

## 多座配位子を用いる第二級ホスフィンオキシド, ホスフィナート, またはホスフィン酸エステルが配位した鉄錯体の合成

(奈良女大理) ○谷口 明日香・佐々木 捷悟・浦 康之

Synthesis of Iron Complexes Coordinated with a Secondary Phosphine Oxide, Phosphinates, or Phosphinic Acid Esters Using Multidentate Ligands (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Asuka Taniguchi, Shogo Sasaki, Yasuyuki Ura

Secondary phosphine oxides (SPOs) can be coordinated to metal in various forms, and the reactivity of SPO-coordinated complexes is of interest as well as their structures. In this study, we synthesized novel iron complexes using a ligand **L1** with SPO and bipyridine moieties. The synthesis of iron complexes was also investigated using **L2** and **L3** with phosphinic acid ester moieties obtained from **L1**. When **L1** and  $\text{FeBr}_2$  reacted in THF under Ar/CO and crystallized under Ar, **1** was formed. On the other hand, when the same reaction was followed by crystallization under air, Fe and P in **L1** were oxidized, yielding **2** bridged by phosphinate ligands. A similar reaction under air produced **3**. The reaction of **L2** with  $\text{FeBr}_2$  in MeOH under air also produced **3**. On the other hand, the reaction of **L3** with  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  under air gave **4**.

**Keywords** : iron complex, secondary phosphine oxide, phosphinate, phosphinic acid ester, multidentate ligand

第二級ホスフィンオキシド (SPOs) は金属に対し多様な形式での配位が可能であり, SPO が配位した錯体の構造と共にその反応性にも興味を持たれる。本研究では, SPO とビピリジン部位をもつ配位子 **L1**<sup>1)</sup> を用いて新規鉄錯体の合成を行った。また, **L1** から得られるホスフィン酸エステル部位をもつ **L2**, **L3** も用いて錯体合成を検討した。

THF 溶媒中, Ar/CO 下において **L1** と  $\text{FeBr}_2$  を反応させ Ar 下で結晶化したところ, **L1** が NNO 型で配位した錯体 **1** が生成した。一方, 同様の反応後に空気下で結晶化すると, 鉄原子と **L1** のリン原子が酸化され, ホスフィナート配位子で架橋された二核錯体 **2** が得られた。同様の反応を空気下で行ったところ **2** と類似の錯体 **3** が生成した。従って, 鉄原子存在下において **L1** の SPO 部位が空気によって容易に酸化されることがわかった。また, メタノール溶媒中, **L2** と  $\text{FeBr}_2$  との反応を空気下で行うと **L1** を用いた場合と同じく **3** が生成した。一方, **L3** と  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  を空気下で反応させると, 鉄原子に 2 個の **L3** が配位した錯体 **4** が得られた。

