5-57

[(C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4のNCMe/Phosphite交換反応

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

[緒言]

ピアノ椅子型の構造をとる[η^n-C_nR_nMLL'X]は，不斉金属核を有する．LL'に不斉炭素を伴いキレート環を構築できる二座配位子が配位すると金属核と不斉炭素の関係から，2つのジアステレオマーが発生する．このような光学活性金属錯体は不斉触媒[1)]として用いられ，触媒反応の第一段階として配位子交換反応が進行し，この生成物の立体化学が，不斉触媒能に大きく影響する．従って，これら光学活性金属錯体の配位子解離･結合が関与する中間体の立体構造を明確にすることは，不斉触媒の観点から極めて重要である．配位子交換反応は，大きく分けて解離型置換と会合型置換の2つの反応機構で進行する．会合型置換であった場合，得られる生成物は，通常もとの金属錯体の立体化学を保持したものが得られる．解離型置換であった場合，[η^n-C_nR_nMLL'X]の単座配位子X^-の解離後，生成する16電子不飽和錯体[η^n-C_nR_nMLL']$^+$の準安定化構造が，[η^n-C_nR_nMLL'X]の立体化学を保持したままか，平面構造であるかで，不斉触媒能に対して大きな影響を及ぼす．アニオン性アレーン配位子を有する[(η^5-C_5H_5)Ru(Prophos)X]は解離型置換で配位子交換反応が進行し，生成する中間体[(η^5-C_5H_5)Ru(Prophos)]$^+$の熱力学的安定性について，報告された[2)]．演者らは，カチオン性アレーン配位子を有した[(η^7-C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4のNCMe/*p*-NCC_6H_4X配位子交換反応について検討し，この反応[3)]における生成物のジアステレオマー比がベンゾニトリルの*p*置換基によって異なったが，交換反応速度定数はほぼ一定で，$\Delta S^‡$は正値であった．また，ベンゾニトリル置換生成物のエピマー化も認められた．このため，配位子交換反応の反応機構を決定するためには，生成物のエピマーの平衡反応について速度定数を決定する必要があった．しかし，交換反応からはジアステレオマーが平衡状態に近い混合物として得られ，平衡反応速度決定が困難であった．

今回，*p*-NCC_6H_4Xよりも求核性が強いPhosphite化合物を用いてNCMe/Phosphite交換反応を行い，単座配位子交換反応の中間体を含む反応機構について検討した．

[実験]

NCMe/Phosphite 交換反応：(S_{Mo},R_C)/(R_{Mo},R_C)-[(η^7-C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4[4)] = 97:3のacetone-d_6溶液 (ca. 3.4 mmol L^{-1})に$P(OCH_2)_3CCH_3$または$P(OCH_3)_3$ (10 eq.)を加え，Bruker社製温度可変装置付きAvance-400NMR装置を用いて^{31}P核を追跡し，速度定数*k*を決定し，活性化パラメータ$\Delta H^‡$, $\Delta S^‡$, $\Delta G^‡$を算出した．

[結果･考察]

NCMe/$P(OCH_2)_3CCH_3$交換反応およびNCMe/$P(OCH_3)_3$交換反応の結果を**Table 1**と**Table 2**にそれぞれ示す．

NCMe/$P(OCH_2)_3CCH_3$交換反応の測定を終えた試料を室温で静置したところ，プリズム状の結晶が析出した．この結晶のX線単結晶構造解析

NCMe/Phosphite Exchange Reaction of [(C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4

Kazuhiro KOYAMA, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

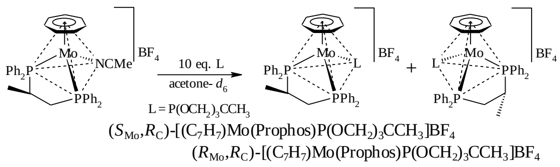


Table 1. Kinetic of $NCMe/P(OCH_2)_3CCH_3$ exchange reaction of $[(C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4$ in acetone-d_6 and activation parameters.

Temp. (K)	k (s^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)	Raito of (S_{Mo},R_C) / (R_{Mo},R_C)-Product
293	4.8×10^{-5}	241	55.8 / 44.2
298	8.4×10^{-5}	138	56.7 / 43.3
303	1.9×10^{-4}	60	59.3 / 40.7
308	4.3×10^{-4}	27	58.3 / 41.7

Activation enthalpy $\Delta H^{\ddagger}$(293K) = 108 kJ mol^{-1}
Activation entropy $\Delta S^{\ddagger}$(293K) = 40 J mol^{-1} K^{-1}
Gibbs free energy $\Delta G^{\ddagger}$(293K) = 96 kJ mol^{-1}

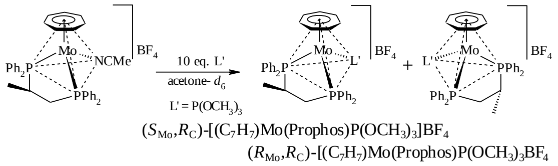


Table 2. Kinetic of $NCMe/P(OCH_3)_3$ exchange reaction of $[(C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4$ in acetone-d_6 and activation parameters.

Temp. (K)	k (s^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)	Raito of (S_{Mo},R_C) / (R_{Mo},R_C)-Product
296	6.2×10^{-5}	186	45.7 / 54.3
298	7.9×10^{-5}	146	42.1 / 57.9
303	1.8×10^{-4}	64	45.3 / 54.7
308	4.1×10^{-4}	28	42.3 / 57.7

Activation enthalpy $\Delta H^{\ddagger}$(293K) = 119 kJ mol^{-1}
Activation entropy $\Delta S^{\ddagger}$(293K) = 75 J mol^{-1} K^{-1}
Gibbs free energy $\Delta G^{\ddagger}$(293K) = 96 kJ mol^{-1}

は，(S_{Mo},R_C)/(R_{Mo},R_C)-$[(C_7H_7)Mo(Prophos)P(OCH_2)_3CCH_3]BF_4$のジアステレオマー混合物の単結晶であることが解析された．**Figure 1**に(R_{Mo},R_C)-体のORTEPを示す．単離した結晶を$^{31}P\{^1H\}$-NMR測定し,ジアステレオマー比を決定したところ，興味深いことに(S_{Mo},R_C)/(R_{Mo},R_C) = 2:1であった．

Table 1および**Table 2**の結果より速度定数kは，Phosphiteの立体障害の影響を受けておらず，また報告[3)]したp-NCC_6H_4X配位子交換反応速度定数より幾らか大きい．これらPhosphiteの交換反応における$\Delta S^{\ddagger}$はいずれも正値であった．この結果は，単座配位子交換反応が，中性フラグメントのアセトニトリルとカチオン性16電子不飽和錯体を生成し，解離型置換で進行している事を示唆している(**Scheme 1**)．

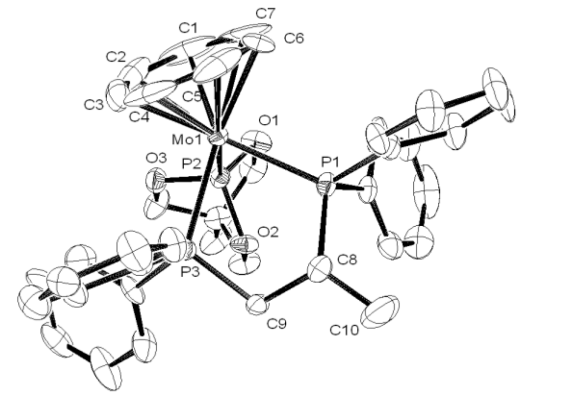
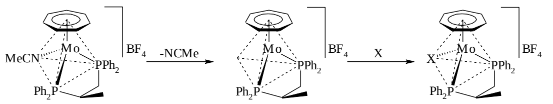


Figure 1. ORTEP drawing of (R_{Mo},R_C)-$[(C_7H_7)Mo(Prophos)P(OCH_2)_3CCH_3]BF_4$. Hydrogen atoms and BF_4 are omitted for clarity.



Scheme 1. Proposed mechanism of NCMe/X exchange reaction of $[(C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4$.

NCMe/Posphite交換反応の系においても反応時間とともに生成物のジアステレオマー比が変化していくことが認められた．Phosphiteのほうが Prophos中の二つのPhospate (PPh_2)よりも強いπ電子受容性配位子である．従って，$[(C_7H_7)Mo(Prophos)P(OCH_2)_3CCH_3]BF_4$中のProphosのいずれかの$PPh_2$が解離し，エピマー化を受けた可能性がある．

[参考文献]

1) Brunner, H.; Tsuno, T. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1501. 2) Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 3514; Brunner, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 428. 3) 小山，津野，ブルナー，第60回錯体化学討論会講演要旨集 **2010**, 361. 4) Brunner, H.; Klankermayer, J.; Zabel, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2494.