

光学活性[CpRu(PN_{Ment})(PPh₃)Cl]錯体の配位子交換反応

日大生産工 ○杉山 悠 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]

アレーン配位子と単座配位子Lをアルキル鎖で架橋した光学活性 $[\eta^{\eta^1}\text{-ArMLL'L}']$ ハーフサンドイッチ錯体は、単座配位子L', L''のいずれか1つが解離するかアルキル側鎖の末端配位子が中心金属から解離することで、16電子不飽和錯体を形成する。この際、空のLewis酸サイトができるため、触媒活性を示す。これらは、側鎖の配位子の中心金属に対する親和性により制御可能であるため、単座から三座まであらゆる不斉触媒のデザインが可能となる。すでに、Cp環とPN_{Ment}基とをアルキル鎖のアンカーで繋ぎ、完全に立体構造を保持した三座型のロジウム錯体が合成された¹⁾。同様な光学活性配位子を用いRu(PPh₃)₃Cl₂と反応させた場合、Cp環とPPh₃基が配位した(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})/(L_{Ment}, S_C, S_{Ru})-[CpRu(PN_{Ment})(PPh₃)Cl]錯体[(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})/(L_{Ment}, S_C, S_{Ru})-Cl]²⁾を与える。熱的に安定な(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-Clは再結晶により単離できる。しかしながら、(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-Clは溶液中で、単座配位子であるClまたはPPh₃の解離に基づいたエピマー化が進行し、(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})/(L_{Ment}, S_C, S_{Ru})-Clの平衡混合物となる。この錯体中にはダングルピリジル基を有していることから、単座配位子解離により生成する16電子不飽和錯体に対してピリジル窒素が配位子金属の不斉核を保持している可能性がある。演者らは(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-Clの異性化および配位子交換反応の速度定数を決定し、16電子不飽和錯体の安定性について検討した。

[実験]

(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-Clは、文献に従い調製した²⁾。反

応速度は、Bruker社製温度可変装置付Avance-400を用い、³¹P核を測定し積分強度比をもとに決定した。

(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-Clのエピマー化：NMR装置のプローブ温度を293 K, 298 K, 303 K, 313 Kにそれぞれ保持した状態で、(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-Cl/CDCl₃溶液 (ca. 0.25 mmol L⁻¹)のPPh₂, PPh₃の経時変化を測定した。十分なエピマー化が進行したことを確認した後、反応溶液サンプルを測定温度と同じ恒温槽に移し、平衡状態なるまで放置し、平衡定数K_{ep}を決定した。この値を用い、速度定数k_{ep}, k₋, k₊および活性化パラメータΔH[‡], ΔS[‡], ΔG[‡]を決定した。

(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-ClのCl/I交換反応：(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-Cl/CDCl₃溶液 (ca. 0.25 mmol L⁻¹)に[Bu₄N]I (10 eq.)を入れ、エピマー化と同じ温度条件でNMR測定し、Cl/I交換反応速度定数k_iを求め、活性パラメータΔH[‡], ΔS[‡], ΔG[‡]を決定した。

(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-ClのClまたはPPh₃過剰存在下におけるエピマー化：プローブ内の温度を293 Kに保ち、(L_{Ment}, S_C, R_{Ru})-Cl (0.25 mmol L⁻¹), [Bu₄N]ClまたはPPh₃ (10 eq.)を加えCDCl₃ (0.40 mL)に溶解し、³¹P-NMRによりエピマー化の速度を追跡した。

[結果・考察]

Table 1およびTable 2にエピマー化、Cl/I交換反応の速度定数と活性パラメータをそれぞれ示す。また、293 KにおけるCl/I交換反応の³¹P-NMRの経時変化をFigure 1に示す。

Ligand-exchange Reaction of Optically-Active [CpRu(PN_{Ment})(PPh₃)Cl] Complexes

Yutaka SUGIYAMA, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

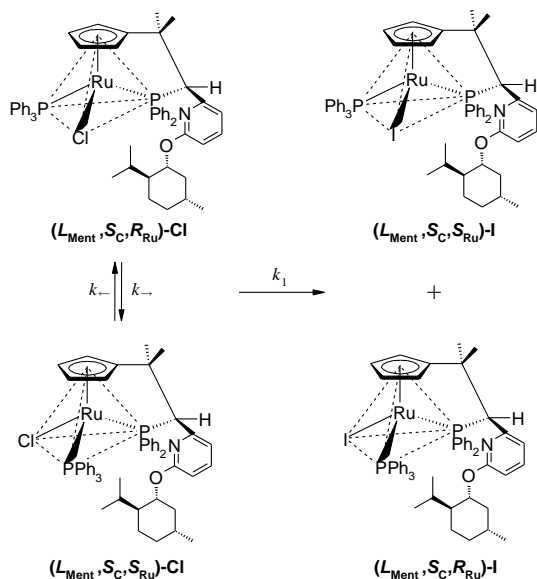


Table 1. Kinetics of the epimerization of $(L_{Ment},S_C,R_{Ru})\text{-Cl}$ in CDCl_3 and activation parameters.

Temp. (K)	K_{eq}	k_{ep} (min^{-1})	k_{\rightarrow} (min^{-1})	k_{\leftarrow} (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)
293	5.4	$1.3 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$	1.9×10^{-4}	1.1×10^{-3}	536
298	6.3	$2.2 \times 10^{-3} \pm 1.9 \times 10^{-4}$	3.1×10^{-4}	1.9×10^{-3}	319
303	4.8	$2.5 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4}$	4.2×10^{-4}	2.0×10^{-3}	284
313	4.6	$5.7 \times 10^{-3} \pm 1.3 \times 10^{-4}$	1.0×10^{-3}	4.7×10^{-3}	121
$\Delta H^\ddagger_{\rightarrow}(293 \text{ K}) = 56 \text{ kJ mol}^{-1}$			$\Delta H^\ddagger_{\leftarrow}(293 \text{ K}) = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$		
$\Delta S^\ddagger_{\rightarrow}(293 \text{ K}) = -146 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$			$\Delta S^\ddagger_{\leftarrow}(293 \text{ K}) = -163 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$		
$\Delta G^\ddagger_{\rightarrow}(293 \text{ K}) = 102 \text{ kJ mol}^{-1}$			$\Delta G^\ddagger_{\leftarrow}(293 \text{ K}) = 98 \text{ kJ mol}^{-1}$		

Table 2. Kinetics of the disappearance of $(L_{Ment},S_C,R_{Ru})\text{-Cl}$ in the Cl/I exchange reaction with $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ in CDCl_3 and activation parameters.

Reaction	k_1 (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)
$(L_{Ment},S_C,R_{Ru})\text{-Cl}$	$8.9 \times 10^{-4} \pm 3.8 \times 10^{-5}$	790
$\rightarrow (L_{Ment},S_C,R_{Ru})/(L_{Ment},S_C,S_{Ru})\text{-I}$	$1.8 \times 10^{-3} \pm 9.7 \times 10^{-5}$	378
$\Delta H^\ddagger_{\rightarrow}(293 \text{ K}) = 85 \text{ kJ mol}^{-1}$	$2.9 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4}$	235
$\Delta S^\ddagger_{\rightarrow}(293 \text{ K}) = -46 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$9.2 \times 10^{-3} \pm 3.2 \times 10^{-5}$	75
$\Delta G^\ddagger_{\rightarrow}(293 \text{ K}) = 99 \text{ kJ mol}^{-1}$		

エピマー化ならびにCl/I交換反応双方とも、活性エントロピーは負値を示した。これは、この反応が塩化物イオンの解離を経た過程で進行していることを示唆する。293 K, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ 過剰に加えたときのエピマー化の速度定数 k_{ep} は、 $4.2 \times 10^3 (\text{min}^{-1})$ と決定し、何も添加していないときの $k_{ep}=1.3 \times 10^3 (\text{min}^{-1})$ と比べ3倍程度速い。これは、共通イオン効果でエピマー化を抑制させるよりも、過剰量の $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ の添加によって溶媒の極性が大きくなり、エピマー化を促進したためと考察した³⁾。また、 PPh_3 過剰のときのエピマー化の速度 k_{ep} は、 $1.1 \times 10^3 (\text{min}^{-1})$ であり、何も添加していないときの k_{ep} に対し、実験誤差程度であった。Cl/I交換反応から単離した熱的に安定なジアステレ

オマー $(L_{Ment},S_C,S_{Ru})\text{-I}$ のX線結晶構造解析結果を**Figure 2**に示す。結晶構造は、ダングルピリジル基がハロゲンに対して反対側に存在し、この構造では、解離後生成する16電子不飽和錯体を保持できないことを示しており、配位子設計に対するチューニングが必要であることを暗示している。

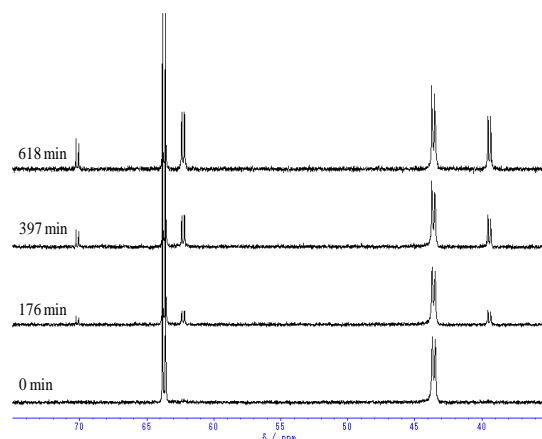


Figure 1. Time resolved $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of $(L_{Ment},S_C,R_{Ru})\text{-Cl}$ in the presence of $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ in CDCl_3 at 293 K.

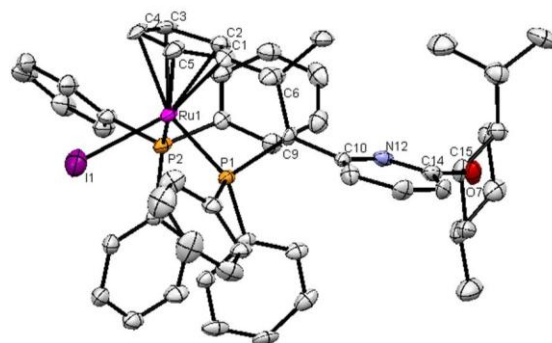


Figure 2. Molecular structure of analysis of $(L_{Ment},S_C,S_{Ru})\text{-I}$. Hydrogen atoms and two dichloromethane molecules are omitted for clarity.

[参考文献]

- 1) Brunner, H.; Köllnberger, A.; Mehmood, A.; Tsuno, T.; Zabel, M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4244.
- 2) Tsuno, T.; Brunner, H.; Katano, S.; Kinjo, N.; Zabel, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2739.
- 3) van der Zeijden, A. A. H.; Jimenez, J.; Mattheis, C.; Wagner, C.; Merzweiler, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1919-1930.