

アルミニウム(I)ヒドリドが配位した鉄錯体の合成および性質

(東北大院理) ○佐藤 啓太・小室 貴士・橋本 久子

Synthesis and Properties of an Iron Complex Ligated by Aluminum(I) Hydride (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Keita Sato, Takashi Komuro, Hisako Hashimoto

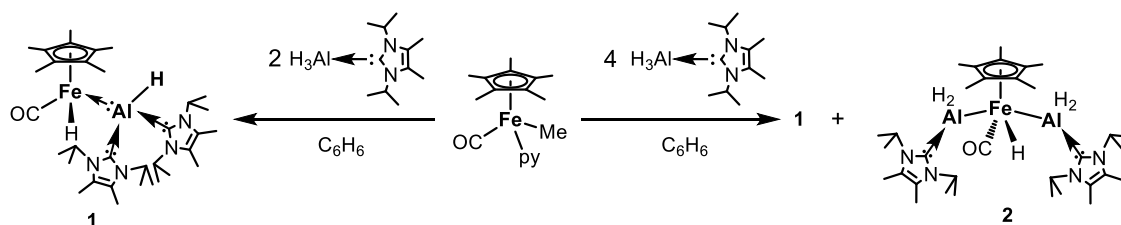
Hydroaluminylenes (:AlH) are the most fundamental aluminum(I) species, but its property is almost unknown due to a lack of isolated examples.^{1,2} We recently succeeded in the one-pot synthesis and isolation of a hydroaluminylene complex through double Al–H bond activation of $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NHC}$ by a methyl tungsten complex.

In the present study, this synthetic method was applied to the inexpensive and earth-abundant iron of 3d metal. Thus, the hydroaluminylene complex of iron, $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{H})\text{Fe}\leftarrow\text{:AlH}(\text{NHC})_2$ (**1**), was synthesized in 43% yield by the reaction of an iron methyl complex with $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NHC}$ (2 equiv.) (Scheme 1). When an analogous reaction was carried out using 4 equiv. of $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NHC}$, not only complex **1** but also $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{H})\text{Fe}[\text{AlH}_2(\text{NHC})]_2$ (**2**), having two Al(III) species coordinated to the iron center, were obtained in 1 : 1 molar ratio. In this presentation, we will report the structure, electronic state, and spectroscopic properties (NMR and IR) of **1** and **2**.

Keywords : Monovalent aluminum; Aluminum hydride; Iron complex; *N*-Heterocyclic carbene; Synthesis

最も基本的なアルミニウム 1 価化学種である「ヒドロアルミニレン(:AlH)」は、単離された例がほとんどなく、その性質について未解明な部分が多い¹⁾²⁾。我々は最近、タングステンメチル錯体を用いて、 $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NHC}$ の 2 つの Al–H 結合を活性化することで、ヒドロアルミニレンが配位した錯体のワン・ポット合成と単離に成功した。

本研究では、この合成法を 3d 金属の鉄に応用し、鉄メチル錯体と $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NHC}$ (2 当量)との反応を行ったところ、鉄ヒドロアルミニレン錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{H})\text{Fe}\leftarrow\text{:AlH}(\text{NHC})_2$ (**1**)が収率 43%で得られた(Scheme 1)。同様の反応を 4 当量の $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NHC}$ を用いて行くと、**1**に加えて、Al(III)種が 2 つ鉄に配位したビス(アルミニル)錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{H})\text{Fe}[\text{AlH}_2(\text{NHC})]_2$ (**2**)がモル比 **1** : **2** = 1 : 1 で生成することが分かった。本発表では、錯体 **1** および **2** の構造、電子状態や分光学的性質(NMR, IR)について報告する。



Scheme 1 ヒドロアルミニレン錯体 **1** およびビス(アルミニル)錯体 **2** の合成

1) M. Driess et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9732.

2) H. Braunschweig et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16945.