

# $[(C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4$ のNCMe/CNR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

## 1. 緒言

ピアノ椅子型の構造をとる $[\eta^n-C_nR_nMLL'X]$ 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<sup>1)</sup>として期待される。これら光学活性金属錯体を触媒的反応に用いた時、触媒的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を用いた反応機構および、それら錯体の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となる。Brunnerらはアニオン性アレーン配位子を有する光学活性Mn錯体<sup>1)</sup>( $R_{Mn}/(S_{Mn})-[CpMn(NO)C(O)R]$ とRu錯体<sup>2)</sup>( $R_{Ru},R_C/(S_{Ru},R_C)-[CpRu(Prophos)Cl]$ ), Fe錯体<sup>3)</sup>( $R_{Ru},R_C/(S_{Ru},R_C)-[CpFe(Prophos)NCMe]X$  ( $X = I, PF_6$ ))についての中心金属核の異性化機構と、中間体の立体化学・安定性について比較し、Mn錯体の中間体は、もとの飽和錯体の立体化学を維持していないプラナー構造が、Ru, Fe錯体ではもとの飽和錯体の立体化学を保持したピラミダル構造が準安定化構造であることを明らかにした。

先に演者らは、カチオン性アレーン配位子を有した $[(\eta^7-C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4$ のNCMe/ $p$ -NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X交換反応<sup>4)</sup>及びNCMe/Phosphite交換反応<sup>5)</sup>から、 $p$ -NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Xの置換基効果、Phosphiteの立体障害について報告した。

今回、 $p$ -NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X, Phosphiteよりも求核性が強いCNR ( $R = C_6H_{11}, Bu^t$ )を用いてNCMe/CNR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。

## 2. 実験

**NCMe/CNR 交換反応:**  $[(C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4$ <sup>6)</sup>のacetone-*d*<sub>6</sub>溶液 (ca. 3.4 mmol L<sup>-1</sup>)にCNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>またはCNBu<sup>t</sup> (10 eq.)を加え、Bruker社製温度可変装置付き Avance-400NMR 装置を用いて<sup>31</sup>P核を追跡した。これら反応の速度定数  $k$ , 活性化パラメータ  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ を決定した。

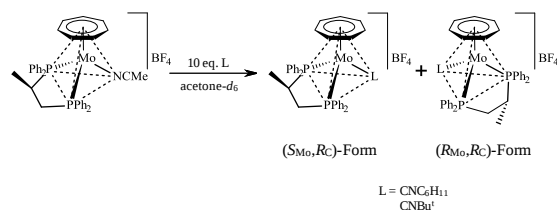
**$[(C_7H_7)Mo(Prophos)CNR]BF_4$ の合成:** アセトン中で、 $[(C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4$ とCNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>またはCNBu<sup>t</sup>を加え、48時間攪拌した。反応溶液をろ過し、濃縮残分をアセトン/エーテルから再結晶し、 $[(C_7H_7)Mo(Prophos)CNC_6H_{11}]BF_4$  (37%),  $[(C_7H_7)Mo(Prophos)CNBu^t]BF_4$  (54%)を得た。

## 3. 結果・考察

NCMe/CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>交換反応およびNCMe/CNBu<sup>t</sup>交換反応の結果をTable 1とTable 2にそれぞれ示す。Table 1およびTable 2の結果より速度定数  $k$ は、報告<sup>4, 5)</sup>した $p$ -NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X交換反応速度定数より幾らか大きく、Phosphite交換反応速度定数と大差なかった。これらNCMe/CNR交換反応における $\Delta S^\ddagger$ はいずれも正值であり、置換生成物のジアステレオマー比は( $S_{Mo},R_C$ )/( $R_{Mo},R_C$ )-体 = 8:2であった。これらの結果は、 $[(C_7H_7)Mo(Prophos)NCMe]BF_4$ のNCMe/L交換反応が中性フラグメントのアセトニトリルと16電子不飽和錯体の生成が

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

Kazuhiro KOYAMA, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER



**Table 1.** NCMe/CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> exchange reaction of [(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(Prophos)NCMe]BF<sub>4</sub> and activation parameters

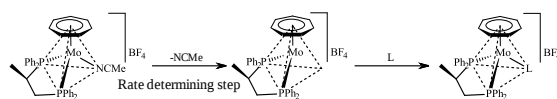
| Temp.<br>(K) | <i>k</i><br>(s <sup>-1</sup> ) | $\tau_{1/2}$<br>(min) | Ratio of ( <i>S</i> <sub>Mo</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )/<br>( <i>R</i> <sub>Mo</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-Form |
|--------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 293          | 4.9 × 10 <sup>-5</sup>         | 234                   | 81 / 19                                                                                                                 |
| 298          | 9.4 × 10 <sup>-5</sup>         | 124                   | 78 / 22                                                                                                                 |
| 303          | 2.3 × 10 <sup>-4</sup>         | 49                    | 76 / 24                                                                                                                 |
| 308          | 5.5 × 10 <sup>-4</sup>         | 21                    | 75 / 25                                                                                                                 |

Activation enthalpy  $\Delta H^\ddagger = 120 \pm 5$  kJ mol<sup>-1</sup>  
 Activation entropy  $\Delta S^\ddagger = 82 \pm 17$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
 Gibbs free energy  $\Delta G^\ddagger = 96 \pm 10$  kJ mol<sup>-1</sup>

**Table 2.** NCMe/CNBu' exchange reaction of [(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(Prophos)NCMe]BF<sub>4</sub> and activation parameters

| Temp.<br>(K) | <i>k</i><br>(s <sup>-1</sup> ) | $\tau_{1/2}$<br>(min) | Ratio of ( <i>S</i> <sub>Mo</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )/<br>( <i>R</i> <sub>Mo</sub> , <i>R</i> <sub>C</sub> )-Form |
|--------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 293          | 3.8 × 10 <sup>-5</sup>         | 304                   | 76 / 24                                                                                                                 |
| 298          | 9.9 × 10 <sup>-5</sup>         | 116                   | 78 / 22                                                                                                                 |
| 303          | 2.4 × 10 <sup>-4</sup>         | 48                    | 70 / 30                                                                                                                 |
| 308          | 5.5 × 10 <sup>-4</sup>         | 21                    | 68 / 32                                                                                                                 |

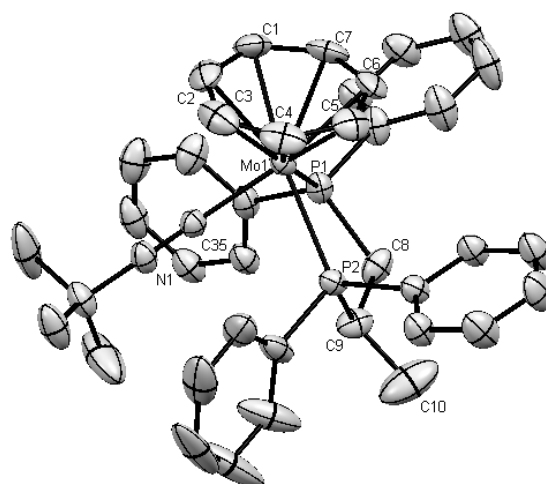
Activation enthalpy  $\Delta H^\ddagger = 131 \pm 5$  kJ mol<sup>-1</sup>  
 Activation entropy  $\Delta S^\ddagger = 119 \pm 14$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
 Gibbs free energy  $\Delta G^\ddagger = 97 \pm 9$  kJ mol<sup>-1</sup>



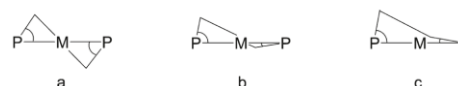
**Scheme 1.** Proposed mechanism of NCMe/L exchange reaction of [(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(Prophos)NCMe]BF<sub>4</sub>.

律速段階となり、進行している事を示唆している (**Scheme 1**).

NCMe/CNR交換反応及び、NCMe/P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CCH<sub>3</sub>交換反応の測定を終えたNMRサンプル管を、室温で静置したところ、サンプル管内に赤色、橙色プリズム状の結晶が析出した。また、アセトン/エーテルでの再結晶からも容易に単結晶が得られた。(S<sub>Mo</sub>, R<sub>C</sub>)-[(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(Prophos)CNBu']BF<sub>4</sub>のORTEP図を**Figure 1**に示す。Brunnerら<sup>3)</sup>は、キレート五員環の二面体角とメチル基の配置が錯体の熱的安定性に寄与していると考察し、二面体角



**Figure 1.** ORTEP drawing of (*S*<sub>Mo</sub>, *R*<sub>C</sub>)-[(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(Prophos)CNBu']BF<sub>4</sub>. Hydrogen atoms and BF<sub>4</sub> are omitted for clarity.



**Figure 2.** Five-membered M-Prophos chelate rings: (a) half-chair conformation, (b, c) envelope conformations (frontside, M; backside, ethane backbone).

に基づいて3種類に分類している(**Figure 2**). Cp配位子を伴った錯体はb, cいずれかの配座をとるが、本研究で合成した[(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(Prophos)L]BF<sub>4</sub>錯体 (L = Phosphite, CNR) は、いずれもHalf-chair型構造をとる事が明らかとなった。

#### 4. 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* **2010**, 29, 428.
- 3) Brunner, H.; Ike, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Umegaki, N.; Zabel, M. *Organometallics* **2011**, 30, 414; Brunner, H.; Ike, H.; Muschiol, M.; Tsuno, T.; Koyama, K.; Kurosawa, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2011**, 30, 3666.
- 4) 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.
- 5) 小山, 津野, ブルナー, 第61回錯体化学討論会講演要旨集 **2011**, 377.
- 6) Brunner, H.; Klankermayer, J.; Zabel, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2494.