthesis of Terminal Vanadium(V) Imido, Oxo, Sulfido, Selenido, and Tellurido Complexes by Imido Group or Chalcogen Atom Transfer to Trigonal Monopyramidal $V[N_3N]$ ($N_3N = [(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]_3^-$). *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448–1457. [[CrossRef](#)]
28. Duan, Z.; Verkade, J.G. Synthesis and Characterization of a Novel Azatitanatranes. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4311–4316. [[CrossRef](#)]
29. Naiini, A.A.; Menge, W.M.P.B.; Verkade, J.G. Titanatranes and azatitanatranes: Nucleophilic substitution reactions on the axial position. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5009–5012. [[CrossRef](#)]
30. Nomura, K.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. Synthesis of Vanadium(III), -(IV), and -(V) Complexes That Contain the Pentafluorophenyl-Substituted Triamidoamine Ligand $[(C_6F_5NCH_2CH_2)_3N]_3^-$. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3695–3701. [[CrossRef](#)]
31. Freundlich, J.S.; Schrock, R.R. Synthesis of Triamidoamine Complexes of Niobium. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7459–7461. [[CrossRef](#)]
32. Rosenberger, C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. Synthesis and Structure of a Trigonal Monopyramidal Vanadium(III) Complex, $[(C_6F_5NCH_2)_3N]V$, and the Vanadium(IV) Product of Its Oxidation, $\{[(C_6F_5NCH_2)_2N(CH_2CH_2NHC_6F_5)]V(O)\}_2$. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 123–125. [[CrossRef](#)]
33. Pinkas, J.; Gaul, B.; Verkade, J.G. Group 13 azatranes: Synthetic, conformational, and configurational features. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3925–3931. [[CrossRef](#)]
34. Plass, W.; Verkade, J.G. A novel transmetalation reaction: A route to transition metallatranes. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275–2276. [[CrossRef](#)]
35. Cummins, C.C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. Synthesis of Vanadium and Titanium Complexes of the Type $RM[(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]$ ($R = Cl, Alkyl$) and the Structure of $ClV[(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]$. *Organometallics* **1992**, *11*, 1452–1454. [[CrossRef](#)]
36. Christou, V.; Arnold, J. Synthesis of monomeric terminal chalcogenides via template-induced disilylchalcogenide elimination: Structure of $[ETa-\{Me_3SiNCH_2CH_2\}_3N]$ ($E =$ selenium, tellurium). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1450–1452. [[CrossRef](#)]
37. Yandulov, D.V.; Schrock, R.R.; Rheingold, A.L.; Ceccarelli, C.; Davis, W.M. Synthesis and Reactions of Molybdenum Triamidoamine Complexes Containing Hexaisopropylterphenyl Substituents. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796–813. [[CrossRef](#)]
38. Yandulov, D.V.; Schrock, R.R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. *Science* **2003**, *301*, 76–78. [[CrossRef](#)]
39. Yandulov, D.V.; Schrock, R.R. Studies Relevant to Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia by Molybdenum Triamidoamine Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103–1117. [[CrossRef](#)]
40. Smythe, N.C.; Schrock, R.R.; Müller, P.; Weare, W.W. Synthesis of $[(HIPTNCH_2CH_2)_3N]Cr$ Compounds ($HIPT = 3,5-(2,4,6-i-Pr_3C_6H_2)_2C_6H_3$) and an Evaluation of Chromium for the Reduction of Dinitrogen to Ammonia. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7111–7118. [[CrossRef](#)]
41. Doyle, L.R.; Woole, A.J.; Liddle, S.T. Liddle Bimetallic Cooperative Cleavage of Dinitrogen to Nitride and Tandem Frustrated Lewis Pair Hydrogenation to Ammonia. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6674–6677. [[CrossRef](#)]
42. Ghana, P.; van Krüchten, F.D.; Spaniol, T.P.; van Leusen, J.; Kögerler, P.; Okuda, J. Conversion of dinitrogen to tris(trimethylsilyl)amine catalyzed by titanium triamido-amine complexes. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3231–3234. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

43. Doyle, L.R.; Wooles, A.J.; Jenkins, L.C.; Tuna, F.; McInnes, E.J.L.; Liddle, S.T. Catalytic Dinitrogen Reduction to Ammonia at a Triamidoamine–Titanium Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6314–6318. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Shih, K.-Y.; Schrock, R.R.; Kempe, R. Synthesis of Molybdenum Complexes That Contain Silylated Triamidoamine Ligands. A *p*-Dinitrogen Complex, Methyl and Acetylide Complexes, and Coupling of Acetylides. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8804–8805. [[CrossRef](#)]
45. Addison, A.W.; Rao, T.N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G.C. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *7*, 1349–1356. [[CrossRef](#)]
46. Singh, D.; Buratto, W.R.; Torres, J.F.; Murray, L.J. Activation of Dinitrogen by Polynuclear Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5517–5581. [[CrossRef](#)]
47. Evans, D.F. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005. [[CrossRef](#)]
48. Sur, S.K. Measurement of magnetic susceptibility and magnetic moment of paramagnetic molecules in solution by high-field Fourier transform NMR spectroscopy. *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169–173. [[CrossRef](#)]
49. Kokubo, Y.; Tsuzuki, K.; Sugiura, H.; Yomura, S.; Wasada-Tsutsui, Y.; Ozawa, T.; Yanagisawa, S.; Kubi, M.; Kugmiya, S.; Masuda, H.; et al. Syntheses, Characterizations, Crystal Structures, and Protonation Reactions of Dinitrogen Chromium Complexes Supported with Triamidoamine Ligands. *Inorg. Chem.* **2022**, submitted for publication.
50. Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. [[CrossRef](#)]
51. Sheldrick, G.M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8. [[CrossRef](#)]
52. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Hill, P.J.; Doyle, L.R.; Crawford, A.D.; Myers, W.K.; Ashley, A.E. Selective Catalytic Reduction of N₂ to N₂H₄ by a Simple Fe Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13521–13524. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]