

光学活性ハーフサンドイッチ鉄錯体[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆のラジカル的配位子交換反応

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 ブルナー・ヘンリ

【緒言】

演者らは光学活性18電子錯体[CpRu(P-P')X] (X = Cl, I)のエピマー化ならびにハロゲン交換反応の動力学について検討し、もとのジアステレオマーの立体化学を保持した[CpRu(P-P')]⁺が準安定化状態であることを報告した¹⁾。更に、Ruと同族のFeを中心金属とした[CpFe(Prophos)NCR]X (R = Me, Ar, X = I, PF₆)を合成し、これら錯体のエピマー化ならびに配位子交換反応の速度を決定し、反応機構について検討している。今回、これら錯体の系統的な反応を行っている際、17電子錯体を鍵化合物とする[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆のNCMe/Cyclohexyl isocyanide (CN-Cy)ラジカル的配位子交換反応が立体特異的に進行していることを見出したので報告する。

【実験】

[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆ の 合 成 : [CpFe(Prophos)I]をクロロホルム中でアセトニトリル, [NH₄]PF₆と攪拌した。濃縮残分を塩化メチレン/ヘキサンから再結晶し、(S_{Fe},R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆ (61%)を得た。
[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆ の NCMe/CN-Cy 交 換 反 応 : NMR チューブに[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆とCN-Cy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。

【結果・考察】

十分に不活性ガス雰囲気下で合成した[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆の293 KにおけるNCMe/CN-Cy交換反応の³¹P-NMRスペクトル

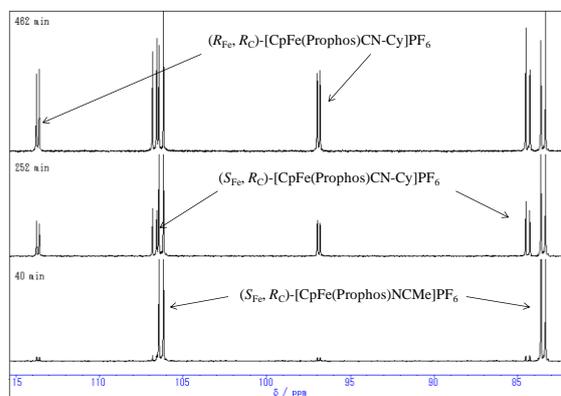


Figure 1. Time-resolved ³¹P{¹H}-NMR spectra of (S_{Fe},R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆ in the presence of CN-Cy (11 eq.) at 293 K in CDCl₃.

経時変化をFigure 1に示す。積分比より交換反応の速度定数は $k = 1.19 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ と求められた。また、異なる反応温度における速度定数を決定し、この錯体の交換反応はアセトニトリルの解離による16電子不飽和中間体を經由して進行することが明らかとなった。しかしながら、これら反応速度を決定する際、複数回合成したPF₆錯体の内、幾つかの錯体において、

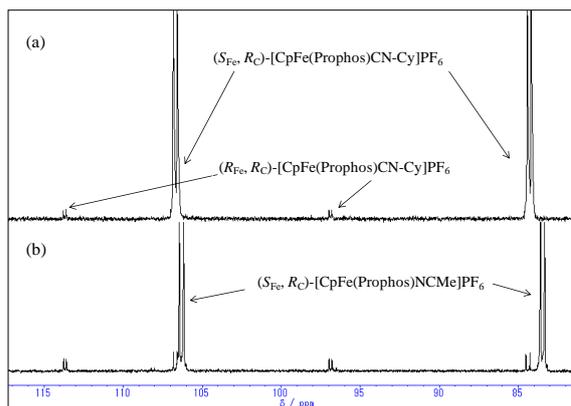


Figure 2. ³¹P{¹H}-NMR spectra of NCMe/CN-Cy ligand exchange reaction of (S_{Fe},R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆ in the presence of CN-Cy (11 eq.) at 293 K in CDCl₃. (a) radical reaction, 40 min (b) ion reaction, 40 min.

Radical ligand-exchange-reaction of an optically-active half-sandwich-iron complex [CpFe(Prophos)NCMe]PF₆

Hayato IKE, Takashi TSUNO, Henri BRUNNER

NCMe/CN-Cy交換反応を行ったところ、CN-Cyを添加後すぐに溶液が赤から黄色に変化した。この反応溶液をただちに³¹P-NMRを測定したところ、そのスペクトルは全ての原料が消失し、(*S*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)CN-Cy]PF₆をほぼ立体特異的(*de* = 96%)に生成していることを示した(**Figure 2**)。このNMR測定試料溶液にジエチルエーテルを加え再結晶を行ったところ単結晶が得られ、これをX線構造解析した。その結果より(*S*_{Fe},*R*_C)体(**Figure 3**)であることが明らかになった。また、このPF₆錯体を用いNCMe/*t*-Butyl isocyanide (*t*-BuNC)交換反応についても、立体特異的に反応が進行し、(*S*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)CN^{*t*}Bu]PF₆(*de* = 96%)を得た。

配位子交換反応はカウンターイオンが異なる[CpFe(Prophos)NCMe]Iについても検討を行っているが、素早い交換反応は一切認められていない。Iは多くの金属イオンに対して還元性を示すことが知られており、このことから演者らは、[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆に認められた素

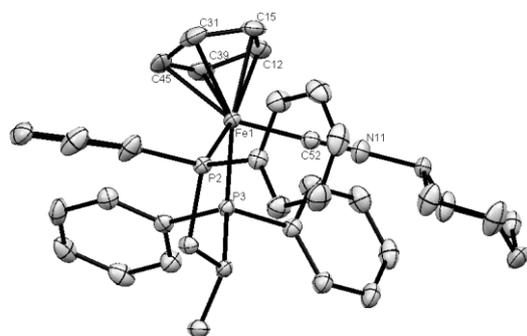
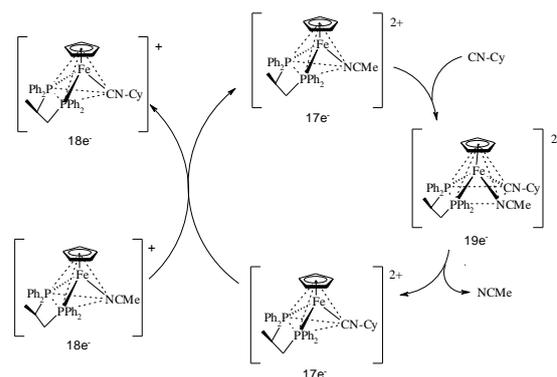


Figure 3. Molecular structure of (*S*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)CN-Cy]PF₆. Hydrogen atoms and hexafluorophosphate ion are omitted for clarity.

早い配位子交換反応は、錯体調製の際、微量の酸素が混入し[CpFe(Prophos)NCMe]⁺のFe(II)が一電子酸化を受けてFe(III)となり[CpFe(Prophos)NCMe]²⁺17電子錯体を生成して、これが開始剤となってラジカル的に交換反応が進行したものと考察した。そこで17電子錯体の存在を明らかにするため、極めて速い配位子交換反応が認められた錯体を用いCp₂Coを微量添加した条件で反応を検討した。その結果、

交換反応はイオンの速度で進行し、立体特異性も認められなかった。続いて、[CpFe(Prophos)NCMe]Iの配位子交換反応に対して酸化剤として働く微量のヨウ素を添加し反応を試みた。その結果、速度の増加と立体特異的に(*S*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)CN-Cy]Iを生成していくことが認められた。

以上の結果は、**Scheme 1**に示したラジカル的反應経路で進行していることを示唆する。即ち、17電子錯体[CpFe(Prophos)NCMe]²⁺が鍵となり、Fe(III)の強いLewis酸性からCN-Cyが直ちに配位し、19電子スクエアピラミダル中間体を生成し、続いて弱い配位子であるMeCNが解離し、17電子錯体[CpFe(Prophos)CN-Cy]²⁺を与える。これは、18電子錯体である[CpFe(Prophos)NCMe]⁺から一電子を受けとり、



Scheme 1. Radicalic NCMe/CN-Cy ligand exchange reaction of (*S*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆.

[CpFe(Prophos)CN-Cy]⁺と[CpFe(Prophos)NCMe]²⁺とを生成していく。

[CpFe(Prophos)NCMe]Xがイオンならびにラジカル配位子交換反応双方で進行することは極めて興味深い結果である。

[参考文献]

- 1) Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 428.; Brunner, H.; Tsuno, T. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1501.; Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 3514.