

光学活性ルテニウム(II)錯体の異性化

および交換反応

日大生産工(院) ○高橋 勇統 日大生産工 津野 孝

1. 緒言

金属核が光学活性となる三脚ピアノ椅子型有機金属錯体 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{MMLL}'\text{X}]$ の単座配位子 X^- が溶液中で解離し生成する不飽和16電子錯体 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{MMLL}']^+$ の立体化学は、極めて重要である。もとの錯体の立体化学を保持した場合、不飽和錯体は四面体構造となり金属核の不斉が保たれ、不斉触媒として期待される。ルテニウム、ロジウムを金属核とする光学活性ピアノ椅子型有機金属錯体は、多くの不斉触媒反応が報告されている。演者らは、メチレン鎖で繋がったP-P'二座配位子を有する $[\eta^5\text{-CpRu(P-P')X}]$ は、メチレン鎖が増えることにより不飽和錯体 $[\eta^5\text{-CpRu(P-P')}]^+$ の四面体構造と平面構造とのエネルギー差が小さくなるものと予想している。今回、光学活性ルテニウム(II)錯体 $(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-CpRu(Prophos)Cl}]$ を用いて、 CDCl_3 /メタノール系中における異性化およびCl/I交換反応における動力学的解析を行った。

2. 実験

$(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ の合成:文献²⁾に従い合成した。

$(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ の異性化および交換反応速度:異性化反応速度は、Bruker社製 Avance-400装置を用いた $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのCp水素の積分強度より定量し決定した。

Cl/I置換反応は、 $[\text{CpRu(Prophos)Cl}]$ (ca. mmol)と $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ (ca. mmol)を5 mmφ NMRチューブ中に移し、 $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (9:1 v/v, 0.4 mL)に溶解した。溶解直後に、プローブ内を恒温(293-323 K)に調整した

前述のNMR装置を用い、 $^1\text{H-NMR}$ 測定した。 $[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ と $[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)I}]$ 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 $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$ をそれぞれ求めた。

3 結果・考察

$(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ の300 KにおけるCl/I交換反応の異性化反応速度の経

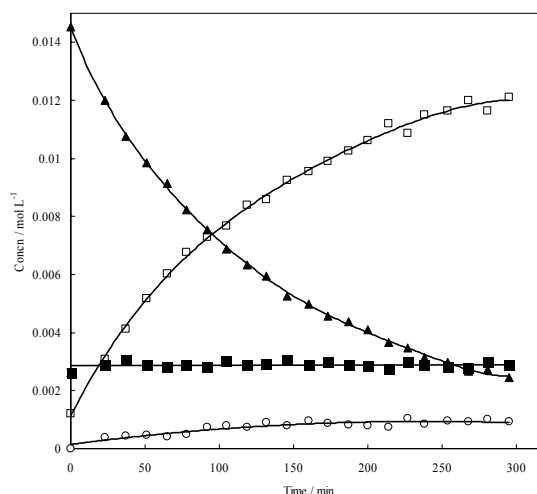


Fig. 1. Cl/I exchange reaction in $(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\text{CpRu(Prophos)Cl}]$ 85:15 ($\blacktriangle/\blacksquare$; 18.4 mmol L^{-1}) with $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ (0.25 mol L^{-1}) in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1, v/v) at 300 K. The products are $(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\text{CpRu(Prophos)I}]$ ($\square$) and $(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\text{CpRu(Prophos)I}]$ ($\circ$).

時変化をFig. 1に示す。興味深いことに、 $(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ の濃度はほとんど変化せず、 $(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)I}]$ が増加していくことが明らかとなった。これは、 $(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ の塩化物イオンの解離過程が極めて遅いことを示唆している。この結果より、 $(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ の減少速度は、塩化物イオンが解離した $(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)}]^+$ から $(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-}[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)I}]$ を生成

Isomerization and exchange reaction of
the optically active ruthenium (II) complexes

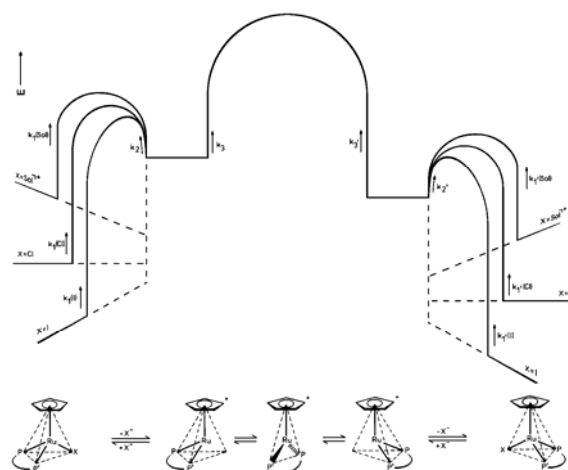
Takemoto TAKAHASHI and Takashi TSUNO

する k_2 と k_3 の和に相当する。これらの速度定数より、300 Kにおける k_3/k_2 は0.08と求まり、かなり k_3 の過程のエネルギー障壁が k_2 のものよりもかなり高いことが示唆された。300-323 Kの温度範囲における結果をTable 1に示す。この交換反応において活性化エントロピーは、負の値として求められた。これは、塩化物が解離し $[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)}]^+$ と塩化物イオンを生成するが、これらはイオンであるため、メタノールによる溶媒を受け、負値となる。

Table 1. Kinetics of the disappearance of (R_{Ru},R_C) -[CpRu(Prophos)Cl] and (S_{Ru},R_C) -[CpRu(Prophos)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	Additive	Temp/K	k_1 or k_1/min^{-1}	$\tau_{1/2}/\text{min}^{-1}$	k_3/k_2
$(R_{Ru},R_C)\text{-[CpRu(Prophos)Cl]} \rightarrow$ $(S_{Ru},R_C)\text{-[CpRu(Prophos)I]}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	300	7.2×10^{-3}	96	0.08
		308	1.5×10^{-2}	46	0.06
		313	2.7×10^{-2}	26	0.04
		323	5.4×10^{-2}	13	0.11
Activation energy $E_a = 71 \text{ kJ mol}^{-1}$					
Frequency factor $A = 2.0 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$					
Activation enthalpy $\Delta H^\ddagger$ (300 K) = 69 kJ mol^{-1}					
Activation entropy $\Delta S^\ddagger$ (300 K) = $-90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$					
Gibbs free energy $\Delta G^\ddagger$ (300 K) = 96 kJ mol^{-1}					
$(S_{Ru},R_C)\text{-[CpRu(Prophos)Cl]} \rightarrow$ $(R_{Ru},R_C)\text{-[CpRu(Prophos)I]}$	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	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 energy $E_a = 91 \text{ kJ mol}^{-1}$					
Frequency factor $A = 3.5 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$					
Activation enthalpy $\Delta H^\ddagger$ (300 K) = 88 kJ mol^{-1}					
Activation entropy $\Delta S^\ddagger$ (300 K) = $-47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$					
Gibbs free energy $\Delta G^\ddagger$ (300 K) = 102 kJ mol^{-1}					

300-323 Kにおける (R_{Ru},R_C) -/ (S_{Ru},R_C) - $[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ のジアステレオマー間の異性化反応では定常状態の平行定数より、各異性化反応速度定数が求められ、Table 2中にそれらの結果を示す。 (R_{Ru},R_C) - $[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ 過剰、 (S_{Ru},R_C) - $[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ 過剰の異性化に対する速度定数は、ほぼ同様な値を示した。また、この反応系に $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ を過剰量加えた場合の異性化反応速度は、何れも反応速度が低下した。この結果は、この異性化反応に対する律速段階が、 $[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ の塩化物イオンの解離過程であることを示唆している。即ち求めた活性化パラメータは、解離反応に関するものとなる。このように、 (R_{Ru},R_C) -/ (S_{Ru},R_C) - $[\eta^5\text{-RuCp(Prophos)Cl}]$ の異性化および交換反応のエネルギー座標は、Scheme 1のように表せる。



Scheme 1. Energy diagram for the epimerization of the compounds [CpRu(Prophos)Cl]: Prophos= (R)-Ph₂PC(H(Me)CH₂PPh₂).

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

Starting ratio $(S_{Ru},R_C)/(R_{Ru},R_C)$	Temp. /K	equilibrium ratio $(S_{Ru},R_C)/(R_{Ru},R_C)$	K	k_{ep} /min ⁻¹	$\tau_{1/2}$ /h	k_{+} /min ⁻¹	k_{-} /min ⁻¹
Act. param.							
14.3:85.7	293	86.0:14.0	6.1	3.3×10^{-4}	35.0	2.8×10^4	5.4×10^{-5}
5.8:94.2	300	85.0:15.0	5.7	5.0×10^{-4}	23.1	4.8×10^4	8.8×10^{-5}
96.3:3.7		84.0:16.0	5.3	3.8×10^{-4}	30.4	3.1×10^4	7.2×10^{-5}
50.0:50.0		84.6:15.4	5.5	6.2×10^{-5}	187	5.2×10^5	1.2×10^{-5}
11.9:88.1	308	85.6:14.4	6.0	1.2×10^{-3}	9.63	1.0×10^3	2.0×10^{-4}
50.0:50.0		83.6:16.4	5.1	1.7×10^{-4}	74.1	1.4×10^4	3.0×10^{-5}
27.2:62.8	313	84.4:15.6	5.4	2.4×10^{-3}	4.81	2.1×10^3	3.2×10^{-4}
50.0:50.0		82.8:17.2	4.8	3.5×10^{-4}	32.6	2.9×10^4	6.0×10^{-5}
12.6:87.4	323	81.2:18.8	4.3	8.1×10^{-3}	1.43	6.2×10^3	1.9×10^{-3}
95.0:5.0	323	83.4:16.6	5.0	7.6×10^{-3}	1.52	6.1×10^3	1.5×10^{-3}
50.0:50.0		81.1:18.9	4.3	6.2×10^{-4}	18.8	5.3×10^4	9.0×10^{-5}

Activation energy $E_{a+} = 88 \text{ kJ mol}^{-1}$ $E_{a-} = 95 \text{ kJ mol}^{-1}$
Frequency factor $A_{+} = 9.7 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$ $A_{-} = 3.7 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$
Activation enthalpy $\Delta H^\ddagger_{+}$ (300 K) = 86 kJ mol^{-1} $\Delta H^\ddagger_{-}$ (300 K) = 93 kJ mol^{-1}
Activation entropy $\Delta S^\ddagger_{+}$ (300 K) = $-58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\Delta S^\ddagger_{-}$ (300 K) = $-47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Gibbs free energy $\Delta G^\ddagger_{+}$ (300 K) = 103 kJ mol^{-1} $\Delta G^\ddagger_{-}$ (300 K) = 107 kJ mol^{-1}

a) Measurements were performed using the Cp signals of the ¹H NMR spectra. b) Added excess $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$.

本発表会において異性化および交換反応について詳細な結果について発表する。

4 参考文献

1) Morandini, F.; consiglio, G.; Straub, B.; Ciani, G.; Sironi, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2293.