

ジエン配位子をもつ非カルボニル 0 価鉄錯体の合成とその C-H 官能基化における反応性

(慶大理工) ○北澤 瑤一・河内 卓彌・垣内 史敏

Synthesis of Non-Carbonyl Zero-Valent Iron Complexes Bearing Diene Ligands and Their Reactivities in C-H Functionalization. (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)

○Yoichi Kitazawa, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi

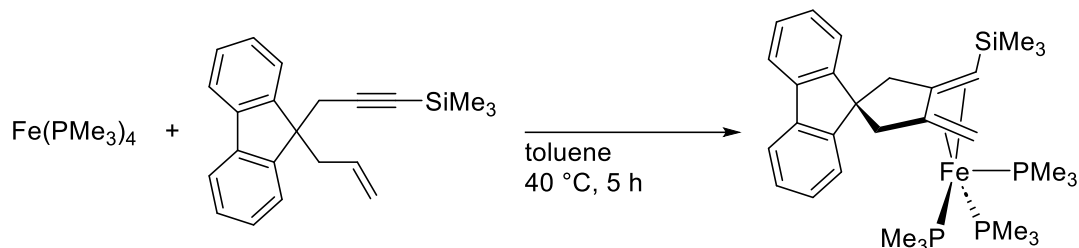
While there have been known many iron(0) complexes bearing highly electron-accepting, a carbon monoxide ligand, such as pentacarbonyliron, only limited examples are known for “non-carbonyl” zero-valent iron complexes. Here we present that the reaction of $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$, which is present as an ortho-metalated iron(II) complex, with 1,6-enynes provides a convenient route for the synthesis of iron(0) complexes bearing a 1,3-diene ligand.

Recently, we reported the hydroarylation cyclization of 1,6-enynes with aromatic ketones via ortho-C-H bond cleavage by the $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ catalyst. During the course of the research, we reacted the iron phosphine complex with a 1,6-enyne and observed the formation of an iron(0) diene complex bearing three phosphine ligands and a 1,3-diene ligand, which may be formed by cycloisomerization of the 1,6-enyne substrate. This complex was observed by NMR monitoring of the reaction of the 1,6-enyne using the $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ catalyst and functions as a catalyst for the hydroarylation cyclization.

Keywords : Iron Complex; Enyne; Diene Ligand; Non-Carbonyl Complex

0 価鉄錯体はペンタカルボニル鉄をはじめとして、電子受容性が高い一酸化炭素を配位子にもつ鉄錯体は数多く知られているが、一酸化炭素を配位子に持たない 0 価鉄錯体の例は限定的である。今回我々は、オルトメタル化した二価錯体として存在している $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ と 1,6-エンインの反応により 1,3-ジエンを配位子とする 0 価鉄錯体が簡便に合成できることを見出した。

最近、当研究室では $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 触媒による芳香族ケトンのオルト位 C-H 結合切断を経る 1,6-エンインの環化ヒドロアリール化反応を報告しており¹⁾、その研究過程で鉄ホスフィン錯体と 1,6-エンインの反応を検討した。その結果、環化異性化により生じる 1,3-ジエンと三個のトリメチルホスフィン配位子をもつ 0 価鉄錯体が得られた。この錯体は $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 触媒を用いた環化ヒドロアリール化の反応系の NMR 測定により観測されるとともに、本反応の触媒としても利用可能であることがわかった。



1) Y. Kitazawa, T. Kochi, F. Kakiuchi, F. *Tetrahedron Lett.* **2025**, 155, 155409.