

水を反応溶媒とした新規化学合成に関する研究

超臨界・亜臨界水中で触媒として作用する有機金属錯体の創製

津野 孝 (応用分子化学科)

1 序

有機金属錯体は、触媒的合成化学において、TON の高い触媒活性を示し、アトムエコノミー、サステイナブル・グリーンケミストリーの観点から、それら錯体の合成、触媒活性について極めて活発に研究が行われている。近年さらなる環境負荷の軽減が望まれ、高付加価値的な触媒、反応場の開発が命題となっている。超臨界二酸化炭素はこれら命題を克服する反応場として注目され、この反応場を用いた有機金属触媒の展開は目覚ましいものがある。一方、超臨界・亜臨界水は、誘電率が低くなることで有機化合物の溶解性を改善できると共に環境負荷をかけてきた有機溶媒を用いないという点で魅惑的な反応場である。しかし、臨界圧力・温度を考慮した場合、触媒として機能する有機金属錯体の安定性の問題が予測されるため、触媒的合成に関する報告は殆どない¹⁾。このような背景から、有機金属錯体の溶媒の極性に対する安定性と熱的安定性を明らかにするとともに極めて意義深い。三脚ハーフサンドイッチ型金属錯体は $L_1L_2L_3$ の配位子が全て異なる場合、その中心の金属核(M)が光学活性となる²⁾。このような有機金属錯体は、溶媒の極性に基づいて $L_1L_2L_3$ の配位子の何れかが解離し、16 電子不飽和錯体を生成する。これを起点として、触媒サイクルが発生する。この時、16 電子不飽和錯体の金属核が飽和錯体の不斉配置を保持した場合、不飽和錯体は不斉触媒能の発現が期待できる。これまでの光学活金属錯体に用いられる配位子の多くは、不斉炭素や軸不斉を有した二座配位子であった。このような光学活性二座配位子は、不斉触媒の創製に対して重要な役割を果たしてきた。

二座配位子を金属へ錯化させた場合、二点の不斉中心から二つの光学活性なジアステレオマーが生成する。不斉誘起が極めて高い配位子は、立体的に嵩高く設計されたものが多いため、熱力学的に安定なジアステレオマー過剰混合物となる。これらジアステレオマーは、物理的性質が異なることから再結晶、クロマトグラフィーなどにより単離できるが、触媒系となる溶液中でジアステレオマーは、金属核が反転し、他方のジアステレオマーとの定常状態混合物となる。このような反応系において、はたして熱力学的に安定なジアステレオマーは、熱力学的に不安定でマイナーなジアステレオマーよりも高い触媒活性を示すであろうか³⁾。熱的に不安定なジアステレオマーは、容易に単座配位子を解離し 16 電子不飽和錯体を誘導でき、高活性なプレ触媒となる。即ち、これまでの光学活性二座配位子有したハーフサンドイッチ型金属触媒による不斉合成の殆どは、結果的に得られるエナンチオマー過剰率から熱力学的安定なジアステレオマーの構造に基づいて議論されている。したがって、16 電子不飽和錯体を経由するジアステレオマー間の異性化の溶媒の極性ならびに温度効果に基づく動力学的過程より求められる熱力学的パラメータは、光学活性配位子設計に対して極めて有益な情報となるとともに、今後検討を行っていく、超臨界・亜臨界水中における、有機金属錯体を用いた触媒的合成の重要な指針となるものである。

今回、幾つかのハーフサンドイッチ型有機金属錯体 $[(\eta^n-C_nH_n)M(P-P')X]$ から誘導される、16 電子不飽和錯体の熱力学的安定性について検討した。

2 実験

(*R*)-Prophos [(*R*)-1,2-bis(diphenylphosphanyl)propane]は市販品をそのまま使用した。

(*S*)-Chairphos [(*S*)-1,3-bis(diphenylphosphanyl)butane]は, (*R*)-butane-1,3-diolからKaganら⁴⁾の方法に従い合成した。Me-dppe [1,1-bis(diphenylphosphanyl)ethane]は, 文献⁵⁾に従い合成した。有機金属錯体の合成はアルゴン雰囲気下, 全てSchlenkを用いた操作により調製した。

[CpRu(P-P')Cl] 錯体 (1-3) の合成 : [CpRu(PPh₃)₂Cl]とP-P'二座配位子を含むベンゼンまたはトルエン溶液を加熱することにより調製した。

[CpFe(Prophos)X] 錯体 (4) の合成 : [CpFe(CO)₂X]と(*R*)-Prophosのトルエン溶液を100-W高圧水銀灯を用い照射した。溶媒濃縮後の残分をシリカゲルクロマトグラフィーに通し, [CpFe(Prophos)I], [CpFe(Prophos)Cl]を得た。

[CpM(P-P')X]型錯体の結晶構造解析 : 結晶構造は, Oxford Diffraction Gemini (Cu K α radiation, graphite monochromator) または Rigaku R-AXIS Rapid (Mo K α radiation, graphite monochromator)を用い123 Kか173 Kにて測定し, 解析はSIR-97および SHELXS-97を用い決定した。

[CpM(P-P')X]型錯体のエピマー化の動力学 : NMRチューブ中に約10 mgの錯体を, 任意の重水素化溶媒に溶解させ, Bruker社製NMR Avance-400により測定した。[CpRu(P-P')X]では, ¹H NMRのアレーン配位子もしくはP-P'二座配位子のメチル基の積分比をもとにエピマー化の速度を求め, 熱力学パラメータを決定した。[CpFe(Prophos)X]では, ³¹P{¹H} NMRにおけるリンの積分比からパラメータを決定した。

[CpM(P-P')X]型錯体の単座配位子交換反応 : NMRチューブ中に約10 mgの錯体ならびに重水素化溶媒に可溶性四級アンモニウム塩(約10~15 eq.)を加えた溶液を¹H NMRまたは³¹P{¹H} NMRにより経時変化を追跡し, 交換

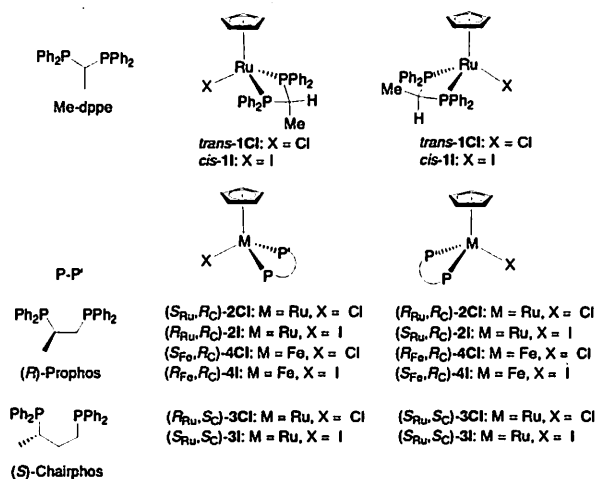


Chart 1.

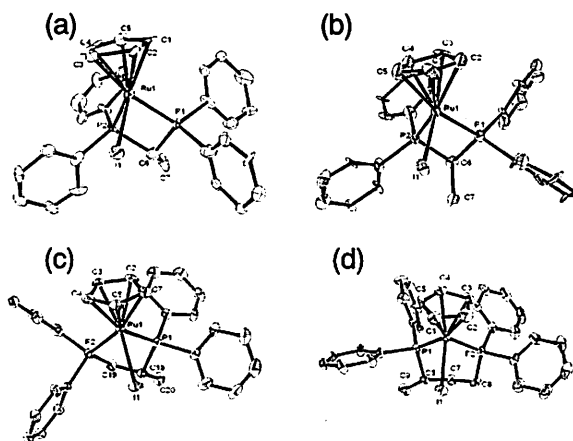


Fig. 1. ORTEP drawings of [CpRu(P-P')I] complexes: a) *trans*-[CpRu(Me-dppe)I] *trans*-1I; b) *cis*-[CpRu(Me-dppe)I] *cis*-1I; c) (*R*_{Ru}, *R*_C)-[CpRu(Prophos)I] (*R*_{Ru}, *R*_C)-2I; d) (*S*_{Ru}, *S*_C)-[CpRu(Chairphos)I] (*S*_{Ru}, *S*_C)-3I.

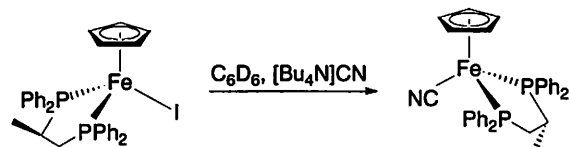
速度を決定した。

3 結果

X線構造解析 : 本研究で構造を明らかにした代表的な有機金属錯体[CpRu(P-P')I]型のORTEP図をFig. 1に示す。構造解析結果より, キレート間のP-Ru-Pの結合角は, *cis*-1I: 54.6°, *trans*-1I: 54.6°, (*R*_{Ru}, *R*_C)-2I: 83.4°, (*S*_{Ru}, *S*_C)-3I: 90.1°として求められた。同様な配位子を有したFe錯体についても, 構造解析はキレート間の金属核によるP-Ru-Pの結合角の差は殆どないことを示した。[CpRu(P-P')X]型錯体(1-3)のエピマー化ならびにCl/I交換反応 : 2Clおよび3Clの[Bu₄N]I存在下CDCl₃/MeOH (9:1, v/v)中における, Cl/I交換反応の結果をTable 1に示す。何れの交換反応も ΔS^\ddagger は, 負の値となった。

$(R_{Ru},R_C)\text{-}2\text{Cl}$ のCl/Iの交換反応速度は、 $(S_{Ru},S_C)\text{-}3\text{Cl}$ のものとは比べると1.5-5倍遅くなる。同様な結果は、 $(S_{Ru},R_C)\text{-}2\text{Cl}$ と $(R_{Ru},S_C)\text{-}3\text{Cl}$ からも認められた。次に、 $(R_{Ru},R_C)\text{-}/(S_{Ru},R_C)\text{-}2\text{Cl}$ および $(S_{Ru},S_C)\text{-}/(R_{Ru},S_C)\text{-}3\text{Cl}$ のエピマー化反応の結果をTable 2と3に示す。 3Cl は 2Cl よりもエピマー化をいくらか受けやすい傾向が認められた。*trans*- 1Cl のCl/I交換反応は、293 Kにおいて立体特異的に*trans*- 1I を直ちに生成することが確認されたのに対し、*cis*- 1Cl は数日放置しても数%の転化しか認められず*trans*- 1I および*cis*- 1I がほぼ1:1の比で生成していくことが認められた。

[CpFe(Prophos)X]型錯体(4Cl, 4I)のエピマー化: $(R_{Ru},R_C)\text{-}4\text{I}$ のエピマー化反応を CD_2Cl_2 中で $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMRにより追跡したところ、系中では溶媒との速やかなラジカル反応が進行し、 $(S_{Ru},R_C)\text{-}4\text{Cl}$ の生成が認められた。そこで、溶媒を C_6D_6 とすることでエピマー化反応の追跡が可能となった。またこの系中に $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN}$ を添加した場合、立体特異的に $(S_{Ru},R_C)\text{-}[\text{CpFe}(\text{Prophos})\text{CN}]$ を生成していくことが認められた(Scheme 1)。



Scheme 1

一方、 $(S_{Ru},R_C)\text{-}4\text{Cl}$ では、 $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN}$ または $[\text{Hex}_4\text{N}]\text{I}$ を添加した系では、全くCl/CN交換生成物は確認されず、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMRより錯体からProphosが解離していくことが認められた。

4 考察

1-3のCl/I交換反応結果は、明らかにRu-X間の結合の解離により16電子不飽和錯体 $[\text{CpRu}(\text{P-P})]^+$ の生成を示唆しているとともに、その立体化学はもとの錯体の構造を保持していることはヨウ化物錯体が立体特異的に生成

Table 1. Kinetics of the disappearance of $(R_{Ru},R_C)\text{-}/(S_{Ru},R_C)\text{-}2\text{Cl}$, $(S_{Ru},S_C)\text{-}/(R_{Ru},S_C)\text{-}3\text{Cl}$, in the Cl/I exchange reactions with $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1, v/v) and activation parameters

Reaction	Added salt	Temp. (K)	k_1 or k_1' (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)
$(R_{Ru},R_C)\text{-}2\text{Cl} \rightarrow (S_{Ru},R_C)\text{-}2\text{I}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	300	7.2×10^{-3}	96
		308	1.5×10^{-2}	46
		313	2.7×10^{-2}	26
		323	5.4×10^{-2}	13
Activation enthalpy ΔH^\ddagger (300 K) = 69 kJ mol ⁻¹				
Activation entropy ΔS^\ddagger (300 K) = -90 J mol ⁻¹ K ⁻¹				
Gibbs free energy ΔG^\ddagger (300 K) = 96 kJ mol ⁻¹				
$(S_{Ru},R_C)\text{-}2\text{Cl} \rightarrow (R_{Ru},R_C)\text{-}2\text{I}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	300	6.2×10^{-4}	1120
		308	1.3×10^{-3}	530
		313	3.1×10^{-3}	220
		323	7.7×10^{-3}	90
Activation enthalpy ΔH^\ddagger (300 K) = 88 kJ mol ⁻¹				
Activation entropy ΔS^\ddagger (300 K) = -47 J mol ⁻¹ K ⁻¹				
Gibbs free energy ΔG^\ddagger (300 K) = 102 kJ mol ⁻¹				
$(S_{Ru},S_C)\text{-}3\text{Cl} \rightarrow (R_{Ru},S_C)\text{-}3\text{I}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	293	1.4×10^{-3}	510
		300	3.9×10^{-3}	177
		313	1.4×10^{-2}	50
		323	3.7×10^{-2}	19
Activation enthalpy ΔH^\ddagger (300 K) = 83 kJ mol ⁻¹				
Activation entropy ΔS^\ddagger (300 K) = -51 J mol ⁻¹ K ⁻¹				
Gibbs free energy ΔG^\ddagger (300 K) = 98 kJ mol ⁻¹				
$(R_{Ru},S_C)\text{-}3\text{Cl} \rightarrow (S_{Ru},S_C)\text{-}3\text{I}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	293	1.6×10^{-4}	4300
		300	3.2×10^{-4}	2200
		313	2.0×10^{-4}	350
		323	6.4×10^{-3}	110
Activation enthalpy ΔH^\ddagger (300 K) = 96 kJ mol ⁻¹				
Activation entropy ΔS^\ddagger (300 K) = -25 J mol ⁻¹ K ⁻¹				
Gibbs free energy ΔG^\ddagger (300 K) = 103 kJ mol ⁻¹				

Table 2. Kinetics of the epimerization of enriched samples of $(R_{Ru},R_C)\text{-}/(S_{Ru},R_C)\text{-}2\text{Cl}$ in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1, v/v) and activation parameters^{a)}

Starting ratio $(S_{Ru},R_C):(R_{Ru},R_C)$	Temp. K	k_{ep} (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (h)	k_{-} (min^{-1})	k_{-} (min^{-1})
5.8:94.2	300	5.750×10^{-4}	23	4.8×10^{-4}	8.8×10^{-5}
11.9:88.1	308	6.012×10^{-3}	9.6	1.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}
27.2:62.8	313	5.424×10^{-3}	4.8	2.1×10^{-3}	3.2×10^{-4}
12.6:87.4	323	4.381×10^{-3}	1.4	6.2×10^{-3}	1.9×10^{-3}
Activation enthalpy ΔH^\ddagger_{-} (300 K) = 86 kJ mol ⁻¹					
ΔH^\ddagger_{-} (300 K) = 93 kJ mol ⁻¹					
Activation entropy ΔS^\ddagger_{-} (300 K) = -58 J mol ⁻¹ K ⁻¹					
ΔS^\ddagger_{-} (300 K) = -47 J mol ⁻¹ K ⁻¹					
Gibbs free energy ΔG^\ddagger_{-} (300 K) = 103 kJ mol ⁻¹					
ΔG^\ddagger_{-} (300 K) = 107 kJ mol ⁻¹					

Table 3. Kinetics of the epimerization of enriched samples of $(S_{Ru},S_C)\text{-}/(R_{Ru},S_C)\text{-}3\text{Cl}$ in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1, v/v) and activation parameters

Starting ratio $(R_{Ru},S_C):(S_{Ru},S_C)$	Temp. K	k_{ep} (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (h)	k_{-} (min^{-1})	k_{-} (min^{-1})
77.1:22.9	293	10.3	6.3×10^{-4}	18	5.7×10^{-4}
76.2:23.8	300	9.5	1.7×10^{-3}	6.8	1.5×10^{-3}
76.4:23.6	313	12.6	4.7×10^{-3}	2.5	4.4×10^{-3}
77.2:22.8	323	9.5	2.0×10^{-2}	0.6	1.8×10^{-2}
activation enthalpy ΔH^\ddagger_{-} (300 K) = 84 kJ mol ⁻¹					
ΔH^\ddagger_{-} (300 K) = 83 kJ mol ⁻¹					
activation entropy ΔS^\ddagger_{-} (300 K) = -88 J mol ⁻¹ K ⁻¹					
ΔS^\ddagger_{-} (300 K) = -77 J mol ⁻¹ K ⁻¹					
Gibbs free energy ΔG^\ddagger_{-} (300 K) = 110 kJ mol ⁻¹					
ΔG^\ddagger_{-} (300 K) = 106 kJ mol ⁻¹					

していることから明らかである。またこれら錯体がエピマー化する過程には、立体化学を保持した[CpRu(P-P')]⁺から、反転が起こり、平面型構造がエピマー化する際の遷移状態となる (Fig. 2)。また、*cis*-1Cl, (*S*_{Ru},*R*_C)-2Cl, (*R*_{Ru},*S*_C)-3Clは、対応するジアステレオマー *trans*-1Cl, (*R*_{Ru},*R*_C)-2Cl, (*S*_{Ru},*S*_C)-3Clより熱的に安定である。また、CDCl₃/MeOH(9:1, v/v)中において有利に16電子不飽和錯体[CpRu(P-P')]⁺を生成するのは*trans*-1Clであり、これら錯体中で常温・常圧下で触媒能が最も高いものと期待できる。このような塩化物イオンの解離は、Fig. 1に示した結晶構造からP-Ru-Pの結合角が大きな影響を及ぼしているものと考察される。

5 展望

ハーフサンドイッチ型ルテニウム金属錯体の金属核を不斉に保つための二座配位子の設計に対し本研究結果は、キレート環のP-Ru-Pの結合角の値が小さいほど、本の錯体の四面体構造を保持するということを提示した。一方、Ru-X(X = ハロゲン)の結合エネルギーは、Fig. 2に示したように、不安定なジアステレオマーはキレート環サイズの減少に伴い、減少するのに対して、安定なジアステレオマーは増加していくことが明らかとなった。

超臨界・亜臨界のような条件化では、熱的に安定な錯体でも十分にハロゲン化物イオンが解離できるものと予想でできることからハロゲン化物イオンの解離が最も起こりにくい *cis*-1Cl が最も有効であると考えられる。しかし、問題はピラミダル反転を起こさないように如何に克服するかである。これには光学活性二座配位子を分子設計するのではなく、アレーン部位と二座配位子を連結させた新たな光学活性三座配位子のデザイン⁴⁾が必要となる。即ち、三座配位子にすることでピラミダ

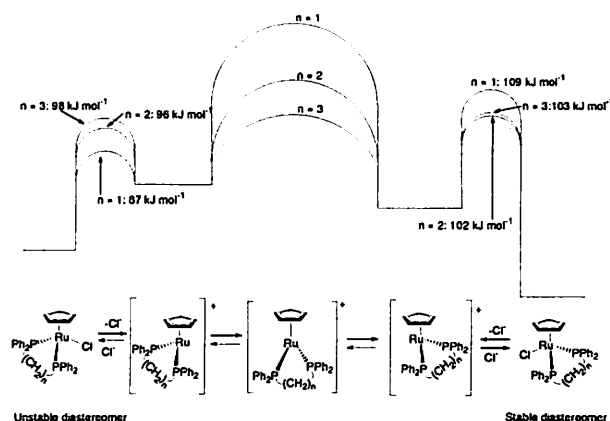


Fig. 2. Energy diagram for the epimerization of [CpRu(P-P')Hal].

ル反転を制御し、発現した不斉核の触媒反応における面選択性を考慮した配位子設計が鍵となる。一方、常温・常圧系における触媒反応では、前述の通り *trans*-1Cl が最も活性である。1Cl は分子であるので、電荷的に中性である。しかし、ハロゲン化物イオンが解離することで、イオンとなり、水に対する溶解性を克服できる。この錯体に対しても、如何に金属核に不斉を持たせるかが、配位子の設計の重要な鍵となる。今後、筆者はこれら問題を解決できる配位子の設計と合成を行っていく予定である。

6 参考文献

1. Borwieck, H.; Walter, O. Dinjus, E.; Rebizant, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 121-127.
2. Brunner, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 223-278. Consiglio, G.; Morandini, F. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 761-778. Brunner, H. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1248-1263; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1194-1208.
3. Brunner, H.; Tsuno, T. *Acc. Chem. Res.* submitted.
4. Tsuno, T.; Brunner, H.; Katano, S.; Kinjyo, N.; Zabel, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2739-2747. Brunner, H.; Köllnberger, A.; Mehmood, A.; Tsuno, T.; Zabel, M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4244-4262. Brunner, H.; Köllnberger, A.; Mehmood, A.; Tsuno, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 4006-4008.