

## 光学活性[(arene)Ru(pesa)PPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>のエピマー化反応

日大生産工(院) ○宮原 千絵美 日大生産工 津野 孝  
レーゲンスブルグ大 ヘンリ・ブルナー

### 1. 緒言

ハーフサンドイッチ型金属錯体 [(arene)M(L-L')L]は、溶液中で一つの配位子を解離し、16電子不飽和中間体を与える。このような中間体の立体化学の解明は、不斉触媒利用の観点から極めて重要である。先に演者らは、 $[\eta^5\text{-CpRu(Prophos)X}]$  ( $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ )<sup>1,2)</sup>および $[\eta^5\text{-CpFe(Prophos)NCMe}]\text{X}$  ( $X = \text{PF}_6^-, \text{I}^-$ )<sup>2,3)</sup>の単座配位子の解離により誘導される16電子不飽和錯体 $[\eta^5\text{-CpM(Prophos)}]^+$ の安定性について報告した。サリチルアルデヒドと(S)-1-フェニルエチルアミンから誘導されるpesaは、重要な光学活性O-N型配位子である。pesaを二座配位子として用いた $[(\eta^6\text{-arene)Ru(pesa)L}]$ は、溶液中で容易にエピマー化を受けることが報告されている<sup>4)</sup>。これら錯体のエピマー化に対する活性化パラメータの決定は、16電子不飽和中間体の立体化学を明確にすることができる。今回、 $[(\eta^6\text{-arene)Ru(pesa)L}]$  (arene = *p*-cymene, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, L = Cl, I)および $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru(pesa)PPh}_3]\text{PF}_6$ を合成し、これらのエピマー化反応について報告する。

### 2. 実験

$[(\eta^6\text{-arene)Ru(pesa)Cl}]$  (arene = *p*-cymene, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)の合成 : (S,E)-2-((1-phenylethylimino)methyl)phenol ( $8.0 \times 10^{-4}$  mol)の塩化メチレン溶液にカリウム*tert*-ブトキシド(1.2 eq.)を加え、室温で1時間攪拌した。反応溶液を-78°Cまで冷

却し、 $[(\eta^6\text{-arene)RuCl}_2\text{Cl}_2]$  (0.5 eq.)を加え、室温で16時間攪拌した。反応溶液をセライト濾過し、展開溶媒を塩化メチレンとしたシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、塩化メチレン/ジエチルエーテルで再結晶することにより褐色粉末の $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene)Ru(pesa)Cl}]$  (84%)、 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru(pesa)Cl}]$  (70%)を得た。

$[(\eta^6\text{-arene)Ru(pesa)PPh}_3]\text{PF}_6$  の合成<sup>5)</sup> :  $[(\eta^6\text{-arene)Ru(pesa)Cl}]$  ( $3.8 \times 10^{-4}$  mol)のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液にPPh<sub>3</sub> (1.2 eq.), [NH<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (1.2 eq.)を加え攪拌した。反応溶液をセライト濾過し、濃縮残分をジエチルエーテルで洗浄し、塩化メチレン/ジエチルエーテルで再結晶することにより黄色粉末結晶の $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene)Ru(pesa)PPh}_3]\text{PF}_6$  (92%)、 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru(pesa)PPh}_3]\text{PF}_6$  (93%)を得た。  
 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru(pesa)PPh}_3]\text{PF}_6$  のエピマー化 : NMR装置のプロープ内の温度を295 K, 284 K, 279 K, 274 Kにそれぞれ保持し、NMRチューブに(*R*<sub>Ru</sub>,*S*<sub>C</sub>)- $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru(pesa)PPh}_3]\text{PF}_6$  (5 mg), CDCl<sub>3</sub> (0.4 mL)を加え、<sup>1</sup>H NMRにより経時変化を追跡し、速度定数*k*を決定し、活性化パラメータ $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ を求めた。

### 3. 結果・考察

再結晶より得た $[(\eta^6\text{-arene)Ru(pesa)Cl}]$  (arene = *p*-cymene, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)は、X線結晶構造解析から、何れも(*R*<sub>Ru</sub>,*S*<sub>C</sub>)/(*S*<sub>Ru</sub>,*S*<sub>C</sub>)-ジアステレオマー比1:1の混合物であることが明らかとなった。  
 $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene)Ru(pesa)Cl}]$ のX線構造解析結果

Epimerization of optically-active complexes [(arene)Ru(pesa)PPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>

Chiemi MIYAHARA, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

をFigure 1に示す。これら錯体を213 KでCDCl<sub>3</sub>溶液中に溶解し、213 Kにおいて<sup>1</sup>H NMR測定を行った。そのNMRから求められたジステレオマー比は86 : 14であり、この数値は変化せず、定常状態に達している事を示した。この結果は、213 Kにおいても極めて速い過程で錯体がエピマー化を受けていること示している。また、[(η<sup>6</sup>-arene)Ru(pesa)I] (arene = *p*-cymene, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)についてもそれぞれ合成、単離し、速度測定を試みたが何れも素早い反転によりジアステレオマー比が定常状態に達していた。従って、[(η<sup>6</sup>-arene)Ru(pesa)X]のエピマー化はハロゲン解離で進行していない事と考察される。[(η<sup>6</sup>-arene)Ru(pesa)PPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (arene = *p*-cymene, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)は、[(η<sup>6</sup>-arene)Ru(pesa)Cl]をPPh<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>存在下で反応させる事で容易に調製できた。この際のジアステレオマー比は96 : 4であった。このジアステレオマー混合物を塩化メチレン/ジエチルエーテルで再結晶し、純粋な(R<sub>Ru,S<sub>C</sub></sub>)-[(η<sup>6</sup>-*p*-cymene)Ru(pesa)PPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>を得た(Figure 2)。

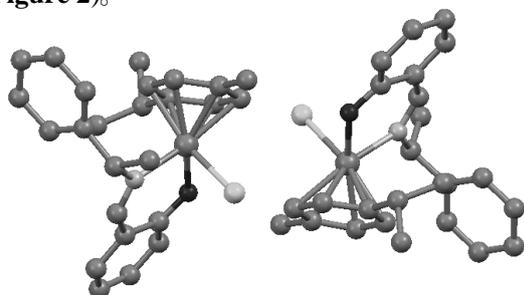


Figure 1. Molecular structures of (R<sub>Ru,S<sub>C</sub></sub>)/(S<sub>Ru,S<sub>C</sub></sub>)-[(η<sup>6</sup>-*p*-cymene)Ru(pesa)Cl].

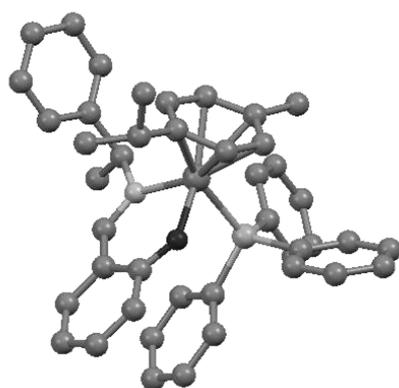


Figure 2. Molecular structure of the cation complex of (R<sub>Ru,S<sub>C</sub></sub>)-[(η<sup>6</sup>-*p*-cymene)Ru(pesa)PPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>.

(R<sub>Ru,S<sub>C</sub></sub>)-[(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(pesa)PPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>は、CDCl<sub>3</sub>溶液中、274~295 Kの範囲でエピマー化を追跡する事ができ、エピマー化速度定数と平衡状態比からそれぞれのエピマー化 $k_{\rightarrow}$ 、 $k_{\leftarrow}$ を決定し、活性化パラメータを求めた(Table 1)。

次いで、279 KにおいてPPh<sub>3</sub>過剰量を加えたときのエピマー化速度を測定した。速度定数 $k_{eq}$ は、 $7.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ となり、これは(R<sub>Ru,S<sub>C</sub></sub>)-[(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(pesa)PPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>のみの速度に対し0.38倍であった。この錯体のエピマー化反応はRu—Nの解離により進行すると考察されるが、PPh<sub>3</sub>の添加効果は生成した16電子不飽和中間体へのPPh<sub>3</sub>の寄与を示唆する。

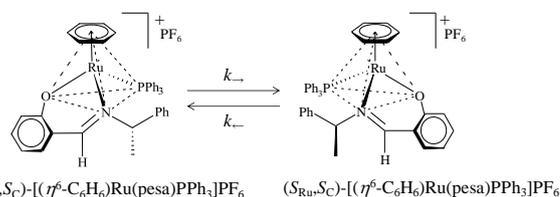


Table 1. Epimerization of [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(pesa)PPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> in CDCl<sub>3</sub> and activation parameters

Temp. (K)	K <sub>eq</sub>	k <sub>ep</sub> (min <sup>-1</sup> )	τ <sub>1/2</sub> (min)	k <sub>→</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>←</sub> (min <sup>-1</sup> )	Equilibrium ratio (R <sub>Ru,S<sub>C</sub></sub> )/(S <sub>Ru,S<sub>C</sub></sub> )
295	32.3	6.7 × 10 <sup>-2</sup>	10	6.7 × 10 <sup>-2</sup>	2.1 × 10 <sup>-3</sup>	97/3
284	32.3	2.9 × 10 <sup>-2</sup>	24	2.9 × 10 <sup>-2</sup>	8.8 × 10 <sup>-4</sup>	97/3
279	24.0	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	37	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	7.5 × 10 <sup>-4</sup>	96/4
279 <sup>a)</sup>	24.0	7.3 × 10 <sup>-3</sup>	95	7.0 × 10 <sup>-3</sup>	2.9 × 10 <sup>-4</sup>	96/4
274	24.0	8.8 × 10 <sup>-3</sup>	79	8.8 × 10 <sup>-3</sup>	3.5 × 10 <sup>-4</sup>	96/4
ΔH <sup>‡</sup> <sub>→</sub> (273K) = 63 ± 6 kJ mol <sup>-1</sup>				ΔH <sup>‡</sup> <sub>←</sub> (273K) = 52 ± 5 kJ mol <sup>-1</sup>		
ΔS <sup>‡</sup> <sub>→</sub> (273K) = -86 ± 8 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>				ΔS <sup>‡</sup> <sub>←</sub> (273K) = -153 ± 14 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>		
ΔG <sup>‡</sup> <sub>→</sub> (273K) = 87 ± 8 kJ mol <sup>-1</sup>				ΔG <sup>‡</sup> <sub>←</sub> (273K) = 96 ± 9 kJ mol <sup>-1</sup>		

<sup>a)</sup> Addition of a 10-fold excess of PPh<sub>3</sub>

## 5. 参考文献

- 1) Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 3514.
- 2) Brunner, H.; Tsuno, T. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1501.
- 3) Brunner, H.; Ike, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Koyama, K.; Kurosawa, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 3666.
- 4) Brunner, H.; Kurosawa, T.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Balázs, G.; Bodensteiner, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 4904.
- 5) Mandal, S. K.; Chakravarty, A. R. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C59.