

氏名・（本籍）	はし 橋	もと 本	ひさ 久	こ 子
学位の種類	博士（理 学）			
学位記番号	理博第1428号			
学位授与年月日	平成7年3月24日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学専攻			
学位論文題目	Reactions of Unsymmetrical Diiron Complexes Bridged by Tetramethylfulvene or Phosphido Ligand（テトラメ チルフルベンまたはホスフィド配位子によって架橋された非 対称な鉄二核錯体の反応）			
論文審査委員	（主査） 教 授 荻 野 博 教 授 伊 藤 翼 教 授 工 藤 博 司 助 教 授 飛 田 博 実			

論 文 目 次

Chapter I	General Introduction
Chapter II	Reaction of a Tetramethylfulvene-Bridged Diiron Complex with Carbon Disulfide
Chapter III	Synthesis and Structure of an Unsymmetrical Diiron Complex Bridged by a Phosphido Ligand
Chapter IV	Reactions of a Phosphido-Bridged Diiron Complex with Alkynes
Chapter V	Reactions of a Phosphido-Bridged Diiron Complex with Hydrosilanes
Chapter VI	Summary

論文内容要旨

第1章 緒言

遷移金属二核錯体は、その複数の金属中心での協同効果による新しい反応性が期待されるため、近年非常に注目されている。特に、フラグメンテーションを防ぐ架橋配位子を有し、しかも2つの金属が異なる環境にある非対称な二核錯体は、基質を活性化する際にその2つの金属間で明確な役割分担が行われるため、反応場の設計と制御をより合理的に行なえるという利点がある。そのため、最近非対称な二核錯体の一種である混合金属二核錯体を用いた基質の活性化の研究例が増えているが、これまでのところ協同効果が働いている例はごくわずかである。

本研究では2つの金属中心の違いがそれほど大きくなく、効果的な反応場を提供する可能性がある非対称な等核二核錯体に着目し、すでに著者が合成しているこのタイプの錯体であるテトラメチルフルベン架橋鉄二核錯体1およびホスフィド架橋鉄二核錯体2と種々の小分子との反応について検討した。その結果、1あるいは2によって、二硫化炭素、種々のアルキンおよびヒドロシランが容易に活性化されることを見出した。

第2章 テトラメチルフルベン架橋鉄二核錯体と二硫化炭素との反応

テトラメチルフルベン架橋鉄二核錯体1を二硫化炭素中加熱還流すると三核、単核、および四核の3種類の新規なジチオカルボキシラート錯体が生成することを見出した(式1)。これらの錯体はフルベン配位子のエキソメチレン炭素と二硫化炭素との間で炭素-炭素結合生成が起こることによって生成した新しいジチオカルボキシラート配位子を含んでいる。この反応は、フルベン架橋二核錯体による炭素-炭素結合生成の初めての例である。また、これらの錯体のうち、三核および四核錯体のX線構造解析を行ない、これらの錯体が非常に特異な構造を持つことを明らかにした(四核錯体5の結晶構造を図1に示す)。すなわち、これらの錯体は、ジチオカルボキシラート錯体としては珍しい、四面体型のCS₂部分を持っており、その部分の炭素はsp³混成炭素になっている。これに対応して、その部分のC-S結合距離は、既知のジチオカルボキシラート錯体および二硫化炭素が挿入した遷移金属錯体のC-S結合距離の中で最も長い。なお、四核錯体5は、三核錯体3の1つのカルボニル配位子が単核錯体4で置換された構造をもっている。また、これらの錯体は溶液中でも同じ構造を保っており、三核および四核錯体のCS₂由来の炭素のシグナルはそのsp³性を反映して異常に高磁場に現れている。なお、反応機構についても考察した。

第3章 ホスフィド架橋二核錯体の合成と構造

この章ではホスフィド架橋二核錯体の新規合成法の開発とX線構造解析を行なった。そして、既知のホスフィド架橋錯体の方法を応用して式2に示す新しい合成法を見出した。この方法は2つの異なる単核の錯体をカップリングさせるもので、最初に鉄-鉄結合を持たない非対称な二核錯体6が生成する。この錯体に光を照射し、カルボニル配位子を1つ解離させることにより目的

とする錯体 2 を高収率で得た (スキーム 1)。この錯体の結晶にはホスフィド架橋上のフェニル基の配向が異なる独立な 2 分子が存在する。図 2 にそれらの ORTEP 図を示した。この錯体には鉄-鉄単結合が存在し、それをカルボニルおよびホスフィド配位子がほぼ対称的に架橋している。また、図 3 に示したように、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子と架橋ホスフィド上のフェニル基との間にかなり大きな立体反発があることが分った。

第 4 章 ホスフィド架橋鉄二核錯体とアルキンとの反応

ホスフィド架橋二核錯体 2 と種々のアルキンとの反応を検討したところ、アルキンが温和な条件下で容易に活性化されることを見出した。この反応はリン-炭素結合および炭素-炭素結合生成の両方を含む非常に珍しい反応である。例えば、式 2 に示したフェニルアセチレンとの反応では、鉄とリンとの間に 1 分子のアルキンおよび配位子のカルボニルが挿入した新規な架橋配位子を有する二核錯体 7 が高収率で得られ、これと共に同じアルキン-カルボニル-ホスフィドの連結を持つ配位子でキレートされた単核錯体 8 がわずかに得られた。この二核錯体 7 の ORTEP 図を図 4 に示す。この錯体ではアルキン-カルボニル-ホスフィド連結を持つ新しい配位子がそのリンで 1 つの鉄に配位しながらアルキン部分で 2 つの鉄に $\eta^1 : \eta^2$ -型で配位している。また、1 つのカルボニル配位子が非対称に 2 つの鉄を架橋していることが明らかになった。プロピオール酸メチルエステルあるいは無置換アセチレンを用いた場合には、式 3 に示したように 3 種類の生成物が高収率で得られた。このうち、最初の 2 つはフェニルアセチレンのときと同様の錯体であるが、もう 1 つの錯体はアルキンが 2 分子カップリングして挿入した構造をもつことがその 1 つの錯体 11 の X 線構造解析 (図 5) から、明らかになった。また、興味深いことに、この錯体の鉄-鉄結合は共有結合ではなく、片方の鉄からもう片方の鉄への配位結合であることがわかった。t-ブチルアセチレンとの反応では、アルキンとカルボニルのみが連結した配位子を有する二核錯体 15a と 15b が得られた (式 4)。これは溶液中で平衡混合物として存在している。アセチレンジカルボン酸ジメチルエステルとの反応では、これまでと類似のアルキン-カルボニル-ホスフィドの連結を持つ配位子を有する単核錯体 16 が得られた (式 5)。以上の二核錯体および単核錯体はいずれも架橋または末端カルベン錯体としての性質を持っている。また、生成物を比較すると、二核錯体の架橋炭素上には立体障害の小さい置換基あるいはメトキシカルボニル基のような電子吸引性の置換基が位置する傾向があることがわかった。これらの錯体の生成機構の鍵となる段階は

- (1) アルキンの金属への配位
- (2) 配位したアルキンとカルボニル配位子のカップリング
- (3) アルキン-カルボニル-ホスフィド結合の生成
- (4) アルキンが 1 分子挿入した二核錯体のカルベン炭素と新たなアルキンのカップリングであると考えられる。

第5章 ホスフィド架橋鉄二核錯体とヒドロシランとの反応

ホスフィド架橋鉄二核錯体2とヒドロシランとの反応を検討したところ、ヒドロシランのSi-C結合が2により活性化されて再分配反応が起こることを見出した。すなわち、錯体2と2当量のジヒドロシランを反応させると、最終的にモノヒドロシリレン架橋鉄二核錯体と第3級シランが生成することがわかった(式6)。これは化学量論的なヒドロシランの再分配反応とみなすことができる。これまでに、ヒドロシランの再分配反応が起こる例はロジウムや白金などの触媒系では良く知られており、それらの場合、ヒドロシランのオリゴマー化反応などと併発することが多い。それらに対し、この式7の反応では、選択的に第2級シランから第3級シランおよび一置換シリレン架橋錯体の生成のみが起こっている。また、2当量のジヒドロシランの代わりに1当量のジヒドロジシランあるいはモノヒドロジシランを用いた場合にも、同様の生成物が得られることがわかった(式7)。このことは反応の途から同じプロセスを通っていることを示唆しており、反応機構を考える上で重要な情報となった。さらに、いずれのシランとの反応においても、途中でいくつかの中間体を各種NMRスペクトルにより観測することができた。その結果、反応の初期に生成する中間体はシリル基とヒドリドを持ち鉄-鉄結合を持たないホスフィド架橋二核錯体aおよび鉄-鉄結合を持ちシリル基と架橋ヒドリドおよび架橋ホスフィドを有する二核錯体bであることがわかった(チャート1)。これらの化学量論的再分配反応を説明する可能な機構の鍵となる段階は

- (1) Si-H結合の酸化的付加
- (2) 架橋ヒドリドおよび架橋ホスフィドを持つ中間体の生成
- (3) シリル(シリレン)中間体の生成
- (4) シリル(シリレン)中間体上での置換基の[1, 3]-転位
- (5) 第3級シランの還元的脱離

から構成される。さらに、これらの反応を第1級シランに拡張したところ、触媒的なヒドロシランの再分配反応が見つかった。この反応では無置換シリレン架橋二核錯体21がNMRにより観測され、これが触媒反応における重要な活性種として働いていると考えられる(チャート2)。この反応の可能な機構には、前述の化学量論的なヒドロシランの再分配反応における5つの鍵となる段階のほかに3種類の水素の転位、すなわち鉄からケイ素、鉄から鉄、およびケイ素から鉄への転位が含まれると推定される。

第6章 結語

本研究の成果をまとめ、非対称な等核二核錯体が緒言でのべた“複数の金属の協同効果”をはっきりと示すことを明らかにした。

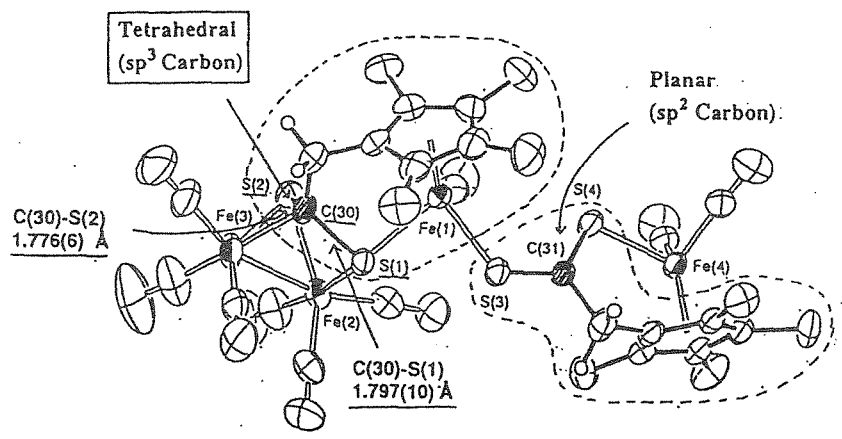
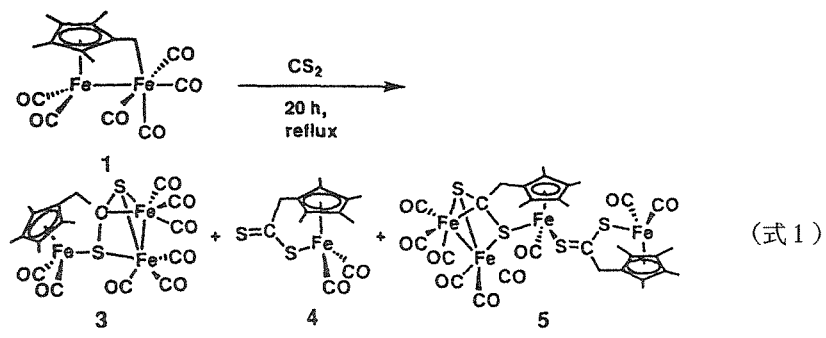
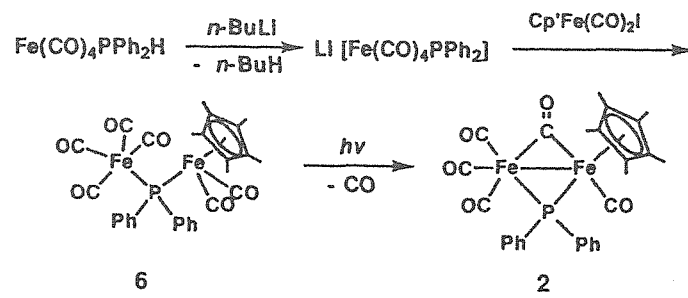


图 1



スキーム 1

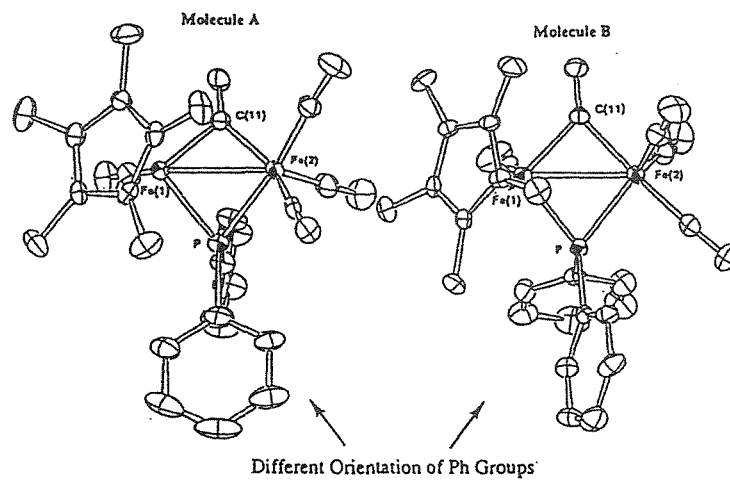


図 2

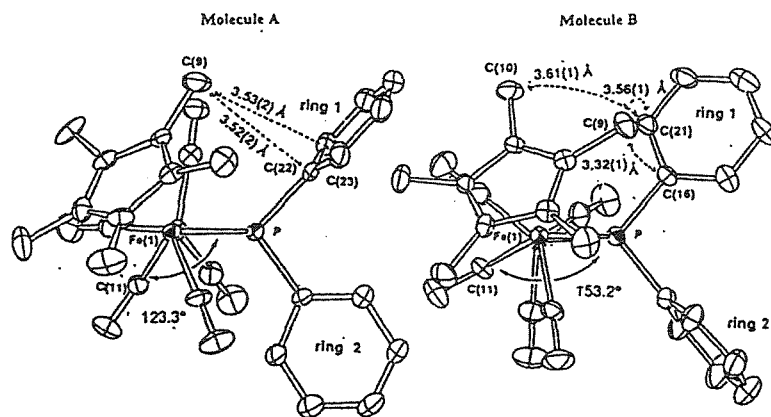
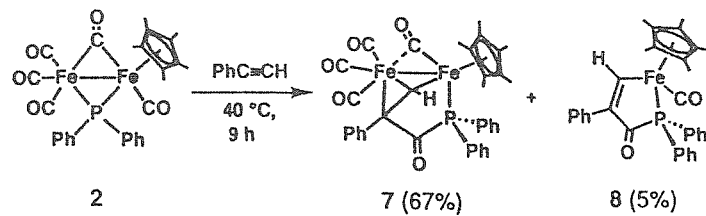


図 3



(式 2)

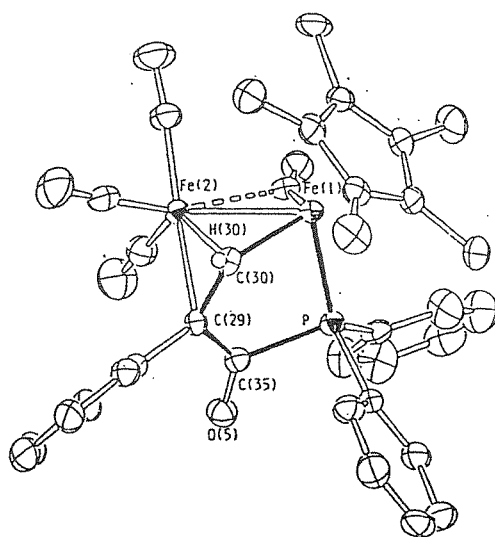
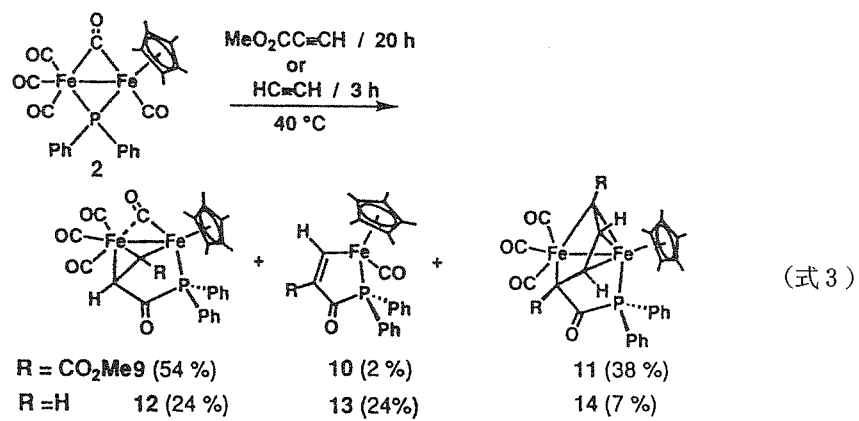


図 4



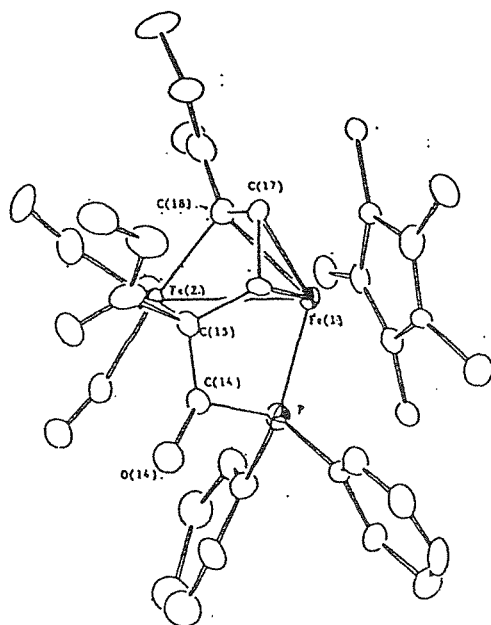
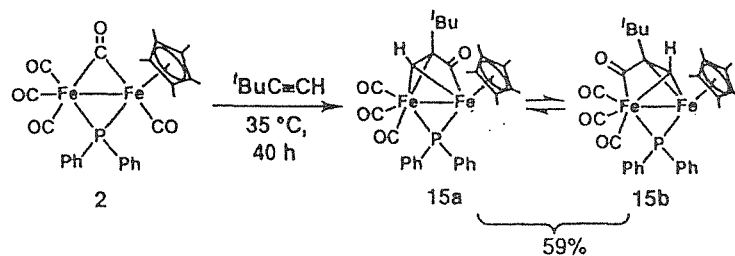
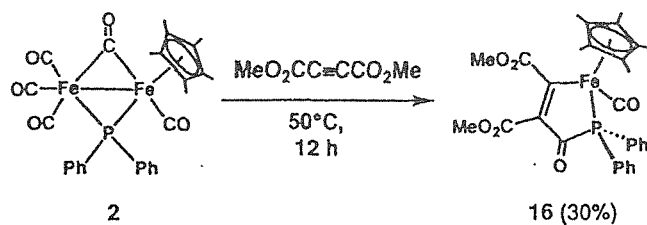


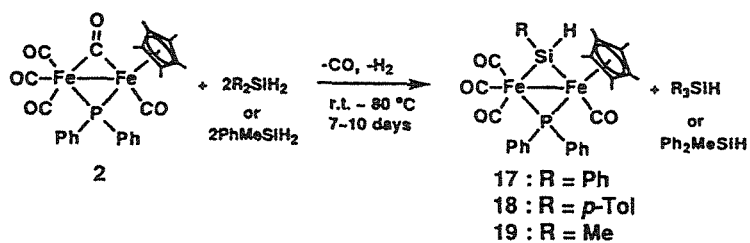
图 5



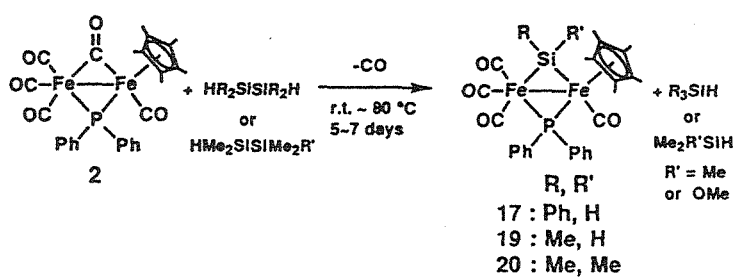
(式 4)



(式 5)



(式6)



(式7)

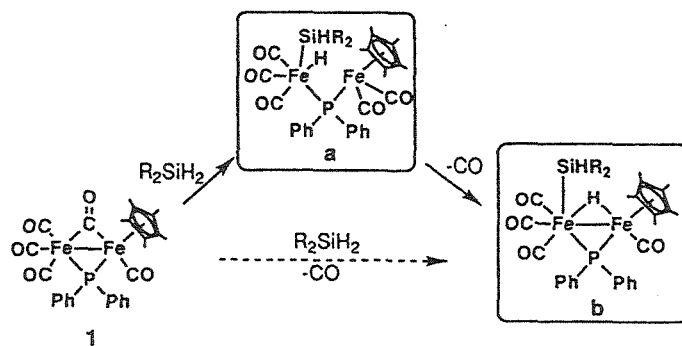


チャート 1

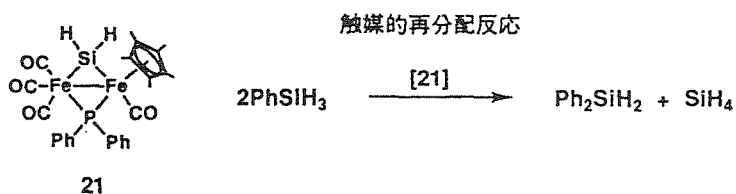


チャート 2

論文審査の結果の要旨

この論文は著者が合成したテトラメチルフルベンまたはジフェニルホスフィドで架橋された非等価な鉄二核錯体 ($\eta^1: \eta^5\text{-CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4\text{)-Fe}_2(\text{CO})_6$ (1)および ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)$ (2)について、これらの非対称性が幾つかの小分子との反応性に及ぼす影響を調べたものである。本論文の主な成果を以下に列記する。

- 1) 錯体 1 と二硫化炭素との反応で、1 のテトラメチルフルベン配位子のエキソメチレン炭素と二硫化炭素との間で C-C 結合形成が起こり、前例の無いジチオカルボキシラート配位子 “ $\text{S}_2\text{CCH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$ ” を含む単核、三核および四核錯体が生成することを、各種スペクトルおよび三核、四核錯体の X 線構造解析によって明らかにした。特に三核および四核錯体は、取り込まれた CS_2 部分の炭素が極めて珍しい歪んだ四面体型配置をとっており、そのため既知のジチオカルボキシラート錯体の中で C-S 結合が最も長く、また CS_2 部分の ^{13}C NMR シグナルが最も高磁場に現われることを見出した。
- 2) ホスフィド架橋錯体 2 の高収率の合成法を新たに開発した。またその X 線構造解析により 2 は一方の鉄がかさ高いペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を持ち、二つの鉄はホスフィドおよびカルボニルによってほぼ対称に架橋されていることを明らかにした。
- 3) 錯体 2 は様々なアルキンと温和な条件で反応し、一つあるいは二つのアルキンとカルボニル配位子が鉄-リン結合に挿入した新しい配位子を含む二核または単核錯体を与えることを見出した。この反応および生成する架橋配位子はいずれも前例がなく、非対称な二つの鉄の役割分担と協同効果が新しい反応性を生み出していると考えられ、注目に値する。
- 4) 錯体 2 は様々なジヒドロシランおよびヒドロジシランとも反応してケイ素上の置換基の再配列を引き起こし、シリレン架橋鉄二核錯体と第 3 級シランを与えることを明らかにした。一般に Si-C 結合は不活性であり、強いルイス酸存在下あるいは高温といった厳しい条件下でなければ開裂しないが、錯体 2 存在下ではそれが温和な条件で容易に起こる。その可能な機構として、著者はシリル(シリレン)錯体中間体上での置換基の転位を経由する機構を提案した。また、トリヒドロシラン PhSiH_3 との反応では再配列は触媒的に進行し、 Ph_2SiH_2 と SiH_4 を与えることを見出した。この反応では途中で観測されるホスフィドと無置換シリレンで架橋された鉄二核錯体が重要な触媒活性種として働いていると考えられ、これもまた非対称な二つの鉄の役割分担と協同効果が新しい反応性を生み出す良い例を提供している。

本論文は著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、橋本久子提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。