

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5月18日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655029

研究課題名（和文） 配位不飽和性を制御因子とする鉄触媒の設計概念の創出と特異的触媒反応の実現

研究課題名（英文） Design of Coordinatively Unsaturated Iron Species for Homogeneous Catalysis

研究代表者

永島 英夫（NAGASHIMA HIDEO）

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：50159076

研究成果の概要（和文）：(200字程度)

配位子の立体的、電子的性質を制御因子とする、配位不飽和鉄種の設計をおこない、アルケンを中心とした反応基質との素反応過程の解明と触媒反応への展開をおこなった。トリアザシクロノナン配位子を持つ Fe(II)16 電子種は、原子移動型ラジカル重合のよい触媒となるが、その前駆体の設計により高い活性と制御性を実現した。エチレンジアミン配位子と2つのメシチレン基を持つ Fe(II)14 電子種は、電子受容性アルケンと反応してカップリングと共役付加を起こす。ジシラメタラサイクル構造を持つ Fe(II)16 電子種は、アルケンとの反応により環状ケイ素化合物を生成する。

研究成果の概要（英文）：

Three types of coordinatively unsaturated iron species were designed by appropriate choice of auxiliary ligands, and their reactivity towards alkenes and related unsaturated compounds was investigated. Triazacyclononane (TACN) derivatives were a good ligand for Fe(II) complexes. Coordinatively unsaturated 16e-(TACN)FeX₂ species behaved as a catalyst for atom transfer radical polymerization. Two concepts for generation of 16e-Fe(II) species were proposed; one was based on favorable equilibrium between a halogen-bridged dimer and a catalytically active monomer controlled by steric bulkiness of nitrogen substituents of TACN, whereas another was stabilization of active monomeric species by weakly coordinating ligands. Treatment of a 14e- organoiron complex bearing two mesityl groups and a tetraethylenediamine ligand with electron deficient alkenes resulted in coupling reaction of the mesityl ligands as well as conjugate addition of a mesityl group to α,β -unsaturated ketones. Disilametallacyclic 16e-Fe(II) species was generated from a nitrogen-bridged dimer precursor reacted with alkenes to form cyclic organosilicon compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：元素戦略、鉄、分子触媒、酸化還元、共役付加、エノレート

1. 研究開始当初の背景

分子触媒反応は、有機化合物あるいは高分子の合成手段として広く用いられている。とくに、錯体触媒は、錯体構造の設計により触媒活性や反応の選択性の精密制御が可能であるため、無機化学と有機化学の双方から興味を持たれ多くの研究がおこなわれている。有機合成化学における分子触媒反応には、とくに貴金属触媒が多用されるが、資源制約、および、価格の面から見ると第一周期遷移金属触媒の開発が望ましい。鉄はその典型的な研究対象であり、入手しやすさ、価格だけでなく、生体への安全性や低い環境負荷の面でも注目されている。

鉄触媒開発の困難さは、ほとんどの貴金属触媒と異なり、触媒活性種前駆体、反応中間体ともに常磁性鉄種をとることである。触媒の反応機構研究には、これらの動的挙動を検討する必要があるが、その最も有力な手段である NMR は常磁性金属種の解析に使うことができない。また、鉄は一電子酸化還元過程をとりやすいため、容易にフリーラジカル反応が併発し、反応系が複雑になったり、金属の配位圏内での反応制御ができなくなったりする欠点を持っている。

このような鉄触媒研究の困難を克服するには、まず、明確な触媒設計指針と反応中間体である鉄種の解析方法を確立し、素反応過程を解析する研究基盤の確立と、それに基づく反応研究が必須である。

2. 研究の目的

本研究は高度に配位不飽和な鉄錯体を触媒に用いて、鉄の近傍（配位圏内）で協奏的な反応を起こさせ、Pd 等の多くの触媒プロセスに含まれる金属上での協奏的な反応を代替させる。この考え方の実験的証明を、配位不飽和鉄錯体を設計し、アルケンとの素反応過程を錯体化学的手法と反応で得られる有機化合物の解析で明らかにする。これらをあわせて、従来鉄触媒では達成困難なアルケンの化学変換を可能にする触媒反応を実現する。これを通じて、鉄錯体の解析と触媒作用に関する研究の基盤を確立する。

3. 研究の方法

研究は活性種構造を合理的に設計し、活性種を効率的に発生させる触媒前駆体となる鉄錯体の合成をおこなう。その上で、アルケンの活性化反応を中心に素反応過程を明らかにし、触媒反応への展開を実施する。

実際におこなった研究は以下のとおりである。

- ① 3座配位環状窒素配位子をもつ16電子配位不飽和鉄種の設計と、ラジカル重合制御
- ② 2座配位窒素配位子をもつ14電子配位不

飽和鉄種の設計と、共役付加反応の開発

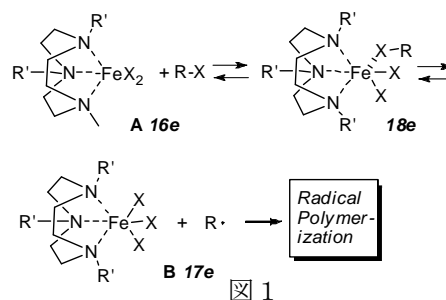
- ③ 2座配位有機ケイ素配位子をもつ16電子配位不飽和鉄種の設計と、環状シリル化反応の開発

研究は有機金属錯体化学を駆使した、不安定な鉄錯体の合成とアルケン等の不飽和化合物との反応の実験的検討である。常磁性化合物の動的挙動解析について、NMR を補助手段として用いながら、X線結晶構造解析、質量分析を併用する独自の研究手法を開発し、その有効性の実証をあわせて検討した。

4. 研究成果

【研究テーマ①】

トリアザシクロノナン (TACN) は、3座配位の窒素配位子であり、鉄に対して6電子配位子として働く。9員環構造に3つの窒素原子を有するため、TACN は鉄に fac 配位する。TACN を FeX_2 ($X = Cl, Br$) に配位させると、16電子配位不飽和種 **A** が生成する。A の空配位座にハロゲン化アルキルのハロゲンが2電子配位すると18電子配位飽和種となるが、適切なアルキル基を選択すると、平衡でアルキルラジカルと17電子 Fe (III) 種 **B** が生成する。ラジカル重合を起こすスチレン、メタクリル酸メチル (MMA)、アルリル酸ブチル (BA) が存在すると、生じたアルキルラジカルが開始剤となって重合が進行する。重合の停止反応は、**B** からのポリマーの成長末端のラジカル種への X の移動であり、この移動がおこると **A** が再生する。成長が停止したポリマーは末端にハロゲン原子が結合しており、これが **A** と反応して **B** との平衡状態となることにより、ポリマーの成長末端が再生する。この平衡により、ラジカル重合はリビング重合としての性質を示す。



このようなハロゲン化アルキルと金属触媒によるラジカル重合を、原子移動型ラジカル重合 (ATRP) と呼ぶが、ATRP の課題はその制御性と、生成したポリマーからの金属種の除去、さらには、回収した金属種の触媒としての繰り返し再利用である。すでに報告した事実として、窒素上にメチル基を持つ Me₃TACN 配位子をもつ FeCl₂ 錯体は、イオン性の3核構造を持ち、反応系中で分解して活性種 A を

生成する。反応後、A は多核構造に戻るが、イオン性であるためメタノールに可溶である。この性質を利用すると、メタノールからの再沈処理をすることにより、ポリマーから鉄種を簡単に除去し、さらに、回収した鉄種は再度重合に使用できる。[(Me₃TACN)FeCl₂]₃ 錯体は、スチレンの重合制御に有効であるが、MMA、BA の重合の制御性は悪い。一方、窒素上にイソプロピル基を持つ(ⁱPr₃TACN)FeX₂ 錯体は、16 電子状態のままで不安定な単核錯体として単離が可能であり、高い触媒活性を示す。とくに X=Br の場合にスチレン、MMA、BA の3つのモノマーすべてにより制御性を示す利点があるが、(Me₃TACN)FeCl₂ と異なり、イオン性の多核構造との平衡がないため、メタノール洗浄では金属種の除去、さらには、回収繰り返し再利用は困難である。

スチレン、MMA、BA のすべてにより制御性と高い触媒活性を示し、反応後メタノールからの再沈処理で、鉄種の分離、回収、再利用ができる触媒設計が本研究テーマの焦点であり、これについて以下の2つの成果を得た。

(1) 適切な窒素置換基を導入することによる、活性種 A と複核触媒前駆体との平衡制御

窒素上の置換基 R を変えて、一連の (R₃TACN)FeX₂ 錯体を合成すると、R の置換基が立体的に最も小さい Me の場合、ハロゲンが架橋することにより鉄中心が配位飽和となり、2核 (X=Br)、または、3核 (X=Cl) 構造として安定な錯体が生成する。立体障害を大きくし、一級アルキル置換基を持つ TACN 配位子を利用すると、2核錯体として単離できる。一方、シクロヘキシル基のような2級アルキル基を TACN に導入すると、単核配位不飽和錯体として単離される。このちょうど中間の性質を持つのが、シクロペンチル基をもつ TACN 配位子であり、X 線結晶構造では、単核、複核 2 種類の構造が観察されており、溶液中ではこの2つの鉄種が平衡となっていると考えられる。スチレン、MMA、BA のすべてにより制御性を示すには、鉄上のハロゲン配位子は塩素よりも臭素のほうがよい。ため、[(cyclopentyl)₃TACN]FeBr₂ 種についての検討をおこなったところ、配位飽和 2 核錯体として単離、構造決定することができた。2 核錯体は高い触媒活性、3 つのモノマーに対する優れた制御性を示すだけでなく、メタノールからの再沈処理により鉄種が分離回収でき、繰り返し再利用も可能である。反応系では活性種の単核構造、後処理時にはイオン性の 2 核構造になっているものと考えられ、事実、後処理時には NMR と質量分析で 2 核構造が確認されている。この結果は、窒素上の置換基を適切な大きさにすることにより、2 核と単核の容易な平衡を生み出すことにより得られたものと考えられ、ATRP 用の鉄触媒

設計指針の1つとして評価される。

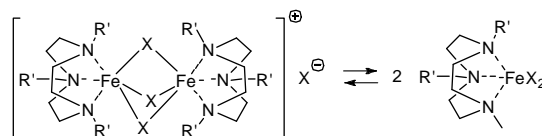


図 2

(2) 弱配位性配位子による活性種 A の安定化と可逆的活性種発生

窒素上に立体的に小さな置換基をもつ TACN 配位子は、FeCl₂ や FeBr₂ と反応すると複核、あるいは、3 核構造として安定化する。活性種の単核種は小さな N 置換基では安定化しにくい。ため、平衡は多核構造に有利である。[(Me₃TACN)FeCl₂]₃ 錯体は、スチレンの重合制御に有効であるが、MMA、BA の重合の制御性は悪い理由は、この平衡の偏りにある。この問題の解決を、アセトニトリルに代表される多核錯体の架橋を切断して単核種にすることができるが、配位力自体は弱いために ATRP の触媒としても機能する弱配位性配位子に注目した。[(Me₃TACN)FeCl₂]₃ や、[(Me₃TACN)FeBr₂]₂ をアセトニトリルと処理すると、単核錯体 (Me₃TACN)FeX₂ (MeCN) が生成し、単離、構造決定に成功している。このうち、臭素錯体は、3 つのモノマーすべてに高活性と高い制御性を示し、メタノールからの再沈処理により鉄種が分離回収できる。回収した鉄種は、メタノールに可溶な複核構造を持っており、反応中、後処理時にアセトニトリルが鉄から解離していることは明らかである。回収した複核種の再利用は、重合反応の前に錯体をアセトニトリル処理して単核化することにより容易に達成できる。この結果は、窒素上の置換基が立体的に小さい場合でも、触媒前駆体である 2 核錯体の架橋構造を弱配位性配位子で切断することにより、単核化して触媒として用いることができること、および、後処理時には 2 核錯体が再生して分離を容易とする、という新しい概念を提出したものであり、もう 1 つの ATRP 用の鉄触媒設計指針として評価される。

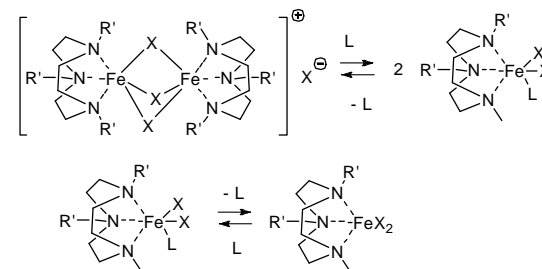


図 3

(1)、(2) の結果は、学会発表をおこない、現在論文投稿準備中である。

【研究テーマ②】

鉄上に嵩高い有機基を導入すると、配位不飽和鉄化合物を単離することが可能である。鉄上に2つのメシチル基を持つ[(mesityl)₂Fe]₂錯体は、2座配位の窒素配位子であるテトラエチレンジアミン (TMEDA) と反応して、(TMEDA)Fe(mesityl)₂錯体を与える。この14電子錯体とアルケンの反応を検討したところ、電子不足アルケンとの反応で2つのメシチル基のカップリング反応とメシチル基の共役付加反応の2つの素反応過程が明らかとなった。カップリング反応は、強い電子受容体であるTCNEにより促進されるが、弱い電子受容体であるα,β-不飽和ケトンでは共役付加が進行する。共役付加においては、付加体のX線結晶構造により、β位にメシチル基をもつ鉄エノレート生成が明らかとなっている。现阶段ではこの共役付加は量論反応であるが、原理的には、適切な典型元素求核剤との反応で触媒的共役付加も可能である。

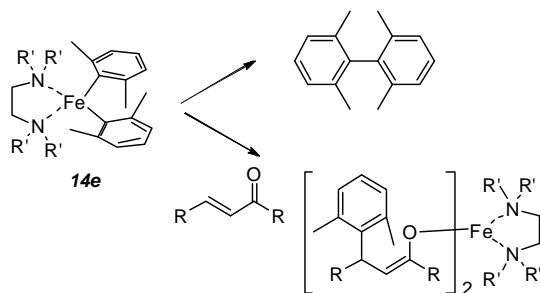


図4

種々の検討の結果、ケトンから脱プロトン化して鉄エノレートを生成する反応、アルデヒドに対する1,2-付加反応が起こることもあわせて明らかとした。これらの成果は現在投稿準備中である。

【研究テーマ③】

研究テーマ①と②において、窒素配位子を利用した鉄錯体の反応を開発した。窒素配位子は典型的な電子供与性配位子であるが、異なるタイプの電子供与性配位子として、2座配位の有機ケイ素配位子に注目した。鉄上に2つのメシチル基を持つ[(mesityl)₂Fe]₂錯体の鉄-炭素結合は、ヒドロシランとの反応により、メシチレンを発生して鉄-ケイ素結合へと変換される。とくに、2座配位を安定化する目的で、ヒドロシランとして1,2-ビスジメチルシリルベンゼンを用いると、2つの鉄-ケイ素結合をもつ環状構造の鉄種、ジシラメタラサイクルが生成する。ベンゼン等の芳香族溶媒中、窒素下で反応させると、以下に示すような窒素分子で架橋した2核18電子配位飽和錯体が生成する。この錯体は、窒素配位子で安定化した鉄錯体と異なり、反磁性を示しNMRでの解析が容易である。

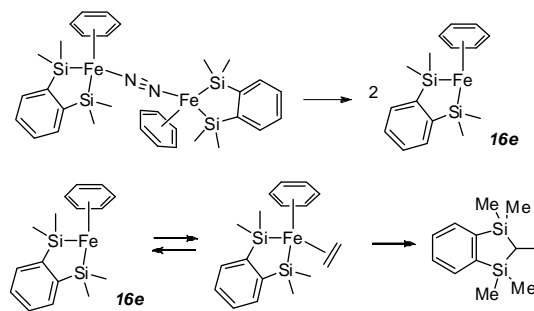


図5

架橋窒素配位子は、配位子としては弱く容易に解離して16電子構造をもつジシラメタラサイクル種を形成する。この16電子鉄種の空いた配位座に、一酸化炭素等の2電子配位子が配位すると安定な単核錯体が、また、水素分子が反応すると酸化的付加が進行してジヒドリド錯体が生成する。反応性の2電子配位子である、アルケンやアルキンと反応させると、ジシラメタラ構造が反応して、環状の有機ケイ素化合物を与える。この反応は、これまでビスジメチルシリルベンゼンを白金錯体と反応させてできる白金ジシラメタラサイクルの特異的な反応として知られており、白金の鉄代替が成功したことになる。原理的には触媒化が可能であるが、現在は反応後のFe(0)種がビスジメチルシリルベンゼンと反応してジシラメタラサイクルを再生するステップがうまくいっておらず、これを改良する検討が必要となっている。この研究の一部は、雑誌論文として報告している。また、この研究途上で、常磁性が多い鉄錯体の中でも、鉄の配位子次第で反磁性となる場合があることが明らかとなり、その成果をもとに配位不飽和鉄カルボニル活性種の化学のヒドロシランの反応への展開を図り、これも雑誌論文として発表している。

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2件)

① H. Tsutsumi, Y. Suanda, H. Nagashima: "New catalyst systems for iron-catalyzed hydrosilane reduction of carboxamides" *Chem. Commun.*, **47**, 6581-6583 (2011)、査読有り (<http://dx.doi.org/10.1039/C1CC10636H>)

② Y. Sunada, T. Imaoka, H. Nagashima: "Half-Sandwich (η^6 -Arene)iron(II) Dinitrogen Complexes Bearing a Disilaferracyclic Skeleton as a Precursor for Double Silylation of Ethylene and Alkynes" *Organometallics*, **29**, 6157-6160 (2010)、

査読有り

(<http://dx.doi.org/10.1021/om100889w>)

〔学会発表〕(計7件)

① 中西崇一郎・砂田祐輔・河村充展・甲斐英知・笹本茜・小池展行・早川均・金仁華・永島英夫：“トリアザシクロノナン配位子を有する単核鉄錯体の合成と原子移動型ラジカル重合反応活性の相関” 日本化学会 第92春季年会(2012年3月26日) 神奈川

② 堤大典、砂田祐輔、永島英夫：“高活性鉄7核カルボニル錯体によるアミド化合物の還元反応” 第58回有機金属化学討論会(2011年9月8日) 愛知

③ 今岡剛、砂田祐輔、永島英夫：“ジシラメタラサイクル骨格を有する(η^6 -arene)Fe(IV)ジヒドリド錯体の合成と arene 交換反応” 日本化学会 第91春季年会(2011年3月28日) 神奈川

④ 堤大典、砂田祐輔、永島英夫：“高活性鉄7核カルボニル錯体によるアミド化合物の還元反応” 日本化学会 第91春季年会(2011年3月27日) 神奈川

⑤ Yusuke Sunada, Tsuyoshi Imaoka, Hideo Nagashima : “ Dinuclear half-sandwich (η^6 -arene)Fe(II) dinitrogen complexes having a disilametallacycle skeleton” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)(2010年12月16日) Honolulu, Hawaii, USA

⑥ Yusuke Sunada, Tsuyoshi Imaoka, Hideo Nagashima : “Hydrosilane Reduction of Tertiary Carboxamides by Iron Carbonyl Catalysts” 24th International Conference on Organometallic Chemistry (2010年7月22日) Taipei, Taiwan

⑦ Yusuke Sunada, Hiroko Kawakami, Tsuyoshi Imaoka, Hideo Nagashima : “ (η^6 -arene)Fe(II) Dinitrogen Complexes Bearing A Disilametallacycle Skeleton: Synthesis, Structure, and Thier Unique Reactivities ” 24th International Conference on Organometallic Chemistry (2010年7月22日) Taipei, Taiwan

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/dv04/dv04j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永島 英夫 (NAGASHIMA HIDEO)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：50159076