

機関番号 : 13901

研究種目 : 基盤研究 (C)

研究期間 : 2008 ~ 2010

課題番号 : 20613004

研究課題名 (和文)

反応活性な鉄錯体の創製と C-H 結合活性化

研究課題名 (英文)

Synthesis of Coordinatively Unsaturated Iron Complexes and C-H Bond Activation

研究代表者

大木 靖弘 (Yasuhiro Ohki)

名古屋大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号 : 10324394

研究成果の概要 (和文) :

鉄を用いてほとんど達成されていない反応のうち、特に有用なものは、比較的単純な有機物の C-H 結合活性化である。本研究では、高い反応性を示す鉄錯体として、N-ヘテロ環カルベン配位子を持つ配位不飽和な半サンドイッチ型鉄錯体を新たに合成し、これらの錯体を用いてフラン類、チオフェン類、ピリジン類等のヘテロ芳香環の C-H 結合を切断するとともに、それらの化学量論的なボリル化を達成した。さらに、この知見を生かして鉄錯体を触媒とするヘテロ芳香環の触媒的な C-H ボリル化反応を達成し、かつ反応機構を詳細に解明した。

研究成果の概要 (英文) :

The activation of C-H bonds is a key elementary step of organometallic reactions, and has great utility in organic synthesis. As a requirement for successful C-H bond activation under mild conditions would be preparation of coordinatively unsaturated complexes, we have synthesized coordinatively unsaturated half-sandwich iron complexes of N-heterocyclic carbenes. The sequential C-H bond activation and borylation reactions were found to occur upon treatment of the iron complexes with thiophene, furan, benzothiophene, benzofuran, or pyridine, followed by addition of hydroboranes. Based on these findings on stoichiometric reactions, we have developed the catalytic C-H bond activation/borylation of furans and thiophenes mediated by a half-sandwich iron complex of the methyl-substituted N-heterocyclic carbene. We have also conducted a series of reactions of the new iron complexes with nearly stoichiometric amount of substrate, to gain mechanistic insights.

交付決定額

(金額単位 : 円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 平成 20 年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 平成 21 年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 平成 22 年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野 : 時限

科研費の分科・細目 : 元素戦略

キーワード : 鉄、C-H 結合活性化、配位不飽和、有機金属、触媒

1. 研究開始当初の背景

遷移金属を用いた有機物質の活性化反応、ならびにそれを利用した化学量論的・触媒的

な変換反応は非常に有用な手法として認知されているが、活性化の鍵として働く金属種は、白金、イリジウム、ロジウム、ルテニウ

ム、パラジウム等の貴金属に偏っていた。一方、地殻に最も豊富に存在する遷移金属は鉄であり、鉄を用いた新しい分子変換反応が可能になれば、触媒コストの大幅な低減に繋がるのみならず、環境への負荷を減らし、かつ資源流通の情勢から受ける影響を最小限に抑えることが可能になると考えられる。そこで時限細目「元素戦略」の課題として、本研究を提案した。

2. 研究の目的

鉄を用いてほとんど達成されていない反応のうち、特に有用なものは、比較的単純な有機物の C-H 結合活性化である。特に鉄を用いて C-H 結合を切断した例は、素反応レベルですら非常に少ない上に、紫外光照射など特殊な実験条件が必要とされてきたため、より一般性の高い反応手法を見いだす必要がある。そこで本研究では、貴金属触媒でなければ達成困難と考えられている C-H 結合活性化を、鉄錯体分子を用いて温和な条件で達成し、さらに合成反応へ展開することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では三つの過程、1)高い反応性を持つ鉄錯体分子の合成、2)有機物の C-H 結合切断反応の達成、3)化学量論的・触媒的な分子変換反応への応用、を段階的に推し進めることとした。

C-H 結合活性化に求められる重要な要件は、活性種すなわち金属錯体に由来する配位不飽和種を発生させることである。本研究では、Cp*基を持つ配位不飽和な鉄-メチル錯体または類似する鉄-アルキル錯体が C-H 結合活性化に有効であると予想し、これらの錯体合成から着手した。

4. 研究成果

(4-1) 高い反応性を示す配位不飽和な半サンドイッチ型鉄-アルキル錯体の合成

Cp*基を持つ半サンドイッチ型鉄アミド錯体にイミダゾリウム塩を作用させたところ、アミド配位子によってイミダゾリウム塩が脱プロトン化され、N-ヘテロ環カルベン配位子(NHC 配位子)を持つ配位不飽和な半サンドイッチ型鉄クロリド錯体が得られた。さらにメチルリチウムを加えてクロリドを置換すると、NHC 配位子上の置換基がメシチル基の場合には鉄メチル錯体が生成し、イソプロピル基の場合には鉄メチル錯体を生じた後に NHC 配位子がシクロメタル化した錯体が生成した。シクロメタル化した錯体は、アルゴン雰囲気下では単核錯体として存在するが、室温で1気圧の窒素と速やかに反応し、二つの鉄を窒素分子が架橋した二核錯体を与えた。窒素分子の配位は可逆であり、得られた分子

窒素錯体の溶液をアルゴン雰囲気下に置くと、窒素分子を放出して単核錯体を再生した。

合成した一連の錯体は、分子窒素錯体を除いて全て常磁性化合物であったため、NMR スペクトルでは同定出来なかったが、全て結晶として単離し、X線構造解析によってそれらの分子構造を決定した。

(4-2) 有機化合物の C-H 結合活性化

N-ヘテロ環カルベン配位子がシクロメタル化した配位不飽和な鉄錯体に対して、様々な有機基質を作用させた。その結果、この錯体が室温で速やかにフラン類、チオフェン類、ピリジン類等のヘテロ芳香環の C-H 結合を切断することが明らかになった。フラン類、チオフェン類の C-H 結合活性化は2-位選択的に進行し、ピリジンの場合は2-位と4-位の両方で C-H 結合活性化が進行し、ヘテロアリール基を持つ鉄錯体を与えた。この反応では、切断した C-H 結合に由来する水素原子がシクロメタル化した配位子へ移動し、メタラサイクルを解消することも確認した。この C-H 結合活性化反応は可逆であり、単離した鉄-ヘテロアリール錯体を溶解させると、元のシクロメタル化した錯体とヘテロ芳香環をわずかに生じた。そこで反応の平衡定数を幾つかの温度で測定し、Van't Hoff プロットから反応前後の熱力学的パラメータ差を求めた。

シクロメタル化した鉄錯体にヘテロ芳香環を反応させて鉄-ヘテロアリール錯体を発生させ、さらにカテコールボランを作用させたところ、ボリル化したヘテロ芳香環と鉄ヒドロボレート錯体が得られた。つまり、鉄錯体を用いてヘテロ芳香環の C-H 結合が C-B 結合へ変換できることが明らかになった。この反応は化学量論的であるが、得られた知見に基づいて触媒反応へ展開することは原理的に可能と考えられる。

(4-3) 鉄錯体を触媒とするヘテロ芳香環の触媒的な C-H ボリル化反応

前項で述べた、シクロメタル化した配位不飽和鉄錯体によるヘテロ芳香環の C-H 結合活性化反応は、化学量論的なものであり、そのままでは触媒的な C-H 変換反応へ応用できなかった。シクロメタル化部位がボランと直接反応してしまうことと、鉄錯体が熱的に不安定であることが問題であったため、それらの問題を解消して触媒反応へと展開するために、メタラサイクルを持たない鉄錯体の合成を目指した。種々検討した結果、Cp*Fe(TMEDA)Cl 錯体とメチル基を持つ N-ヘテロ環カルベン配位子(NHC)、およびメチルリチウムの one-pot 型反応から、新たな配位不飽和鉄-メチル錯体が得られることが分かった。このメチル錯体は、フラン類やチオフェン類、ベンゼン、トルエンの C-H 結合を穏和な条件で切断することが分かった。さらに、C-H 結合切断により生成する鉄-アリール錯

体は、ピナコールボランを反応させるとヒドロボレート錯体を生じ、さらにヒドロボレート錯体を過剰量の tert-ブチルエチレン存在下で加熱すると、鉄-アルキル錯体が得られた。このアルキル錯体は、鉄-メチル錯体と同様に芳香環の C-H 結合を切断できるため、触媒サイクルを完成させることが可能であった。実際、フラン類やチオフェン類の C-H ボリル化反応は、10 mol%の鉄錯体存在下で触媒的に進行した。本触媒反応は、鉄を触媒とする C-H ボリル化反応の初めての例であるだけでなく、反応機構を詳細に解明した数少ない均一系触媒反応の一つでもある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件：全て査読有)

(1) Cooperative Catalytic Activation of Si-H Bonds by a Polar Ru-S Bond: Regioselective Low-Temperature C-H Silylation of Indoles under Neutral Conditions by a Friedel-Crafts Mechanism

Hendrik F. T. Klare, Martin Oestreich, Jun-ichi Ito, Hisao Nishiyama, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsumi

J. Am. Chem. Soc., **133**, 3312-3315 (2011).

(2) Thiolate-Bridged Iron-Nickel Models for the Active Site of [NiFe] Hydrogenase

Yasuhiro Ohki and Kazuyuki Tatsumi

Eur. J. Inorg. Chem., **31**, 973-985 (2011).

(3) Monomeric Iron(II) Complexes Having Two Sterically Hindered Arylthiolates

Yasuhiro Ohki, Shun Ohta, and Kazuyuki Tatsumi

Inorg. Synth., **35**, 137-143 (2010).

(4) Exploring the Limits of Frustrated Lewis Pair Chemistry with Alkynes: Detection of a System that Favors 1,1-Carboboration over Cooperative 1,2-P/B-Addition

Chao Chen, Florian Eweiner, Birgit Wibbeling, Roland Fröhlich, Shunsuke Senda, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Stefan Grimme, Gerald Kehr, and Gerhard Erker.

Chem. Asian J., **5**, 2199-2208 (2010).

(5) An Iron(II) Carbonyl Thiolato Complex Bearing 2-Methoxy-Pyridine: A Structural Model of the Active Site of [Fe] Hydrogenase

Soichiro Tanino, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsui

Chem. Asian J., **5**, 1962-1964 (2010).

(6) Synthesis of Coordinatively Unsaturated Mesityliron Thiolate Complexes and Their Reactions with Elemental Sulfur

Takayoshi Hashimoto, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsumi

Inorg. Chem., **49**, 6102-6109 (2010).

(7) C-H Activation/Borylation of Furans and Thiophenes Catalyzed by a Half-Sandwich Iron

N-Heterocyclic Carbene Complex

Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsumi

Chem. Asian J., **5**, 1657-1666 (2010).

(8) Synthesis and Reactions of Coordinatively Unsaturated Half-Sandwich Rhodium and Iridium Complexes Having a 2,6-Dimesitylbenzenethiolate Ligand

Mayumi Sakamoto, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsumi

Organometallics, **29**, 1761-1770 (2010).

(9) A Model for the CO-Inhibited Form of [NiFe] Hydrogenase: Synthesis of (CO)₃Fe(μ-S^tBu)₃Ni{SC₆H₃-2,6-(mesityl)₂} and Reversible CO Addition at the Ni Site

Yasuhiro Ohki, Kazunari Yasumura, Masaru Ando, Satoko Shimokata, and Kazuyuki Tatsumi
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **107**, 3994-3997 (2010).

(10) Evidence for a Rapid Degenerate Hetero-Cope-type Rearrangement in Cp*W(S)₂S-CH₂-CH=CH₂

Florian Eweiner, Shunsuke Senda, Klaus Bergander, Christian Mück-Lichtenfeld, Stefan Grimme, Roland Fröhlich, Michiko Aoyama, Hiroyuki Kawaguchi, Yasuhiro Ohki, Tsuyoshi Matsumoto, Gerald Kehr, Kazuyuki Tatsumi, and Gerhard Erker

Chem. Asian J., **4**, 1830-1833 (2009).

(11) Synthesis, Structures, and Electronic Properties of [8Fe-7S] Cluster Complexes Modeling the Nitrogenase P-cluster

Yasuhiro Ohki, Motosuke Imada, Yusuke Sunada, Ayuro Murata, Shun Ohta, Masaru Honda, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, Motomi Katada, and Kazuyuki Tatsumi

J. Am. Chem. Soc., **131**, 13168-13178 (2009).

(12) Catalytic Hydrogenation of C=O and C=N Bonds via Heterolysis of H₂ Mediated by Metal-Sulfur Bonds of Rhodium and Iridium Thiolate Complexes

Mayumi Sakamoto, Yasuhiro Ohki, Gerald Kehr, Gerhard Erker, and Kazuyuki Tatsumi

J. Organomet. Chem., **694**, 2820-2824 (2009).

(13) C-H Bond Activation of Decamethylcobaltocene Mediated by a Nitrogenase Fe₈S₇ P-Cluster Model

Yasuhiro Ohki, Ayuro Murata, Motosuke Imada, Kazuyuki Tatsumi

Inorg. Chem., **48**, 4271-4273 (2009).

(14) A Dithiolate-Bridged (CN)₂(CO)Fe-Ni Complex Reproducing the IR Bands of [NiFe] Hydrogenase

Soichiro Tanino, Zilong Li, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsumi

Inorg. Chem., **48**, 2358-2360 (2009).

(15) Dithiolate-bridged Fe-Ni-Fe Trinuclear

Complexes Consisting of $\text{Fe}(\text{CO})_{3-n}(\text{CN})_n$ ($n = 0, 1$) Components Relevant to the Active Site of [NiFe] Hydrogenase

Satyanarayan Pal, Yasuhiro Ohki, Teppei Yoshikawa, Katsuaki Kuge, and Kazuyuki Tatsumi

Chem. Asian J., **4**, 961-968 (2009).

(16) C-H Bond Activation of Heteroarenes Mediated by a Half-Sandwich Iron Complex of N-Heterocyclic Carbene

Yasuhiro Ohki, Tsubasa Hatanaka, and Kazuyuki Tatsumi

J. Am. Chem. Soc., **130**, 17174-17186 (2008).

(17) Reversible Heterolysis of H_2 Mediated by an M-S(thiolate) Bond (M = Rh, Ir): A Mechanistic Implication for [NiFe] Hydrogenase
Yasuhiro Ohki, Mayumi Sakamoto, and Kazuyuki Tatsumi

J. Am. Chem. Soc., **130**, 11610-11611 (2008).

(18) Heterolytic Cleavage of Dihydrogen by Frustrated Lewis Pairs Derived from α -(Dimesitylphosphino)ferrocenes and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
Dominique P. Huber, Gerald Kehr, Klaus Bergander, Roland Frölich, Gerhard Erker, Soichiro Tanino, Yasuhiro Ohki, and Kazuyuki Tatsumi

Organometallics, **27**, 5279-5284 (2008).

(19) Reactions at the Ru-S Bonds of Coordinatively Unsaturated Ruthenium Complexes Having Tethered 2,6-Dimesitylphenyl Thiolate

Yasuhiro Ohki, Yuko Takikawa, Hitomi Sadohara, Christian Kesenheimer, Barthel Engendahl, Elissavet Kapatsina, and Kazuyuki Tatsumi

Chem. Asian J., **3**, 1625-1635 (2008).

(20) Thiolate-bridged dinuclear iron(tris-carbonyl)-nickel complexes relevant to the active site of [NiFe] hydrogenase

Yasuhiro Ohki, Kazunari Yasumura, Katsuaki Kuge, Soichiro Tanino, Masaru Ando, Zilong Li, and Kazuyuki Tatsumi

Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **105**, 7652-7657 (2008).

[学会発表] (計 145 件)

国際会議 57 件 (うち依頼講演 5 件)

国内会議 88 件 (うち依頼講演 8 件)

うち 10 件の依頼講演を抜粋して以下に記載する。

(1) Y. Ohki, K. Tatsumi, "Synthesis of $[\text{Fe}_8\text{S}_7]$ Clusters Analogous to the Metal-Sulfur Clusters in Nitrogenase", Pacificchem2010, Dec 15-20, 2010, Hawaii, USA.

(2) Y. Ohki, N. Yamada, K. Tanifuji, K. Tatsumi, "Reductive Fusion of Two $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ Clusters into an $[\text{Fe}_8\text{S}_7]$ Core of Nitrogenase P-Cluster", 60th

Anniversary Conference on Coordination Chemistry in Osaka, Japan (60CCCO), Sep 27-30, 2010, Osaka, Japan.

(3) Y. Ohki, "C-H Bond Activation and Borylation of Heteroarenes Promoted by Half-Sandwich Iron Complexes", The 9th Joint Seminar between Nagoya University and University of Münster, May 24-25, 2010, Nagoya, Japan.

(4) 大木靖弘, "配位不飽和な鉄錯体の合成とヘテロ芳香環のボリル化反応", 静岡大学サイエンス月間ワークショップ「錯体化学と有機元素化学のニューフロンティア」, 2010.3.15, 静岡大学

(5) 大木靖弘, "ニトロゲナーゼ活性中心の人工構築に向けた合成無機化学の挑戦", 第2回 ChemBio ハイブリッドレクチャー, 2009.11.14, 東大本郷キャンパス

(6) Y. Ohki, S. Ohta, Y. Ikagawa, M. Imada, Y. Sunada, K. Tatsumi, "Synthetic Approaches toward the Nitrogenase Metallo-Clusters", The 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC14), Sep 25-30, 2009, Nagoya, Japan.

(7) 大木靖弘, "ニトロゲナーゼおよびヒドロゲナーゼ活性部位の人工構築", 日本化学会第89春季年会, 2009.3.27-30, 船橋.

(8) 大木靖弘, "鉄錯体による芳香族 C-H 結合活性化反応の開発", 第5回有機元素化学セミナー, 2009.2.19-20, 京大化学研究所

(9) 大木靖弘, "ニトロゲナーゼの活性中心を模倣する鉄-硫黄クラスターの合成", 特定領域研究「元素相乗系の化合物の化学」第4回シンポジウム, 2009.1.9-10, 宮島

(10) Y. Ohki, "Thiolate-Bridged Dinuclear Fe-Ni Complexes Relevant to the Active Site of [NiFe] Hydrogenase", 2008 Workshop on Organometallic Chemistry, Oct 9, 2008, Beijing, China.

[図書] (計 2 件)

(1) 大木靖弘、東京化学同人、現代化学増刊 44 有機金属化学最前線：多様な元素をつかいこなす (2011)、pp194-207

(2) 大木靖弘、巽和行、三共出版、錯体化学選書 超分子錯体の化学 (2009)、pp208-225

[その他]

受賞等

大木靖弘、第58回日本化学会進歩賞

大木靖弘、平成21年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞

ホームページ等

<http://www2.chem.nagoya-u.ac.jp/~inorg/members/ohki/ohki-j-frame.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大木靖弘 (Yasuhiro Ohki)

名古屋大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10324394