

光学活性[CpFe(Prophos)NCMe]I の MeCN/CN 交換反応

日大生産工(院) ○池 隼斗 日大生産工 津野 孝
レーゲンスブルグ大 ヘンリ・ブルナー

[緒言]

18 電子[CpRu(P-P')Hal]ハーフサンドイッチ型錯体の Cp 配位子は、三つのシス配位の位置を占有し、残る三つの配位子の関係から中心金属核が四つの異なる配位子に囲まれていることになり、sp³炭素と類似した四面体構造をとっている¹⁾。従って、四つの配位子が異なる場合、金属核中心の鏡像異性体が存在する。金属核が18 電子となっている有機金属化合物からの配位子の解離はよく起こる反応で、M-L 結合の解離で配位子 L が電子対を有する。その結果、中間体は出発物質と比べ 2 電子不足し、16 電子不飽和状態となる。この状態の錯体は触媒的反応における重要な活性種となり、配位子の解離による不飽和錯体の形成機構を解明することは極めて重要である¹⁾。18 電子[CpRu(P-P')Hal]型ハーフサンドイッチ錯体は極性溶媒中で容易にハロゲン化物イオンが解離し、不飽和 16 電子[CpRu(P-P')]⁺中間体を与える。この様な中間体は様々な触媒的合成反応へ利用されている。この中間体は配位子が解離した際、その構造がピラミダルを保持するか、プラナーとなるかについての証明は、この様な錯体を利用した不斉触媒的合成に関して極めて意義深い。中間体がピラミダルな構造であれば不斉触媒として期待できるが、プラナーな構造であると不斉触媒としては期待できない。近年、[CpRu(P-P')]⁺の立体化学を明らかにするため Brunner と Tsuno らは、(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)-[CpRu(Prophos)Cl]のハロゲン交換反応とエピマー反応に対する速度論的

検討を行い、Cl⁻が解離した 16 電子不飽和[CpRu(Prophos)]⁺錯体が、もとの飽和錯体の立体化学を保持したピラミダル構造が準安定であることを報告した²⁾。

Ru と同族元素の Fe(II)を中心金属とした[CpFe(P-P')Hal]も Ru 同様に多くの反応に触媒として利用されている。先に[CpFe(Prophos)I]の I/Cl 交換反応について検討したが、Fe は微量な酸素によって酸化され常磁性物質を形成してしまい、NMR シグナルのブローディングが起り、速度の決定に困難を要した。そこで、I を MeCN へ交換した[CpFe(Prophos)NCMe]I を調製し、この錯体の MeCN/CN 交換反応を行ったところ、ブローディングが認められないスペクトルが得られ、速度を決定できた。今回、これら結果について報告する。

[実験]

[CpFe(Prophos)NCMe]I の合成：トルエン溶媒中に[CpFe(CO)₂I]と Prophos を加え 100-W 高圧水銀灯を用いて光照射を行った。反応溶液を真空濃縮し、残分を塩化メチレン/ヘキサンで再結晶することにより[CpFe(Prophos)I]を得た。この錯体を、アセトニトリル中で攪拌した。濃縮残分を塩化メチレン/ヘキサンで再結晶し、[CpFe(Prophos)NCMe]I を得た。

[CpFe(Prophos)NCMe]I の MeCN/CN 交換反応：NMR チューブに[CpFe(Prophos)NCMe]I と [Bu₄N]CN を加え重水素化クロロホルムに溶解後、直ちに NMR 測定装置を用いて交換反応を追跡した。

MeCN/CN exchange reaction of an optical active complex [CpFe(Prophos)NCMe]I

Hayato IKE, Takashi TSUNO, Henri BRUNNER

[結果・考察]

[CpFe(Prophos)NCMe]I は X 線単結晶構造解析(**Figure 1**)より, 立体化学は(S_{Fe}, R_C)体であることが明らかとなった。

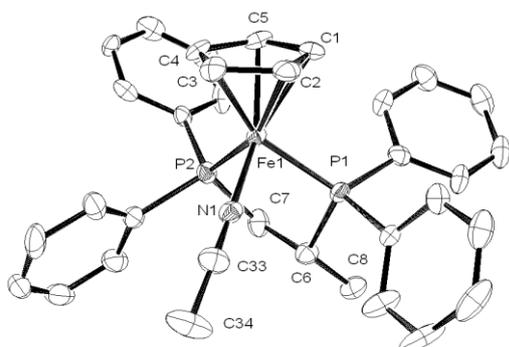
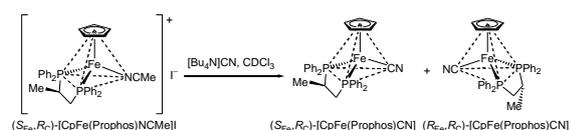


Figure 1. Molecular structure of (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]I. Hydrogen atoms, two dichloromethane molecules, and a iodide ion are omitted for clarity.

(S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]I の MeCN/CN 交換反応を $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR より追跡した。**Figure 2** に示したように, この交換反応では(S_{Fe}, R_C)/(R_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)CN]が, ほぼ 1:1 で生成しており, また生成物のジアステレオマー間の異性化反応は測定温度条件下では認められなかった。従って, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR 積分値から交換速度定数と動力的パラメータを決定した

Table 1. The MeCN/CN exchange reaction of (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]I with [Bu_4]CN in CDCl_3



Temp (K) k (s^{-1}) half-life (min) Ratio of (S_{Fe}, R_C) / (R_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)CN]

293	4.0×10^{-5}	290	52 / 48
300	9.5×10^{-5}	120	52 / 48
307	3.1×10^{-4}	38	52 / 48
313	8.1×10^{-4}	14	50 / 50

Activation energy $E_a = 120 \text{ kJ mol}^{-1}$

Frequency factor $A = 1.67 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$

Activation enthalpy (300 K) $\Delta H^\ddagger = 118 \text{ kJ mol}^{-1}$

Activation entropy (300 K) $\Delta S^\ddagger = 57 \text{ J mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Gibbs free energy (300 K) $\Delta G^\ddagger = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$

(Table 1)。Ru 錯体のハロゲン交換反応の 300 K における活性化エントロピーは負の値であった

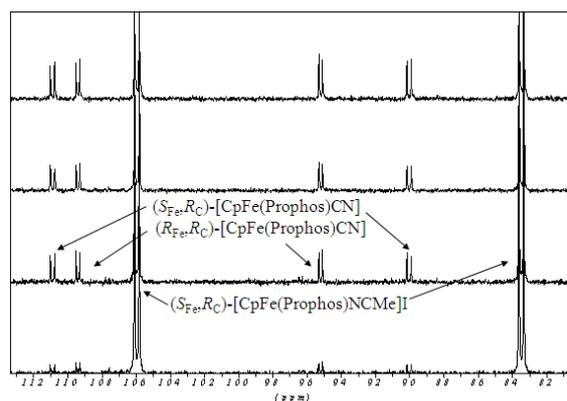
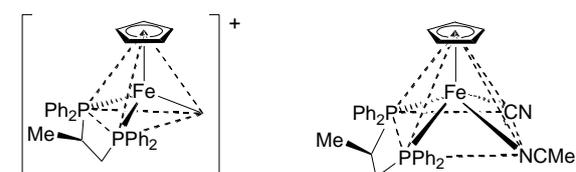


Figure 2. Time-resolved $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]I in the presence of [Bu_4]CN at 293 K in CDCl_3



(S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)]⁺ [CpFe(Prophos)(CN)NCMe]
Scheme 1. (a) pyramidal intermediate (b) square pyramidal intermediate

のに対して²⁾, Fe 錯体の活性化エントロピーは正の値として求められた。この結果は, Fe 錯体の単座配位子交換反応が **Scheme 1** に示したカチオン中間体[CpFe(Prophos)]⁺を経由しない機構で進行していることか示唆された。そこで, 演者らは CN^- は強い求核試薬であることから, 中間体が [CpFe(Prophos)(CN)NCMe]

(**Scheme 1**) のような 20 電子ピラミダル構造を経由した機構を考察した。この機構を明らかにするために, カウンターイオンを PF_6^- とした (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe] PF_6 を合成し, この錯体と (S_{Fe}, R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]I のジアステレオマー間の異性化について比較検討した。その結果, カウンターイオンによる異性化の速度に殆ど差は認められなかった。この結果は, 16 電子不飽和錯体[CpFe(Prophos)]⁺を経由し配位子交換が進行していることを示唆している。

[参考文献]

- 1) Brunner, H.; Tsuno, T. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1501-1510.
- 2) Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 3514-3525.