

1 序

FischerならびにWilkinsonによるアレーン配位子を伴ったサンドイッチ型有機金属錯体 $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{M}]$ の発見を起点とする有機金属錯体は、新たな金属-炭素結合の化学を開花させた。特に触媒的合成化学において、これら錯体は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、現在においても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は極めて意義深い。三脚ハーフサンドイッチ $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{ML}_1\text{L}_2\text{L}_3]$ 型金属錯体は $\text{L}_1\text{L}_2\text{L}_3$ 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 $\text{L}_1\text{L}_2\text{L}_3$ 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、触媒サイクルが起こる。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。これら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いる。これら配位子を用いて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く、これらを用いて調製される金属錯体は、熱力学的に安定なジアステレオマー過剰のものとなる。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。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たものである。したがって、溶媒の極性ならびに温度効果に基づく16電子不飽和錯体を經由するジアステレオマー間の異性化の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³⁾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。今回の発表では、幾つかのハーフサンドイッチ型有機金属錯体 $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{M}(\text{P-P}')\text{X}]$ 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報告する。

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。Fourphos [1,1-bis(diphe-

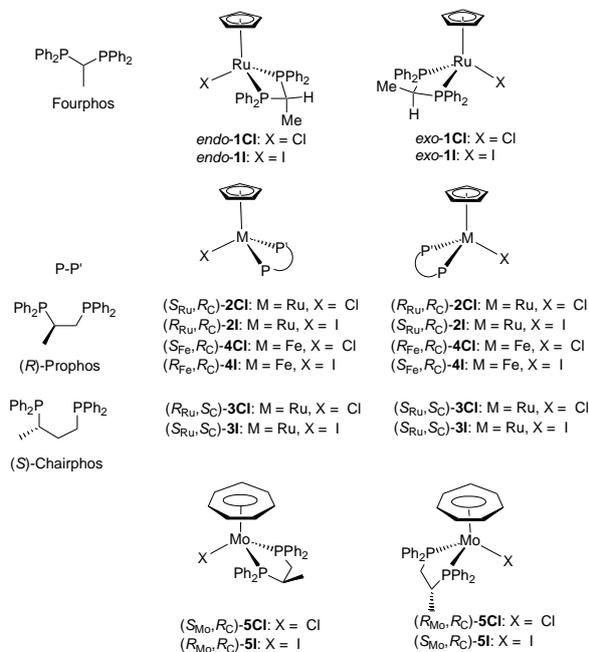


Chart 1.

nylphosphanylethane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。

[C₇H₇Mo(Prophos)X] (5) の合成：
[C₇H₇Mo(CO)₃BF₄]のアセトン溶液にLiClまたはNaIを加え、[C₇H₇Mo(CO)₂X](X = Cl or I)を調製し、続いてこのトルエン溶液を(R)-Prophos存在下、100-W高圧水銀灯を用い6 h照射した。溶媒濃縮除去後の残分をトルエンで再結晶し、[C₇H₇Mo(Prophos)Cl]および[C₇H₇Mo(Prophos)I]を得た。

[ηⁿ-C_nH_nM(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-97⁶⁾およびSHELXS-97⁷⁾を用い決定した。

[ηⁿ-C_nH_nM(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]および[C₇H₇Mo(Prophos)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

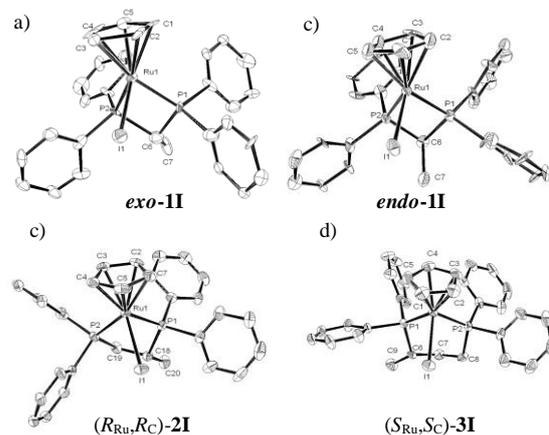


Figure 1. ORTEP drawings of [CpRu(P-P')I] complexes: a) *exo*-[CpRu(Fourphos)I] *exo-1I*; b) *endo*-[CpRu(Fourphos)I] *endo-1I*; c) (*R*_{Ru}, *R*_C)-[CpRu(Prophos)I] (*R*_{Ru}, *R*_C)-*2I*; d) (*S*_{Ru}, *S*_C)-[CpRu(Chairphos)I] (*S*_{Ru}, *S*_C)-*3I*.

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よりパラメータを決定した。

[ηⁿ-C_nH_nM(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、*exo-1I*: 54.6°, *endo-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, Mo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Δ*S*[‡]は、負の値となった。P-P'配位子上のメチル基の立体化学対応する(*R*_{Ru}, *R*_C)-*2Cl*のCl/Iの交換反応速度は、(*S*_{Ru}, *S*_C)-*3Cl*のものと比べると1.5-5倍遅くなる。同様な結果は、(*S*_{Ru}, *R*_C)-*2Cl*と (*R*_{Ru}, *S*_C)-*3Cl*からも認められた。次に、(*R*_{Ru}, *R*_C)-/*(S*_{Ru}, *R*_C)-*2Cl*および(*S*_{Ru}, *S*_C)-/*(R*_{Ru}, *S*_C)-*3Cl*のエピマー化反応の結果をTables 2,3に示す。エピマー化はキレート六員環有する*3Cl*の方がいくらか受けやすい傾向が認められた。*endo-1Cl*のCl/I交換反応は、293 Kにおいて立体特異的に*endo-1I*を直ちに生成することが確認されたのに対し、*exo-1Cl*は数日放置しても数%の転化しか認められず

Table 1. Kinetics of the disappearance of $(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)$ -2Cl, $(S_{Ru},S_C)/(R_{Ru},S_C)$ -3Cl, in the Cl/I exchange reactions with $[Bu_4N]I$ in $CDCl_3/CH_3OH$ (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) -2Cl \rightarrow (S_{Ru},R_C) -2I $[Bu_4N]I$		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) -2Cl \rightarrow (R_{Ru},R_C) -2I $[Bu_4N]I$		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) -3Cl \rightarrow (R_{Ru},S_C) -3I $[Bu_4N]I$		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) -3Cl \rightarrow $\rightarrow (S_{Ru},S_C)$ -3I		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 $(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)$ -1Cl in $CDCl_3/CH_3OH$ (9:1, v/v) and activation parameters^{a)}

Starting ratio $(S_{Ru},R_C):(R_{Ru},R_C)$ (K)	Temp. (K)	k_{ep} (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (h)	k_{-} (min^{-1})	k_{+} (min^{-1})
5.8:94.2	300	5.7×10^{-4}	23	4.8×10^{-4}	8.8×10^{-5}
11.9:88.1	308	6.0×10^{-3}	9.6	1.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}
27.2:62.8	313	5.4×10^{-3}	4.8	2.1×10^{-3}	3.2×10^{-4}
12.6:87.4	323	4.3×10^{-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					

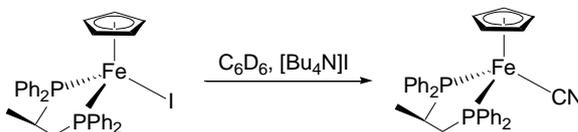
endo-1Iおよび*exo*-1Iがほぼ1:1の比で生成していくことが認められた。

メタノールを添加しない $CDCl_3$ 中でのCl/I交換反応ならびにエピマー化反応は、上述の結果に比べ数十倍遅くなった。更に $CDCl_3/CH_3OD$ (1:1 v/v)中では、何れの反応も速度は増加した。**[CpFe(Prophos)X]型錯体(4Cl, 4I)のエピマー化:** (R_{Ru},R_C) -4Iのエピマー化反応を CD_2Cl_2 中で $^31P\{^1H\}$ 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) -4Cl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を可能とした。この系では ΔS^\ddagger が正/逆反応の何れも正の値として求められた。またこの系中に $[Bu_4N]CN$ を添加した場合、立体特異的に

Table 3. Kinetics of the epimerization of enriched samples of $(S_{Ru},S_C)/(R_{Ru},S_C)$ -3Cl in $CDCl_3/CH_3OH$ (9:1, v/v) and activation parameters

Starting ratio $(R_{Ru},S_C):(S_{Ru},S_C)$ (K)	Temp. (K)	k_{ep} (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (h)	k_{-} (min^{-1})	k_{+} (min^{-1})
77.1:22.9	293	6.3×10^{-4}	18	5.7×10^{-4}	5.6×10^{-5}
76.2:23.8	300	1.7×10^{-3}	6.8	1.5×10^{-3}	1.6×10^{-4}
76.4:23.6	313	4.7×10^{-3}	2.5	4.4×10^{-3}	3.5×10^{-4}
77.2:22.8	323	9.5×10^{-2}	0.6	1.8×10^{-2}	1.9×10^{-3}
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					

(R_{Ru},R_C) -[CpFe(Prophos)CN]を生成していくことが認められた(Scheme 1)。一方、 (S_{Ru},R_C) -4Clでは、 ΔS^\ddagger が正/逆反応の何れも負の値として求められた。また、 $[Bu_4N]CN$ または $[Hex_4N]I$ を添加した系では、全くCl/CN交換生成物は確認されず、 $^31P\{^1H\}$ NMRより錯体からProphosが解離していくことが認められた。



Scheme 1

[C₇H₇Mo(Prophos)X]型錯体(5Cl, 5I)のエピマー化: $(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)$ -5Cl および $(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)$ -5Iは、速度論的に過程を経てジアステレオマー混合物として得た。 $(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)$ -5Iのジアステレオマー混合物を $C_6D_5CD_3$ 中で加熱すると、熱的に安定な (R_{Ru},R_C) -5Iの割合が増加し、最終的には (R_{Ru},R_C) -5Iのみとなった。この系に $[Bu_4N]CN$ を添加した系では、Cl/CN交換反応の進行は認められなかった。 (S_{Ru},R_C) -5Clの同様な条件におけるエピマー化は、可逆的であった。しかし、合成した $(R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)$ -5Clジアステレオマー混合物が定常状態に近く、熱力学パラメータの決定には至っていない。

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 $[CpRu(P-P')]^+$ 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(Figure 2)。また、*exo*-1Cl, (S_{Ru},R_C) -2Cl, (R_{Ru},S_C) -3Clは、対応するジアステレオマー

endo-1Cl, (R_{Ru}, R_C)-**2Cl**, (S_{Ru}, S_C)-**3Cl**より熱的に安定である。また、 $CDCl_3/MeOH(9:1, v/v)$ 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*endo-1Cl*であり、これら錯体中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。錯体**2**および**3**は、不斉炭素を持つことにより、金属核が光学活性となる。しかし、活性が最も高いと予想される、*endo-1Cl*には不斉炭素はなく、不斉触媒能は有していない。今後、四員環キレート間を構築できる光学活性P-P'型配位子の合成が望まれるとともに、究極的には*endo-1Cl*中の*endo*位メチル基とCp環とを不斉炭素を含むメチレン鎖で繋げた光学活性三座型配位子が極めて有効な配位子となることを予測している⁸⁾。

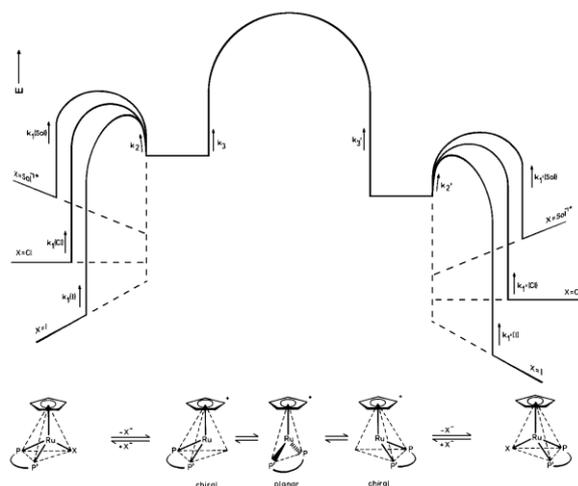


Figure 2. Energy diagram for the epimerization of the compounds $[CpRu(P-P')Hal]$.

一方、鉄錯体**4**は、塩化メチレンなどの極性溶媒中では不安定であり、超臨界・亜臨界水中での触媒としての利用には向かないことが、結果より示唆された。しかし、**4Cl**, **4I**のエピマー化の反応機構は、ハロゲン配位子により異なることが、 Cl/I , I/CN 交換反応、エピマー化の ΔS^\ddagger より予測された。即ち、(R_{Ru}, R_C)-**4I**は、 $[CpRu(P-P')X]$ 錯体と同様に、ヨウ化物イオンの解離により生成する16電子不飽和錯体 $[CpFe(Prophos)]^+$ を経由しエピマー化が進行するが、(S_{Ru}, R_C)-**4Cl**は、二座配位子中のリンの解離もしくはCp環の一部解離($[\eta^5-CpFe(Prophos)Cl] \rightarrow [\eta^3-CpFe(Prophos)Cl]$)に基づいたエピマー化機構を考察している。

$[C_7H_7Mo(Prophos)X]$ 型錯体のエピマー化は、ハロゲン交換反応が認められないことから、明らかにハロゲン化物イオンが解離したカチオン性16電子不飽和錯体 $[\eta^7-C_7H_7Mo(Prophos)]^+$ を経由するのではなく、中性16電子または14

電子不飽和錯体 $[\eta^5-$ または $\eta^3-C_7H_7Mo(Prophos)]$ を経由し進行しているものと考えられる。

謝辞

本研究の遂行に対し、多大なご助言を頂いたRegensburg大学H. Brunner教授に深く感謝いたします。また、単結晶X線結晶構造解析をして頂いた、Regensburg大学M. Zabel博士に感謝いたします。

参考文献

- Borwieck, H.; Walter, O. Dinjus, E.; Rebizant, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 121-127.
- 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.
- Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 3514-3525. Tsuno, T. Ph.D. Thesis, Universität Regensburg; Germany, 2007.
- Kagan, H. B.; Fiaud, J. C.; Hoornaert, C.; Meyer, D.; Poulin, J. C. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1979**, *88*, 923-931.
- Hogarth, G.; Kilmartin, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5655-5670.
- Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343-350.
- Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; Universität Göttingen: Germany, 1997.
- 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.