

[CpFe(Dppe)Cl]の Cl/I 交換反応

日大生産工(院) 梅垣 直央 日大生産工 津野 孝

1. 緒言

有機遷移金属錯体の中で不斉触媒として期待されているものの1つとしてハーフサンドイッチ型有機金属錯体がある。この化合物の一般式は $[\eta^n-C_nH_nMLL'X]$ として表記され、中心金属は炭素原子と同様なキラル中心となる。この $[\eta^n-C_nH_nMLL'X]$ の単座配位子Xの解離から生成する16電子不飽和錯体 $[\eta^n-C_nH_nMLL']^+$ は、 $[\eta^n-C_nH_nMLL'X]$ の立体化学を保持した場合、不斉触媒として期待されるが、炭素カチオンのような平面が準安定化構造の場合、触媒活性は期待できない。従って、 $[\eta^n-C_nH_nMLL']^+$ の安定構造が平面であるか、四面体であるかを明確にすることは、不斉触媒の観点から極めて意義深い。このような背景から本研究室では光学活性ハーフサンドイッチ型錯体の異性化反応及び単座配位子の解離反応について検討している。中心金属が光学活性を有するハーフサンドイッチ型有機金属錯体の核をルテニウムとした $[\eta^5-CpRu(P-P')Cl]$ は、不斉触媒として機能するものが知られており、Ru(P-P')のキレート環が5員環の場合、 $[\eta^5-CpRu(P-P')]^+$ が比較的安定に四面体構造を保つことを明らかにしている。ルテニウムは良好な触媒活性を示すものも、高価であることが欠点である。しかし、同一族の前周期遷移金属である鉄がルテニウムと同様な触媒活性を示すとすれば、極めて安価となる。今回、中心金属を鉄(II)とする[CpFe(Dppe)Cl]を用いて、Cl/I交換反応について検討した。

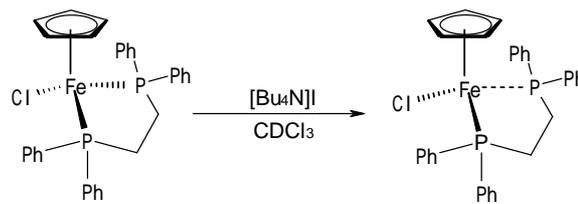
2. 実験

合成: 使用した溶媒は、すべて脱水・アルゴン置換したものをを用いた。合成はシュレンクを用い、すべてアルゴン雰囲気下で行った。

[CpFe(Dppe)Cl]のCl/I交換反応: Cl/I置換反応は、[CpFe(Dppe)Cl](ca. 0.0018 mmol)と[Bu₄N]I(ca. 0.035 mmol)を5 mm NMRチューブ中に移し、CDCl₃(0.4 mL)に溶解した。溶解直後に、プローブ内を恒温(283, 288, 293, 303, 306, 310 K)に調整したBruker社製 Avance-400装置を用い、¹H-NMR測定した。[CpFe(Dppe)I]のCp水素の積分強度より定量し、速度定数*k*を決定した。得られた*k*と測定温度から、活性化エネルギー*E_a*、頻度因子*A*、活性化パラメータΔ*H*[#]、Δ*S*[#]、Δ*G*[#]をそれぞれ求めた。

3. 結果・考察

CDCl₃中、303Kにおける[CpFe(Dppe)Cl]の[Bu₄N]Iによる交換反応(Scheme 1)の¹H-NMRスペクトルの経時変化をFig. 1に示す。Fig. 1の4.12と4.19 ppmの一重線は、それぞれ[CpFe(Dppe)Cl]と[CpFe(Dppe)I]のCp水素である。これら水素の積分値の変化は、すべての測定でCl/I交換反応が一次反応として解析でき、これらの反応速度をTable 1に示す。また、アレニウスプロットをFig. 2に示す。



Scheme 1. Cl/I Substitution reaction of [CpFe(Dppe)Cl] to [CpFe(Dppe)I]

活性化エネルギー*E_a*(93 kJ mol⁻¹)は[CpRu(Prophos)Cl]のCDCl₃/CH₃OH=9:1 (v/v)中におけるCl/I交換反応の値(88 kJ mol⁻¹)と比べ5 kJ mol⁻¹ほど高かった。しかし、[CpRu(Prophos)Cl]のCDCl₃中でのCl/I交換反応は極めて遅いことが明らかにされており、[CpFe(Dppe)Cl]はCDCl₃中で容易にCl/I交換反応が進行した。これは、CDCl₃

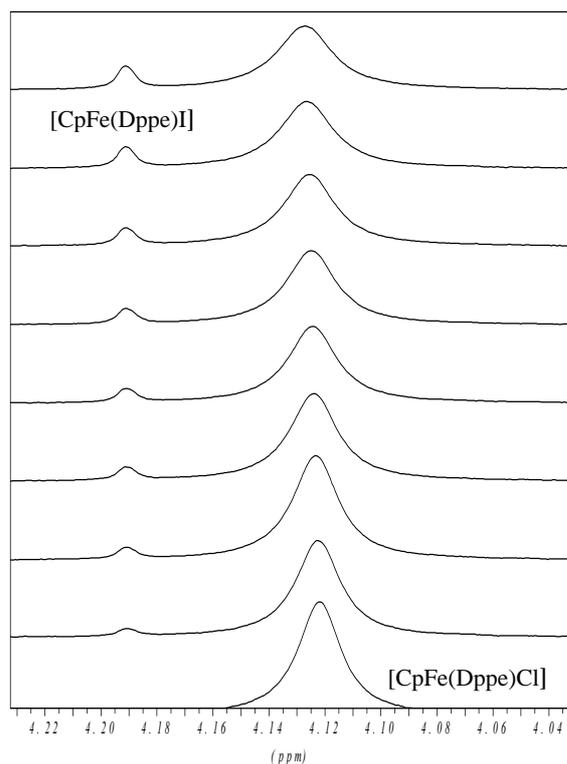


Fig. 1. Time resolved ^1H NMR spectra of the Cl/I substitution reaction of $[\text{CpFe}(\text{Dppe})\text{Cl}]$ to $[\text{CpFe}(\text{Dppe})\text{I}]$

中で容易に $[\text{CpFe}(\text{Dppe})]^+$ を生成していることを示唆している。活性化エントロピーは負の値を有しており、これは、解離したイオン種が溶媒和を受けていることを示している。

Table 1. Kinetics of disappearance of $[\text{CpFe}(\text{Dppe})\text{Cl}]$ in the Cl/I exchange reaction with $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ in CDCl_3 and activation parameters.

Reaction	Added salt	Temp (K)	k_1 (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min^{-1})
$[\text{CpFe}(\text{dppe})\text{Cl}]$		283	3.0×10^{-3}	231
$[\text{CpFe}(\text{Dppe})\text{I}]$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	288	4.4×10^{-3}	158
		293	1.4×10^{-2}	50
		303	3.4×10^{-2}	20
		306	4.8×10^{-2}	14
		310	9.6×10^{-2}	7.2

Activation energy $E_a = 93 \text{ kJ/mol}$
 Frequency factor $A = 5.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$
 Activation enthalpy $\Delta H^\ddagger(306\text{K}) = 93 \text{ kJ/mol}$
 Activation enthalpy $\Delta S^\ddagger(306\text{K}) = -9.0 \text{ J/mol}$
 Gibbs free energy $\Delta G^\ddagger(306\text{K}) = 90 \text{ kJ/mol}$

この反応では、 $[\text{CpFe}(\text{Dppe})\text{Cl}]$ の中心金属は不斉核ではないため、 $[\text{CpFe}(\text{Dppe})]^+$ のDppeの反転に関する過程がブラックボックスとなっている。この過程を明らかにするためには、キラル炭素を含む炭素鎖で連結した二座リン配位子を用いて、ジアステレオマー異性化に基づく速度を決定する必要がある。今度、Prophosを配位子とする光学活性 $[\text{CpFe}(\text{Prophos})\text{Cl}]$ を合成し、異性化ならびにCl/I交換反応の速度を決定していく予定である。

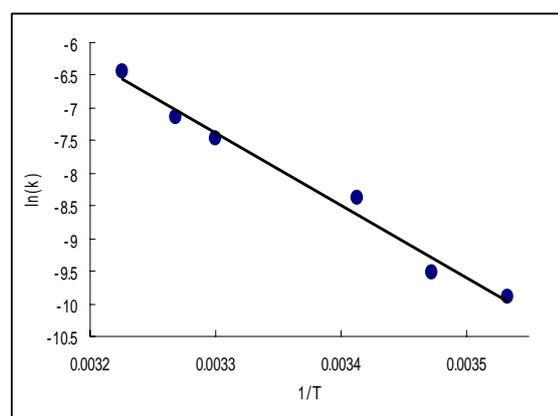


Fig. 2. Arrhenius plots of the Cl/I exchange reaction of $[\text{CpFe}(\text{Dppe})\text{Cl}]$ to $[\text{CpFe}(\text{Dppe})\text{I}]$.

5. 参考文献

- 1) Mays, M. J.; Sears, P. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1873.
- 2) Evans, D. J.; Hitchcock, B. P.; Leigh, J. G.; Nicholson, K. B.; Niedwiwski, C. A.; Nunes, S. F.; Soares, F. S. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 319, 147-158.