

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750051

研究課題名（和文）高度に配位不飽和な鉄カルベン錯体の化学

研究課題名（英文）Chemistry on highly unsaturated iron carbene complexes

研究代表者

中島 裕美子 (NAKAJIMA Yumiko)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：80462711

研究成果の概要（和文）：

既存の鉄(I)錯体である[FeBr(BPEP)](1)を用いて、新規の配位不飽和鉄(I)錯体[FeMes(BPEP)](3)の合成に成功した。錯体1とジアゾメタンRCHN₂(R = Ph, Me₃Si)との反応は室温で瞬時に進行し、ジアゾメタンのN-N結合切断を経て鉄(I)ニトリル錯体[FeBr(RCN)(BPEP)]および鉄(I)イミン錯体[FeBr(RCHNH)(BPEP)]が得られた。一方、錯体2とMe₃SiCHN₂との反応では、1,2-トリメチルシリルエテンの生成が確認された。

研究成果の概要（英文）：

Novel low-coordinate iron(I) complex [FeMes(BPEP)] (3) was prepared by the reaction of [FeBr(BPEP)] (1) with MesMgBr. Complex 1 underwent N-N bond cleavage of RCHN₂ (R = Ph, Me₃Si) at room temperature to form a mixture of [FeBr(RCN)(BPEP)] and [FeBr(RCHNH)(BPEP)]. On the other hand, the reaction of 2 with Me₃SiCHN₂ resulted in the formation of Me₃SiCH=CHSiMe₃.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22年度	1,600,000	480,000	2,080,000
23年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：基礎科学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：鉄錯体・ホスファアルケン・ジアゾメタン

1. 研究開始当初の背景

ホスファアルケン化合物は、エネルギー準位の低い空のπ*軌道を持ち、遷移金属に対して極めて強いπ受容性を示す。所属研究室ではこれまでに、三座のホスファアルケン系配位子であるビス(ホスファエテニル)ピリジン(BPEP)が、様々な電子状態を有する錯体の適度な安定化に有効であることを見出している。なかでも最近、BPEPを用いて、配位不飽和鉄(I)中心という、珍しい電子状態を有

する錯体[FeBr(BPEP)](2)の合成単離に成功した。

2. 研究の目的

本研究では、BPEPを用いて配位不飽和鉄カルベン種を合成し、その反応性解明に取り組んだ。鉄カルベン錯体は、触媒的シクロプロパン化に有用であるなど、その反応性についてすでにいくつかの例が知られている。一方で、従来の研究は、取扱いの容易な配位飽和な鉄

カルベン種に限られており、メタセシスなどを含む、金属カルベン種の多様な反応性を、鉄錯体を用いて十分展開できているとは、現段階では言い難い。本研究で、配位不飽和鉄カルベン錯体の反応性解明に取り組み、発展途上分野である鉄錯体の反応化学に大きなブレイクスルーをもたらすことが可能と考えた。

3. 研究の方法

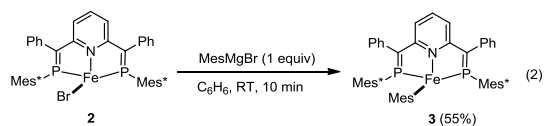
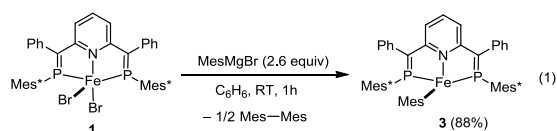
研究背景(項目 1)に示した通り、BPEP はサイドアームに存在するホスファアルケン部位の強い π 受容性に起因して、中心金属との間に効果的な π 逆供与が起り、電子豊富な低原子価錯体の安定に有効に働く。また、BPEP はリン原子上に嵩高い置換基である Mes* (2, 4, 6-tri-*tert*-butylphenyl) 基を導入することにより、立体保護効果を利用して配位不飽和性の高い錯体の安定化にも有用である。このような BPEP の特徴を利用して、本研究では、新たな配位不飽和鉄錯体の合成と、得られた錯体とカルベン源であるジアゾメタンとの反応を検討することで、配位不飽和鉄カルベン錯体の反応性解明に取り組んだ。特に錯体合成では、様々な酸化数およびスピン状態を有する配位不飽和鉄錯体の合成に取り組んだ。本取り組みにより得られた、様々な電子状態を持つ鉄錯体を用いてカルベン源との反応を系統的に検討することで、鉄カルベン錯体独自の反応性開拓に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 新規配位不飽和鉄錯体の合成

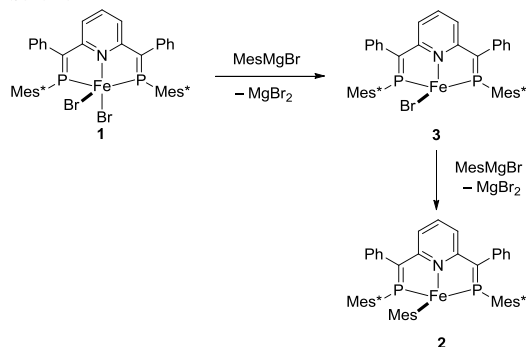
臭化鉄(II)錯体 [FeBr₂(BPEP)] (1) は、MesMgBr との反応により、鉄(I)メシチル錯体 [FeMes(BPEP)] (3) へと変換された(式 1)。錯体 1 は X 線構造解析により、鉄と二つのリン、Mes 基のイプソ炭素原子が同一平面上に、窒素がアピカル位に位置する三角錐形構造をとることがわかった。SQUID により磁化率を測定すると、有効磁化は 1.68 - 1.94 μ_B (50-300 K)であったことから、錯体 3 は、低スピン配置を取ることが示された。同じく鉄(I)中心を持つ錯体 2 (S = 3/2, high spin) と異なり、錯体 3 が低スピン配置を取るのは、配位子場の強い Mes 基を有するためと考えられる。

式 1 に示した反応で観察された、一電子還元反応とそれに続くトランスメタル化反応による有機鉄錯体の生成は、鉄錯体を触媒とするクロスカップリング反応における鍵反応として知られており、その反応詳細にも興味を持たれる。そこで、錯体 1 と MesMgBr との反応による、錯体 3 の生成機構について調べた。

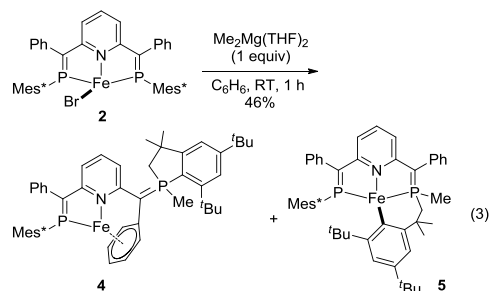


錯体 2 と二倍モル未満の MesMgBr との反応では、錯体 3 と臭化鉄(I)錯体 [FeBr(BPEP)] (2) が混合物として得られた。また、別途合成した錯体 2 を用いて一倍モル量の MesMgBr との反応を検討すると、ほぼ定量的に錯体 2 が得られた(式 2)。以上の結果から、錯体 1 は MesMgBr との反応により一電子還元を受け、一旦錯体 3 が生成し、これがもう一分子の MesMgBr によりトランスメタル化を受けることで、錯体 2 が生成することが示唆された(Scheme 1)。

Scheme 1



さらに、反応活性な Fe-alkyl 結合を有する錯体の合成に取り組んだ。錯体 2 と一倍モル量の Me₂Mg(THF)₂ との反応では、錯体 4 および 5 が混合物として得られた(式 3)。錯体 4 および 5 の構造は、X 線構造解析により確認した。錯体 4 は、配位子のフェニル基が鉄中心に η^6 配位した Fe(0)錯体であった。また、錯体 5 は配位子がメタラホスホニウムイリド骨格を持つ、鉄(II)アリアル錯体であった。錯体 4 および 5 は、¹H NMR で幅広なシグナルを示すことから、高スピン配置を持つ反磁性種であることが示唆された。

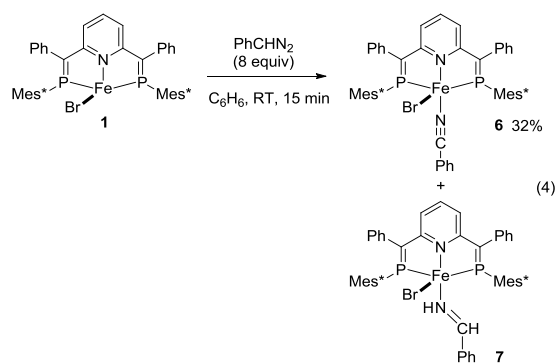


本反応では、目的とする鉄アルキル錯体の合成には至らなかったものの、配位子の骨格変換を伴って、特徴ある電子構造を有する種々の錯体を得られた。理論計算により、BPEP配位子は鉄中心との相互作用により、分子全体に広がった π 共役系を形成することがわかっている。式3に示した錯体4および5の生成は、このような π 共役系を形成するBPEP配位子系独自の反応であると考えられる。

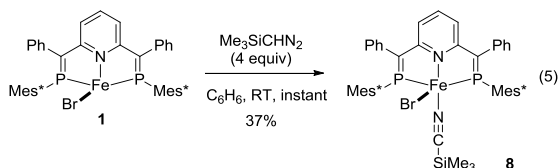
(2) 鉄(I)錯体とジアゾメタン類との反応
得られた15電子鉄(I)錯体2および3とジアゾメタンとの反応を検討した。

錯体2は室温でフェニルジアゾメタン(PhCHN₂)と反応し、鉄(I)ニトリル錯体[FeBr(PhCN)(BPEP)](6)(収率32%)および少量の鉄(I)イミン錯体[FeBr(PhCHNH)(BPEP)](7)の混合物が得られた(式4)。また、副生成物として、ベンズアルデヒドアジン、ベンズニトリル、スチルベンがそれぞれ錯体1に対して0.35当量、0.10当量、1.7当量ずつ生成した。

錯体6および7は、錯体1とベンズニトリルまたはフェニルイミンとの反応によりそれぞれ別途合成することによって、その生成を確認した。また、錯体6については、X線結晶構造解析により、四角錐形構造をとることを確認した。



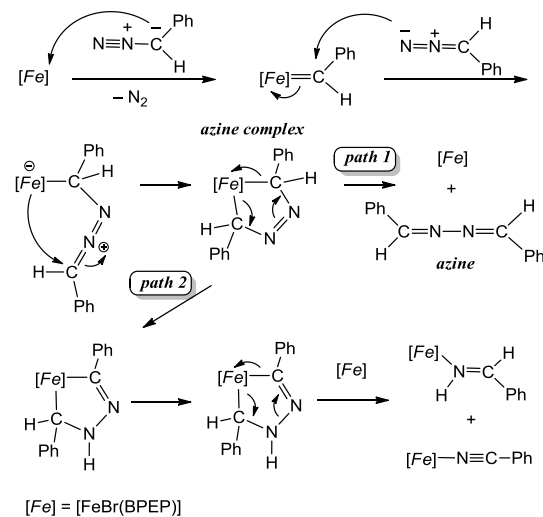
錯体1のベンゼン溶液と4.0当量のトリメチルシリルジアゾメタン(Me₃SiCHN₂)との反応では、イソニトリル錯体8が単離収率37%で得られた(式5)。この反応では副生成物として有機物は得られず、GCによって確認されたものは未反応のMe₃SiCHN₂のみであった。本反応では、フェニルジアゾメタンとの反応で観察された、イミン錯体の生成を確認するには至っていないものの、反応は式4に示した場合と同様に進行しているものと、現段階では考えている。



先と同様に、錯体8は錯体1とトリメチルシリルニトリルとの反応により別途合成することで最終的に同定を行った。錯体8はIRではCN三重結合に由来する強い吸収を2018 cm⁻¹に示し、ニトリル錯体6と比較して210 cm⁻¹低波数側に吸収を示すことから錯体8はニトリル錯体ではなくシリル転移したイソニトリル錯体であると同定した。また、錯体8は錯体6と同様に、四角錐形構造であることをX線構造解析により確認した。

以上の反応から、錯体2とジアゾメタン類との反応では、ジアゾメタンのN-N結合切断反応が進行したことがわかった。ジアゾメタンのN-N結合切断によりニトリル錯体およびイミン錯体が生成する反応は、これまでに窒素系ピンサー配位子を有する鉄(0)錯体[Fe(N₂)₂(ⁱPrPDI)](ⁱPrPDI = 2,6-(2,6-ⁱPr₂-C₆H₃N=CMe₂)₂C₅H₃N)とフェニルジアゾメタンとの反応、一例が報告されているのみである(Russell, S. K.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 36.)。この報告に基づき、錯体2によるジアゾメタンのN-N結合切断機構を、以下のように推定した(Scheme 2)。まず錯体1とジアゾメタンとの反応により、鉄カルベン錯体が生成する。そこにさらにもう一分子のジアゾメタンがカルベンを攻撃することでアジン錯体が生成する。アジン錯体が、アジンを系外に放出する(path 1)ことなく、N-N結合を切断すると、最終的にはニトリル錯体またはイソニトリル錯体およびイミン錯体が生成する(path 2)。

Scheme 2



本錯体系と異なり、ⁱPrPDIを支持配位子を持つこの錯体は、比較的安定なMe₃SiCHN₂との反応では、N-N結合の切断を起こさず、ジアゾメタンが配位した錯体が生成することが報告されている(Bart, S. C.; Bowman, A. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem.*

Soc. 2007, 129, 7212.)。一方錯体 2 は、 $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ との反応においても、N-N 結合切断を伴ってイソニトリル錯体 8 へと変換された。これは、錯体 2 では、ソフトなリン系配位子に囲まれることにより、電子の出し入れが容易なソフトな反応場が構築されており、鉄カルベン種の生成と、N-N 結合切断が速やかに進行するものと考えている。

次に、低スピンの鉄(I)錯体である錯体 3 とジアゾメタンとの反応を検討した。錯体 3 とトリメチルシリルジアゾメタンとの反応では、1,2-トリメチルシリルエテンが生成した。本反応は、二分子のジアゾメタンからニトリルおよびイミンが生成する錯体 2 とは大きく異なる。これら反応性の違いは、鉄錯体の電子スピン状態に依存しているものと考えられる。

以上述べたとおり、本取り組みでは、配位不飽和鉄カルベン錯体の単離には成功しなかったものの、高スピン鉄カルベン種が、ジアゾメタンの N-N 結合切断という、他の貴金属錯体には見られない、独自の反応性を示すことを見出した。また、これらの反応性は、支持配位子のハードネスや鉄中心のスピン状態に大きく影響を受けることが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Nakajima, Y.; Ozawa, F.、Redox Chemistry of Bis(phosphaethenyl)pyridine Iron Complexes, Organometallics, 30 巻、2012、pp. 2009-2015.
- ② Nakajima, Y.; Shiraishi, Y.; Tsuchimoto, T.; Ozawa, F.、Synthesis and Coordination Behavior of Cu^{I} Bis(phosphaethenyl)pyridine Complexes, Chem. Commun.、47 巻、2011、pp. 6332-6334.

[学会発表] (計 17 件)

- ① Electronic Structures of Iron and Cobalt Complexes Bearing a Bis(phosphaethenyl)pyridine Ligand Yumiko Nakajima, Fumiyuki Ozawa 2011.9.26 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Wakayama, Oral
- ② ビス(ホスファエテニル)ピリジン配位子を有する 3d 金属錯体の化学 中島裕美子 2012.1.28 東京大学化学生命工学専攻 2011 年度第 2 回談話会
- ③ 低配位リン配位子(BPEP)を有する 3d 金

属錯体の合成、構造および反応

中島裕美子、小澤文幸

2012.3.25 日本化学会 第 92 回春季年会 特別企画「遷移金属元素と典型元素のマリアージュ」

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://om.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 裕美子 (NAKAJIMA YUMIKO)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：80462711

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：