

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 4月 1日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750049

研究課題名（和文） アリールオキシド配位子を持つ鉄錯体による小分子活性化

研究課題名（英文） Small Molecule Activation by Iron Complexes with Aryloxy Ligands

研究代表者 石田 豊 (ISHIDA YUTAKA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：00465931

研究成果の概要（和文）：反応鍵中間体として重要な化学種である金属-元素多重結合種のうち、特に鉄-窒素多重結合種に注目し、これらを合成し、構造、電子状態、反応性について研究を行った。アリールオキシド基を基本とした配位子を合成し、これらの配位子をもつ鉄錯体の合成を試みた。単核の鉄-窒素二重結合種、鉄イミド（Fe=NR）及び三重結合種鉄ニトリド（Fe≡N）錯体の合成を検討する中で、鉄イミドの生成とその高い反応性を示す結果が得られた。

研究成果の概要（英文）： Terminal metal nitrides (M≡N) and imides (M=NR) have been invoked as intermediates in synthetic or biological transformations. We focused on the iron-nitrogen multiple bond chemistry. First, new ligands consisted of aryloxides were prepared as supporting ligands for the iron complexes. Iron complexes with bulky aryloxides can be applied for synthesis of highly reactive iron nitrides, which were structurally characterized by X-ray crystallographic analysis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：鉄錯体・小分子活性化・アリールオキシド配位子

1. 研究開始当初の背景

鉄-窒素多重結合種に関する研究は、分光学的手法を用いて反応中間体として観測した例が多いが、適当な配位子を用いることで金属錯体としての単離例が報告されている。ごく最近になるまで、鉄末端ニトリド錯体の結晶構造に関する報告は全くなかった。2008年以降、ドイツ（K. Meyer）とアメリカ（J. M. Smith）の2つの研究グループから結晶構造が報告され、現在まで4例にとどまっている

（K. Meyer et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 2681-2684 (2008). J. M. Smith et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10515-10517 (2008); *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 3158-3160 (2009)）。鉄末端ニトリド種からアンモニアへの分子変換例として、気相中の反応の分光学的な観測例や、化学反応による量論反応例がある。J. M. Smithらは、過剰のTEMPO-Hをプロトン、電子源として用いることで、鉄に対し収率74%でアンモニアの生

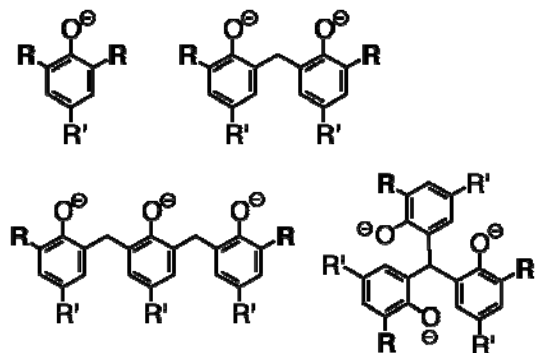
成を確認している。しかし、鉄ニトリド錯体から水素ガスを水素源としたアンモニアへの変換例は、架橋ニトリド種を含めてない。また、鉄錯体を中間体として単離した上での触媒的な分子変換例も報告されていない。唯一モリブデン錯体の例が報告されている (R. R. Schrock et al., *Science*, 301, 76-78 (2003))。また、高原子価の鉄ニトリド錯体として、唯一6価の[Fe(VI) N]錯体が77 Kマトリックス中で生成することが分光学及び理論計算から示されている。(J. F. Berry et al., *Science*, 312, 1937-1941 (2006))。国内においては、鉄単核錯体を用いた鉄-窒素多重結合種の研究報告例はない。

2. 研究の目的

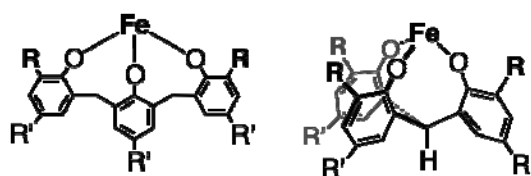
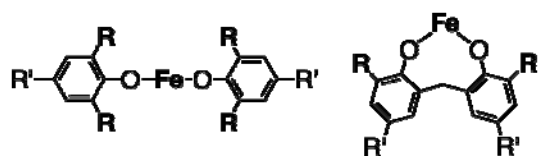
- (1) ハードな配位子を用いて高原子価鉄-窒素多重結合種を安定な錯体として単離し、その分子構造を明らかにすることで、反応中間体に関する理解を深める。
- (2) さらに、鉄-窒素多重結合種を鍵中間体として含窒素化合物へと誘導する。
- (3) 最終的には窒素分子の活性化により鉄-窒素多重結合種を生成し、さらに水素またはプロトン等を適切な条件下で反応させることで含窒素化合物へと誘導する。

3. 研究の方法

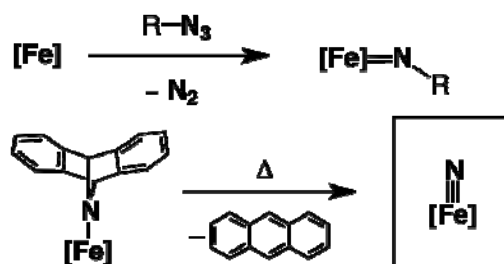
- (1) 配位子合成と前駆体となる鉄錯体の合成- 単座、2座、3座アリールオキシド配位子の合成を行う。アリールオキシドのオルト位の置換基として、嵩高い *tert*-ブチル基またはアダマンチル基を用いて検討を行う。



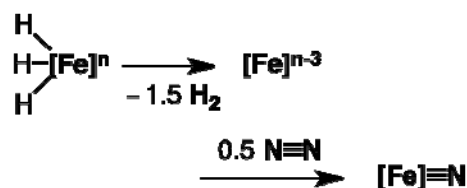
続いてこれらの配位子を持つ鉄錯体を合成する。鉄の出発原料として塩化鉄(FeCl₂)、鉄アミド(Fe[N(SiMe₃)₂]₂)、鉄アルコキシド(NaFe(O^tBu)₃)の3つの化合物を最初の選択肢とする。配位子と鉄化合物の適切な組み合わせによって前駆体となる錯体合成を行う。



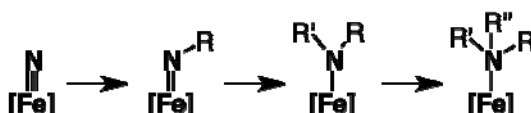
- (2) 鉄-窒素多重結合種の合成- で得た前駆体の鉄錯体とアジド化合物等の反応で、鉄-窒素多重結合化合物を合成する。嵩高いアリールアジドであるアダマンチルアジドを反応させる。また、立体的、電子的な効果を考慮し、様々なアリールアジドを反応させて、鉄-窒素2重結合種、鉄イミド錯体の合成を検討する。得られた錯体の結晶構造を明らかにし、理論計算と合わせて錯体の電子状態を理解する。熱反応によってアントラセンを、光反応で窒素分子を脱離させることによって、鉄-窒素3重結合種、鉄ニトリド錯体の合成を試みる。特に、鉄末端ニトリド錯体の単離を試み、結晶構造を明らかにする。



- (3) ヒドリド錯体の合成、窒素分子の直接的な分子活性化- アリールオキシド配位子を持つ鉄錯体にヒドリド試薬(LiHBEt₃等)を反応させて、高原子価状態の鉄ヒドリド錯体の合成を行う。水素の脱離を伴い生成する低原子価鉄錯体を鍵中間体あるいは鍵反応活性種として、窒素分子などの小分子の活性化反応を検討する。窒素分子の直接的な分子活性化により、鉄-窒素多重結合種の合成の検討を行う。

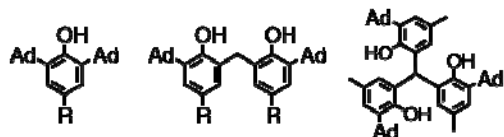


- (4) 含窒素化合物への分子変換- で得られる、反応活性な鉄-窒素多重結合化合物の窒素原子を化学的に修飾することで、様々な含窒素化合物へと誘導する。特に、水素または適切なプロトン源を反応させて生成し得るアンモニア NH₃については特に十分な検討を重ねる。

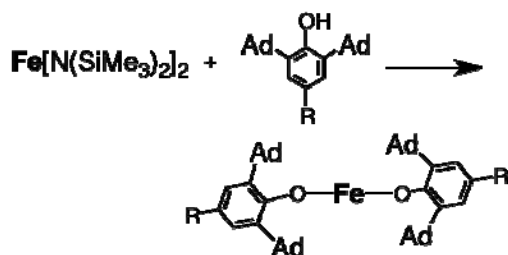


4. 研究成果

まず、錯体合成に用いるアリールオキシド配位子として単座、二座、三座配位子を合成した。



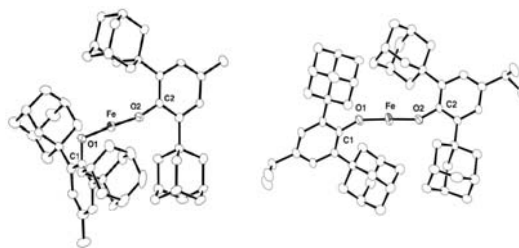
オルト位に嵩高いアダマンチル基を二つ持つアリールオキシド配位子と鉄アミド錯体 $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ とをトルエン中で反応させると、反応は速やかに進行し、二配位単核鉄錯体 $\text{Fe}(\text{OAr})_2$ が、空気、湿気に不安定な化学種として収率70%程度で得られた。常磁性種であり、Evans法によって磁気モーメントを $\mu_{\text{eff}} = 5.9 \mu_B$ と決定した。これは高スピンの $\text{Fe}(\text{II})d^6$ 錯体であることと矛盾しない。反応溶液としてTHFを用いた場合、THFが配位した三配位錯体となる事が分かった。THFが配位した錯体は、配位していないものと比較し、格段に反応性が低下した。アリールオキシド配位子のパラ位の置換基をメチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基と変えることで全て二配位の単核鉄錯体として得られたが、得られた鉄錯体の溶解性及び結晶性に違いをもたらすことが出来た。



溶液中の¹H NMRスペクトルからは二つの配位子は等価であるが、シグナルは常磁性種に特徴的な線幅の広いシグナルとして観測された。また化学シフト値は 64から -62.2 ppm と広範囲にわたって観測された。

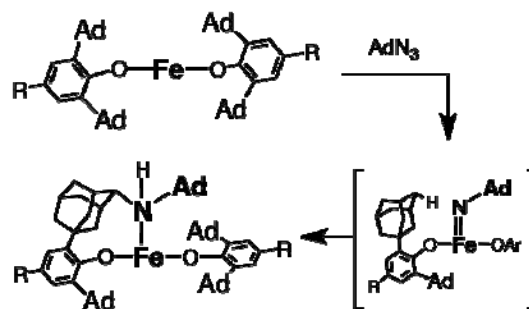
これらの二価鉄錯体のX線構造解析の結果、鉄は二配位直線型構造を取っている事が分かった。パラ位の置換基の違いによって、二つの配位子のアリールオキシド基の酸素周りの角度が大きく違う構造が得られた。しかし溶液中では二つの配位子は等価であることが観測されている事から、結晶構造ではパッキングの効果によるものと結論した。O-Fe-O角は 171.15(11)° とほぼ直線である。鉄-酸素結合長は平均で 1.774 Å であり、これまでに報告されている同様な二配位の鉄錯体に比べて、短くなっている事も分かった。

理論計算により電子構造について検討を行った。異なる多重度を想定し、構造最適化を行った。鉄周りが直線構造を取る事は再現さ

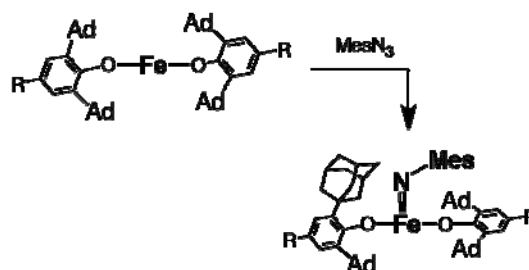


れたが、結合長等詳細な構造を再現するにはより高度な計算が必要であると思われる。

二配位鉄錯体の反応性を検討した。二電子還元反応による鉄-窒素二重結合種、イミド錯体の生成を期待してアジド化合物との反応を行なった。嵩高いアルキルアジドであるアダマンチルアジドとの反応では、窒素分子が脱離しアダマンチルイミド錯体が発生している事が示唆された。しかし、生成するイミド錯体の反応性の高さから、イミド錯体は単離することが出来なかった。形式的にアリールオキシド配位子のアダマンチル基の一つのC-H結合にイミド窒素が挿入したと考えられる。アルキルイミド錯体の反応性の高さが示唆される結果といえる。



一方、アリールアジドとして嵩高いメシチルアジドとの反応を行なうことで、目的とする鉄イミド錯体が得られた。分子構造についてX線構造解析により明らかにし、鉄原子周りは三配位であることが分かった。Fe=N二重結合が形成され、嵩高い配位子によって、立体的保護を受けていることが分かった。目的の一つとする鉄-窒素多重結合種の合成と構造解析に成功した。アジド化合物との反応で生成する鉄イミド錯体の安定性・反応性は、イミド窒素原子上の置換基に大きく依存する事が分かった。しかし、熱的に異性化反応が進行し、アダマンチルアジドの反応と同様に



アリーロキシド配位子上のアダマンチル基のC-H活性化されることが分かった。

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1件)

畑中 翼, 三宅 亮平, 石田 豊, 川口 博之、Synthesis of two-coordinate iron aryloxides and their reactions with organic azide: Intramolecular C-H bond amination, *J. Organomet. Chem.* **25**, 4046-4050 (2011). (査読有)

[学会発表](計6件)

石田 豊, 川口博之、アリーロキシド/アニリド混合型(ONO)配位子をもつバナジウムニトリド錯体の反応、日本化学会第91春季年会(2011)、2012年3月26日、慶應大学日吉キャンパス

黒木 堯、石田 豊、川口博之、アダマンチル基を有するフェノキシド配位子を用いたニオブ錯体の合成、日本化学会第91春季年会(2011)、2012年3月26日、慶應大学日吉キャンパス

福島 良介、石田 豊、川口博之、アニリド-アリーロキシド混合配位子を有するチタン錯体の合成と反応、錯体化学会第61回討論会、2011年9月17日、岡山理科大学

黒木 堯、石田 豊、川口博之、アリーロキシド三座配位子を用いたバナジウム錯体の合成、錯体化学会第61回討論会、2011年9月17日、岡山理科大学

石田 豊、川口博之、バナジウムイミド及びニトリド錯体の合成、構造及び反応、第58回有機金属化学討論会、2011年9月8日、名古屋大学東山キャンパス

黒木 堯、石田 豊、川口博之、可逆なC-H結合活性化を介したタンタルヒドリド錯体によるアジドおよびジアゾ化合物の還元反応、第58回有機金属化学討論会、2011年9月8日、名古屋大学東山キャンパス

6. 研究組織

(1)研究代表者

石田 豊 (ISHIDA YUTAKA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：00465931

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし